

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Український державний університет науки і технологій

Кафедра «Хімія та інженерна екологія»

«ДО ЗАХИСТУ»

Завідувач кафедри

_____/Юлія ЗЕЛЕНЬКО/
(підпис) (ПІБ)

«____»

2021 р.

ДИПЛОМНА РОБОТА

на здобуття освітнього ступеня «магістр»

Галузь знань _____ 10 Природничі науки

(шифр) _____ (назва)

Спеціальність _____ 101 «Екологія»

Освітньо-професійна програма Екологія

(код)

(повна назва)

Тема Удосконалення сорбційних методів очистки стічних вод від солей важких металів

Theme Improvement of the sorption methods of sewage water treatment from heavy metal salts

Керівник дипломної роботи

доцент

(посада)

_____.Лідія Тарасова

(підпис)

(ПІБ)

Консультант економічного розділу

професор

(посада)

_____.Юлія Зеленько

(підпис)

(ПІБ)

Студент групи

ЕО2021

(підпис)

_____.Анастасія__Коваленко

(ПІБ)

Student

Kovalenko Anastasiya

(Family name)

Дніпро -2021

Український державний університет науки і технологій

Факультет Промислове та цивільне будівництво

Кафедра Хімія та інженерна екологія

Спеціальність 101 “Екологія”

ОП Екологія

“ЗАТВЕРДЖУЮ”

Зав. кафедрою

_____Ю. В. Зеленько

“___” _____2021р.

ЗАВДАННЯ

до дипломної роботи на здобуття освітнього ступеня «магістр»

студентки групи ЕО2021 Коваленко Анастасії Олександрівни

(прізвище, ім'я та по-батькові)

1. Тема дипломної роботи «Удосконалення сорбційних методів очистки стічних вод від солей важких металів» затверджена наказом по університету №165 ст. від “09”04.2020р.

2. Термін подання студентом закінченого проекту 10.12.2021

3. Вихідні дані до дипломної роботи: теоретичний та практичний досвід у галузі очистки стічних вод від сполук важких металів сорбційними методами, результати огляду науково-технічної інформації за темою магістерської роботи, стандартизовані методики визначення вмісту важких металів у водному середовищі.

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань до розробки):

аналіз сучасних сорбційних методів очищення води від сполук важких металів; огляд технологій очищення води від сполук важких металів з застосуванням сорбентів в Україні та в світі; огляд методів модифікації сорбційних завантажень; визначення адсорбційної здатності модифікованих глауконітів; техніко-економічне обґрунтування ефективності впровадження запропонованих сорбентів.

5. Перелік демонстраційного матеріалу: мультимедійна презентація за результатами виконання дипломної роботи у обсязі до 20 слайдів, які повною мірою відображають актуальність поставленої мети та задач дослідження, методологію та постановку експериментів, практичну та наукову новизну отриманих результатів.

6. Консультанти (з назвами розділів)

Розділ	Консультант	Підпис, дата	
		Завдання видав	Завдання прийняв
Економічний розділ.	Зеленько Ю.В.		

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ п/п	Назва розділів дипломної роботи	Термін виконання розділів роботи	Примітка
1.	Вплив сполук важких металів на водні об'єкти та людину	01.07.21-15.07.21	
2.	Аналіз сучасних сорбентів, що застосовуються в технологічних схемах очищення стічних вод від сполук важких металів	15.07.21-28.07.21	
3.	Модифікація природних глауконітів	11.09.21-30.09.21	
4.	Дослідження адсорбційної здатності модифікованих глауконітів; визначення ефективності очистки стічних вод з їх застосуванням .	5.07.21-20.07.21 01.10.21-30.10.21	
5.	Економічний розділ	01.11.21-15.11.21	

7. Дата видачі завдання 21. 04 .2021р.

Керівник дипломного проекту _____ Тарасова Л.Д.

к. х. н. доцент, (підпис)

Завдання прийняв до виконання _____ Коваленко А.О.

(підпис)

Реферат

Дипломна магістерська робота «Удосконалення сорбційних методів очистки стічних вод від солей важких металів»

У дипломній роботі всього:	сторінок	72
	рисунків	21
	таблиць	18
	літературних джерел	63

Об'єкт дослідження – природний глауконіт Адамівського родовища, модифікований гранульований глауконіт; процеси сорбційного очищення стічної води.

Мета роботи – удосконалення сорбційних методів очистки стічних вод з використанням природних українських глауконітів; оцінка ефективності очищення виробничих стічних вод від катіонів важких металів (Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+}) при використанні сорбційного матеріалу, розробленого на основі природного глауконіту.

Методологія та методи досліджень – дослідження фізико-хімічних властивостей модифікованих сорбентів на основі глауконітів природного походження з використанням стандартизованих методів визначення характеристик сорбентів: гранулометричного складу, термічної міцності і обмінної ємності. Адсорбційні властивості модифікованих сорбційних матеріалів досліджувалися з використанням методів визначення граничної сорбції в статичних умовах і зняття вихідних кривих сорбції – в динамічних умовах.

Наукова новизна одержаних результатів.

- науково обґрунтовані та досліджені можливості одержання модифікованих сорбційних матеріалів на основі глауконітів Адамівського родовища Хмельницької області (Солобківський глауконіт);
- сформульовані вимоги до умов, що забезпечують одержання модифікованих сорбентів для очистки води від сполук важких металів;
- визначені значення $A_{\text{макс}}$ для видалення важких металів на модифікованому глауконіті.

Практичне значення одержаних результатів.

На підставі запропонованих методів одержаний гранульований модифікований глауконіт та проведено визначення ефективності його застосування для очистки стічних вод ДВРЗ від сполук важких металів.

СТІЧНІ ВОДИ, ВАЖКІ МЕТАЛИ, ГЛАУКОНІТ, МОДИФІКОВАНЕ ЗАВАНТАЖЕННЯ, АДСОРБЦІЙНА ЄМНІСТЬ, ЕФЕКТ ОЧИСТКИ

Abstract

Master's thesis "Improvement of sorption methods of wastewater treatment from heavy metal salts"

In the thesis total: 72 pages . figures 21, tables 18. literature sources 63

The object of research is natural glauconite of the Adamivskoye deposit, modified granular glauconite; processes of sorption treatment of wastewater.

The purpose of the work is to improve sorption methods of wastewater treatment using natural Ukrainian glauconites; evaluation of the efficiency of industrial wastewater treatment from heavy metal cations (Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+}) using a sorption material developed on the basis of natural glauconite.

Methodology and research methods - study of physicochemical properties of modified sorbents based on glauconites of natural origin using standardized methods for determining the characteristics of sorbents: particle size distribution, thermal strength and exchange capacity. The adsorption properties of modified sorption materials were investigated using methods for determining the limiting sorption under static conditions and the removal of the initial sorption curves under dynamic conditions.

Scientific novelty of the obtained results.

- scientifically substantiated and researched possibilities of obtaining modified sorption materials on the basis of glauconites of Adamivskoye deposit of Khmelnytsky region (Solobkivsky glauconite);
- formulated requirements for the conditions that ensure the production of modified sorbents for water purification from heavy metal compounds;
- determined values of A_{max} for the removal of heavy metals on modified glauconite.

The practical significance of the obtained results.

Based on the proposed methods, granular modified glauconite was obtained and the efficiency of its application for wastewater treatment of heavy metals from heavy metal compounds was determined.

WASTEWATER, HEAVY METALS, GLAUCONITE, MODIFIED LOADING, ADSORPTION CAPACITY, CLEANING EFFECT

ЗМІСТ

Вступ	Стор.
1 Забруднення водойм сполуками важких металів та їх вплив на довкілля	
2 Характеристика сорбційних методів очистки стічних вод від солей важких металів	
2. 1 Вуглецеві сорбенти	
2. 2 Цеолітові сорбенти	
2. 3 Перспективні природні сорбенти для очищення води	
2. 4 Використання глауконітів в якості сорбента	
3 Дослідницька частина	
3.1 Методики проведення досліджень	
3.1.1 Методика фракційного поділу зразків	
3.1.2 Методика мінералогічного аналізу зразків	
3.1.3 Методика проведення термогравіметричних досліджень	
3.1.4 Методика збагачення глауконітового піску методом відмулювання	
3.1.5 Визначення насипної щільності зразків	
3.1.6 Визначення механічної міцності зразків	
3.1.7 Методика приготування модельних розчинів солей важких металів	
3.1.8 Методика вимірювання концентрації катіонів у розчинах	
3.1.9 Визначення параметрів адсорбції в статичному режимі	
3.1.10 Методика проведення кінетичних досліджень адсорбції	
3.1.11 Визначення параметрів адсорбції в динамічному режимі	
3.1.12 Методика статистичної обробки експериментальних результатів	
3.2 Дослідження гранулометричного складу глауконіту	
3.3 Термічний аналіз зразків глауконітів	
3.4 Умови отримання адсорбційного матеріалу на основі глауконіту	
3.5 Дослідження процесів сорбції іонів важких металів з водних середовищ на розроблених адсорбційних матеріалах на основі Солобківського глауконіту	

3.5.1 Вивчення адсорбції катіонів важких металів зразками гранульованих глауконітів в статичних умовах	
3.5.2 Вивчення адсорбції катіонів важких металів зразками глауконітів в динамічних умовах	
3.5.3 Ресурсні випробування гранульованого Солобківського глауконіту	
4 Економічний розділ	
4.1 Розрахунок економічних показників виробництва модифікованого глауконітового адсорбційного матеріалу	
4.2 Розрахунок запобіжного еколого-економічного збитку водним ресурсам, що забруднені важкими металами, при використанні МГГ для очищення стоків ПАТ «ДВРЗ»	
Висновки	
Список бібліографічних посилань	

ВСТУП

Одним з напрямків екологізації промислових технологій є використання локальних споруд очищення стічних вод від забруднювачів при скиданні стоків у водойми. Протягом останніх десятиліть до основних та найбільш небезпечних забруднювачів гідросфери, в промислових центрах України зазвичай відносять солі важких металів (ВМ). Це насамперед сполуки свинцю, кадмію, міді, олова, цинку, нікелю, кобальту, ртуті [1,2]. Вони здійснюють загальнотоксичну і мутагенну дію на біоту, акумулюються організмами і передаються по харчових ланцюгах. Екологічно небезпечна ситуація в Україні посилюється тим, що внаслідок Чорнобильської катастрофи утворилась реальна загроза одночасної дії на організм людини радіонуклідів, важких металів, пестицидів та інших антропогенних забруднювачів навколишнього середовища. Основні антропогенні джерела надходження ВМ у водні об'єкти – підприємства металургійно-видобувного комплексу, машинобудування, гальванічні виробництва, підприємства хімічної, целюлозно-паперової, текстильної та інших галузей промисловості. Найбільш часто для цих цілей застосовують сорбційний метод очищення, ефективність якого залежить від властивостей сорбенту, що використовується. В світі розроблено та досліджено сорбенти на основі найрізноманітнішої мінеральної і орґано-мінеральної сировини, синтетичних полімерів, відходів промисловості і сільського господарства [3-7]. Природні сорбенти мають ряд переваг перед синтетичними – невисоку вартість, радіаційну стійкість, екологічну безпеку [6, 7].

Відомо, що природний мінерал глауконіт, завдяки своїй структурі та фізико-хімічними властивостями, має здатність видаляти важкі метали з водних розчинів. Однак властивості цього мінералу можуть значно відрізнятися в залежності від часу і умов утворення. Наявність родовищ глауконіту в Україні зумовлює рентабельність його використання, а спрямована модифікація поверхні і геометричної структури мінералу робить можливим його застосування для очистки стічних вод. Тому розробка сорбційних матеріалів на основі глауконіту в результаті його активації і модифікації, вивчення їх

адсорбційних властивостей з метою застосування для очищення стічних вод, є актуальною проблемою сьогодення та має науково-практичне значення як один з напрямків мінімізації скидів підприємства і захисту об'єктів навколишнього середовища.

Мета роботи: оцінити ефективність очищення модельних і виробничих стічних вод від катіонів важких металів (Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+}) при використанні сорбційного матеріалу, розробленого на основі природного глауконіту. Для досягнення поставленої мети необхідне рішення наступних завдань:

1. Дослідити властивості глауконіту Адамівського родовища Хмельницької області України (у подальшому Солобківський глауконіт) для визначення можливості його використання як сорбенту.

2. Для поліпшення сорбційних властивостей мінералу глауконіту розробити умови його збагачення, гранулювання і модифікування.

3. Дослідити процеси сорбції важких металів з модельних водних розчинів солей Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} на гранульованому глауконіті в статичному і динамічному режимах, визначити основні показники адсорбційної активності отриманих матеріалів (максимальну статичну адсорбцію, повну динамічну обмінну ємність, динамічну обмінну ємність сорбенту до проскакування, ефективність очищення).

4. Вивчити можливість застосування модифікованого глауконіту для вилучення іонів ВМ з виробничих стічних вод.

5. Провести розрахунок економічної ефективності застосування розробленого сорбційного матеріалу і величини екологічного збитку водним ресурсам.

Об'єктами дослідження були: водні розчини сульфатів і хлоридів Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} ; стічні води гальванічних ділянок ДВРЗ; Солобківський природний глауконіт Адамівського родовища (ПГ), гранульований глауконіт (ГГ), модифікований гранульований глауконіт (МГГ).

Предмет дослідження – сорбційна очистка стічних вод від іонів ВМ для зниження антропогенного впливу на гідросферу.

Наукова новизна

Визначено умови отримання екологічно безпечного СМ для очищення стічних вод від іонів ВМ на основі Солобківського глауконіту, що включають його гранулювання без використання стороннього сполучного, термічну і хімічну модифікацію. Встановлено, що для гранулювання СМ без використання сполучних токсичних добавок необхідна дисперсність частинок 30-50 мкм і концентрація глауконіту в сировині не менше 68%. Виявлено, що термічна активація при 650°С, часі випалу 1-2 год і подальша хімічна обробка гранул (6Н НСІ протягом 3 год, 8% -ний розчин NaCl протягом 1 год) призводять до збільшення сорбційної активності матеріалу. Досліджено сорбційні властивості отриманих зразків при очищенні модельних водних розчинів солей важких металів (Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+}). У статичних умовах виявлено, що максимальна адсорбція модифікованого цеоліту щодо іонів Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} в 1,5-1,7 разів вище в порівнянні з немодифікованими зразками. У динамічних умовах сорбції встановлено, що повна динамічна обмінна ємність МЦ змінюється в ряду: $\text{Ni}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Cd}^{2+}$, її значення в 1,7-2,2 вище, ніж для немодифікованих зразків.

Практичне значення.

Показана можливість використання Солобківського глауконіту для сорбційної очистки стічних вод. Встановлено, що гранульований зразок і його модифікований аналог дозволяють вилучити з модельних розчинів солей Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} більше 99% металів. Проведено апробацію одержаного сорбційного матеріалу щодо очищення стічної води гальванічних ділянок залізничних підприємств, встановлено, що ефективність очищення виробничих стічних вод ДВРЗ від Ni^{2+} і Cd^{2+} становить— 91,1 та 95,0 %, відповідно.

Основні наукові положення за результатами роботи були представлені на 81 Міжнародній науково-практичній конференції «ПРОБЛЕМИ ТА ПЕРСПЕКТИВИ РОЗВИТКУ ЗАЛІЗНИЧНОГО ТРАНСПОРТУ». Секція «Екологічна безпека» 19.05 – 20.05.2021 р. Дніпро, 2021

1 ЗАБРУДНЕННЯ ВОДОЙМ СПОЛУКАМИ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ ТА ЇХ ВПЛИВ НА ДОВКІЛЛЯ

Важкі метали є основними забруднювачами водних об'єктів. Природним джерелом надходження важких металів у водне середовище є розчинення і вилуговування гірських порід. Однак в останні десятиліття забруднення природних вод в більшій мірі відбувається в результаті господарської діяльності людини. Основний внесок складають скиди кадмію, свинцю, міді і цинку від підприємств металургійної, металообробної, хімічної промисловості, гальванічних виробництв, а також виробництв мінеральних фарб, добрив, штучних волокон [8, 9].

