

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

Сакалова Галина Володимирівна



УДК 504.4.054+66.081.3+661.183

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

21.06.01 – екологічна безпека

Автореферат
Дисертація на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук

Івано-Франківськ – 2017

Дисертація є рукопис
Робота виконана в Національному університеті «Львівська політехніка»
Міністерства освіти і науки України



Науковий консультант – доктор технічних наук, професор
Мальований Мирослав Степанович
Національний університет «Львівська політехніка»
Міністерства освіти і науки України,
завідуючий кафедри екології та збалансованого природокористування

Офіційні опоненти – доктор технічних наук, професор
Мандрик Олег Миколайович
Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу
Міністерство освіти і науки України,
проректор з науково-педагогічної роботи

доктор технічних наук, професор
Гомеля Микола Дмитрович
Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»
Міністерство освіти і науки України,
завідуючий кафедри екології та технології рослинних полімерів

доктор технічних наук, доцент
Цибуля Сергій Дмитрович
Чернігівський національний технологічний університет
Міністерство освіти і науки України,
директор навчально-наукового інституту технологій

Захист дисертації відбудеться «23» лютого 2017 р. о 11 год. 00 хв. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 20.052.05 в Івано-Франківському національному технічному університеті нафти і газу Міністерства освіти і науки України за адресою: 76019, м. Івано-Франківськ, вул. Карпатська 15, конференц-зал бібліотеки.

З дисертацією можна ознайомитись у науково-технічній бібліотеці Івано-Франківського національного технічного університету за адресою:

76019, м. Івано-Франківськ, вул. Карпатська 15

Автореферат розісланий «21» лютого 2017 року

Учений секретар спеціалізованої
вченої ради Д 20.052.05

К.О. Радловська



an2637

АГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

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

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

Перевищення вмісту амонійного азоту, іонів важких металів та органічних вуглеводнів в поверхневих водах негативно впливає на довкілля, викликає гострі та хронічні захворювання населення, що стало останнім часом поширеним негативним фактором для навколишнього природного середовища України. Потрапляння таких полютантів в поверхневі води практично повністю обумовлюється антропогенною господарською діяльністю і значну частку цих забруднень складають стоки стічних вод підприємств стратегічних для України промислових напрямків: хімічного, целюлозно-паперового, шкіряно-хутрового і особливо - чорної та кольорової металургії. У зв'язку із поглибленням урбанізації, розвитком промисловості та комунального господарства невідносно зростає і кількість міських стоків, які потребують очищення. Серед різних методів усунення іонів амонію, важких металів та органічних вуглеводнів з водних середовищ, сорбційні видаються одними із найбільш ефективних, переважно завдяки тому, що за порівняно невеликих витрат вдається досягти високого ступеня очищення.

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

властивостями. Виходячи із цього, дослідження процесів адсорбційного очищення водних середовищ із використанням природних адсорбційних мінералів є завданням важливим та актуальним.

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

Екологічно безпечне водокористування передбачає збалансований вплив господарської діяльності людини на стан водних ресурсів з метою мінімізації втручання в природні процеси розвитку водних екосистем. Тому проблеми, пов'язані із впровадженням нових технологій з метою раціонального використання водних ресурсів та очищення стічних вод, є без сумніву, надзвичайно актуальними.

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

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

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

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

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

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

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

Методи дослідження: Теоретичною та методологічною основою досліджень були положення та висновки, які містяться у працях українських та іноземних вчених з питань очищення стічних та поверхневих вод методом адсорбції.

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

Наукова новизна одержаних результатів. В результаті проведення комплексу теоретичних і експериментальних досліджень в дисертації розроблено та обґрунтовано нові наукові положення, висновки та рекомендації, які дозволяють забезпечити екологічну безпеку стічних та поверхневих вод шляхом розв'язання науково-прикладної проблеми їх адсорбційного очищення

від забруднень в системах з природними дисперсними сорбентами у комбінації з іншими технологічними процесами, а саме:

- вперше розроблені науково-теоретичні основи комбінованих процесів очищення водних середовищ із використанням природних сорбентів, що дозволило удосконалити існуючі та створити нові екологічно безпечні комбіновані технологічні процеси адсорбційного очищення стоків і поверхневих вод в системах з природними дисперсними сорбентами;
- вперше створено наукові засади забезпечення екологічно прийнятного стану водойм від забруднення нафтопродуктами із застосуванням для адсорбції забруднень природних, модифікованих та гідрофобізованих сорбентів, що дало можливість підвищити екологічну безпеку цих водойм;
- вперше для підвищення рівня екологічної безпеки поверхневих вод теоретично обґрунтовано і експериментально досліджено ефективність інтегрованої технології адсорбційного очищення стоків від іонів амонію, що включає комбінування процесів адсорбції та осадження сорбентів, визначені умови її оптимізації та встановлений механізм сорбції іонів амонію різними типами природних сорбентів;
- вперше з метою ефективного очищення міських стічних вод від іонів амонію теоретично і експериментально досліджено комбіновану технологію концентрування іонів амонію зі стоків різного складу та хімічного осадження концентратів із отриманням добрив пролонгованої дії, що дозволить підвищити рівень екологічної безпеки міських очисних споруд;
- вперше з метою встановлення оптимальних режимів підвищення екологічної безпеки поверхневих вод проведено моделювання процесу насичення сильнокислотного катіоніту, природного та штучного цеоліту амонієм із використанням моделей Томаса та Адамса-Богарта та визначено кінетичні коефіцієнти процесу;
- отримав подальший розвиток аналіз адсорбційних властивостей природних та модифікованих сорбентів стосовно нафтопродуктів, іонів амонію, важких металів на основі ідентифікації експериментальних даних теоретичним моделям процесів адсорбції, що дозволило ефективно використовувати їх у природоохоронних технологіях;
- отримали подальший розвиток методи підвищення екологічної безпеки поверхневих вод від забруднень іонами нікелю(II), цинку(II) та хрому(III) шляхом очищення цих забруднень бентонітовими та палигорськітовими глинами Черкаського родовища.

Практична цінність результатів: Теоретичні обґрунтування результатів експериментальних досліджень стали науковою основою розроблення програмного забезпечення для ідентифікації експериментальних даних адсорбції із рідин існуючим теоретичним моделям та розроблення адсорбційних технологій очищення рідинних середовищ від різних типів забруднень. Аналіз даних експериментальних і дослідно-промислових випробувань дав змогу розробити та запропонувати для впровадження

технологію очищення стоків від іонів амонію, важких металів та нафтопродуктів з використанням як адсорбентів глауконіту та палигорськіту. Апробація технологій на дослідному виробництві Сумського державного науково-дослідного інституту мінеральних добрив і пігментів та на виробничому шкіряному підприємстві ТОВ «Томіг» підтвердила отримані теоретичні та експериментальні технологічні показники, що засвідчено відповідними актами.

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

Розроблено ефективні сорбційні матеріали шляхом модифікації природних сорбентів або їх змішування з гідрофобізатором. Визначені перспективні шляхи очищення стоків, забруднених іонами амонію, важкими металами та нафтопродуктами – розробка та апробація інтегрованих технологій на основі адсорбційного методу із застосуванням природних дисперсних сорбентів. Встановлені основні закономірності інтегрованих технологій очищення стічних вод на природних дисперсних сорбентах в поєднанні з процесами подальшого відділення, осадження та регенерації відпрацьованого сорбенту; на основі цих розробок отримано два патенти на корисну модель.

Принципову технологічну схему комплексного процесу очищення стоків від іонів амонію із застосуванням природних дисперсних сорбентів успішно апробовано в дослідно-промислових умовах на установці науково-виробничої фірми «Реагент», що підтверджується відповідним актом.

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

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

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

Апробація результатів дисертації. Основні положення дисертаційної роботи доповідались на: I Міжнародному конгресі «Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування» (28-29 травня 2009 р., Львів); III Міжнародній науково-практичній конференції «Сучасні екологічно безпечні технології виробництва шкіри та хутра» (27-28

квітня 2010 р., Київ); Всеукраїнській науково-практичній конференції «Регіональні та транскордонні проблеми екологічної безпеки» (Горбоунівські читання), (5-7 травня 2011 р., Чернівці); Міжнародній науково-практичній конференції «Хімічна освіта в контексті хімічної безпеки: стан проблеми та перспективи» (25-26 лютого 2011 р., Київ); III Всеукраїнському з'їзді екологів з міжнародною участю (23 – 24 вересня 2011 р., Вінниця); Міжнародній науково-практичній конференції «Сучасні технології та обладнання харчових виробництв» (29-30 вересня 2011р., Тернопіль); II Всеукраїнській науково-практичній конференції «Хімічна та екологічна освіта: стан і перспективи розвитку» (27-28 вересня 2012 р., Вінниця); II Міжнародному конгресі «Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування» (19-22 вересня 2012р., Львів); V Всеукраїнському з'їзді екологів з міжнародною участю (24 – 26 вересня 2015 р., Вінниця).

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

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

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність роботи, визначено її зв'язок з науковими програмами та темами, сформульовано мету та завдання, які необхідно вирішити для досягнення поставленої мети, визначено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, перераховано основні положення і закономірності, отримані автором.

В першому розділі дисертації представлено аналіз літературних джерел, який свідчить, що вирішення екологічної проблеми збереження природних запасів води неможливе без ефективного контролю за якістю очищення стічних та питних вод, тож необхідність додаткових досліджень з цього питання не викликає сумнівів. Проведено аналіз джерел забруднення стічних та поверхневих вод іонами амонію, важкими металами та нафтопродуктами, а також перспективних технологій очищення водних середовищ від цих забруднень.

Проведений огляд сировинної бази природних сорбентів України. Аналіз відомих технологій очищення водних об'єктів від іонів важких металів, нафтових вуглеводнів та амонійного забруднення свідчить про перспективність використання природних сорбентів для очищення стічних і поверхневих вод та доцільність застосування сорбційних методів в природоохоронних технологіях.

Ряд вітчизняних (Тарасевич І.Ю., Запольський А.К., Астрелін І.М., Третинник В.Ю., Мальований М.С., Гомеля М.Д. та ін.) та зарубіжних вчених (Yuki N., Hatch. A., Al-Futaisi, A., Özcan A., Petrus R., Warchol J., Когановский А.М., Дульнева Т.Ю. Чурсин В.Ф. та ін.) досліджували

можливість використання природних глинистих мінералів для очищення водних середовищ. Дослідні роботи із застосуванням природних сорбентів зосереджуються в основному на визначенні іонообмінної ємності, або встановленні умов їх регенерації. На жаль, немає в них однозначного підходу до механізму процесів, які відбуваються; процеси очищення (адсорбція та заміна відпрацьованих сорбентів) розглядаються відокремлено, без аналізу їх взаємозв'язку та загального впливу. Тому необхідною умовою оптимізації процесів очищення водних середовищ є розгляд інтегрованих процесів, які складаються із стадій підготовки сорбенту, адсорбції та відділення відпрацьованого адсорбенту від очищеної рідинної фази.

У другому розділі наведено аналіз об'єктів досліджень та адаптацію відомих методик аналізів до умов експериментів.

Розроблений алгоритм послідовності проведення теоретичних та експериментальних досліджень, що дозволяє в подальшому розробити теоретичні та методичні основи процесів очищення стічних та поверхневих вод із застосуванням методу адсорбції природними дисперсними сорбентами. Ці процеси включають підбір сорбентів, які дозволяють досягти необхідного ступеня очищення, дослідження (за необхідності) процесів їх модифікування, встановлення оптимальних умов адсорбційного очищення стоків, визначення методів відділення та регенерації відпрацьованих сорбентів (рис. 1).

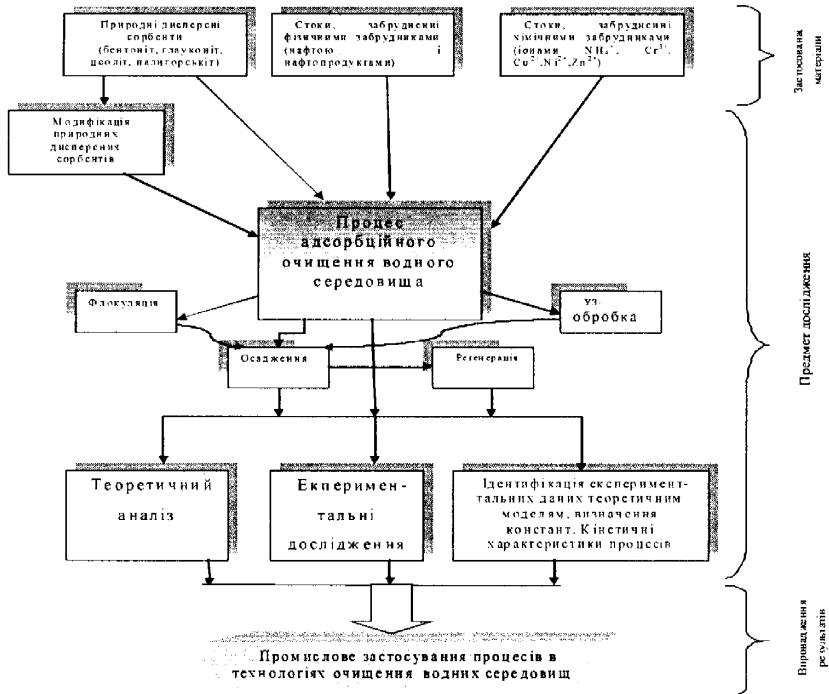


Рис. 1. Послідовність проведення теоретичних та експериментальних досліджень

Проаналізовано фізико-хімічні характеристики об'єктів дослідження (модельних стоків, природних сорбентів - природного цеоліту, палигорськіту та глауконіту). Наведені методики та описані установки, що використовувались для дослідження процесу адсорбції іонів амонію із стоків. Наведена методика ідентифікації експериментальних ізотерм теоретичним моделям із використанням програми, розробленої кафедрою Інженерії хімічної і процесової Жешувської політехніки. Наведена методика досліджень кінетики осадження відпрацьованих сорбентів у очищених стоках та подальшої регенерації відпрацьованих глинистих мінералів.

У **третьому розділі** представлено аналіз процесів інтегрованих технологій, запропонована класифікація процесів, які включають ці технології, та встановлені їх особливості. Сформульовані умови оптимізації інтегрованих технологій очищення, виділені стадії комбінування досліджуваних процесів інтегрованих технологій очищення стічних вод із використанням природних сорбентів.

Таблиця 1

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

№, п/п	Система очищення із застосуванням комбінованих процесів інтегрованих технологій	Стадії комбінування		
		1 стадія	2 стадія	3 стадія
1	Очищення поверхневих та стічних вод від нафтопродуктів дисперсними сорбентами	Модифікування поверхні дисперсних сорбентів	Гідрофобізування поверхні дисперсних сорбентів	Адсорбція нафтопродуктів
2	Очищення стічних вод від іонів амонію шляхом адсорбції на природних дисперсних сорбентах	Адсорбція природними сорбентами	Осадження відпрацьованих сорбентів в полі гравітаційних сил	
3	Очищення стічних вод від іонів амонію шляхом попереднього концентрування природними сорбентами	Концентрування шляхом іонного обміну на природних сорбентах	Регенерація адсорбентів і отримання концентрату	Використання концентрату для отримання комплексних мінеральних добрив
4	Очищення стічних вод від іонів важких металів адсорбцією на природних сорбентах	Адсорбція природними сорбентами	Флокуляційне осадження відпрацьованих сорбентів	

В результаті розгляду декількох можливих варіантів стратегії реалізації інтегрованої технології на основі обраного параметру оптимізації – зниження концентрації полютанта у водному об'єкті до значень ГДК за умови найнижчої собівартості очищення, встановлені основні стадії технології та параметри, які забезпечують оптимальні умови її реалізації (табл.1)

Для математичного опису рівноваги іонного обміну в дисертаційній роботі використано рівняння Ленгмюра та Нікольського. Для цих типів моделей прийняті такі границі інтегрування:

- для змінної часу : від 0 до t ,
- для змінної концентрації компоненту в рідині: від c_0 до c_t ,
- для змінної концентрації компоненту в твердій фазі: від 0 до q_t .

Для представлення рівняння кінетики адсорбції іонів – полютантів природними сорбентами у вигляді, зручному для отримання кінцевих рівнянь, приймалось допущення, що зміна поверхні масообміну пропорційна зміні комплексу ($q_m - q_t$).

Залежності, які описують кінетику адсорбції іонів природними сорбентами, отримані шляхом сумісного вирішення рівняння кінетики (1) для моделі Ленгмюра та (2) для моделі Нікольського, балансового рівняння (3) та рівнянь ізотерми Ленгмюра (4) та Нікольського (5)

$$\frac{dq_t}{dt} = k_a c_t (q_m - q_t) - k_d q_t \quad (1)$$

$$\frac{dq_t}{dt} = k_a c_t (q_m - q_t) - k_d q_t (c_0 - c_t) \quad (2)$$

$$q_t = \frac{V(c_0 - c_t)}{m} \quad (3)$$

$$q_e = \frac{q_m K c_e}{1 + K c_e} \quad (4)$$

$$q_e = \frac{q_m K c_e}{c_0 + (K - 1)c_e} \quad (5)$$

Проміжним результатом отримання кінцевих рівнянь для моделі Ленгмюра є рівняння (6).

$$t = \frac{1}{k_a(c_{1L} - c_{2L})} \ln \frac{c_0 - c_{1L}}{c_t - c_{1L}} \frac{c_t - c_{2L}}{c_0 - c_{2L}} \quad (6)$$

Із рівняння (5) видно, що між часом t і комплексом $\ln \frac{c_0 - c_{1L}}{c_t - c_{1L}} \frac{c_t - c_{2L}}{c_0 - c_{2L}}$ повинна існувати лінійна залежність. Використавши експериментальні дані

кінетики сорбції цю залежність можна побудувати і за тангенсом кута нахилу, який рівний комплексу $\frac{1}{k_a(c_{1L} - c_{2L})}$, встановити значення k_a .

Проміжним результатом отримання кінцевих рівнянь для моделі Нікольського є рівняння (7).

$$t = \frac{1}{k_a(1 - \frac{1}{K})(c_{1N} - c_{2N})} \ln \frac{c_o - c_{1N} \cdot c_t - c_{2N}}{c_t - c_{1N} \cdot c_o - c_{2N}} \quad (7)$$

Із рівняння (7) видно, що між часом t і комплексом $\ln \frac{c_o - c_{1N} \cdot c_t - c_{2N}}{c_t - c_{1N} \cdot c_o - c_{2N}}$ повинна існувати лінійна залежність. Використавши експериментальні дані кінетики сорбції цю залежність можна побудувати і за тангенсом кута нахилу, який рівний комплексу $k \frac{1}{k_a(1 - \frac{1}{K})(c_{1N} - c_{2N})}$ встановити значення k_a .

Отримані розрахункові формули для прогнозування кінетики іонообмінної адсорбції іонів амонію, або ж інших забруднювачів із розчину та кінетики насичення сорбенту іоном - політантом в результаті іонообмінної сорбції представлені у табл. 2.

Для правомірності використання цих рівнянь необхідно на першому етапі встановити вид ізотерми, яка найбільш точно описує процес іонообмінної сорбції на досліджуваному типі природного сорбенту. В подальшому використовуючи експериментальні дані кінетики сорбції необхідно із використанням рівняння (5) встановити значення константи швидкості реакції k_a , яка входить у рівняння (табл. 2).

Таблиця 2

Розрахункові формули для прогнозування кінетики вилучення іонів із розчину та кінетики насичення сорбенту іоном – політантом

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

Для підвищення ефективності використання сорбентів в природоохоронних технологіях, у **третьому розділі** наведені результати модифікування природного бентоніту шляхом його обробки розчином хлориду заліза (III). В результаті структурних досліджень було проведено аналіз

рельєфу поверхні бентоніту, визначено питому поверхню і насипну густину сорбентів, здійснено порівняння мінералогічного складу природних та модифікованих сорбентів, досліджено їх структуру.