У незабруднених природних водах вміст іонів кадмію, свинцю і цинку становить 0,02-0,3 мкг/л, 1,5-6,5 мкг/л і 3-120 мкг/л відповідно. Однак в тих містах, де здійснюється скидання промислових стічних вод в створи річок, концентрація цих металів перевищує ГДК до 10 разів, що обумовлює їх токсичну дію на водну біоту [10-13].

Концентрація іонів міді, нікелю та марганцю в природних водних системах становить 2 - 30 мкг/л, 0,8-10 мкг/л і 1-160 мкг/л відповідно. У підземних водах цих сполук більше, ніж в поверхневих, за рахунок процесів лужного розчинення мідно-нікелевих і залізовмісних руд. ВМ, що знаходяться у навколишньому середовищі в концентраціях більших за ГДК, здатні до біонакопичення в рослинних і тваринних організмах. Потрапляючи в організм людини, вони порушують роботу ферментних систем, органів кровотворення, печінки, нирок, шлунково-кишкового тракту, мають канцерогенні та тератогенні властивості.

У Дніпропетровській області існує ряд проблем, пов'язаних з погіршенням загального стану поверхневих і підземних водних об'єктів. Однією з них є скидання в поверхневі водойми стічних вод, в результаті чого відбувається забруднення водних об'єктів, зокрема, ВМ.

У таблицях 1.1 і 1.2 наведені дані щодо забрудненості поверхневих вод сполуками важких металів на прикладі річки Дніпро – основної водної артерії України.

Авторами [15] (визначено середнє значення концентрації важких металів в річці Дніпро поблизу міста Києва та проведено їх співставлення з екологічними нормативами [14] (див. табл. 1.1).

Таблиця 1.1 – Вміст важких металів у воді річки Дніпро (м. Київ)

Важкий метал	Вміст у вихідній воді (мкг/дм ³)	ГДК в воді водних об'єктів господарсько-питного призначення/рибогосподарського призначення(мг/дм ³)	Лімітуючий показник шкідливості
Fe ²⁺ , Fe ⁺³	0,14	0,3/0,05	Органолептичний
Pb ²⁺	11,2	0,03/0,1	Токсикологічний
Hg ²⁺	0,9	0,0005/0,0001	Токсикологічний
Cr ⁶⁺	4,7	0,05/0,001	Санітарно-токс
Co ²⁺	6,0	0,1/0,005	Токсикологічний
Cu ²⁺	5,0	0,1/0,005	Токсикологічний
Ni ²⁺	18,6	0,1/0,01	Токсикологічний
Mg ⁺²	2,6	0,1/0,01	Органолептичний
Cd ⁺²	1,1	0,001/0,0001	Санітарно-токс.
Zn ⁺²	12,0	1/0,01	Загально-токс.

Як видно з наведених даних для більшості металів не спостерігається перевищення ГДК, за виключенням Pb та Cd. Це обумовлено тим, що значна частина іонів ВМ, що надійшли у річку з стічними водами, сорбувалася донними відкладами.

Таблиця 1.2 – Середньорічні концентрації важких металів в контрольних створах водних об'єктів Дніпропетровської області [16]

Назва водного об'єкту, пункту створу	Концентрація важких металів, мг/дм ³								
	Fe	Cu	Zn	Cr	Mn	Pb	Ni	Co	Cd
м. Мішурін Ріг	0,14	0,022	0,011	0,008	0,031	0,004	0,028	0,004	0,0009
м.Верхньодніпровськ	0,20	0,023	0,014	0,010	0,029	0,005	0,022	0,004	0,0011
м.Дніпродзержинськ (в межах н. п. Аули)	0,14	0,022	0,016	0,009	0,028	0,004	0,020	0,004	0,0012
м. Дніпропетровськ (н. п. Тармське)	0,25	0,022	0,018	0,010	0,032	0,005	0,020	0,004	0,0013
м. Дніпропетровськ (с. Кіровське)	0,12	0,021	0,009	0,010	0,034	0,002	0,020	0,003	0,0011
м. Дніпропетровськ (н. п. Любимівка)	0,11	0,026	0,009	0,011	0,035	0,004	0,02	0,003	0,0013

На гідрохімічний режим поверхневих вод центрального та західного Донбасу впливають скиди шахтних вод та відвальні шахтні породи [17,18]. Встановлено, що середня концентрація ВМ в р. Волча в мкг/л складає: Mg – 54; Fe – 134,3; Zn – 62,9; Ni – 28,8; Cr – 12,1; Cu – 14,7; Cd – 16,3; Pb – 51,6; Co – 32,3.

Так як, здатність водойм до самоочищення обмежена і при подальшому техногенному навантаженні спостерігається тенденція до збільшення концентрації ВМ та перевищення ГДК в 1,5-25 разів, очищення стічних вод від важких металів набуває першочергове значення.

2 ХАРАКТЕРИСТИКА СОРБЦІЙНИХ МЕТОДІВ ОЧИСТКИ СТИЧНИХ ВОД ВІД СОЛЕЙ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ

Адсорбційну очистку води від різних забруднювачів, зокрема від ВМ застосовують при очищенні великих обсягів води з низькою концентрацією важких металів. Це вимагає використання «тонких» методів очищення, серед яких одним з найбільш ефективних є адсорбція [13,19]. Технічна реалізація процесу адсорбційної очистки досить проста і в більшості випадків полягає в тому, що воду, що очищається, пропускають через фільтр з завантаженням сорбційного матеріалу. [20].

Ефективність очищення досягає 80-95% і залежить від хімічної природи адсорбенту, величини адсорбційної поверхні, її доступності, а також від хімічної будови адсорбату і форми його знаходження в розчині. Важливою умовою застосування сорбенту в процесі водоочищення, є його доступність, низька вартість, можливість регенерації [6]. Сорбенти повинні забезпечувати велику кількість циклів роботи адсорбера, при цьому зберігати свою адсорбційну ємність після регенерації [21]. Сорбційні методи практично незамінні при створенні замкнутих систем промислового водопостачання. Крім того, важливим критерієм якості сорбенту є простота і надійність процесів його утилізації [22,23,].

2. 1 Вуглецеві сорбенти

Найбільш поширеним і універсальним сорбентом для очищення води є активоване вугілля, що утворюється в результаті високотемпературного спалювання (карбонізації) вуглецевої сировини (вугілля, антрацит, деревина, полімери, торф, різні відходи). Однак отриманий карбонізатор має слабкі адсорбційні властивості, так як розміри його пір і внутрішня площа поверхні невеликі. Тому карбонізатор піддають активації – обробці водяною парою при високій (до 1000°C) температурі, або спеціальними хімічними реагентами, що сприяє розвитку структури пір і збільшенню їх внутрішньої поверхні [4,24].

Активоване вугілля для сорбційної очистки води можна використовувати в порошковому і гранульованому стані. Переважний розмір порошкових

частинок (не менше 90%) – не більше 0,18 мм, а гранульованого вугілля – від 0,18 до 7 мм. Однак використання порошкового активованого вугілля зазвичай нерентабельне через неможливість його регенерації і втрат при дозуванні.

Для постійної сорбційної обробки води в основному використовують гранульоване активоване вугілля (ГАУ). Вартість ГАУ вище порошкового вугілля, так як його застосування вимагає великих капітальних витрат, однак це вугілля можна регенерувати, що знижує вартість очищення води. Фільтрування крізь ГАУ дозволяє отримувати воду кращої якості і більш постійного складу в порівнянні з водою після очищення порошковим вугіллям [4,21,25].

Однак застосування ГАУ призводить до значного подорожчання процесу очищення через необхідність регенерації сорбентів, а також їх високу вартість [26].

Крім активованого вугілля, відомо про використання інших вуглецевих сорбентів: кам'яновугільного коксу, пеку, електродного пекового і нафтового коксу, головна перевага яких – велика ефективна поверхня і мала зольність. Так, ефективна поверхня активованого вугілля – 300-1500 м²/г, нафтового коксу – до 3000 м²/г. Сорбційна ємність цих матеріалів менше, ніж у активованого вугілля, але їхня перевага в міцності сорбційного матеріалу і його низькій вартості [27].

Більш високу сорбційну ємність в порівнянні з активованими вугіллям мають вуглецеві волокнисті матеріали, які одержані при термообробці полімерних гідрат-целюлозних і поліакрілнітрильних волокон в середовищі інертних газів при 600-1050°C. Для збільшення сорбційної ємності їх модифікують додаванням в процесі обробки сировини солей важких металів [28].

Останнім часом все більшого застосування в практиці очистки стічних вод знаходять волокнисті хелатні сорбенти марок «ФІБАН» та «ВІОН» [29,30]. В таблиці 2.1 наведені дані щодо обмінної ємності вищезазначених сорбентів.

Таблиця 2.1 – Обмінна ємність щодо ВМ волокнистих сорбентів

Сорбент	Статична обмінна ємність, мг-екв/г	Динамічна ємність до проскоку, мг-екв/г					
		Cu ⁺²	Pb ⁺²	Co ⁺²	Ni ⁺²	Cd ⁺²	Zn ⁺²
«ФІБАН-Х1»	6,5	0,77	1,05	0,19	0,28	0,23	0,17
«ФІБАН-Х2»	5,0	0,40	0,20	0,16	0,10	0,14	0,30
«ФІБАН-Х3»	5,54	0,26	0,20	0,06	0,15	0,10	0,10
«ВІОН-КН1»	6,67	0,34	0,37	0,04	0,08	0,15	0,06

Однак застосування вуглецевих волокон в водопідготовці на сьогоднішній день обмежується високою вартістю останніх за рахунок складнощів технологічного процесу.

2. 2 Цеолітові сорбенти

З сорбентів неуглецевого походження найбільше застосування в водоочистці знайшли природні і синтетичні цеоліти.

Цеоліти відносяться до групи каркасних алюмосилікатів (рис. 2.1), кристалічна решітка яких утворюється тетраедрами [SiO₄]⁴⁻ і [AlO₄]⁵⁻ [3]. Наявність порожнин і каналів в мікроструктурі цеолітів, а також досить велика свобода руху катіонів і молекул води визначають їх унікальні властивості: поєднання як адсорбційних властивостей, так і іонообмінних. Цеоліти легко обмінюють катіони (Ca²⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺ і ін.) в своєму складі на катіони забруднювачів, що знаходяться в розчині. Крім того, цеоліти здатні до селективного поглинання одних іонів або молекул перед іншими (молекулярно-ситові властивості).

В даний час відомо близько 40 видів природних цеолітів. Однак тільки частина з них утворює родовища, придатні для промислового освоєння. В даний час відомі промислові родовища восьми цеолітових мінералів: клиноптилоліту, морденіту, філліпсіту, шабазіту, еріоніту, ферр'єріту, ломоніту і анальциту [31]. Останні три цеоліта поки не знайшли практичного застосування. Найбільш поширеними є клиноптилоліт $(K_2Na_2Ca)_xAl_2Si_7O_{18} \cdot 6H_2O$, морденіт – $(Na_2K_2Ca)_xAl_2Si_{10}O_{24} \cdot 7H_2O$ і гейландит $(Ca_4Na)_xAl_9Si_{27}O_{72} \cdot 24H_2O$, з розміром вікон 0,44-0,72, 0,67-0,7, 0,37-0,50 нм відповідно. Як правило, в природних цеолітах, крім основного мінералу містяться ще й супутні – пісок, кварц, глина. Вміст основних мінералів є одним з основних показників якості породи і її чистоти. радіоактивність цеолітів зазвичай не перевищує фонових значень земної кори регіону. Запаси цеолітів в СНД складають близько 4 млрд. тон. Близько 50% зосереджено в Закарпатті, Криму та Закавказзі, 39% – в Сибіру і на Далекому сході, 10% – Європейської частини Росії і на Уралі і 1% в Східному і Південному Казахстані. Не секрет, що цеолітвміщуючі породи на різних родовищах відрізняються хімічним, мінералогічним складом, показниками міцності, розчинності, стійкістю до високих температур і іншими характеристиками. На території нашої країни є великі промислові родовища клиноптилоліту, морденіту, філліпсіту, анальциту [32], в тому числі одне з найбільших в світі родовищ клиноптилолітових, морденітових і анальцитових туфів в Закарпатті.

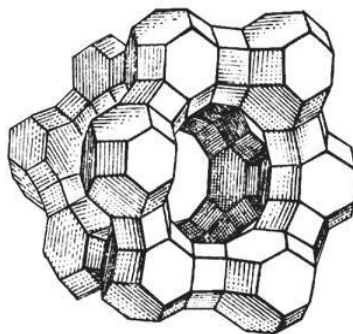


Рис. 2.1 – Модель елемента кристалічної структури цеоліту

В роботі [33] вивчені сорбційні властивості цеолітів, щодо таких забруднювачів стічних вод як нафтопродукти, фосфати, іони важких металів:

Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Mn^{2+} , Cr^{2+} , Cd^{2+} і Pb^{2+} . Після очищення цеолітами стічних вод вміст нафтопродуктів зменшується на 74,2%; фосфатів на 86,1%; Fe^{2+} і Cu^{2+} на 55%; Zn^{2+} на 80%; Al^{3+} на 50%; Mn^{2+} на 57,1%; Cr^{2+} на 60%; Cd^{2+} на 50%; Pb^{2+} на 75%.

Авторами [34,35] для очищення стічних вод від ВМ рекомендовано застосування цеолітів – ірлітів, до складу яких входять гідрослюда, каолінит, монтморилоніт, глауконіт та інші. Встановлено, що ірліти мають не тільки сорбційні, але і іонообмінні коагулятивні та флотаційні властивості.

Результати сорбції іонів ВМ із стічних вод металургійної промисловості «Ірлитом – 1» за даними [35] наведено в таблиці 2.2.

Таблиця 2.2 – Результати сорбції іонів металів із стічних вод «Ірлитом-1» (аніон – SO_4^{2-})

Показники	Cu^{+2}	Zn^{+2}	Co^{+2}	Pb^{+2*}
$\text{C}_{\text{вих}}, \text{мг/дм}^3$	726	450	1400	640
$\text{C}_{\text{кінцева}}, \text{мг/дм}^3$	16	32	67	1,4
pH	6	5,85	8,5	8,2
T, хв	30	60	70	<40
P, %	97,8	92,7	95,4	99,8

Для збільшення сорбційних властивостей цеоліти піддають хімічній модифікації [36].

Недоліками при використанні цеолітів є обмеження в розмірах вікон і порожнин цеолітів, тому до обміну на цеолітах здатні тільки порівняно невеликі іони. Часто спостерігається неповний обмін, що пов'язано з наявністю в цеолітах центрів, доступних одним і недоступних іншим іонам. Ступінь обміну в значній мірі залежить від температури, що перешкоджає використанню цеолітів в водоочистці. Крім того, партії цеолітів, що видобуваються значно відрізняються за ситовим ефектом, різняться за іонообмінною здатністю і за рядом селективності, що ускладнює конструювання та експлуатацію іонообмінних фільтрів на їх основі [4].

Подібних недоліків позбавлені синтетичні цеоліти, які мають кращі в порівнянні з природними властивості, однак їх застосування в водоочистці обмежується досить високою вартістю.

2..3 Перспективні природні сорбенти для очищення води

Незважаючи на ефективність активованого вугілля і цеолітів в якості сорбційних матеріалів, їх використання у процесі очищення води зазвичай недоцільно через їх високу вартість та малу виборчу ефективність, складність процесу регенерації. Тому проблема пошуку і вивчення можливості застосування дешевих і ефективних природних матеріалів для водоочищення є актуальною.

У роботах [37,38] для очищення гальванічних стоків пропонується використовувати сорбенти на основі торфу і деревної тирси. При очищенні модельних розчинів солей міді тирсою в статичному режимі в інтервалі концентрацій від 10 до 1500 мг/л максимальний ступінь вилучення становить 40 мг/г.

Для промислового використання в очищенні води від іонів ВМ найбільш ефективними сорбентами названі глинисті алюмосилікатні мінерали, такі як бентонітові глини (монтморилоніт), каолінит, біотит, вермикуліт, оттапульгіт (палигорськіт), глауконіт [39]. Перспективність їх використання пов'язана, по-перше, з доступністю і дешевизною сировини, по-друге, з досить високими експлуатаційними властивостями.

Адсорбційна здатність мінералів обумовлена їх хімічним і мінералогічним складом, а також особливостями їх кристалічної будови та високою дисперсністю частинок. Головними хімічними компонентами глинистих мінералів є SiO_2 (30-70%), Al_2O_3 (10-40%) і H_2O (5-10%). Питома поверхня глинистих мінералів досягає $500\text{м}^2/\text{г}$ [39].

Досить перспективне застосування сорбентів марок СВ та С із опок (природних алюмосилікатів) Каменоярського родовища Астраханської області [40]. Опoki складаються з 75-80% активного опал-кристобалітного кремнезему та 20-23% глинистого матеріалу. Вони є природними силікогелями наступного складу, %: 75-80 SiO_2 ; 23-18 Al_2O_3 ; 0,5-1 Fe_2O_3 ; 0,2-0,5 H_2O ; 0,3-0,5 CaSO_4 ; 0,2-0,8 CaCO_3 . Найбільш перспективний для очистки води від ВМ є сорбент С-10, який отримують з використанням спеціальної термічної обробки. Внаслідок цього він має велику питому поверхню 200 $\text{м}^2/\text{г}$, підвищену міцність, ефект очистки від ВМ складає 99% [41].

В роботі [42] вивчена адсорбція іонів важких металів на турмаліні. Турмалін є алюмосилікатом складного складу, що вміщує бор. Виявлено закономірність зміни селективності турмаліну щодо іонів Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} . Адсорбційна ємність досліджуваного мінералу змінюється в такому порядку $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ і становить 154,08 мг/г , 78,86 мг/г , 66,67 мг/г і 67,25 мг/г відповідно.

Для збільшення сорбційних властивостей, глинисті мінерали, які використовуються для очищення води, часто піддають різним хімічним модифікаціям. При цьому відбувається спрямована зміна структури глинистого мінералу, що призводить до збільшення пористості матеріалу, його питомої поверхні, числа обмінних центрів і т. д., і як наслідок, до посилення його сорбційних властивостей. Як агенти, що модифікують, використовують неорганічні (луги, кислоти та їх поєднання) і органічні субстрати, а також теплову і електромагнітну обробку.

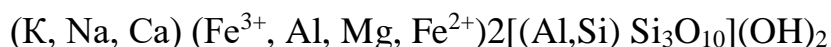
У публікації [43] описана методика модифікування природної бентонітової глини розчинами солей алюмінію. Адсорбент використовують в очищенні води від іонів Co^{2+} . Ефективність очищення склала 99,8% при початковій концентрації іонів Co^{2+} 10 мг/л і 87% – при концентрації 25 мг/л .

В роботі [44] запропонований спосіб отримання ефективного адсорбенту важких металів при хімічному модифікуванні природних каолінових глин. Процес здійснюють у дві стадії. На першій стадії модифікування проводять сумішшю ортофосфорної кислоти, силікату натрію і солі алюмінію в кількості 1-10 моль на 1 кг глини, на другій – проводять обробку наступними реагентами: оксидом сурми, титану або цирконію, фосфатом титану або цирконію, або фєроціанідами перехідних металів з розрахунку 0,1-2 моль на 1 кг глини. Модифікування адсорбенту призводить до підвищення його ємності щодо Pb^{2+} і Cu^{2+} відповідно з 0,6 до 4,2 і з 0,35 до 3,3 мг-екв/г. Композиційні сорбенти, що виходять в результаті модифікації характеризуються низькою собівартістю, мають високі сорбційні показники, проте їх підготовка є багатостадійним і трудоемним процесом.

Крім модифікації неорганічними реагентами, природні сорбенти зазвичай піддають обробці органічними сполуками. Так, автори в роботі [45] досліджують композиційний сорбент на основі алюмокремнеземної матриці, модифікованої гуміновими кислотами, виділеними з торф'яних порід. Запропонований адсорбент стабільний при експлуатації в лужному середовищі, його сорбційна ємність щодо іонів Cd^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} і Cr^{3+} досягає відповідно 2,3; 2,6; 5,0; 3,2; 1,9 ммоль/г. До недоліків розглянутого матеріалу слід віднести багатостадійність процесу його отримання.

2.4 Використання глауконітів в якості сорбента

Значний інтерес як сорбент в процесах очистки води останнім часом викликає глауконіт – поширений в природі мінерал, що складається з кристалогідратів алюмосилікатів заліза, кремнезему і оксиду калію змінного складу. Крім того, глауконіт включає в себе до 20 і більше мікроелементів, які знаходяться в вигляді змінних катіонів [46] з умовною хімічною формулою:



Глауконіт відноситься до найбільш поширеного класу мінералів, що складаються з однотипних алюмосилікатних шарів, які поділяються міжслойними прошарками різних видів – з катіонів K^+ , молекул води або обмінних катіонів. Схематичне зображення структури глауконіту представлено на рис.2.2 [46].

Мінерал існує у вигляді маленьких, округлених жовто-зелених зерен. Твердість його за мінералогічною шкалою складає 2-3; щільність 2,2-2,8 г/см³ [69].

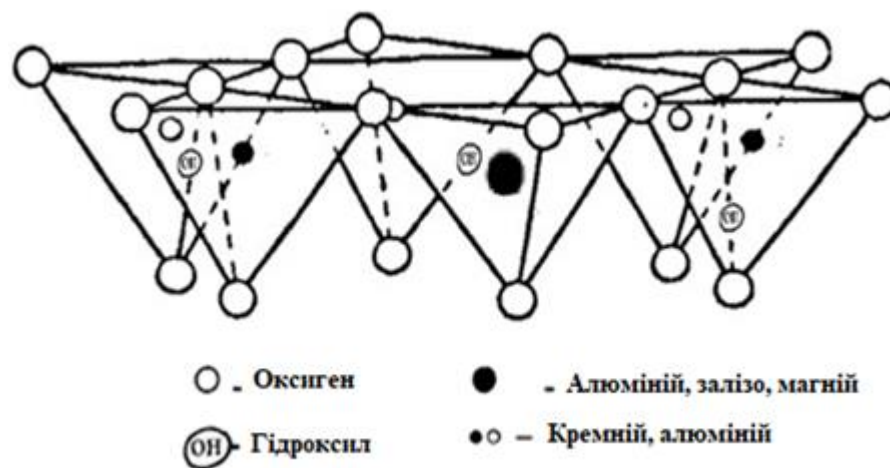


Рис.2.2 – Структура глауконіту

Для глауконіту характерно широке поширення, доступність, дешевизна, термічна стійкість, радіаційна стійкість, крім того, він володіє молекулярно-сорбційними і іонообмінними властивостями. У природі глауконіт, як правило, знаходиться у вигляді глауконітових пісків, які складаються з округлих зерен мікроагрегатного глауконіту. Відомі піски, що складаються на 90-95% з зерен глауконіту [47].

Мінерали групи глауконіту відрізняються високими адсорбційними властивостями. З огляду на привабливість використання даного мінералу в якості недорогого ефективного сорбційного матеріалу в очищенні води від різних поліутантів, адсорбційні і іонообмінні властивості глауконіту в останні десятиліття активно вивчаються різними авторами.

Крім адсорбційних, для глауконіту також характерні реакції іонного обміну, різкий кордон між якими провести не вдається. Встановлено, що обмінна ємність глауконіту залежить від рН розчину: в лужному середовищі ($\text{pH} \geq 8$) вона значно збільшується, а в кислому – знижується. Вміст лужних обмінних катіонів в глауконіті зазвичай становить від 1,5 до 13 мг-екв/100 г.

Молекулярна адсорбція на глауконіті полягає в проникненні розчинів електролітів в вільні порожнини кристалічної структури, наявні у даного мінералу, при одночасній і еквівалентній сорбції катіонів та аніонів з розчинів електролітів [46].

Найбільш вивчена активність глауконітового концентрату Бондарського родовища Тамбовської області. В роботі [48] описана сорбція іонів Fe^{2+} в статичному режимі на глауконітовому концентраті. Показано, що його використання в умовах каскадного очищення дозволяє витягувати з розчину до 67% катіонів Fe^{2+} . Оптимальна тривалість сорбції іонів Fe^{2+} з водних розчинів глауконітом становить 1-2 год.

Цими авторами в статичних умовах вивчена залежність адсорбції катіонів Cu^{2+} і Pb^{2+} від рН середовища концентратом, що містить 95% глауконіту [49]. Встановлено, що при проведенні сорбції при рН 6,5 протягом 20-30 хв. з розчинів видаляється 60 і 80% іонів Pb^{2+} і Cu^{2+} відповідно. Зі збільшенням величини рН з 6,5 до 10 сорбція катіонів Cu^{2+} і Pb^{2+} в процесі одноразового очищення зростає на 7-10%. Максимальний вплив значення рН має при сорбції катіонів Pb^{2+} .

Авторами [50-52] було досліджено сорбційні властивості природних, модифікованих та гранульованих глауконітів щодо вилучення ВМ в статичних та динамічних умовах.

В Україні відклади кварц-глауконітових пісків неогенового і крейдового віку поширені на території Волино-Подільської плити, Українського щита та в південно-східній частині Дніпровсько-Донецької западини. Розвіданих родовищ

глауконіту в Україні немає, але в низці регіонів поширені кварц-глауконітові піски із вмістом глауконіту до 40–60%, які можуть бути використані в якості супутніх видів мінеральної сировини при, видобутку бурштину класичним кар'єрним способом.

Палеогенові глауконітові породи в Україні відомі серед відкладів канівської, бучацької, київської, харківської світ, тортонського ярусу неогену. Найбільша концентрація глауконіту спостерігається у відкладах канівської, київської та харківської світ палеогену, де він представлений пісками глауконіт-фосфатної фації. Потужність глауконітових пісків канівської світи досягає 20–30 м, вміст K_2O у глауконітах перевищує 6 %. Відклади київської світи зі значною концентрацією глауконіту відслонюються в околицях м. Несторова (Львівська обл.), де її потужністю сягає 5 м, вміст глауконіту – до 80 %, вміст K_2O у глауконіті – 7,5 %.

Найперспективнішим для виявлення промислових родовищ глауконіту є південно-західний схил УЩ, де ресурси глауконіту альб-сеноманської глауконітової формації оцінюються в 3 млрд т. Тут виявлені родовища Карачаївське (Хмельницька область), Жванське, Адамівське, Карпівське (Вінницька), ряд перспективних ділянок (Струзька, Цивковецька, Великоолександрівська, Крутобродська, Баранівська) [47].

Карачаївське родовище глауконітових пісків складається з двох ділянок: Карачаївської (площа 19,1 км²) і Цивківської (10,3 км²), вони приурочені до нижньосеноманського під'ярусу верхньої крейди, їх потужність 5–7 м, глибина залягання 5–15 м. Піски темно-зелені, зерна глауконіту округлі, його вміст 50–68,7%. Прогнозні запаси пісків 388,8 млн т, глауконіту – 230,5 млн т.

Жванське родовище представлене різнозернистим фосфатно-глауконітовим піском потужністю 0,9–1,5 м з включеннями кулястих фосфоритів, перекритим крейдоподібними мергелями турону. Вміст глауконіту в пісках 30–40 %, P_2O_5 – 2–9 % (переважно 3–5 %), в концентратах – 14–16 %.

Довжина покладів більше 10 км. Прогнозні ресурси кварц-глауконітових пісків 37,8 млн т, попередньо підраховані запаси – 5,4 млн т.

Запаси глауконітових пісків родовища Адамівка за категорією С1 складають 2,5 млн т, середній вміст P_2O_5 – 2,8 %, а потужність продуктивного шару в середньому 11,5 м.

За інформацією [53] у 2019 році у с.Солобківці Хмельницької області передбачається будівництво підприємства з переробки глауконітових пісків, що видобувають у с. Круті броди (Адамівське родовище) з метою виробництва екосорбенту. Тому мною вважалося за доцільне проаналізувати та дослідити ці природні глауконіти, які в подальшому я буду називати Солобківський глауконіт, та визначити можливість їх використання як сорбційного матеріалу для очистки стічних вод від солей важких металів.

3 ДОСЛІДНИЦЬКА ЧАСТИНА

3.1 Методики проведення досліджень

3.1.1. Методика фракційного поділу зразків

Фракційне розділення глауконіту проводять на стандартному наборі сит з діаметрами осередків 10-0,05 мм. Сита складають в колону в порядку зменшення діаметра осередків зверху вниз. Аналізований зразок засипають в колону і поміщають в спеціальний вібраційний апарат, що виконує розсівання частинок на сита за 30 хв. Залишки зразка на кожному ситі зважують і проводять аналіз мінералогічного складу.

3.1.2 Методика мінералогічного аналізу зразків

Мінералогічний склад зразків глауконіту Адамівського родовища с.Круті броди Хмельницької області, який передбачається переробляти в екосорбент на підприємстві м.Солобківці (у подальшому – Солобківський глауконіт), попередньо розділених (р. 3.1.1) на фракції, визначають візуально-макроскопічними методом шляхом підрахунку частинок на предметному склі, при цьому виділення і відмулювання частинок <0,01 мм проводять методом седиментації.

3.1.3 Методика проведення термогравіметричних досліджень

Криві термогравіметричного аналізу (ТГА) отримані на аналізаторі TGA Q500 в інтервалі температур від 25 до 1000°C зі швидкістю підйому температури 100 °C/хв і з щохвилинною реєстрацією зміни маси зразка. Отримані дані обробляють на ЕОМ за допомогою доданого до приладу програмного пакета.

3.1.4 Методика збагачення глауконітового піску методом відмулювання

Глауконітовий пісок масою 1 кг засипають у посудину, доливають розчин пептизаторів, щоб висота шару води над піском була близько 20 см. Залитий розчином пісок ретельно перемішують і витримують протягом 2 год. За цей час

важкі фракції осідають на дно посудини, а глиниста частина залишається в воді у вигляді суспензії. Більшу частину суспензії зливають крізь нижній отвір судини, залишаючи над піском шар висотою не менше 3 см. Потім проводять промивання піску до тих пір, поки вода не стане прозорою. Розчин зливають декантацією, пісок висушують при 100°C до постійної маси m_1 .

Вміст в піску пилоподібних і глинистих часток ($P_{\text{відм}}$), що відмучуються в процентах за масою обчислюють за формулою:

$$P_{\text{відм}} = \frac{m - m_1}{m} \cdot 100\%$$

де m – маса висушеної наважки до відмучування, г;

m_1 – маса висушеної наважки після відмучування, г.

3.1.5 Визначення насипної щільності зразків

50 г зразка, висушеного до повітряно-сухого стану, поміщають в мірний циліндр об'ємом 100 см³, струшують до повної усадки шару і визначають насипну щільність.