Проведені структурні дослідження показали (рис.2), що модифікування природної глини призводить до руйнування карбонатної складової з одночасним введенням у склад глинистого мінералу гідролізованих металоформ, що сприяє збільшенню питомої поверхні сорбційного матеріалу.

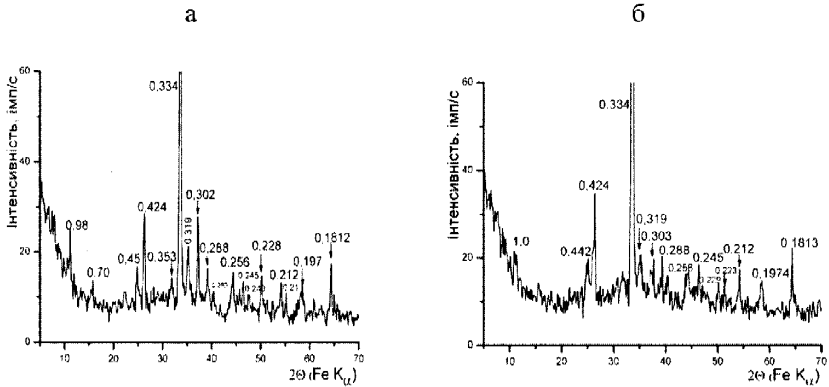


Рис. 2. Дифрактограма природної глини (а) та модифікованого зразка (б) ($d < 0,25 \text{ мм}$)

За допомогою термогравіметричного дослідження вивчено вплив температури на структуру вихідного глинистого мінералу та модифікованого зразка. Так, на кривій ДТА (рис.3) зразка модифікованої глини на певних етапах термолізу з'являються додаткові ефекти, які відсутні на термограмах природної глини. Появу цих ефектів та більш інтенсивну втрату маси зразка на відповідних стадіях деструкції можна пояснити процесами розкладу та кристалізації відповідних сполук заліза, якими був збагачений зразок в процесі модифікування.

Фізико-хімічні характеристики отриманого осаду, одержаного з концентрату іонного обміну, дозволяють стверджувати, що цей продукт відповідає формулі кристалогідрату $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Поведінка отриманого осаду при термічному нагріванні підтверджує, що даний продукт може бути використаний в якості добрива в промислових масштабах. Під час сушіння та грануляції добриво не буде втрачати поживні речовини.

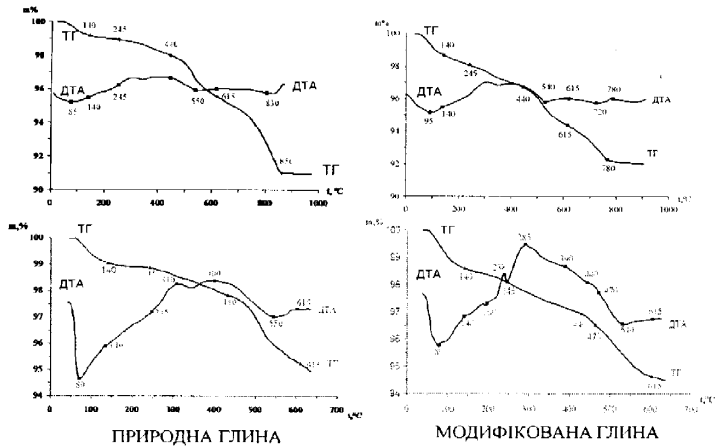


Рис.3. Термограми зразків

У четвертому розділі подано результати експериментального дослідження очищення стічних та поверхневих вод природними дисперсними сорбентами від нафтопродуктів. Виходячи із проведених експериментальних досліджень запропоновані сорбенти за зменшенням їх сорбційної ємності щодо нафтопродуктів можна розмістити в ряд: залізовмісна модифікована глина (ЗГ) – черепашиник (Ч) – природна глина (ПГ). Визначено оптимальні параметри процесу адсорбції нафти та нафтопродуктів на цих сорбентах, які становлять:

- співвідношення «тверда фаза - рідина» для залізовмісного сорбенту – $T : P \geq 1 \text{ г/дм}^3$; для черепашиника – $T : P \geq 4 \text{ г/дм}^3$; для природної глини – $T : P \geq 10 \text{ г/дм}^3$;
- оптимальний час перемішування становить 1 год.;
- оптимальний діапазон температур: для модифікованої глини – $20 \div 40^\circ\text{C}$, для черепашиника – $10 \div 30^\circ\text{C}$.

Досліджено сорбцію нафтопродуктів гідрофобізованими сорбентами. Визначено оптимальний вміст гідрофобізатора, залежність сорбційної ємності сорбенту від фракційного складу, найбільш ефективний склад глинистого сорбенту.

Проведено ідентифікацію експериментальних даних в рамках теоретичних ізотерм сорбції (рис 4).

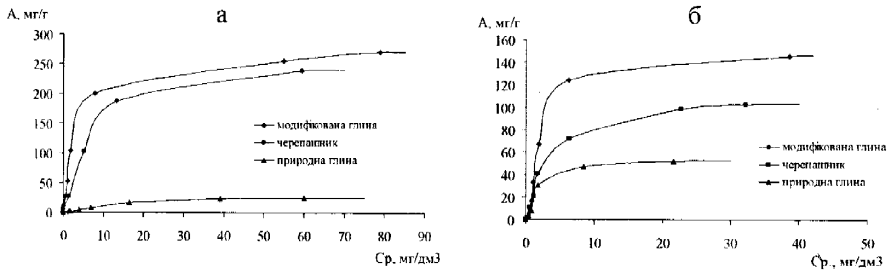


Рис.4. Ізотерми сорбції нафтопродуктів: дизельне паливо(а), нафта (б).

Встановлено, що процес сорбції найкраще описується три-параметровими моделями на основі теорії мономолекулярної адсорбції, вилучення нафти та дизпалива найкраще описується багатопараметровою моделлю Марчевського – Яронца (8), що характеризує більш складні процеси сорбції. Побудовані відповідні залежності та визначені основні параметри рівняння, які наведені у табл.3.

$$q_e = \frac{q_m (K_M C_e)^{m_M}}{1 + (K_M C_e)^{m_M}} \quad (8),$$

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

Таблиця 3

Ідентифікація експериментальних даних теоретичній моделі
Марчевського–Яронца

Параметри моделі	Сорбція нафтопродуктів			Сорбція дизпалива		
	ПГ	ЗГ	Ч	ПГ	ЗГ	Ч
K	0,77	0,58	0,74	0,09	0,59	0,16
q_m	39,3	119	56,8	25,7	184	247
m	3,22	2,49	2,04	1,63	1,78	1,51
n	3,12	2,42	2,23	1,61	1,68	1,00
Критерії статистичної оцінки						
R^2	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999
F	2126,44	2570,77	1728,28	7380,75	4393,28	1932,25
σ^2_K	1,72	4,94	3,29	0,36	5,27	7,9
σ^2_m	2,7	6,42	6,95	5,07	4,69	3,16

Проведений комплекс досліджень дав можливість запропонувати принципову технологічну схему адсорбційного очищення забруднених нафтопродуктами вод порошкоподібним сорбентом. Використання багатоступневих адсорбційних установок з механічним перемішуванням дозволяє суттєво знизити витрату адсорбенту в результаті більш повного використання його адсорбційної ємності.

Також розроблено технологію очищення поверхневих вод від нафтових вуглеводнів за допомогою гідрофобізованих глинистих сорбентів. На першому етапі нафтову пляму огорожують бонами для запобігання подальшого розтікання нафти. За значних об'ємів забруднення необхідно перед сорбційним очищенням проводити збір нафтопродуктів механічними засобами. Після цього проводиться сорбційне очищення шляхом нанесення на забруднену поверхню гідрофобізованого сорбенту, яке відбувається протягом 5 – 10 хв. Поглинувши нафтопродукт, сорбент утворює на поверхні водойми агломерати, які видаляються з її поверхні механічними засобами.

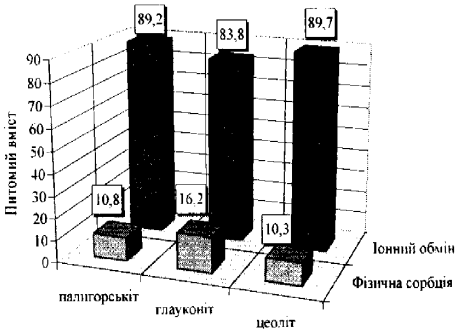


Рис. 5. Питомий вміст сорбції за механізмом фізичної сорбції та іонного обміну із розчину $(\text{NH}_4)_2(\text{CO}_3)$ різними типами природних сорбентів.

кислот (NH_4Cl), концентрація іону хлору в розчині не змінюється, що пов'язано з практично повною дисоціацією солі в воді і проходженням іонного обміну іонів дисоційованих солей та обмінних іонів природних сорбентів. Тому очевидно, що у цьому випадку процес відбувається лише за механізмом іонного обміну. У випадку ж адсорбції природними сорбентами із розчину солей, утворених слабкими кислотами, в процесі адсорбції спостерігається і зменшення вмісту іонів CO_3^{2-} в розчині, що може свідчити про часткову фізичну сорбцію недисоційованих молекул $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ сорбентом. Це підтверджується оцінкою кількості речовини, адсорбованої за механізмом фізичної сорбції та іонного обміну, наведеною на рис.5. Враховуючи те, що реальні амонійвмісні стоки є складною системою, в якій присутні різні типи іонів, для подальших

П'ятий розділ дисертаційної роботи присвячений опису експериментальних та дослідно-промислових досліджень інтегрованих процесів адсорбції іонів амонію природними дисперсними сорбентами: глауконітом, цеолітом та палігорськітом. Досліджений механізм процесу сорбції солей амонію природними дисперсними сорбентами. Для досліджень використовувались солі $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ та NH_4Cl . Значення початкової концентрації іонів NH_4^+ для кожної серії досліджень було однакове і складало 70 мг/дм^3 . Як показали результати експериментів, у випадку адсорбції із розчину солей сильних

теоретичних викладів приймалось допущення, що всі іони амонію сорбуються лише за механізмом іонного обміну.