3.1.6. Визначення механічної міцності зразків

Зразок вагою 300 г висушують при 60°C і просівають крізь сита з діаметром осередків 1,0 і 0,5 мм. Зерна, які пройшли крізь отвори сита діаметром 1 мм і залишилися на ситі діаметром 0,5 мм в кількості 100 г поміщають в колбу з 150 мл води і струшують протягом 8 год на спеціальному пристрої. Після цього матеріал висушують і просівають крізь сита з отворами 0,5 і 0,25 мм, зважують. Відсоток частинок, які пройшли крізь сито з отворами 0,25 мм характеризує стиранність матеріалу. Відсоток частинок, які пройшли крізь сито з отворами 0,5 мм, але залишилися на ситі з отворами 0,25 мм, характеризує подрібнюваність матеріалу.

3.1.7. Методика приготування модельних розчинів солей важких металів

Вихідні водні розчини солей Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} і Cd^{2+} готують в концентрації 1 г/дм³. Робочі розчини з концентрацією катіонів, необхідних для проведення

експериментів, готують наступним розведенням вихідних розчинів.

Модельний розчин, що містить катіони Zn^{2+} готують з наважки сульфату цинку масою 2,88 г, яку розчиняють в 1 дм³ дистильованої води.

Модельний розчин, що містить катіони Ni^{2+} готують з наважки хлориду нікелю масою 2,35 г, яку розчиняють в 1 дм³ дистильованої води.

Модельний розчин, що містить іони Cu^{2+} із наважки сульфату міді масою 2,51 г, яку розчиняють в 1 дм³ дистильованої води.

Модельний розчин, що містить іони Cd^{2+} готують з наважки сульфату кадмію масою 1,85 г, яку розчиняють в 1 дм³ дистильованої води.

3.1.8. Методика вимірювання концентрації катіонів у розчинах

Вимірювання концентрацій катіонів в розчинах при проведенні адсорбції в статичному і кінетичному режимах проводять на атомно-адсорбційному спектрометрі ASS – II – С методом побудови калібрувальної кривої в інтервалі концентрацій, що визначаються з подальшим аналізом робочих розчинів.

Вимірювання залишкових концентрацій катіонів Zn^{2+} і Ni^{2+} в динамічному режимі адсорбції проводять на фотометрі NOVA 60 A SPECTROQUANT. Вміст катіонів Zn^{2+} та Ni^{2+} визначають за методиками [54].

Залишкові концентрації катіонів Cu^{2+} і Cd^{2+} визначають на концентраційному фотоелектричному фотометрі КФК-3 за методиками [54].

3.1.9. Визначення параметрів адсорбції в статичному режимі

:Для встановлення статичних параметрів адсорбції іонів важких металів використовують метод побудови та подальшої математичної обробки ізотерм адсорбції. Для побудови кривих адсорбції наважку досліджуваних зразків сорбентів масою 10 г поміщають в 100 дм³ розчинів відповідних солей важких металів з заданими початковими концентраціями в інтервалі від 0,1 до 1 г/дм³. Час контакту сорбентів з розчинами становить 3 год, після чого вимірюють рівноважні концентрації іонів в розчинах і будують залежності в координатах «А-С_{равн}», при цьому величину А обчислюють за формулою:

$$A = (C_0 - C_{\text{равн}}) \cdot \frac{V}{m}$$

де: A – адсорбція іону, що визначається по відношенню до 1г сорбенту;

C_0 і $C_{\text{равн}}$ – початкова і рівноважна концентрації іонів в розчині, мг/дм³;

V – об'єм розчину, л;

m – наважка сорбенту, г.

При обробці залежностей за рівнянням Ленгмюра використовують його перетворення до лінійного вигляду:

$$\frac{C_{\text{равн}}}{A} = \frac{1}{A_{\text{макс}}} \cdot C_{\text{равн}} + \frac{1}{A_{\text{макс}}K}$$

За результатами експериментів будують лінійні залежності $\frac{C_{\text{равн}}}{A}$ від $C_{\text{равн}}$.

Параметр $A_{\text{макс}}$ знаходять за тангенсом кута нахилу прямої до осі абсцис, K – являє собою відрізок, що відсікається прямою від осі ординат.

3.1.10. Методика проведення кінетичних досліджень адсорбції

Для вивчення кінетики адсорбції важких металів зразками сорбентів використовують метод обмеженого обсягу. До наважки зразків сорбенту, що досліджуються, масою 10 г доливають по 100 дм³ розчинів солей важких металів з концентрацією 0,1 г/дм³ і залишають на термін від 5 до 120 хвилин, періодично струшуючи колби. Після закінчення заданого часу розчин декантують, і визначають в ньому залишковий вміст іонів важких металів. Кінетичні криві будують в координатах « $A - t$ », де A – адсорбція, яка спостерігається в обраний часовий проміжок, мг / г, t – тривалість контакту фаз.

3.1.11. Визначення параметрів адсорбції в динамічному режимі

Дослідження адсорбції в динамічному режимі проводять наступним чином. Через сорбційні колонки висотою 0,1, 0,2 і 0,3 м, заповнені зразками сорбентів, проливають модельні розчини солей Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} і Cd^{2+} з концентрацією катіонів 0,01 г/дм³ (див. рис. 3.1). Швидкість фільтрування становить 0,5, 1,0 і 1,5 м/сек залежно від завдання експерименту. Для встановлення залишкової

концентрації катіона кожні 10 хвилин відбирають проби розчину. При досягненні концентрації в розчині після сорбції, яка дорівнює вихідній, експеримент припиняють.

Динамічні криві адсорбції будують в координатах « $C/C_0 - t$ », де C – концентрація катіона в відібраній пробі розчину після адсорбції; C_0 – вихідна концентрація катіона в модельному розчині; t – час роботи сорбційної колонки до значення $C/C_0 = 1$.

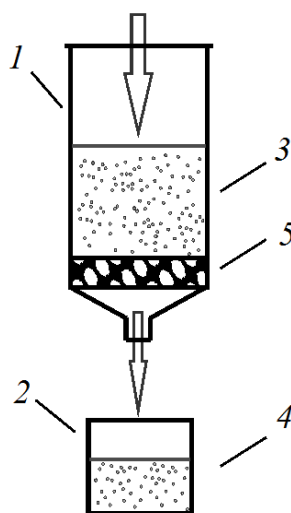


Рис 3.1 – Колонка для проведення твердофазної сорбції різних розчинів
1 – сорбційна колонка, 2 – приймальний резервуар, 3 – аналізований розчин до сорбційної колонки, 4 – аналізований розчин після сорбційної колонки, 5 – сорбент

На підставі отриманих даних розраховують основні параметри динаміки процесу адсорбції [55]:

- Швидкість переміщення робочої зони, м/год визначають за формулою:

$$\mu = \frac{C_0 \cdot v}{a_0}$$

де C_0 – початкова концентрація речовини в потоці, мг/дм³; a_0 – вміст речовини в нерухомій фазі, рівноважний з C_0 , і віднесений до одиниці об'єму адсорбенту, мг/дм³, v – лінійна швидкість потоку, м/год

- Коефіцієнт захисної дії, год/м:

$$k = \frac{1}{u}$$

- Довжина робочого шару, м:

$$L_p = \frac{\tau_{0,95} - \tau_{0,05}}{\tau_{0,95} - (1 - \varphi) \cdot (\tau_{0,95} - \tau_{0,05})} \cdot L$$

де $\tau_{0,05}$ – час досягнення $C/C_0 = 0,05$ год, $\tau_{0,95}$ – час досягнення $C/C_0 = 0,95$ год,
 φ – фактор симетричності вихідний кривої, визначають як відношення площ ділянки над кривою до загальної площі.

- Довжина невикористаного шару, м:

$$h = L_p \cdot \varphi$$

- Тривалість роботи шару адсорбенту в колоні до проскакування, год:

$$\theta = k \cdot (L - L_p)$$

- Втрата часу захисної дії, год:

$$\tau = h \cdot k$$

- Кількість води, очищеної до проскоку адсорбатива в фільтрат, дм³:

$$Q = \theta \cdot S \cdot L \cdot v$$

де : S – площа поперечного перерізу фільтру, м².

Повну динамічну об'ємну ємність (ПДОЄ) адсорбенту розраховують за формулою:

$$\text{ПДОЄ} = \frac{(C_0 - C_{\text{кін}}) \cdot V_p}{m_c}$$

де : C_0 – вихідна концентрація катіона в воді, що очищується, мг/дм³,

$C_{\text{кін}}$ – концентрація після очищення, мг/дм³,

V_p – загальний обсяг розчину, пропущеного крізь сорбційну колонку, дм³,

m_c – маса сорбенту в колонці, г

Динамічну обмінну ємність (ДОЄ) адсорбенту розраховують за формулою:

$$\text{ДОЄ} = \frac{(C_0 - C_{\text{кін}}) \cdot V_p}{m_c}$$

де : C_0 – вихідна концентрація катіона в воді, що очищується, мг/дм³,

$C_{\text{кін}} < \text{ГДК}$ – концентрація після очищення (не повинна перевищувати ГДК), мг/дм³,

V_p – загальний обсяг розчину, пропущеного через сорбційну колонку, дм³,

m_c – маса сорбенту в колонці, г

Ефективність очищення визначають за формулою:

$$E = \frac{C_0 - C_{\text{кін}}}{C_0} \cdot 100\%$$

3.1.12. Методика статистичної обробки експериментальних результатів

Статистичну обробку експериментальних результатів проводять за методиками, запропонованими IUPAC. Визначають стандартне відхилення для пар даних з подальшим визначенням між довірчого інтервалу.

3.2 Дослідження гранулометричного складу глауконіту

Аналіз гранулометричного складу сипких мінералів необхідний для встановлення сумарного вмісту фракцій різної дисперсності матеріалу [56]. Поділ на фракції проводять для подальшого мінералогічного дослідження мінералу.

Результати фракційного поділу природних алюмосилікатів різних родовищ наведені в таблиці 3.1.

Як видно з наведених даних, у різних зразках вміст фракцій відрізняється. У глауконіті Адамівського родовища максимальний вміст фракції 0,125 мм – 50,3; у глауконітах Каринського та Бондарського родовищ також максимальний вміст фракції 0,125 мм – відповідно 60,25 та 55,19%; в Сокирницькому цеоліті 0,45 мм – 62,3% від загальної маси зразка.

Таблиця 3.1 – Фракційний склад природних алюмосилікатів різних родовищ

Діаметр отвору сита, мм	Залишки на ситі, %			
	Солобківський глауконіт природний	Сокирніт ООО «Zeomix», фракція 0,5-1 мм	Каринський глауконіт природний(Росія)	Бондарський глауконіт природний(Росія)
10	0	-	-	-
7	0,14	-	-	-
4,5	0,26	-	-	-
3,75	0,36	-	-	-
3,5	0,45	-	-	-
3,25	0,65	-	-	-
3	0,87	0,25	-	-
2	1,54	2,15	-	-
0,63	2,1	28,1	0,05	0
0,45	2,3	62,3	0,11	0,05
0,315	2,5	5,2	0,48	0,22
0,25	3,18	1,3	3,16	0,92
0,2	15,2	0,55	15	18,20
0,125	50,3	-	60,25	55,19
0,1	13,6	0,05	14,30	14,40
0,08	2,98	-	3,16	4,28
0,05	2,08	-	2,42	5,33
Менше 0,05	1,49	-	1,07	1,41

3.3 Термічний аналіз зразків глауконітів

Для вивчення поведінки глауконітів в умовах термічної обробки було знято термограму для Солобківського глауконіту (див.рис.3.2) та проведено порівняння з термограмами для мінералів різного походження [57].

Нагрівання глауконітів при температурі 80-200⁰С призводить до втрати маси адсорбційної води. Для глауконітів Каринського, Адамівського и Бондарського родовищ вона складає 4,7%, 5,3% та 5,1% відповідно.. Для дегідратації характерний ендотермічний ефект з максимумом при 130⁰С.

Подальше підвищення температури призводить до повільної втрати маси, про що свідчить утворення на кривих ухильної площадки. При температурі близько 330⁰С для всіх зразків реєструється невеликий екзотермічний ефект, пов'язаний з переходом Fe²⁺ в Fe³⁺, при цьому колір зразків змінюється та стає коричневим.

При температурі більш ніж 500⁰С на кривих спостерігається сходинка, яка свідчить про втрату маси внаслідок руйнування структури зразків, втрати структурно пов'язаної води, утворення оксидів.. При 570⁰С для всіх зразків спостерігається невеликий ендотермічний ефект, пов'язаний з переходом α-кварца, що входить до породи, в β-кварц.

Загальна втрата маси до 1000⁰С складає у глауконіта Адамівського родовища 11,7%, Каринського родовища – 11,2%; Бондарського – 12,2%.

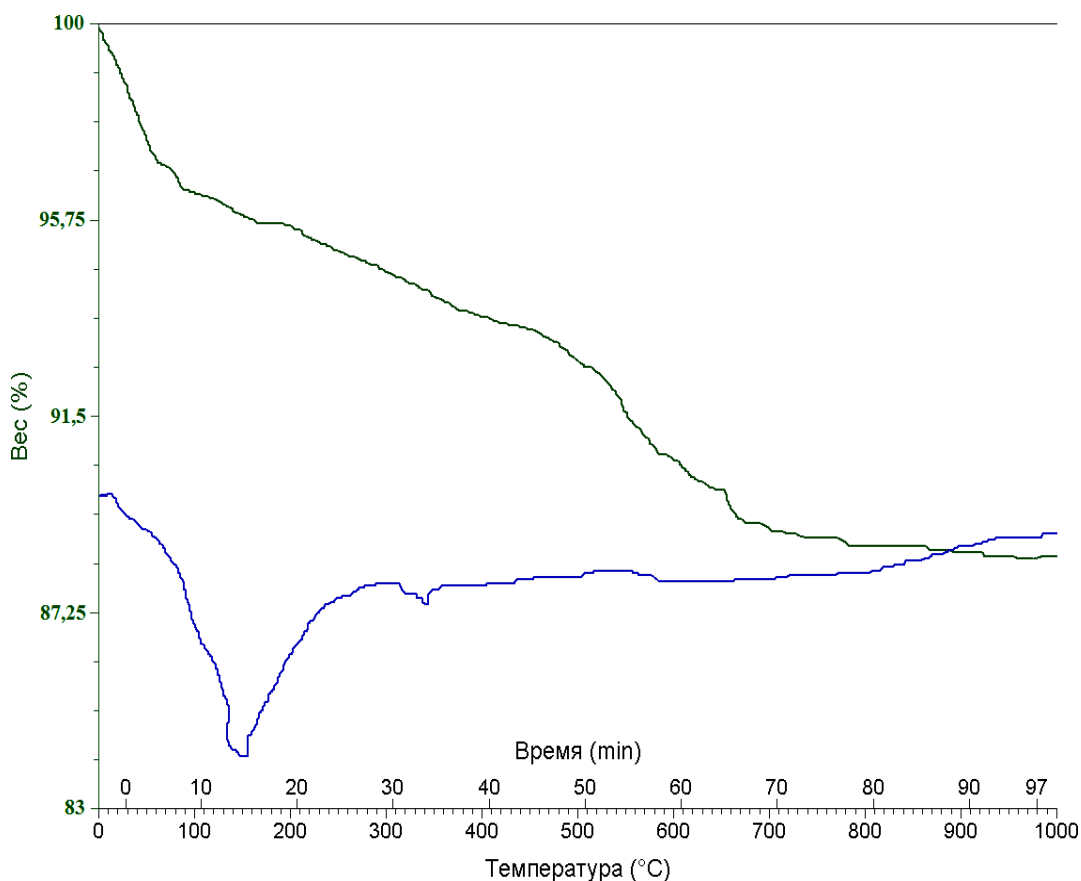


Рис.3.2- Термограма глауконіту Адамівського родовища

3.4 Умови отримання адсорбційного матеріалу на основі глауконіту

Відомо, що адсорбційний матеріал (СМ), перспективний для використання для очистки стічних вод, повинен відповідати таким вимогам:

- Висока механічна міцність і низька зношуваність;
- Мала насипна маса і висока міжзернова пористість;
- Висока ефективність сорбції забруднювачів з води, що очищається;
- Низька собівартість

Однак, незважаючи на адсорбційну активність природних глауконітів, вивчення фізико-хімічних властивостей цих природних мінералів показало, що вони не придатні для використання в водопідготовці без збагачення внаслідок руйнування у водному середовищі. Тому для створення СМ, що може бути промислово застосований, на основі Солобківського глауконіту, необхідна його попередня обробка та модифікація.

З метою виготовлення гранульованих СМ нами запропонований наступний порядок обробки природного глауконіту.

Вихідну сировину (Солодківський глауконіт) сушили протягом 1 години при температурі 200°C до постійної маси продукту при постійному перемішуванні. Після цього просушений глауконіт піддали класифікації на віброситі з діаметром отворів 0,25 мм. Відбирають фракції з $d < 0,25$ мм.

Збагачення глауконітового піску проводять методом відмулювання та магнітної сепарації, так як глауконіт є алюмосілікатом, що містить залізо.

Метод відмулювання дозволяє видалити з сировини легкі глинисті фракції розміром $< 0,05$ мм. Відмулювання піску, попереднього просушеного і класифікованого, проводять в спеціальній ємності для відмулювання. Для інтенсифікації процесу використовують різні розчини-пептизатори (KMnO_4 , H_2O_2 , NaCl , та інші). За даними досліджень [57], встановлено, що магнітне збагачення глауконітів найбільш ефективно для отримання сорбційного матеріалу. Використання способу двохступеневої магнітної сепарації дозволяє

отримувати продукт з вмістом глауконіту в концентраті до 86%. Нажаль в моєму дослідженні цю стадію не проводили через відсутність обладнання .

Наступна стадія - гранулювання збагаченого глауконіту без використання стороннього сполучного. При проведенні процесу гранулювання збагаченого глауконіту здійснювалися такі стадії обробки: механічна активація концентрату, його гомогенізація, формоутворення і розсівання за крупністю. На стадії механічної активації глауконітовий концентрат піддають тонкому помелу на дезінтеграторі моделі DESI-11. Подрібнення проводять для отримання дрібнодисперсного напівфабрикату, придатного для виготовлення цеолітових гранул. Механічна активація необхідна також для збільшення питомої поверхні і числа активних центрів сорбентів, що сприяє збільшенню його сорбційних властивостей [58].

Вибір ступеня подрібнення концентрату заснований на даних літературних джерел і результатах власних експериментальних випробувань. Подрібнений напівфабрикат з розмірами частинок >50 мкм, отриманий зі збагаченого глауконіту, відрізняється низькою пластичністю при додаванні води і практично не гранулюється. Тому в подальшій роботі використовувався помел з розміром зерен <50 мкм, які мають необхідну пластичність. Крім того, згідно з даними роботи [58], подрібнення алюмосиликатів до розмірів частинок $<20-30$ мкм викликає повне руйнування кристалічної решітки мінералу з утворенням аморфізованих структур, що знижує такі важливі властивості мінералів як питома поверхня і кількість пір. Тому для подальшої обробки було обрано інтервал крупності фракцій концентрату, що становить $30-50$ мкм, як найбільш оптимальний з точки зору експлуатаційних і сорбційних характеристик.

На стадії гомогенізації подрібнений напівфабрикат змішують з водою. Вміст води підібрано експериментально, він становить $20-25$ мас. %. Цей вміст дозволяє отримати оптимальну консистенцію гранульованої маси, необхідної для створення гранул; менша кількість води призводить до її нерівномірного

розподілу в мінералі, і як наслідок, неповного гранулювання, а більша – до утворення плинної маси, яка не піддається гранулюванню взагалі. Для повної гомогенізації напівфабрикат перемішують з водою не менше 15 хв.

На стадії формоутворення маси, що оброблюється, надається необхідна форма і розмір. Формоутворення проводять методом екструзії за допомогою лабораторного шнекового гранулятора РД-НМП продуктивністю до 100 кг/год. Технологія формування полягає в продавлюванні маси, що оброблюється, через фільтеру з розташованими на ній отворами діаметром 1,0 мм. Для закріплення форми гранули висушують при 200°C протягом 1 год до сухого стану при постійному перемішуванні, а потім піддають розсіву на колоні з двох сит з діаметрами отворів 3,0 і 1,0 мм відповідно. Гранули з розмірами частинок >3,0 мм, що залишилися на першому ситі, відправляють на додаткове подрібнення, а гранули з розмірами частинок <1,0 мм, що пройшли через обидва сита, відправляють на повторну гомогенізацію. Гранули з необхідними розмірами частинок 1,0-3,0 мм, що залишилися на другому ситі, піддають термічній активації.

В процесі термічної активації напівфабрикат перетворюється в готовий сорбент [59]. В результаті випалення гранули стають міцнішими і щільними, що збільшує їх довговічність при експлуатації. Вибір таких параметрів як температура і час нагрівання значно впливає на властивості кінцевого продукту. Термообробка проводилася в муфельній печі СНОЛ 7.2/1100. Випал проводили в високотемпературному інтервалі (400-800°C), при якому відбуваються спрямовані зміни в кристалічній структурі мінералу, що збільшують характеристики міцності готового СМ. У таблиці 3.3 наведено результати визначення оптимальних технологічних параметрів випалу за механічними показниками гранул: подрібненість і стирання.

Наведені в таблиці 3.2 дані свідчать про те, що зразки, оброблені при 650-700°C не менше 1 години за механічною міцністю, відповідають нормативним

вимогам і можуть використовуватися в якості фільтруючих завантажень на водоочисних установках. Випал понад 2 год не призводить до істотного збільшення міцності зразка. Таким чином, оптимальними умовами термічної обробки глауконітових гранул є температура 650°C і час випалу 1-2 години.

Таблиця 3.2 – Механічні показники гранул глауконіту в залежності від умов термообробки

Умови термообробки		Характеристики міцності продукту	
Температура, °C	Час витримки, годин	Подрібненість,% (норматив <4)	Стиранність,% (норматив <0,5)
500	0,5	5,3	0,9
	1	5,0	0,9
	2	4,9	0,7
	3	4,9	0,7
550	0,5	5,2	0,9
	1	4,8	0,8
	2	4,7	0,7
	3	4,7	0,7
600	0,5	4,1	0,6
	1	4,0	0,6
	2	3,8	0,6
	3	3,6	0,5
650	0,5	3,6	0,5
	1	3,4	0,5
	2	3,2	0,4
	3	3,1	0,4
700	0,5	2,7	0,3
	1	2,4	0,3
	2	2,2	0,2
	3	2,2	0,2

Як вже зазначалося раніше, зазвичай для поліпшення адсорбційних властивостей фільтруючих завантажень використовується модифікування їх хімічними реагентами. Як правило, для алюмосилікатів хімічну обробку проводять за допомогою таких реагентів, як кислоти, луги, солі. Дана обробка

СМ призводить до збільшення міжпакетної відстані в структурі, вилугування катіонів, збільшення питомої поверхні, що, в свою чергу, веде до зростання адсорбційної ємності.

Відомо, що використання кислотної модифікації дозволяє ефективно впливати на структуру алюмосилікатів і створювати дефекти в кристалічній решітці сорбційно активних мінералів. Крім того, при кислотній активації структура мінералу піддається істотним змінам [60,61]. Обробка алюмосилікатного мінералу кислотами призводить до витіснення з нього лужних і лужноземельних металів і їх заміні на катіони водню, що призводить до збільшення питомої поверхні до 2 разів у порівнянні з неактивованою формою.

Модифікування, на відміну від активації, не змінює структуру вихідного мінералу, і проводиться, як правило, за допомогою солей або органічних речовин.

Відомо про доцільність поєднання кислотної активації і сольової модифікації. Так, автором [62] запропонований спосіб послідовної кислотної і сольовий обробки монтморилоніту, що дозволив отримати ефективний СМ.

Нами були вивчені можливості хімічної модифікації гранульованих глауконітів 8%-ним розчином NaCl та 6 н HCl при змішаній кислотно-сольовій обробці. Для цього зразки попередньо термічно активованого Солобківського глауконіту поміщали на добу в розчини модифікаторів. Модифікацію проводили при $m_{\text{адс}}/m_{\text{раст}} = 1:40$. При цьому отримано такі зразки:

- Гранульований глауконіт, оброблений 8% -ним розчином NaCl;
- Гранульований глауконіт, оброблений 6н HCl і 8% -ним розчином NaCl.
- Модифікований гранульований глауконіт

На рис 3.3 наведені результати експерименту з очищення модельного розчину води від іонів Zn^{2+} з початковою концентрацією 10 мг/дм³

модифікованими зразками СМ і немодифікованим гранульованим зразком.

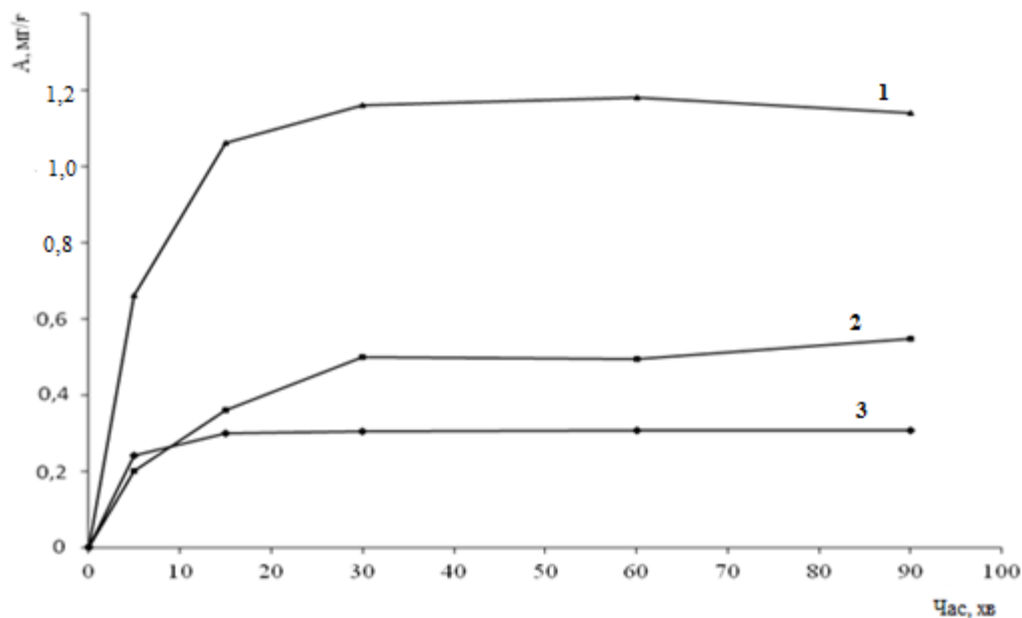


Рис. 3.3 – Кінетичні залежності сорбції Zn^{2+} на зразках модифікованих гранульованих глауконітів

1 – глауконіт, оброблений HCl і $NaCl$, 2 – глауконіт, оброблений $NaCl$, 3-необроблений гранульований глауконіт

Як видно з рис. 3.3, кращі результати отримані при кислотно-сольовій обробці зразків, яка включала в себе початкову кислотну модифікацію (6н HCl протягом 3 год) з подальшою сольовою обробкою гранул (8%-ним розчином $NaCl$, протягом 1 год).

Найбільша поглинальна здатність іонів цинку (II) для модифікованого гранульованого глаукоміту склала 1,12-1,17 мг/г.

В результаті всіх видів технологічної обробки вихідної мінеральної сировини отримано такі зразки сорбентів:

- природний збагачений глаукоміт(ПЗГ), фракція 0-4 мм;
- гранульований глаукоміт(ГГ);
- модифікований гранульований глаукоміт(МГГ).

Ці три зразки в подальшому були використані для вивчення їх сорбційних

властивостей в статичних і динамічних умовах експерименту.

3.5 Дослідження процесів сорбції іонів ВМ з водних середовищ на розроблених адсорбційних матеріалах на основі Солобківського глауконіту

Умовою розробки будь-якої системи очищення, що заснована на методі сорбції, є встановлення адсорбційної активності сорбенту. Як правило, її визначають комплексно – шляхом дослідження сорбційних характеристик в статичних і динамічних умовах.

Адсорбційні властивості отриманих зразків гранульованих СМ на основі Солобківського глауконіту досліджувалися щодо іонів Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} . Процес сорбції вивчався в статичному режимі методом побудови ізотерм адсорбції з їх подальшою лінеаризацією в координатах Ленгмюра, обчисленням значень максимальної адсорбції A_{max} також шляхом побудови кінетичних залежностей адсорбції. У динамічному режимі - методом побудови експериментальних і теоретично розрахованих вихідних кривих сорбції з встановленням динамічних параметрів процесу.

3.5.1 Вивчення адсорбції катіонів важких металів зразками гранульованих глауконітів в статичних умовах

Сорбція іонів важких металів в статичних умовах вивчалася на основі побудови концентраційних ізотерм, а також кінетичних залежностей адсорбції. Як модельні розчинів були взяті розчини сульфатів Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , як СМ – зразки ПЗГ, ГГ і МГГ.

Ізотерми адсорбції будували в інтервалі концентрацій катіонів важких металів 0,1-30,0 мг-екв/дм³. Водневий показник (рН) для всіх розчинів при проведенні експериментів знаходився в межах 6-7. Графіки отриманих залежностей наведені на рис. 3.4-3.7.