Результати експериментів показали, що максимальна адсорбційна ємність у відношенні до іонів амонію спостерігається у випадку застосування цеоліту та палигорськїту. Проте адсорбційна ємність глауконїту також достатньо велика, що дозволяє ї його рекомендувати для застосування в технологіях очищення стоків від іонів амонію. Питання вибору конкретного адсорбенту у кожному випадку повинно вирішуватись шляхом техніко-економічного аналізу можливих варіантів із врахуванням ціни сорбенту, його адсорбційної ємності відносно забруднювача, характеристики очисного обладнання.

На основі аналізу експериментальних даних встановлено, що у випадку застосування як адсорбентів цеоліту та глауконїту, експериментальні дані можуть бути описані прямолінійною ділянкою ізотерми (ізотермою Генрі). Встановлені значення кінетичних коефіцієнтів для цих досліджуваних випадків. Експериментальні дані адсорбції іонів амонію палигорськїтом з використанням розробленої програми ідентифіковані відомим теоретичним ізотермам. Шляхом аналізу розрахованих значень встановлено, що найкраще описує процес ізотерма Ленгмюра.

Шляхом ідентифікації експериментальних даних отриманим раніше теоретичним залежностям проведена лінеаризація залежності $\ln \frac{c_o - c_{1L}}{c_t - c_{1L}} \cdot \frac{c_t - c_{2L}}{c_o - c_{2L}} = f(t)$ для процесу адсорбції іонів амонію різними типами природних дисперсних сорбентів. Встановлені значення константи рівноваги іонного обміну k_a для різних типів природних сорбентів (табл. 4)

На основі аналізу проведених досліджень вибраний оптимальний метод відділення відпрацьованого сорбенту: розділення суспензії очищені стоки - відпрацьований сорбент під дією сили тяжіння.

Проведений комплекс досліджень дав можливість запропонувати принципову технологічну схему періодичного процесу промислового очищення стоків від іонів амонію, яка представлена на рис 6. Відпрацьовані сорбенти запропоновано використовувати як складники мінеральних добрив пролонгованої дії, які містять адсорбовані іони амонію.

Таблиця 4

Значення кінетичних констант для адсорбції іонів амонію із розчину природними сорбентами

№ п.п.	Вид сорбенту	Константи ізотерми, $\text{дм}^3/\text{мг}$	Константа рівноваги іонного обміну, $1/\text{с}$
1	Природний цеолїт	$K_c = 1,227$	$3,609 \cdot 10^{-5}$
2	Палигорськїт	$K_d = 0,9259$	$1,11 \cdot 10^{-5}$
3	Глауконїт	$K_e = 0,0227$	$0,278 \cdot 10^{-5}$

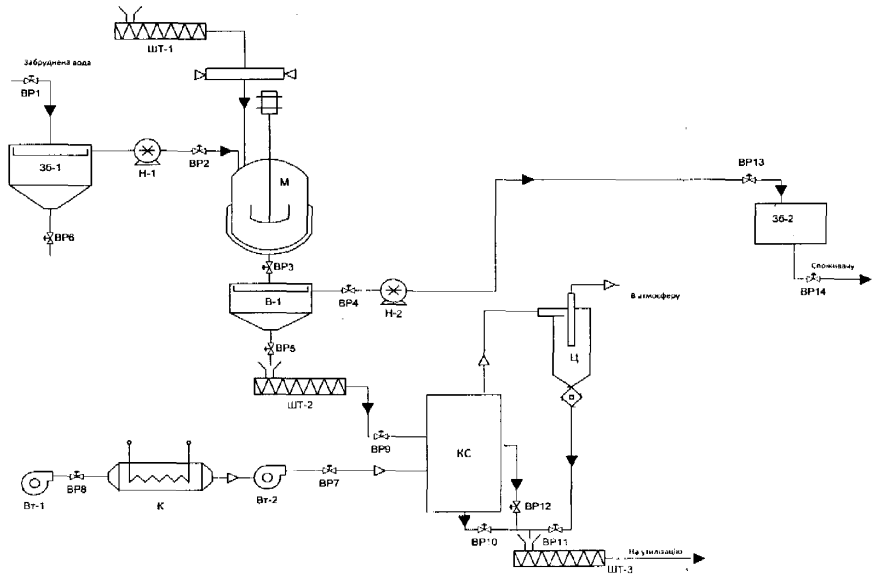


Рис. 6. Принципова технологічна схема очищення амонійвмісних стоків від іонів амонію із застосуванням природних дисперсних сорбентів: В-1 - відстійник; ШТ-1, ШТ-2, ШТ-3, - шнековий транспортер; ВД – ваговий дозатор; М – реактор з мішалкою; Н-1, Н-2 – насос; Зб-1, Зб-2 – збірники; ВТ-1,2 – вентилятор; К – калорифер; С – сушарка; Ц – циклон; ВР-1-14 – вентиль регулюючий.

У шостому розділі представлені дослідження основних процесів інтегрованої технології очищення стоків від іонів амонію шляхом застосування трьох стадій: на першій стадії амоній концентрується зі стоків шляхом іонного обміну, на другій проходить регенерація сорбентів із отриманням концентрованого за іонами амонію регенерату, а на третій стадії амонійний концентрат хімічно осаджується із отриманням комплексного мінерального добрива.

Визначено ємність використаних іонообмінних матеріалів за різних рН, різного солевмісту та різної швидкості прокачування стоків. За результатами досліджень можна стверджувати, що ємність катіоніту КУ-2-8, природного та синтетичного цеоліту до іонів амонію зменшується за умови зростання рН та підвищення солевмісту стоків. У випадку використання стоків, наближених за катіонним складом до міських, найвища ємність досягається для катіоніту КУ-2-8, тоді як природний та синтетичний цеоліт показують майже однакову ємність, яка є нижчою за ємність катіоніту КУ-2-8 (рис.7).

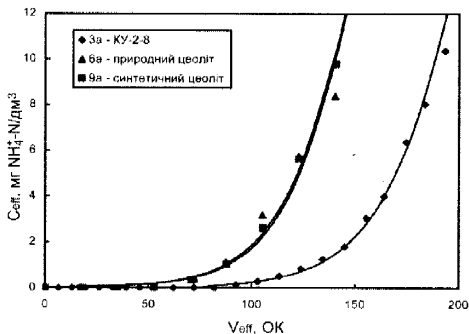


Рис.7. Динаміка насичення іонообмінних матеріалів амонієм з модельного розчину

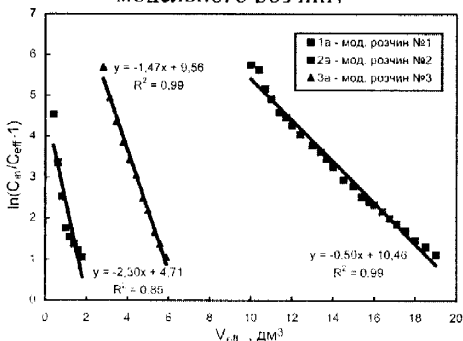


Рис.8. Моделювання процесу насичення катіоніту КУ-2-8 з використанням моделі Томаса

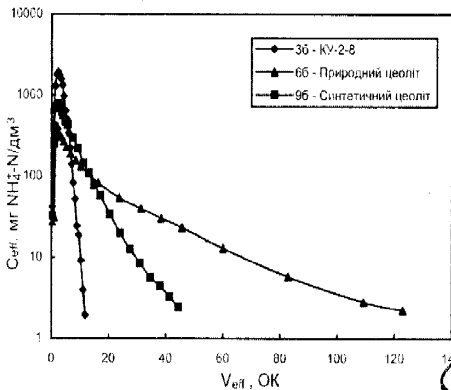


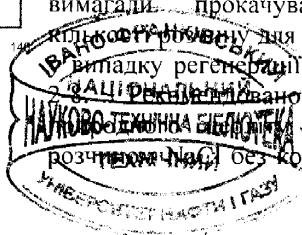
Рис.9. Динаміка регенерації іонообмінних матеріалів

Запропоновано використовувати вимірювання електропровідності розчинів для дослідження процесу насичення іонообмінних матеріалів, оскільки результати проведених експериментів показали, що електропровідність стоків починає зростати після проскоку іонів амонію.

Проте кореляція електропровідності з концентрацією амонію $C_{\text{эф}}$ на виході з колони є ускладненою, оскільки початкові та кінцеві значення концентрацій для стоків є різними.

Визначено, що модель Томаса добре апроксимує експериментальні дані процесу насичення іонообмінних матеріалів амонієм, про що свідчать значення розрахованих коефіцієнтів детермінації. Отримані параметри для моделі Томаса дають можливість передбачати зміну концентрації іонів амонію на виході з колони для відповідних іонообмінних матеріалів за певних умов проведення іонного обміну (рис. 8).

Результати досліджень регенерації іонообмінних матеріалів розчином NaCl концентрацією 30г/дм^3 представлені на рис.9. Як видно із рисунку, найкраще регенерується катіоніт. Максимальна концентрація амонію на виході із колони на стадії регенерації була різною і змінювалась в залежності від кількості амонію, сорбованого у першій фазі циклу. Регенерація синтетичного та природного цеоліту вимагає прокачування більшої кількості розчину для регенерації ніж у випадку регенерації катіоніту КУ-2-8. Проте запропоновано регенерацію здійснювати розчином NaCl без коректування рН.



Встановлено склад концентрату іонного обміну.

Проведено аналіз одночасного вилучення іонів амонійного азоту та фосфат-іонів з концентрату іонного обміну, встановлено оптимальні умови процесу реагентного осадження амонійного азоту: pH 9, стехіометричне співвідношення $Mg^{2+}: NH_4^+: PO_4^{3-} = 1,5:1:1$. У цьому випадку ефективність осадження іонів NH_4^+ становить 93,4%, а PO_4^{3-} - 98,4% (рис 10).

Запропонована принципова технологічна схема технології іонообмінного вилучення амонію з міських стоків, проаналізовані можливі варіанти інтегрування запропонованої технології у комплексну схему очищення міських комунальних стоків.