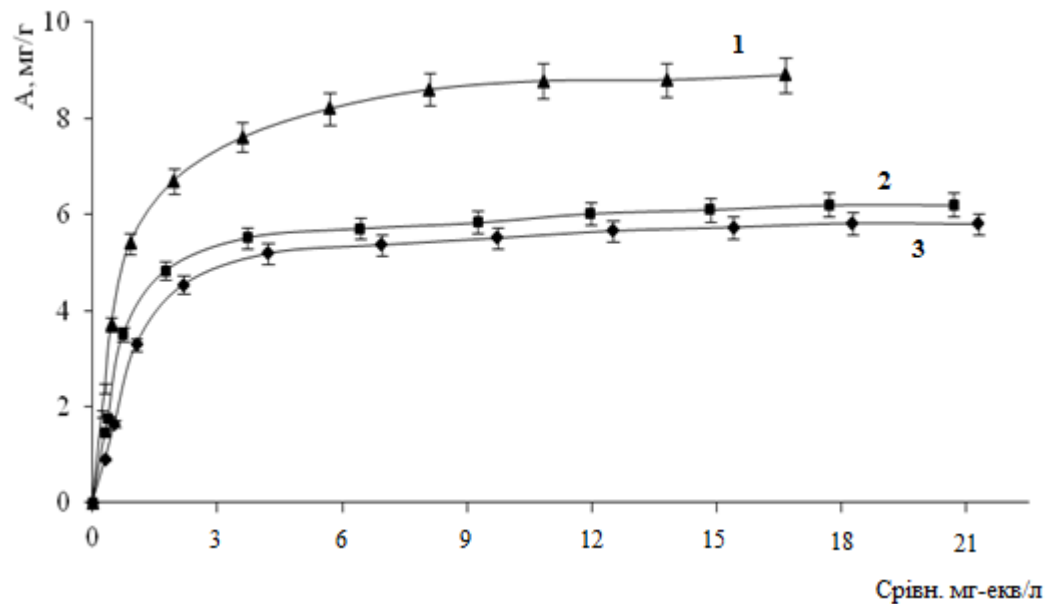


Рис. 3.4 – Ізотерми адсорбції іонів Ni^{2+} зразками СМ, що досліджуються
1 – МГГ; 2 – ГГ; 3 – ПЗГ

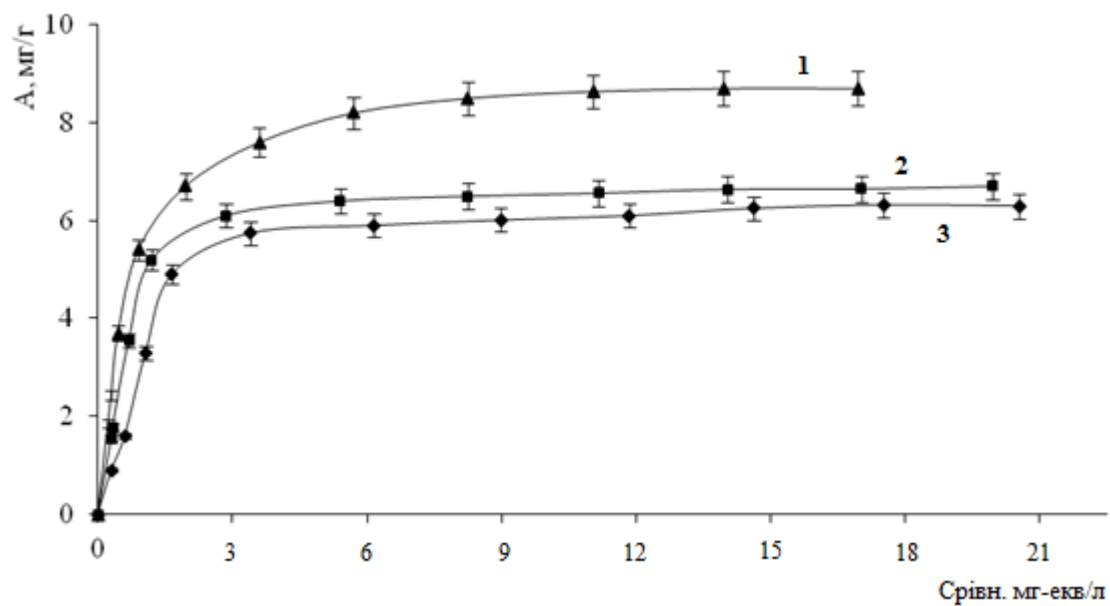


Рис. 3.5 – Ізотерми адсорбції Zn^{2+} зразками СМ, що досліджуються
1 – МГГ; 2 – ГГ; 3 – ПЗГ

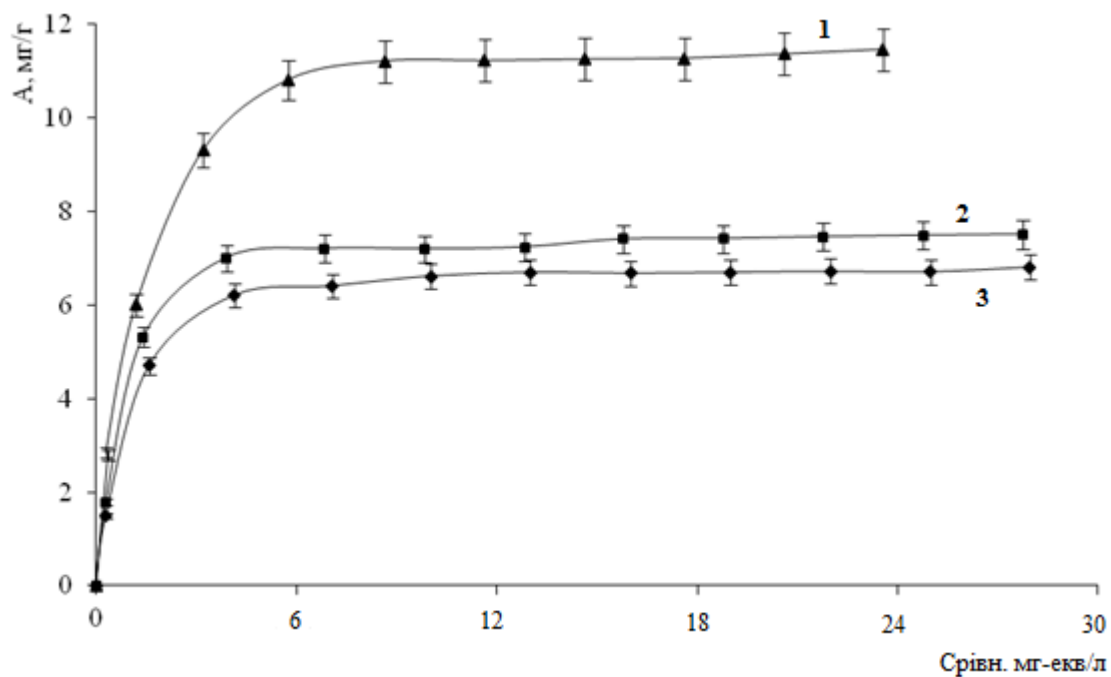


Рис.3.6 – Ізотерм адсорбції іонів Cu^{2+} зразками СМ, що досліджуються
1 – МГГ; 2 – ГГ; 3 – ПЗГ

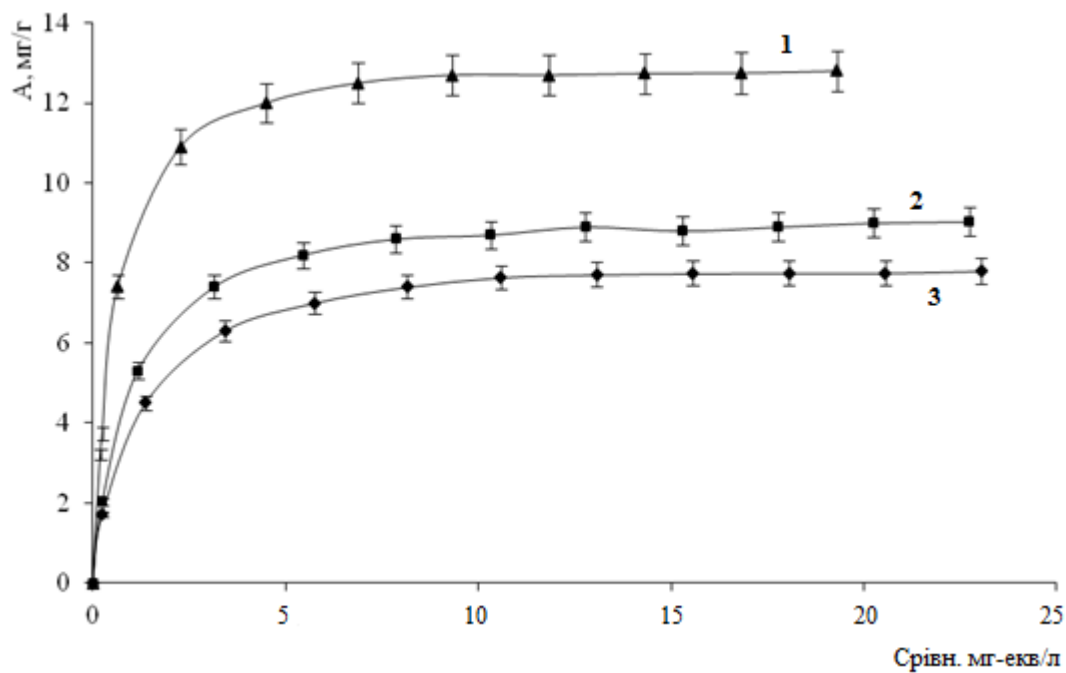


Рис. 3.7 – Ізотерми адсорбції іонів Cd^{2+} зразками СМ, що досліджуються
1 – МГГ; 2 – ГГ; 3 – ПЗГ

Для визначення значень максимальної адсорбції A_{max} для кожного з зразків, що досліджуються і за кожним катіоном отримані ізотерми були лінеаризовані за

рівнянням Ленгмюра. Ізотерми адсорбції катіонів ВМ на отриманих СМ у лінеаризованій за Ленгмюром формі наведені на рис. 3.8.

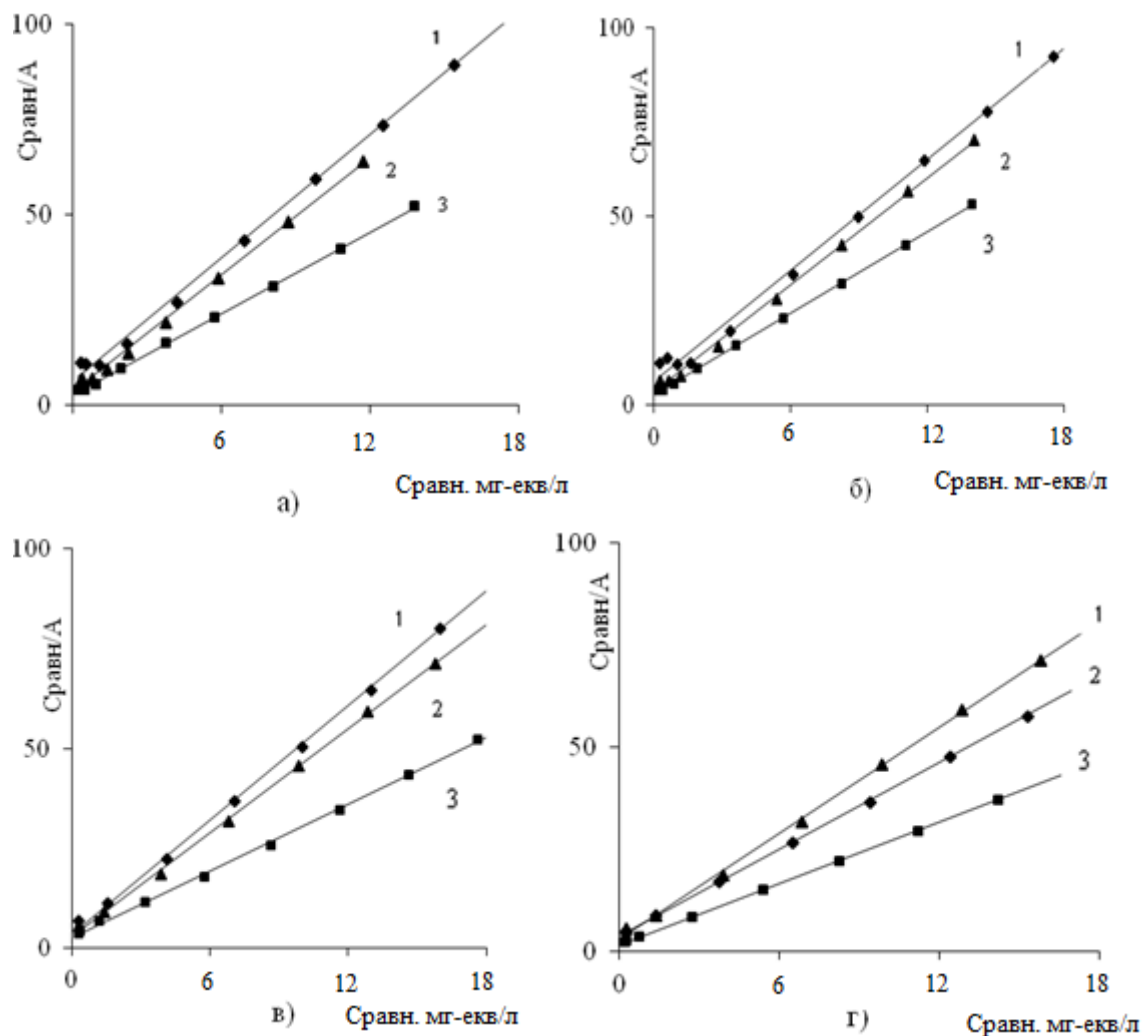


Рис. 3.8 – Лінеаризація ізотерм адсорбції катіонів важких металів у координатах Ленгмюра (а – Ni²⁺, б – Zn²⁺, в – Cu²⁺, г – Cd²⁺) зразками СМ, що досліджуються: 1 - ПЗГ, 2 - ГГ, 3 – МГГ

Катіони важких металів, що були досліджені, адсорбуються зразками глауконітових СМ неоднаково. Сорбційна активність зразків збільшується в ряду Ni²⁺ < Zn²⁺ < Cu²⁺ < Cd²⁺, при цьому величини максимальної адсорбції катіонів Ni²⁺ і Zn²⁺ Cu²⁺ і Cd²⁺ на зразках глауконітових СМ близькі між собою. Порівняння адсорбційних властивостей зразків Солобківських сорбційних матеріалів між собою показує, що величини максимальної адсорбції природного

збагаченого глауконіту у вигляді піску і гранульованого близькі між собою (див. табл. 3.4). Гранулювання покращує сорбційні властивості вихідного мінералу, при цьому підвищуються такі експлуатаційні характеристики, як механічна міцність. Максимальна адсорбція у модифікованого гранульованого глауконіті в 1,5-1,7 разів вище, ніж у природного збагаченого у вигляді піску і гранульованого. Поліпшення сорбційних показників у модифікованого зразка, ймовірно, пов'язано з тим, що комплексна обробка гранул розчинами кислоти і солі, сприяє збільшенню кількості центрів молекулярної і іонообмінної адсорбції на поверхні СМ.

Таблиця 3.4 – Результати обробки ізотерм адсорбції

Сорбент	A_{\max} , Мг/дм ³			
	Ni^{+2}	Zn^{+2}	Cu^{+2}	Cd^{+2}
ПЗГ	5,9	5,8	6,8	7,9
ГГ	6,4	6,8	7,6	9,2
МГГ	9,6	9,5	11,9	12,9

Важливою характеристикою в технології сорбційної очистки води є час настання адсорбційної рівноваги, тобто той час, за який СМ найбільш повно взаємодіє з адсорбатом. Для його встановлення необхідне вивчення кінетики адсорбційного процесу. Кінетичні залежності адсорбції катіонів ВМ на зразках Солобківських СМ наведені на рис. 3.9 - 3.12.

Дослідження кінетичних залежностей показало, що час настання рівноважного стану в системі «сорбат-сорбент» для зразків досліджуваних сорбентів відрізняється (див табл. 3.5). Для ПЗГ він склав 15-25 хв залежно від природи катіону, що сорбується, тоді як для ГЦ і МГЦ цей показник дорівнює 30-60 хв. Більш швидкий процес сорбції катіонів ВМ на природному глауконіті пояснюється його високою дисперсністю в порівнянні з гранульованими формами.