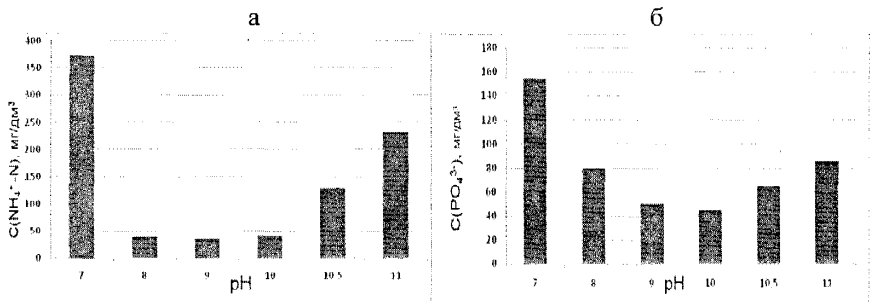


Рис.10. Концентрації залишкових іонів амонійного азоту (а) та фосфат-іонів (б) при різних значеннях pH в розчині з початковим стехіометричне співвідношення іонів Mg^{2+} , NH_4^+ , PO_4^{3-} 1,5:1:1

У сьомому розділі досліджено та науково обґрунтовано основні стадії інтегрованої технології очищення стічних вод від іонів важких металів. Доведена висока спроможність бентонітової глини як природного сорбенту поглинати іони важких металів з метою очищення стічної води та покращення її фізико-хімічних та

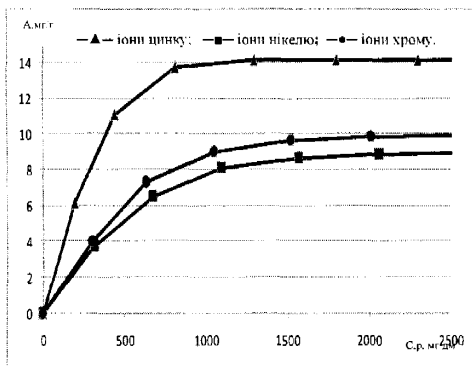


Рис.11. Ізотерми адсорбції іонів важких металів глинистим сорбентом

її фізико-хімічних та органолептичних показників за рахунок високих адсорбційних, іонообмінних і фільтраційних властивостей адсорбенту, що використовується.

Експериментально визначено максимальну ступінь поглинання іонів хрому, нікелю та цинку, визначено ступінь очищення стічної води за різних концентрацій забруднень та кількостей дозованого сорбенту. Визначено оптимальні параметри процесу адсорбції іонів важких металів на сорбенті - бентоніті, які становлять:

- співвідношення «тверда фаза - рідина» складає $T : P = 5 \div 8 \text{ г/дм}^3$;
- оптимальний час перемішування становить $6 \div 8 \text{ год.}$;
- оптимальний діапазон температур: $20 \div 30^\circ\text{C}$,

На основі експериментальних даних побудовані ізотерми адсорбції, які представлені на рис.11. Наочно такі ізотерми схожі до ізотерм, що описують як мономолекулярну адсорбцію, так і більш складні процеси (ізотерми L-типу). Тому ідентифікацію експериментальних даних проводили для найбільш поширених теоретичних моделей, що використовуються для системи вода - сорбент. Аналіз графічних залежностей візуально, а також розраховані значення критерію Фішера та дисперсії (табл. 5) вказують, що ізотерма Ленгмюра описує процеси сорбції всіх аналізованих іонів важких металів глинистим сорбентом із заданою достовірністю.

Таблиця 5

Ідентифікація експериментальних даних теоретичній моделі Ленгмюра

Критерії статистичної оцінки	Сорбція іонів важких металів		
	Ni ²⁺	Gr ³⁺	Zn ²⁺
Ізотерми Ленгмюра			
$\sqrt{\sigma^2}$	1,469	1,448	0,4594
F	4,562	5,878	44,69

В координатах Ленгмюра моделі мають вигляд:

$$Y=0,014X_i/(1+0,00013X_i) \quad \text{нікель} \quad (9)$$

$$Y=0,063X_i/(1+0,00012X_i) \quad \text{хром} \quad (10)$$

$$Y=0,036X_i/(1+0,0002X_i) \quad \text{цинк} \quad (11)$$

На другій стадії інтегрованої технології запропоновано проведення процесу флокуляційного осадження відпрацьованих адсорбентів, оскільки процес осадження сорбенту у воді під дією сили тяжіння досить тривалий. Нами запропоновано підвищити інтенсивність осадження відпрацьованого сорбенту шляхом укрупнення частинок внаслідок їх агломеризації в результаті введення в систему флокулянта – поліакриламід (ПАА), який хімічно інертний до бентоніту і володіє досить високими флокуляційними властивостями. В ході експериментів визначали вплив флокулянту на ступінь адсорбції та на час осадження. Введення у систему ПАА сприяло сповільненню процесу сорбції. Тому доцільно дозувати розчин ПАА наприкінці процесу.

Результати експериментальних досліджень кінетики осадження сорбентів у водному середовищі, представлені у вигляді графічних залежностей концентрації сорбенту у воді від часу процесу на рис.12.

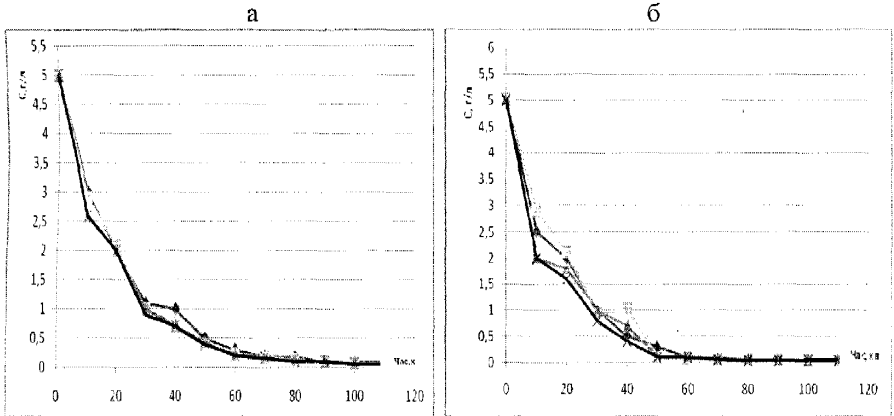


Рис. 12. Кінетика осадження бентоніту, г/дм^3 : з дозуванням ПАА (а); без дозування ППА (б); (наявні іони в розчині: -X- Zn^{2+} ; -▲- Cr^{3+} ; -□- Ni^{2+} ; -◆- без іонів важких металів).

Представлені дані свідчать, що у початковий момент часу проходить найбільш інтенсивне осадження частинок крупних фракцій (40 хвилин). Цей період відповідає стрімкому зниженню концентрації сорбенту у воді. В подальшому інтенсивність очищення значно знижується і визначається швидкістю осадження частинок найдрібнішої фракції. Дозування розчину ПАА дозволяє знизити час осадження на 20 хвилин та збільшити ступінь осадження в середньому на 30%. Природа іону металу не впливає у значній мірі на швидкість осадження. Про це свідчать і розраховані показники швидкості осадження, що мають значення одного порядку.

Технологічна схема очищення стічних вод від іонів важких металів передбачає стадію адсорбції забруднювачів бентонітом та подальше відділення відпрацьованого сорбенту під дією сили тяжіння, інтенсифікованого флокуляцією. Запропонована технологія, принципова схема якої представлена на рис.13, також може бути реалізована без стадії додаткового реагентного осадження у випадку початкової концентрації іонів важких металів у воді до 0,5 г/л .

Запропонована екологічно безпечна технологія очищення стічних вод від іонів важких металів має такі переваги:

- із промислових стоків вилучається цінний компонент – іони важких металів.
- можливість використання дешевого іонообмінного матеріалу – природного бентоніту з подальшою можливою його реалізацією в народному господарстві, наприклад, як каталізатор в органічному синтезі;
- запровадження технології оборотного водопостачання, що сприяє економії ресурсів підприємства та покращанню екологічного стану регіону.

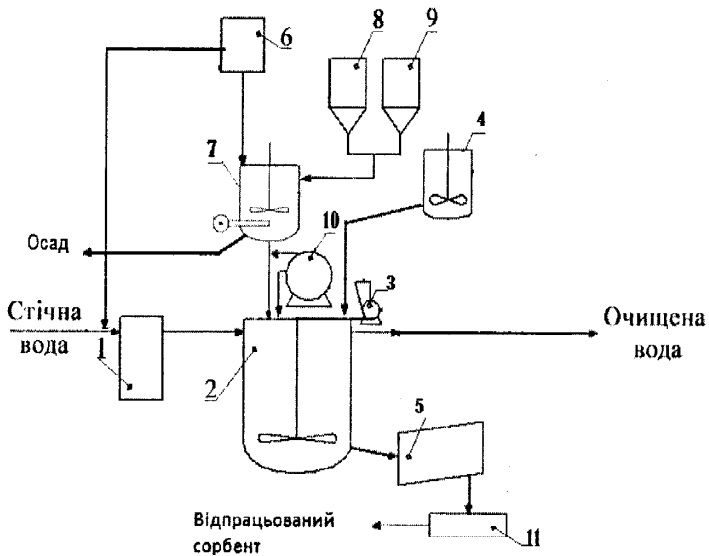


Рис. 13. Принципова технологічна схема очищення гальванічних стоків від іонів важких металів із застосуванням природних дисперсних сорбентів: 1 – колектор, 2 – реактор для адсорбційного очищення, 2 – відстійник, 3- двигун для обертання мішалки, 4 – ємність з мішалкою для приготування розчину ППА, 7- реактор для хімічного осадження, 8, 9 – ємності для зберігання розчинів вапна і флокулянту, 5 – барабанна сушарка, 10 – вакуум-фільтр, 11 – бункер для відпрацьованого бентоніту

Технологію впроваджено на діючому шкіряному підприємстві. Очікувана величина відведеного екологічного збитку внаслідок впровадження технології очищення стічної води від іонів хрому адсорбцією природними дисперсними сорбентами складає 79,3 тис.грн. Загальна економія, з врахуванням величини відведеного екологічного збитку складе 79 359,3 грн.