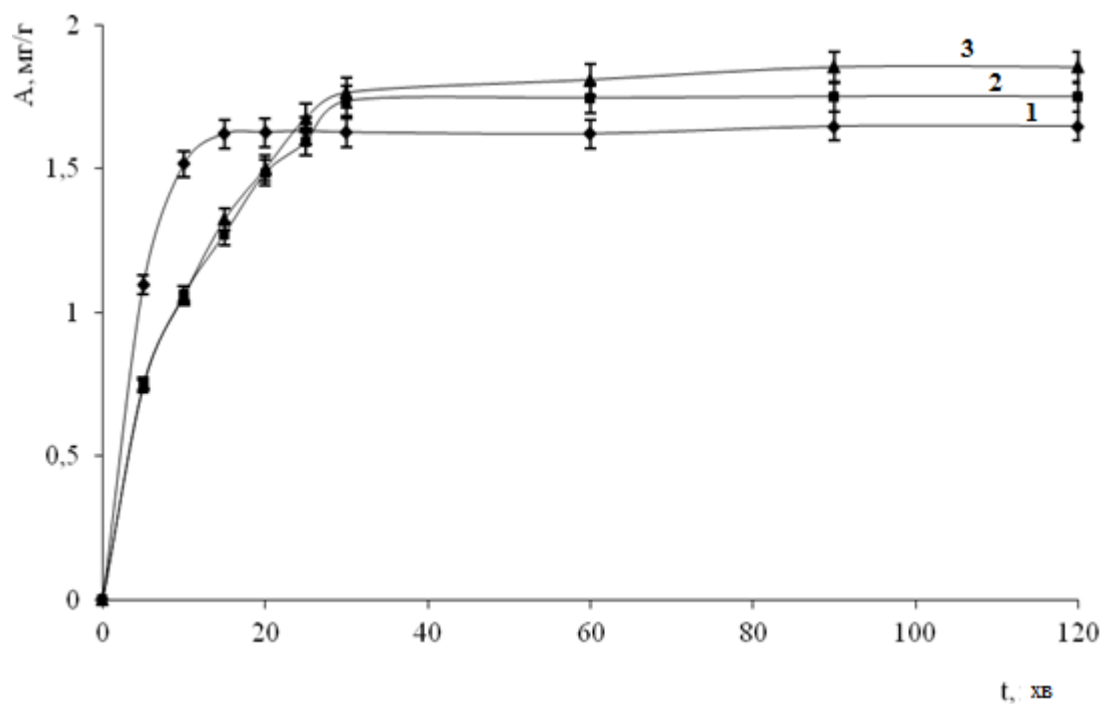


Рис. 3.9 – Кінетичні залежності адсорбції іонів Ni^{2+} на зразках СМ
1 – ПЗГ; 2 – ГГ; 3 - МГГ

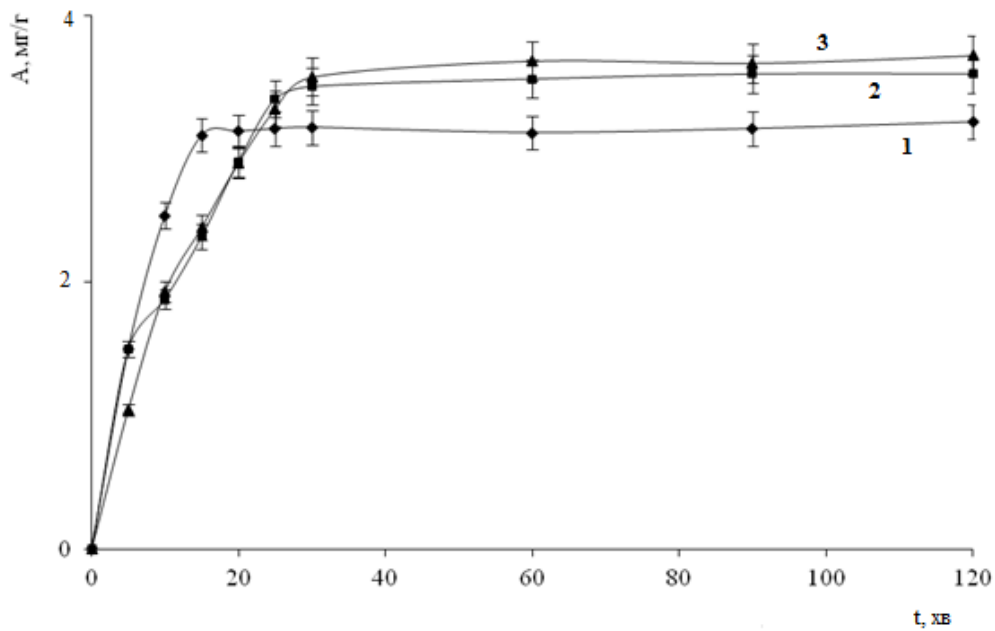


Рис. 3.10 – Кінетичні залежності адсорбції іонів Zn^{2+} на зразках СМ
1 – ПЗГ; 2 – ГГ; 3 - МГГ

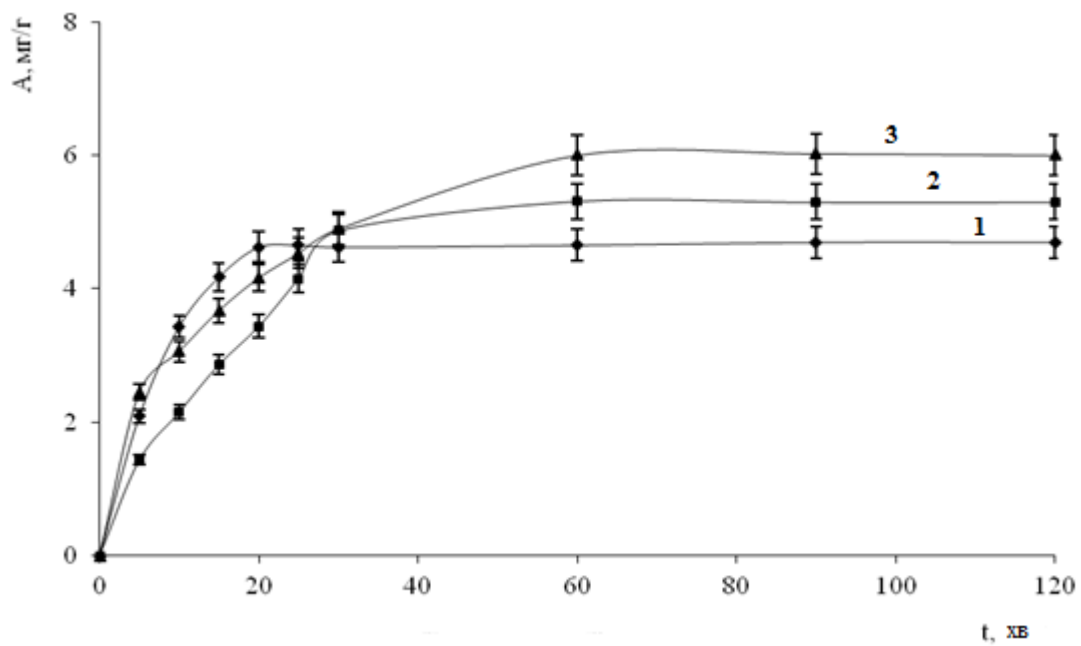


Рис. 3.11 – Кінетичні залежності адсорбції іонів Cu^{2+} на зразках СМ
1 – ПЗГ; 2 – ГГ; 3 - МГГ

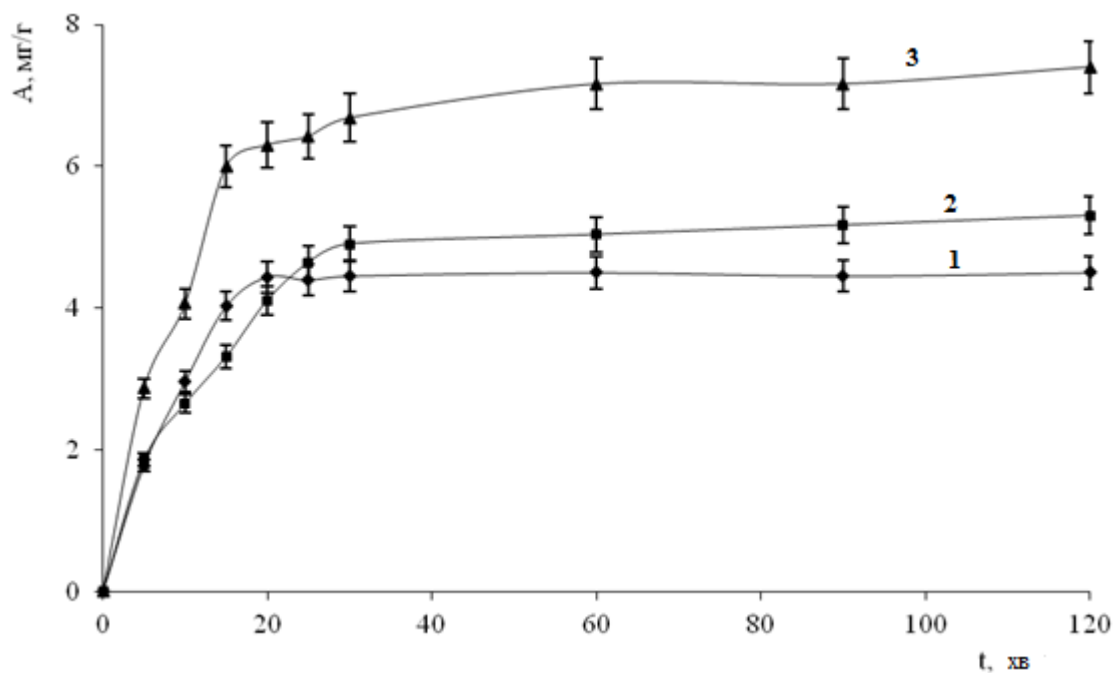


Рис. 3.12 – Кінетичні залежності адсорбції іонів Cd^{2+} на зразках СМ
1 – ПЗГ; 2 – ГГ; 3 - МГГ

Таблиця 3.5 – Результати аналізу кінетики адсорбції

Найменування СМ	Іон, що сорбується	Час досягнення адсорбційної рівноваги, хв
ПЗГ	Ni ⁺²	15
	Zn ⁺²	18
	Cu ⁺²	25
	Cd ⁺²	18
ГГ	Ni ⁺²	30
	Zn ⁺²	35
	Cu ⁺²	55
	Cd ⁺²	30
МГГ	Ni ⁺²	30
	Zn ⁺²	30
	Cu ⁺²	60
	Cd ⁺²	30

3.5.2 Вивчення адсорбції катіонів важких металів зразками глауконітів в динамічних умовах

Очищення вод від забруднювачів на практиці в більшості випадків здійснюється шляхом пропускання потоку, що фільтрується, крізь нерухомий шар завантаження. Тому на наступному етапі дослідження нами вивчено динаміку адсорбції з визначенням основних характеристик процесу.

Динаміка адсорбційного процесу вивчалася шляхом побудови залежностей сорбції від часу процесу за методикою, наведеною в п. 3.1.8. Як об'єкти дослідження обрані СМ: ГГ і МГГ.

Як модельні розчини використовувалися розчини катіонів Ni²⁺, Cd²⁺ з вихідною концентрацією 10 мг/дм³, тому що ці іони характерні для стічних вод підприємств залізничного транспорту. Експерименти проводилися в колонах з висотою шару завантаження СМ 0,1, 0,2 і 0,3 м і при лінійних швидкостях потоку 0,5, 1,0 і 1,5 м/с.

Зовнішній вигляд отриманих експериментальних і теоретичних вихідних залежностей адсорбції наведено на рис. 3.13-3.16.

Отримані залежності були піддані математичній обробці з встановленням динамічних параметрів адсорбційного процесу – швидкості переміщення

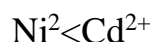
робочої зони, коефіцієнта захисної дії, довжини робочого шару сорбенту, довжини невикористаного шару, тривалості роботи шару сорбенту до проскакування, втрати часу захисної дії, ПДОЕ. Результати розрахунків частково наведені в таблиці 3.6 (всі дані наведені для $V=1$ м/с).

На підставі отриманих результатів встановлено:

- Кращі показники сорбції отримані для МГГ: при однаковій висоті шару сорбенту і швидкості потоку тривалість роботи шару до проскакування у модифікованих зразків в 1,30-1,57 рази вище, ніж у немодифікованих.
- Час сорбції до проскакування в більшій мірі залежить від таких умов процесу як швидкість потоку і висота шару сорбенту. Так, при висоті шару 0,3 м і однаковій швидкості пропускання розчину час сорбції більше в 3,2-3,3 рази, ніж при висоті шару 0,1 м для всіх досліджуваних катіонів. Що стосується залежності ефективності сорбції від швидкості потоку, то вона виражена тим слабкіше, чим вище висота шару завантаження. При висоті шару в 0,1 м збільшення швидкості потоку з 0,5 до 1,5 м/год сприяє зменшенню кількості води, що очищається в 1,3- 1,5 рази, а при висоті шару в 0,3 м – в 1, 05-1,1 рази.

Встановлено, що для оптимальної роботи сорбційної колони на основі глауконітового завантаження необхідно дотримуватися співвідношення між висотою шару і швидкістю потоку в 1: 5 і більше, в залежності від завдань водоочищення.

- Вивчення динаміки адсорбції на прикладі солей різних металів показало, що показник ПДОЕ збільшується в ряду:



Таким чином, встановлено, що при роботі завантаження з Солобківського глауконіту в динамічному режимі кращі показники сорбції отримані для МГГ зразка, що робить доцільним проведення подальших ресурсних випробувань на даному СМ.

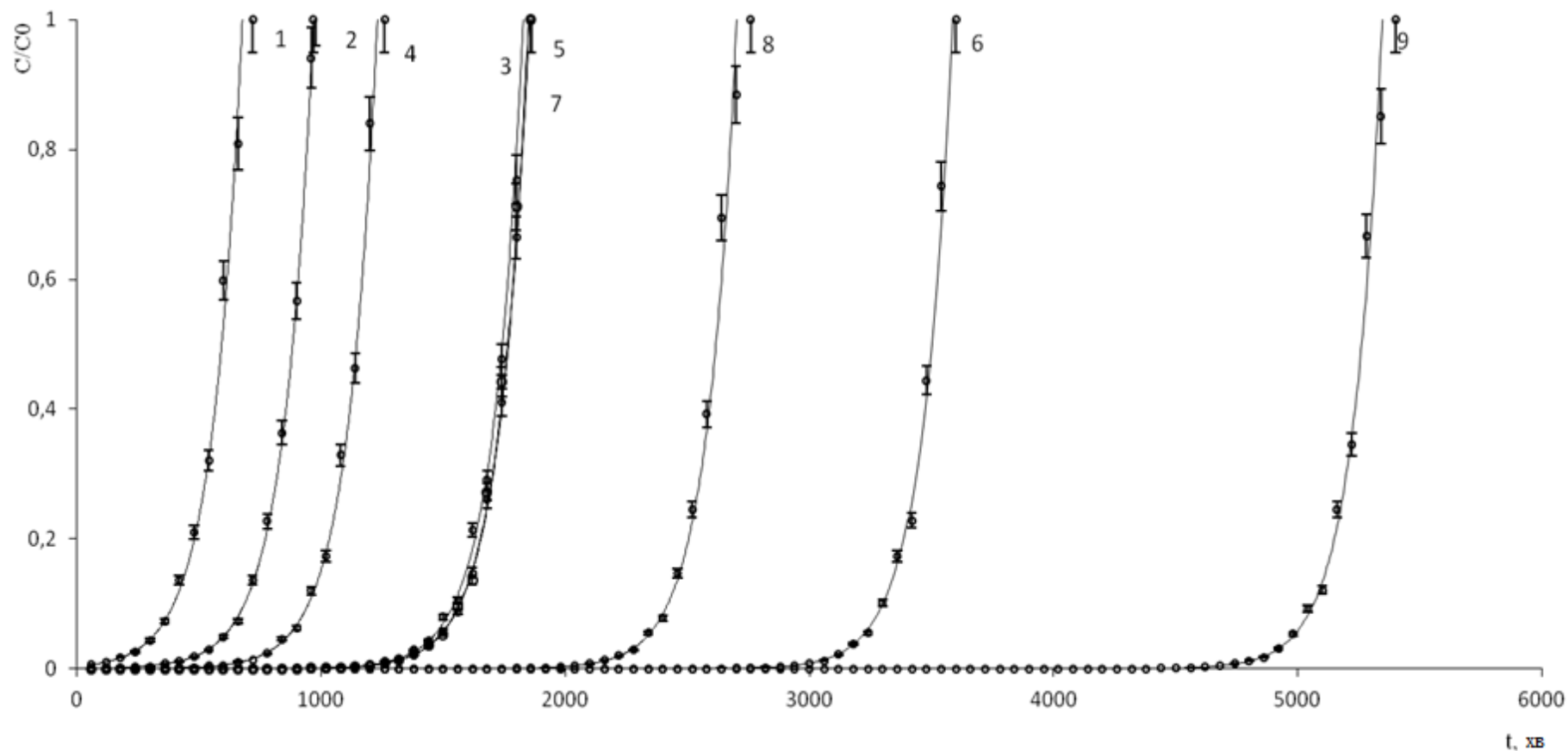


Рис. 3.13 – Залежності адсорбції іонів Ni^{2+} від часу зразком ГГ при різній висоті шару завантаження L і швидкості потоку v

- 1 – $L = 0,1$ м, $v = 1,5$ м/год; 2 – $L = 0,1$ м, $v = 1,0$ м/год; 3 – $L = 0,1$ м, $v = 0,5$ м/год;
 4 – $L = 0,2$ м, $v = 1,5$ м/год; 5 – $L = 0,2$ м, $v = 1,0$ м/год; 6 – $L = 0,2$ м, $v = 0,5$ м/год;
 7 – $L = 0,3$ м, $v = 1,5$ м/год; 8 – $L = 0,3$ м, $v = 1,0$ м/год; 9 – $L = 0,3$ м, $v = 0,5$ м/год.