ВИСНОВКИ

З метою мінімізації екологічної небезпеки від забруднення поверхневих та стічних вод на основі розвитку науково-теоретичних основ раціонального комбінування процесів адсорбційного очищення рідинних середовищ в системах з природними дисперсними сорбентами, модифікування цих сорбентів, осадження та регенерації відпрацьованих сорбентів, у дисертації розроблено та обґрунтовано наукові положення, висновки та рекомендації, сукупність яких представляє нові науково обґрунтовані результати у галузі **екологічної безпеки**.

1. Для забезпечення екологічної безпеки гідросфери визначено основні критерії комплексних інтегрованих процесів із використанням сорбентів

мінерально – сировинної бази України, встановлені основні умови їх реалізації та оптимізації. Розроблена класифікація основних стадій комбінування, яка враховує систему очищення та природу сорбенту, рекомендованого до використання.

2. З метою оптимізації використання сорбентів у природоохоронних технологіях обґрунтовано склад та експлуатаційні характеристики природних, модифікованих та гідрофобізованих сорбентів для їх використання в процесах очищення стічних вод, забруднених нафтопродуктами. Показано, що для очищення поверхневих вод від нафтопродуктів найефективнішим є гідрофобізований сорбент на основі бентонітової глини, модифікованої хлоридом заліза(III), сорбційна ємність якого при 20% мас. орісілу становить 2г нафтопродукту на 1 г сорбенту, найефективніша гідрофобізація сорбенту досягається за умови використання як гідрофобізатора орісілу у кількості 10%. до маси сорбенту.
3. У комбінованому процесі підвищення рівня екологічної безпеки поверхневих вод від забруднення іонами амонію шляхом ідентифікації експериментальних даних теоретичним залежностям встановлені значення констант рівноваги іонного обміну, які для різних типів природних сорбентів становлять: для природного цеоліту - $3,609 \cdot 10^{-5}$ l/c; для палигорськіту - $1,11 \cdot 10^{-5}$ l/c; для глауконіту - $0,278 \cdot 10^{-5}$ l/c; і можуть використовуватись в технологіях забезпечення екологічної безпеки гідросфери. На основі аналізу проведених досліджень вибраний оптимальний метод відділення відпрацьованого сорбенту - розділення суспензії очищені амонійвмісні стоки - відпрацьований сорбент під дією сили тяжіння та встановлені оптимальні параметри реалізації процесу.
4. В технологіях забезпечення екологічної безпеки міських очисних споруд результати насичення іонообмінних матеріалів амонієм з використанням стоків, наблжених за складом до міських, свідчать, що найвища ємність досягається для катіоніту КУ-2-8, який рекомендується для використання з метою концентрування амонію при високому молярному співвідношенні іонів амонію до іонів твердості. Для стоків з низьким значенням цього відношення, рекомендується застосовувати природний цеоліт.
5. Підтверджено можливість та доцільність застосування реагентного методу для видалення амонійного азоту з регенерату, який ґрунтується на хімічній взаємодії амонійного азоту із солями магнію і ортофосфорної кислоти і наступному його видаленні із стічних вод у вигляді слаботорозчинного ортофосфату магнію-амонію $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ (струвіту), що є цінним добривом. Встановлено, що реагентний метод має можливість вилучати одночасно амоній та фосфати з досягненням ефективності очищення до 96,9% та 99,7% відповідно, що дозволяє забезпечити необхідний рівень екологічної безпеки.
6. В результаті досліджень методів підвищення екологічної безпеки від забруднення поверхневих вод іонами важких металів експериментально

доведено, що максимальне поглинання іонів хрому, нікелю і цинку бентонітом відбувається впродовж 30 хвилин, а практично повне – через 8 годин в умовах перемішування. Дозування флокулянту – розчину поліакриламідю, дозволяє знизити час осадження відпрацьованого сорбенту на 20 хвилин та збільшити ступінь осадження в середньому на 30% і відповідно забезпечити необхідну ступінь екологічної безпеки.

7. Розроблені принципи технологічні схеми інтегрованих процесів очищення стоків від іонів амонію, важких металів та нафтопродуктів адсорбційним методом із застосуванням природних дисперсних сорбентів, які успішно апробовані в дослідно-промислових умовах, запропоновано технологічну схему іонообмінного очищення міських стоків із застосуванням природного цеоліту та штучних іонообмінних матеріалів.
8. Отримані технічні рішення захищені 2 патентами України, величина відведеного екологічного збитку внаслідок впровадження технології очищення стічної води від іонів хрому адсорбцією природними дисперсними сорбентами складає 79,3 тис. грн., загальна очікувана річна економія від реалізації пропонуваніх технологій складе 416 тис. грн.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Розділи в монографіях:

1. Комбіновані процеси інтегрованих технологій очищення стічних вод із використанням сорбентів мінерально-сировинної бази України [Текст] / М. С. Мальований, І. М. Петрушка, Г. В. Сакалова, Т. М. Василеніч // Розвиток і відтворення ресурсного потенціалу суб'єктів еколого - економічних , туристичних та екоінформаційних систем. – Львів: В-во НУ «Львівська політехніка», 2015. – 340 с. –С.208–239 (*участь у формулюванні завдань, розробка методик досліджень, виконання частини експериментальної роботи, аналіз експериментальних даних, обговорення і узагальнення результатів*).
2. Дослідження здатності глинистих сорбентів до адсорбції іонів важких металів [Текст] / М. С. Мальований, Г. В. Сакалова, Т. М. Василеніч, А. О. Братушак // Сталі розвиток XXI століття: управління, технології, моделі – Дискусії 2016: колективна монографія / за наук.ред. проф. Хлобистова С. В. – Черкаси: видавець Чабаненко Ю., 2016. – 590 с; С.575–585 (*виконання експериментальної роботи, аналіз експериментальних даних, обговорення і узагальнення результатів*).

Статті в наукових періодичних виданнях інших держав з напрямку, з якого підготовлено дисертацію:

3. Малеваний М. Исследование эффективности очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов палигорскитом [Текст] / Мирослав Малеваний, Галина Сакалова, Тамара Васильныч // Международный журнал «Устойчивое развитие». -2014.-№19.-С.151-159 (*виконання частини експериментальної роботи, аналіз і узагальнення експериментальних даних*).

4. Сакалова Г. В. Ефективність очистки сточних вод гальванічного виробництва адсорбційним методом [Текст] / Г. В. Сакалова, С. В. Сверхугова, М. С. Мальований // Весник Белгородського державного технологічного університету ім. В.Г. Шухова.-2014.-№4.- С.153-156 *(формулювання завдань, розробка методик досліджень, аналіз експериментальних даних, обговорення і узагальнення результатів)*.

Статті у наукових виданнях, які о входять до наукометричної бази даних Scopus

5. Malovanyu A. Concentration of ammonium from municipal wastewater using ion exchange process [Text] / Andriy Malovanyu, Galina Sakalova, Yosyp Yatchyshyn, Elzbieta Plaza, Myroslav Malovanyu // Desalination.- 329.-2013.-P.93-102 *(участь у формулюванні завдань, обговорення результатів досліджень)*.
6. Malovanyu M. Water sorbtion perification from ammonium pollution [Text] / Myroslav Malovanyu, Galina Sakalova, Natalia Chornomaz and Oleg Nahurskyu // Chemistri & Chemikal technology.-Vol.7.-2013.-No.3.-P.355-358 *(виконання частини експериментальної роботи, аналіз і узагальнення експериментальних даних)*.

Статті у фахових наукових виданнях:

7. Кириченко О. В. Дослідження процесів сорбційного вилучення нафти з води глинистими сорбентами в статичних умовах [Текст] / О. В. Кириченко, М. С. Мальований, Г. В. Сакалова // Вісник ВПІ.-2010.- №3.- С.19-22 *(аналіз експериментальних даних, обговорення і узагальнення результатів)*.
8. Сакалова Г.В. Еколого-економічна характеристика переробки вітчизняної фосфатної сировини. [Текст] / Г.В. Сакалова, Т. М. Василінич, Г. Д. Петрук // Вісник НУ "Львівська політехніка. Хімія, технологія речовин та їх застосування-2010.-№667.-С.332-325 *(участь в проведенні експериментальних досліджень, математична обробка та аналіз отриманих результатів)*.
9. Кириченко О.В. Дизпаливо. Дослідження процесів сорбційного вилучення з води глинистими сорбентами в статичних умовах [Текст] / О. В. Кириченко, М. С. Мальований, Г. В. Сакалова, Т. М. Василінич // Хімічна промисловість України.-2010.-№4(99).-С.17-21 *(аналіз експериментальних даних, обговорення і узагальнення результатів)*.
10. Мальований М. С. Вплив типу природного сорбенту на кінетику сорбції іонів амонію з води [Текст] / М. С. Мальований, Г. В. Сакалова, Н. Ю. Чорномаз // Вісник ХНУ.-Технічні науки.-2010.-№5(170).-С.85-88 *(аналіз і узагальнення експериментальних даних)*.
11. Мальований М.С. Очищення стічних вод шкіряного виробництва від іонів хрому на природних цеолітах [Текст] / О.Р. Ярема, Г. В. Сакалова, Т. М. Василінич // Вісник КНУТД.-2011.-№6.- С.81-85 *(виконання частини експериментальної роботи, аналіз і узагальнення експериментальних даних)*.

12. Сакалова Г. В. Очищення питної води від іонів амонію природними сорбентами. Технологічні аспекти [Текст] / Г. В. Сакалова, Н. Ю. Черномаз, М. С. Мальований // Хімічна промисловість України.-2010.- №6(101).-С.15-19 *(аналіз і узагальнення експериментальних даних)*.
13. Мальований М. С. Дослідження екологічних та технологічних аспектів очищення питної води від іонів амонію природними дисперсними сорбентами [Текст] / М. С. Мальований, О. В. Мартиняк, Г. В. Сакалова, Н. Ю. Черномаз, А. В. Сибірний, О.М. Креховецький // Екологія і промисленість.-2011.-№1.- С.43-47 *(участь у формулюванні завдань, аналіз і узагальнення отриманих результатів)*.
14. Мальований М. С. Ідентифікація експериментальних даних адсорбції іонів амонію із води теоретичним моделям [Текст] / М. С. Мальований, Г. В. Сакалова, Н. Ю. Черномаз // Вісник КрНУ імені Михайла Остроградського.-2011.-№1(66).- С.138-140 *(аналіз експериментальних даних, математична обробка і узагальнення результатів)*.
15. Мальований А. М. Теоретичні аспекти концентрування іонів амонію з міських стоків з використанням сильнокислого катіоніту [Текст] / А. М. Мальований, М. С. Мальований, Е. Е. Ятчишин, Е. Плаза, Г.В.Сакалова // Хімічна промисловість України.-№4.-2012.-С.23-27 *(аналіз і узагальнення експериментальних даних)*.
16. Петрус Р. Застосування природних сорбентів у природоохоронних цілях [Текст] / Р.Петрус, М. Мальований, Г.Сакалова, В. Бунько // Науковий вісник національного університету біоресурсів та природокористування України. -2012.-171.- Ч.І.- С.139-144 *(участь у формулюванні завдань, обговорення результатів досліджень)*.
17. Сакалова Г. В. Дослідження ефективності очищення стічних вод від іонів хрому (III) на природних адсорбентах [Текст] / Г. В. Сакалова, Т. М. Василінич // Вісник ХНУ.-2012.-№4.-С.233-235 *(участь у формулюванні завдань, розробка методик досліджень, аналіз експериментальних даних, обговорення і узагальнення результатів)*.
18. Мальований А. М. Контроль процесу концентрування амонію з міських стоків з використанням сильнокислого катіоніту [Текст] / А. М. Мальований, М. С. Мальований, Й. Й. Ятчишин, Е. Плаза, Г. В. Сакалова // Вісник КрНУ імені Михайла Остроградського. -2012.- №4 (75).-С.156-160 *(узагальнення результатів експериментальних досліджень)*.
19. Мальований А. М. Вибір іонообмінного матеріалу для концентрування амонію з міських стоков [Текст] / А. М. Мальований, М. С. Мальований, Й. Й. Ятчишин, Е. Плаза, Г. В. Сакалова // Енерготехнології и ресурсосбереження.-2012.-№6.-С.49-54 *(обговорення та узагальнення результатів експериментальних досліджень)*.
20. Мальований М. С. Комплексна адсорбційно - ультразвукова технологія водоочищення [Текст] / М. С. Мальований, В. Л. Старчевський, Н. Ю. Вронська, Л. І. Шевчук, Г.В. Сакалова // Хімічна промисловість України.-2012.-№6.-С.49-53 *(участь у формулюванні завдань, обговорення результатів досліджень)*.

21. Мальований М. С. Дослідження сорбційного вилучення іонів купруму (II) з води природним кліноптилолітом [Текст] / М. С. Мальований, З. С. Одноріг, Г. В. Сакалова, В. С. Скрипник // Хімічна промисловість України.-2012.-№6.- С.53-55 (аналіз і узагальнення експериментальних даних).
22. Мальований М. С. Дослідження кінетики осадження природних сорбентів у воді після їх використання для очищення питної води від іонів амонію [Текст] / М. С. Мальований, Г. В. Сакалова, Н. Ю. Черномаз // Вісник ХНУ.-2013.-№1.-С.265-269 (виконання частини експериментальної роботи, аналіз і узагальнення експериментальних даних).
23. Сакалова Г. В. Дослідження сорбційного вилучення іонів купруму(II) з води глинами Черкаського родовища [Текст] / Г. В. Сакалова // Вісник ХНУ.-2013.-№1.- С.269-272 (формулювання завдань, розробка методик досліджень, аналіз експериментальних даних, обговорення і узагальнення результатів).
24. Мальований М. С. Порівняльні дослідження перспективних методів очищення природних вод [Текст] / М. С. Мальований, Н. Ю. Вронська, І. З. Коваль, Г. В. Сакалова // Вісник НУ «Львівська політехніка»: Хімія, технологія речовин та їх застосування.-№761.-2013.- С.280-284 (участь у формулюванні завдань, обговорення результатів досліджень).
25. Мальований М. С. Аналіз та систематизація існуючих методів оцінювання ступеня екологічної небезпеки [Текст] / М. С. Мальований, В. М. Шмандій, О. В. Харламова, Л. І. Челядин, Г. В. Сакалова // Екологічна безпека.-2013.-№1.-С.37-44. (участь у формулюванні завдань, обговорення результатів досліджень).
26. Вронська Н. Ю. Дослідження ефективності застосування ультрафіолетово – адсорбційної технології для очищення стічної води від мікробіологічного забруднення.[Текст] / Н. Ю. Вронська, М. С. Мальований, Г. В. Сакалова // Науковий вісник НЛТУ України.-2015.- вип.25.8.-С.146-148 (участь у формулюванні завдань, обговорення і узагальнення результатів).
27. Мальований М. Синтез пролонгованих добрив шляхом адсорбції елементів живлення та мікроелементів природними сорбентами з промислових та сільськогосподарських відходів (англ. мовою) [Текст] / М. Мальований, О. Захарів, М. Канда, А. Браташук, Г. Сакалова, З. Одноріг, Н. Черномаз // Науковий вісник національного університету біоресурсів та природокористування України.-№240.-2016.-С.168-175 (обговорення результатів досліджень).

Патенти України на корисні моделі:

28. Деклараційний патент на корисну модель №92512 Україна, МПК C02F 1/28 «Спосіб очищення стічних вод від іонів важких металів» / Сакалова Г. В., Василич Т. М., Мальований М. С. Заявл.29.01.2014.- Опубл. 26.08.2014.-Бюл.№16.- 3с. (ідея винаходу).

29. Деклараційний патент на корисну модель №92511 Україна, МПК C02F 1/28 «Спосіб очищення стічної води від іонів амонію» / Сакалова Г. В., Черномаз Н. Ю., Василінич Т. М., Мальований М. С. Заявл.29.01.2014.- Оpubл. 26.08.2014.-№16.- Зс.*(ідея винаходу)*.

Тези доповідей:

30. Мальований М. Очищення питної води від іонів амонію на природних сорбентах [Текст] / М. Мальований, Г. Сакалова, А. Мараховська, Н. Черномаз. // Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування: матеріали I Міжнародного конгресу. -Л.:НУ «Львівська політехніка», 2009. - С.55*(обговорення та узагальнення результатів досліджень)*.
31. Мальований М. С. Стратегія мінімізації суспільно створеної екологічної небезпеки / Мальований М. С., Сакалова Г. В. [Текст] // Хімічна освіта в контексті хімічної безпеки: стан та перспективи:тези доп. міжнар. наук. – практ. конф. - К.: НПУ ім. М.П. Драгоманова, 2011. – С.128–130 *(аналіз отриманих результатів)*.
32. Мальований М. С. Забезпечення екологічної безпеки шляхом очищення питної води від іонів амонію природними сорбентами [Текст] / М. С. Мальований, Н. Ю. Черномаз, Г. В. Сакалова // Регіональні та транспортні проблеми екологічної безпеки. Горбуновські читання: тези доп. Всеукр. наук. – практ. конф. Ч.: В-во «Прут», 2011. - С.96-98 *(аналіз отриманих результатів)*.
33. Мальований М. С. Очищення питної води від іонів амонію природними дисперсними сорбентами [Текст] / М. С. Мальований, Н. Ю. Черномаз, Г. В. Сакалова // Екологія/Ecology – 2011: III Всеукр. з'їзд екологів з міжнародною участю: збірник наукових статей. - Т. 1.- В.: ВНТУ, 2011.- С.10 *(обговорення та узагальнення результатів експериментальних досліджень)*.
34. Мальований М. С. Очищення стічних вод від іонів хрому адсорбцією на природних сорбентах [Текст] / М. С. Мальований, Г. В. Сакалова, Т. М. Василінич // Екологія/Ecology – 2011: III Всеукр. з'їзд екологів з міжнародною участю: збірник наукових статей. - Т. 1.- В.:ВНТУ, 2011.- С.12. *(обговорення та узагальнення результатів експериментальних досліджень)*.
35. Мальований М. С. Перспективи використання природних дисперсних сорбентів у водопідготовці харчових виробництв[Текст] / М. С. Мальований, Г. В. Сакалова, Н. Ю. Черномаз // Сучасні технології та обладнання харчових виробництв : тези доп. міжнар. наук. – техн. конф.- Т.: ТНТУ ім. Івана Пулюя, 2011.-С.230 *(аналіз отриманих результатів)*.
36. Мальований М. С. Природні сорбенти України та перспективи їх застосування у природоохоронних технологіях [Текст] / М. С. Мальований, Г. В. Сакалова, В. Я. Бунько, Н. Ю. Черномаз // Розвиток прикладної екології на Буковині: матеріали ювілейної конф. - Ч.-Х.: НТУ

- «ХП», 2012.- С.147-152 *(обговорення та узагальнення результатів досліджень)*.
37. Василінич Т. М. Дослідження ефективності очищення стічних вод від іонів хрому(III) палигорськітом [Текст] / Т. М. Василінич, Г. В. Сакалова, А. Ю. Курлянцева // *Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування : матеріали II Міжнародного конгресу.* - Л.: НУ «Львівська політехніка», 2012. - С.113.*(обговорення та узагальнення результатів експериментальних досліджень)*.
 38. Сакалова Г. В. Дослідження сорбційного вилучення іонів купрум(II) з води глинами Черкаського родовища[Текст] / Г. В. Сакалова, Т. М. Василінич, А. М. Носирева // *Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування: матеріали II Міжнародного конгресу.*-Л.:НУ «Львівська політехніка», 2012. - С.133.*(обговорення та узагальнення результатів експериментальних досліджень)*.
 39. Василінич Т. М. Ефективність очищення стічних вод від іонів хрому (III) на природних адсорбентах [Текст] / Т. М. Василінич, А. Ю. Курлянцева, Г. В. Сакалова, Г. Д. Петрук // *Хімічна та екологічна освіта: стан та перспективи розвитку: матеріали II Всеукр. наук. – практ. конф.- В.: ВДПУ, 2012.-С.138-140. (обговорення та узагальнення результатів експериментальних досліджень)*.
 40. Василінич Т. М. Сорбційне вилучення іонів купрум глинистими сорбентами в статичних умовах [Текст] / Т. М. Василінич, А. М. Носирева, Г. В. Сакалова, М. С. Мальований // *Хімічна та екологічна освіта: стан та перспективи розвитку : матеріали II Всеукр. наук. – практ. конф.- В.: ВДПУ, 2012.- С.135-138. (обговорення та узагальнення результатів експериментальних досліджень)*.
 41. Тулайдан Ю. Ю. Осадження амонію з концентрату іонного обміну [Текст] / Ю. Ю. Тулайдан, М. С. Мальований, Г. В. Сакалова // *Чисте місто. Чиста ріка. Чиста планета: збірник матеріалів п'ятого міжн. екологічного форуму.-Х.:ХТПП, 2013.- С.158-166 (вибір методики експериментальних досліджень, обговорення та аналіз отриманих результатів)*.
 42. Мальований М. С. Очищення стічних вод від іонів хрому на природних адсорбентах [Текст] / М. С. Мальований, А. О. Браташук, Г. В. Сакалова, Т. М. Василінич // *Екологія/Ecology – 2015: V Всеукр. з'їзд екологів з міжнародною участю: збірник наукових статей.* - В.:ВНТУ, 2015. - С.42. *(вибір методики експериментальних досліджень, обговорення та аналіз отриманих результатів)*.
 43. Тулайдан Ю. Ю. Перспективний метод очищення стоків об'єктів промислового свиначства [Текст] / Ю. Ю. Тулайдан, М. С. Мальований, Г. В. Сакалова // *Екологія / Ecology – 2015: V Всеукр. з'їзд екологів з міжнародною участю: збірник наукових статей.-В.:ВНТУ, 2015.- С.176.(розробка методики досліджень)*.

АНОТАЦІЯ

Сакалова Г.В. Науково-теоретичні основи комбінованих процесів очищення водних середовищ із використанням природних сорбентів. – Рукопис. Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 21.06.01 – Екологічна безпека. – Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу Міністерства освіти і науки України, Івано-Франківськ, 2016.

Дисертаційна робота присвячена вирішенню науково – прикладної проблеми раціонального комбінування процесів адсорбційного очищення водних середовищ в системах з природними дисперсними сорбентами, модифікування цих сорбентів, осадження та регенерації відпрацьованих сорбентів в природоохоронних технологіях.

На основі принципу комбінаторності та дотримання умов оптимізації інтегрованих процесів розроблено методологічний підхід до дослідження та створення економічно ефективних та екологічно безпечних технологій очищення стічних та поверхневих вод із використанням природних глинистих сорбентів.

Досліджено адсорбційні властивості природних та модифікованих сорбентів стосовно іонів амонію, важких металів, нафтопродуктів та ідентифіковано експериментальні дані теоретичним моделям процесів адсорбції; обґрунтовано склад екологічно та економічно прийнятних природних та модифікованих сорбентів для їх використання в процесах очищення стічних та поверхневих забруднених вод.

Процеси адсорбції адаптовано до відомих технологічних схем очищення стічних та поверхневих вод, забруднених нафтопродуктами, іонами амонію та іонами важких металів; досліджено технологічні аспекти очищення стоків шляхом адсорбції на природних дисперсних сорбентах.

Досліджено обмінну ємність та селективність різних іонообмінних матеріалів у відношенні до іону амонію в процесах очищення стоків різного складу, вивчено вплив складу регенераційного розчину на ефективність проведення регенерації іонообмінних матеріалів. Перевірено можливість використання електропровідності стоків для спостереження за процесом насичення іонообмінних матеріалів. Проведено моделювання процесу насичення іонообмінних матеріалів іонами амонію та перевірено адекватність моделей на прикладі концентрування амонію з реальних міських стоків.

Розроблено технологічні схеми очищення поверхневих і стічних вод, а також міських стоків від нафтових вуглеводнів, іонів амонію та іонів важких металів природними дисперсними сорбентами та подальшого осадження і регенерації відпрацьованих сорбентів. Доведено економічну та екологічну ефективність запропонованих технологій.

Практична значимість роботи підтверджена двома патентами на корисну модель та актами впровадження у виробничий і навчальний процес.

Ключові слова: екологічна безпека, природні глинисті сорбенти, адсорбція, іонний обмін, модифікування, гідрофобізація, концентрування, осадження, регенерація.

АННОТАЦИЯ

Сакалова Г. В. Научно теоретические основы комбинированных процессов очистки водной среды с использованием природных сорбентов. – Рукопись. Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 21.06.01 – Экологическая безопасность. Ивано-Франковский национальный технический университет нефти и газа Министерства образования и науки Украины, Ивано-Франковск, 2016.

Диссертация посвящена решению научно – практической проблемы рационального комбинирования процессов адсорбционной очистки водной среды в системах с природными дисперсными сорбентами, модифицирование таких сорбентов, осаждения и регенерации отработанных сорбентов в природосберегающих технологиях.

При рассмотрении нескольких возможных вариантов стратегии реализации интегрированной технологии на основе выбранного параметра оптимизации снижение концентрации загрязняющего вещества в водном объекте до значения ГДК при самой низкой себестоимости очистки – определены основные стадии технологий и параметры, которые обеспечивают оптимальные условия их реализации.

На основе принципа комбинаторности и соблюдения условий оптимизации интегрированных процессов разработан методологический подход к изучению и созданию экономически эффективных и экологически безопасных технологий для очистки сточных и поверхностных вод с использованием природных глинистых сорбентов.

Исследовано адсорбционные свойства природных и модифицированных сорбентов по отношению к ионам аммония, тяжелых металлов и нефтепродуктов, идентифицированы экспериментальные данные известным теоретическим моделям, обосновано состав экологически и экономически допустимых природных и модифицированных сорбентов для их использования в процессах очистки сточных и поверхностных загрязненных вод.

Представлено теоретический анализ кинетики адсорбции загрязняющих веществ природными дисперсными сорбентами, определены теоретические зависимости для прогнозирования изменений концентрации ионов в растворе и в зерне сорбента, также разработано методику расчета константы равновесия ионного обмена с использованием экспериментальных данных.

Процессы адсорбции адаптированы к известным технологическим схемам очистки сточных и поверхностных вод, загрязненных нефтепродуктами, ионами аммония, тяжелых металлов; исследованы технологические аспекты очищения стоков путем адсорбции на природных дисперсных сорбентах.

Исследовано обменную ёмкость и селективность различных ионообменных материалов по отношению к ионам аммония процессах очистки стоков различного состава, изучено влияние состава регенерационного раствора на эффективность регенерации ионообменных материалов. Проверено возможность использования измерения электропроводности для наблюдения насыщения ионообменного материала. Проведено моделирование процесса насыщения ионообменных материалов ионами аммония и проведена

проверка адекватности модели на примере концентрирования аммония из реальных городских стоков.

Подтверждена эффективность использования реагентного метода для извлечения аммонийного азота с регенерата ионного обмена в виде малорастворимого ортофосфата магния – аммония, который является ценным удобрением.

Как наиболее оптимальный метод отделения отработанного сорбента выбрано его осаждение под действием силы тяжести. Дозирование флокулянта позволяет ускорить процесс и увеличить степень осаждения. Определены основные параметры процесса осаждения использованного сорбента. Представлены основные варианты регенерации отработанных сорбентов.

Разработано технологические схемы очищения поверхностных и сточных вод, а также городских стоков от нефтепродуктов, ионов аммония и тяжелых металлов природными дисперсными сорбентами и дальнейшего осаждения и регенерации отработанных сорбентов. Доказано экономическую и экологическую эффективность предлагаемых технологий.

Практическое значение работы подтверждено двумя патентами на изобретение и актами внедрения в производственный и учебный процесс.

Ключевые слова: экологическая безопасность, природные глинистые сорбенты, адсорбция, ионный обмен, модифицирование, гидрофобизация, концентрирование, осаждение, регенерация.

ANNOTATION

Sakalova G. The scientific-theoretical basis of the combined processes of waterpurification by using natural sorbents. – Manuscript.

The thesis for doctoral degree of technical sciences. Specialty – 21.06.01 – Environmental security. – Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas, Ministry of Education and Science of Ukraine, Ivano-Frankivsk, 2016.

The thesis is dedicated to resolve the practical-scientific problem of rational combination of adsorption processes of clarification of liquid environment in systems with natural disperse sorbents, as well as possibility of modification of this sorbents, precipitation and regeneration of utilized sorbents.

The methodological approach was elaborated on the basis of combinatorics principles and compliance of the optimization conditions of integrated processes. Economically effective principles and ecologically secure technologies of water purification, by using clayey natural sorbents, were created in this thesis.

We explored the adsorption properties of natural and modified sorbents regarding ammonium ions, heavy metal, organic pollutant. The experimental data was compared to theoretical models of adsorption processes. Ecologically and economically suitable structure of natural and modified sorbents was justified for their usage in sewage and surface polluted water purification.

The adsorption processes were adapted to known technological schemes of sewage and polluted surface water purification, that was polluted with oil products, ammonium ions and heavy metal ions. There were measured the technological aspects of water purification by using adsorption on natural dispersed sorbents.

The exchange capacity and the selectivity of different ion-exchange products regarding the ammonium ions in purification processes were measured; the regenerative preparation compounds' influence on efficiency of conduction of ion-exchange products regeneration was learnt. In this thesis the possibility of usage of measuring the conductivity of water flow for enrichment of ion-exchange products by ammonium ions observation was validated. We made a pattern of enrichment process of ion-exchange products by ammonium ions and validated the correspondence of models based on example of ammonium concentration in a real city effluent.

The technological schemes of drain water purification from organic carbohydrate contaminations, ammonium ions, heavy metal ions contamination were developed; as well as the following sedimentation and regeneration of sorbents. It was proven the economic and ecological efficiency of offered technologies.

Practical significance of work was confirmed by two patents on utility model and certificate of implementation into production and education processes.

Key words: ecological safety (environmental security), natural clay sorbents, adsorption, ion exchange, modification, hydrophobisation, concentration, sedimentation, regeneration.