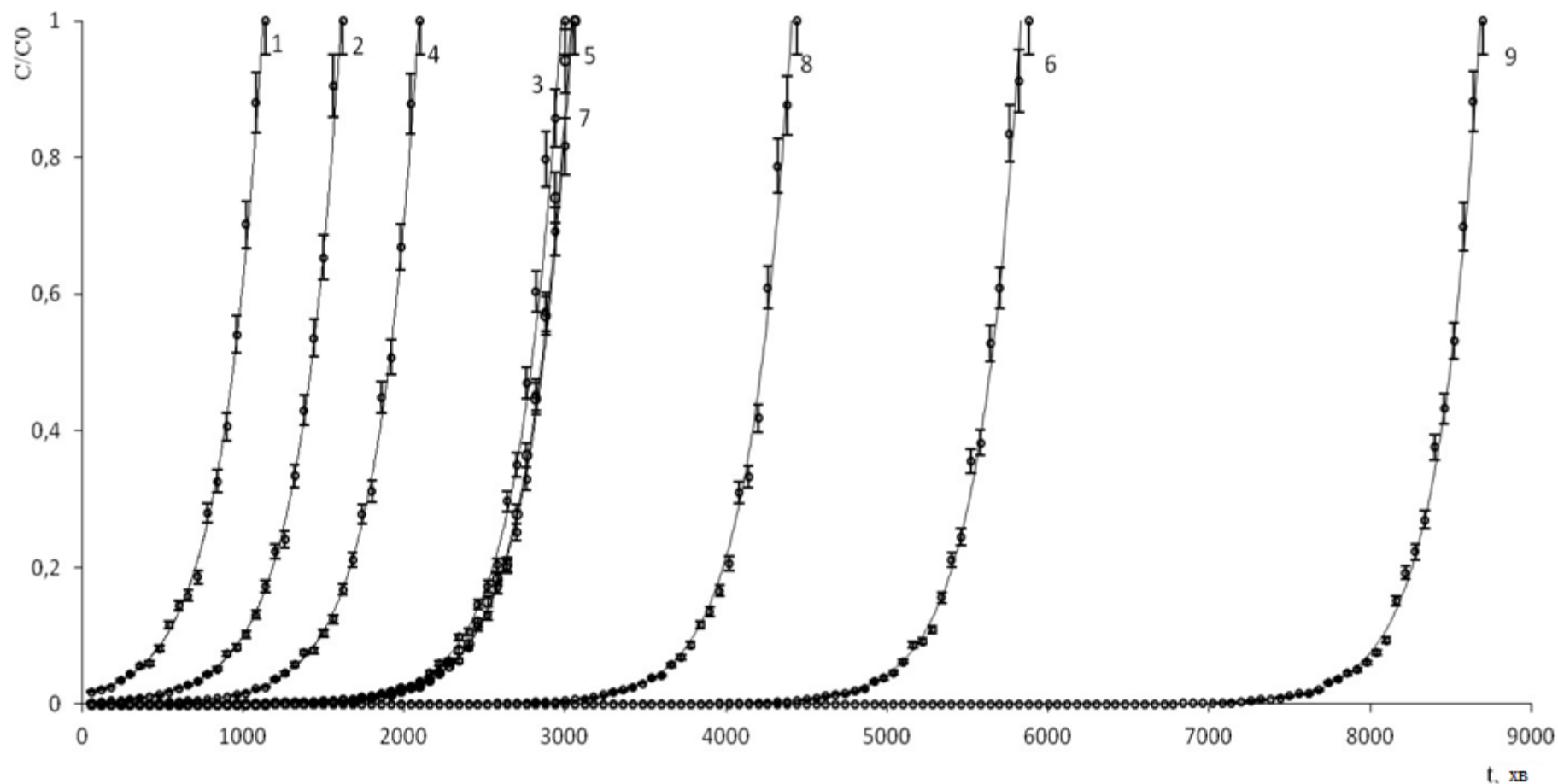


Рис. 3.14 – Залежності адсорбції іонів Ni^{2+} від часу зразком МГГ при різній висоті шару завантаження L і швидкості потоку v

- 1 – $L = 0,1$ м, $v = 1,5$ м/год; 2 – $L = 0,1$ м, $v = 1,0$ м/год; 3 – $L = 0,1$ м, $v = 0,5$ м/год;
 4 – $L = 0,2$ м, $v = 1,5$ м/год; 5 – $L = 0,2$ м, $v = 1,0$ м/год; 6 – $L = 0,2$ м, $v = 0,5$ м/год;
 7 – $L = 0,3$ м, $v = 1,5$ м/год; 8 – $L = 0,3$ м, $v = 1,0$ м/год; 9 – $L = 0,3$ м, $v = 0,5$ м/год.

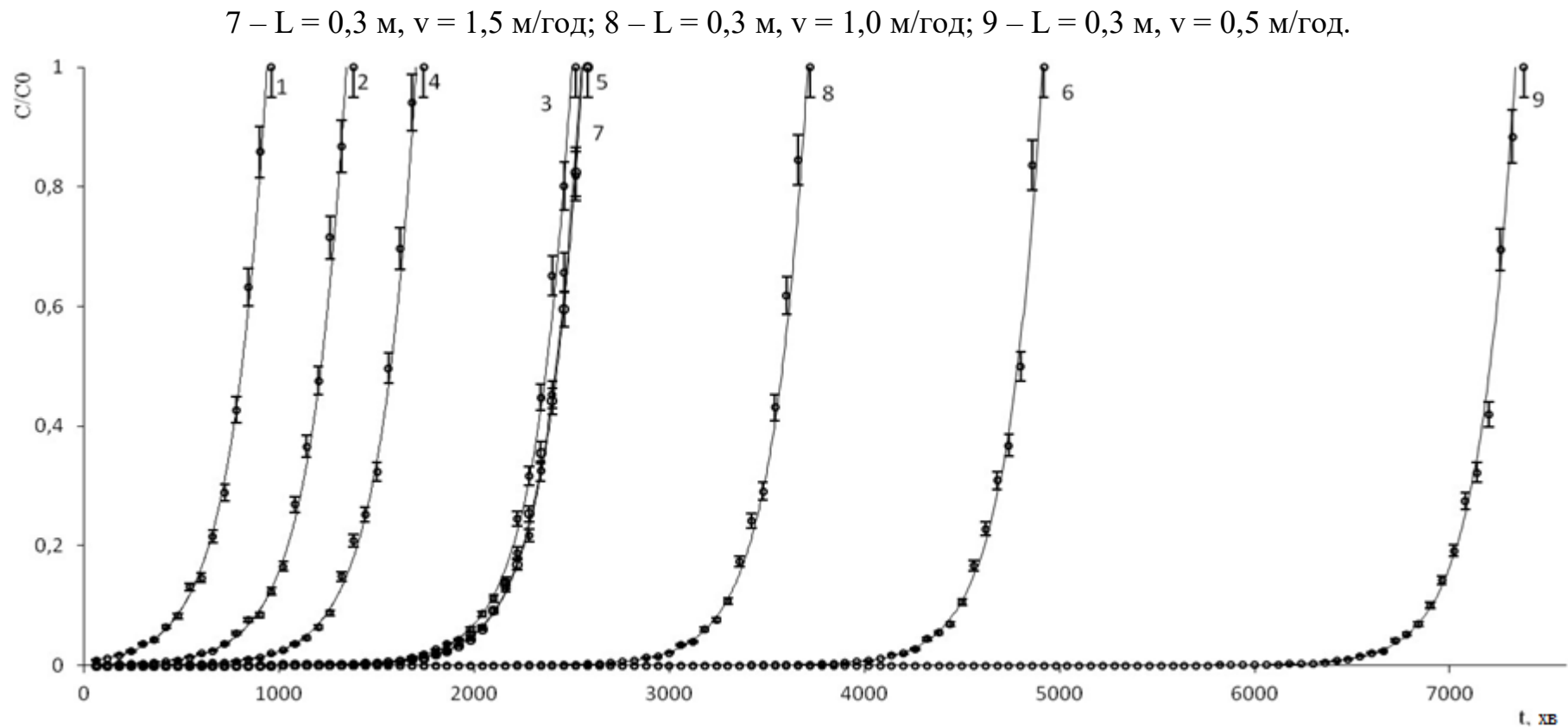


Рис. 3.15 – Залежності адсорбції іонів Cd^{2+} від часу зразком ГГ при різній висоті шару завантаження L і швидкості потоку v

- 1 – $L = 0,1$ м, $v = 1,5$ м/год; 2 – $L = 0,1$ м, $v = 1,0$ м/год; 3 – $L = 0,1$ м, $v = 0,5$ м/год;
 4 – $L = 0,2$ м, $v = 1,5$ м/год; 5 – $L = 0,2$ м, $v = 1,0$ м/год; 6 – $L = 0,2$ м, $v = 0,5$ м/год;
 7 – $L = 0,3$ м, $v = 1,5$ м/год; 8 – $L = 0,3$ м, $v = 1,0$ м/год; 9 – $L = 0,3$ м, $v = 0,5$ м/год.

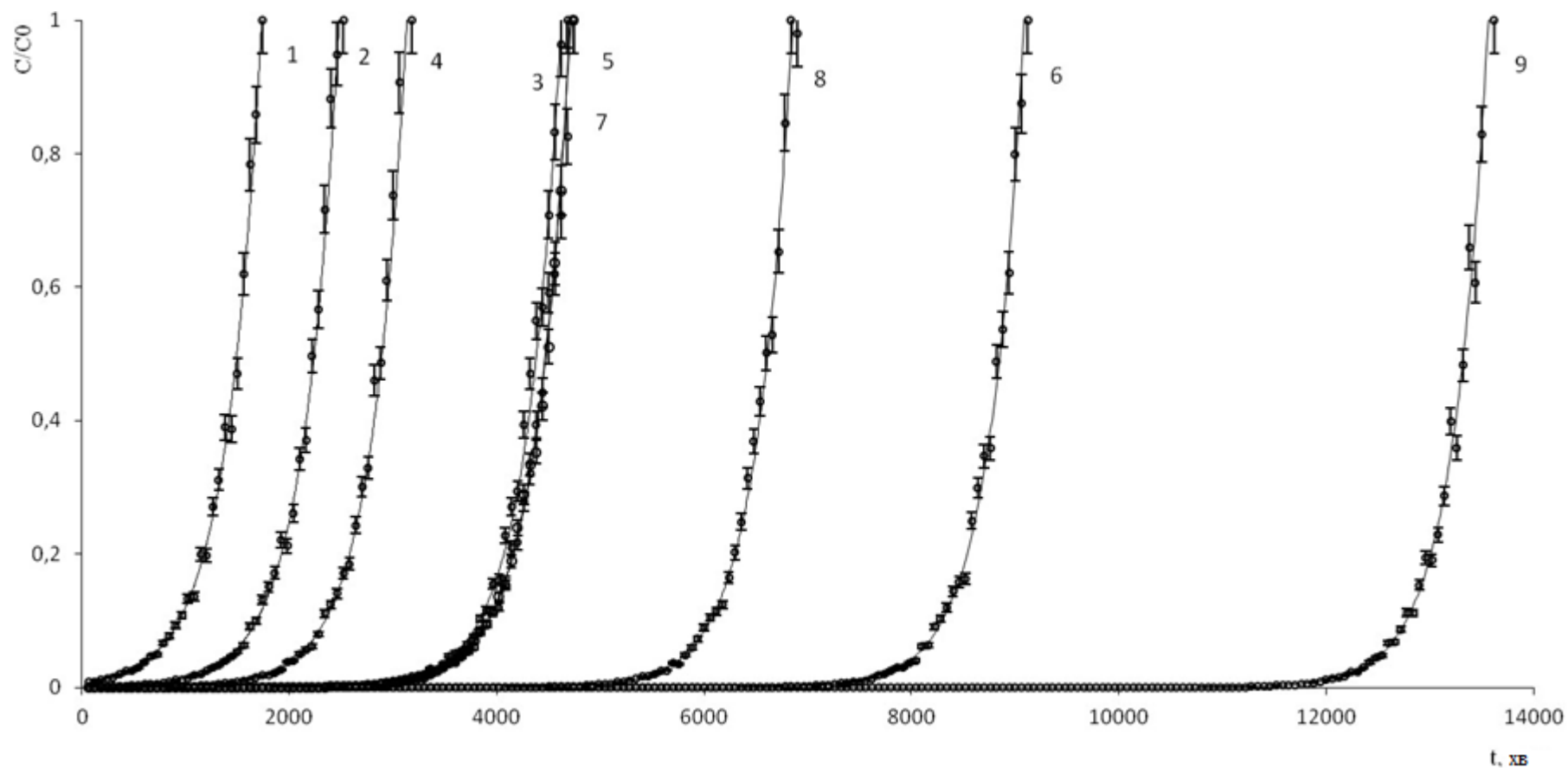


Рис. 3.16 – Залежності адсорбції іонів Cd^{2+} від часу зразком МГТ при різній висоті шару завантаження L і швидкості потоку v

- 1 – $L = 0,1$ м, $v = 1,5$ м/год; 2 – $L = 0,1$ м, $v = 1,0$ м/год; 3 – $L = 0,1$ м, $v = 0,5$ м/год;
 4 – $L = 0,2$ м, $v = 1,5$ м/год; 5 – $L = 0,2$ м, $v = 1,0$ м/год; 6 – $L = 0,2$ м, $v = 0,5$ м/год;
 7 – $L = 0,3$ м, $v = 1,5$ м/год; 8 – $L = 0,3$ м, $v = 1,0$ м/год; 9 – $L = 0,3$ м, $v = 0,5$ м/год.

Таблиця 3.6 - Вихідні динамічні параметри адсорбції іонів ВМ зразками Солобківського глауконіту

Сорбент	L, м	Іон, що сорбується					
		Ni ⁺²			Cd ⁺²		
		L _p , м	θ, хв	ПДОЄ	L _p , м	θ, хв	ПДОЄ
ГГ	0,2	0,043	1597,2	1,49	0,048	2162,5	2,05
	0,3	0,042	2482,0	1,44	0,047	3376,3	1,98
МГГ	0,2	0,058	2489,6	2,42	0,048	3997,6	3,82
	0,3	0,057	3925,9	2,41	0,047	6241,5	3,67

3.5.3 Ресурсні випробування гранульованого Солобківського глауконіту

Для оцінки ефективності роботи фільтру з завантаженням на основі Солобківського глауконіту проведені ресурсні випробування щодо видалення катіонів Ni^{2+} , Cd^{2+} в динамічному режимі з розрахунком ефективності очищення і встановленням динамічної обмінної ємності (ДОЄ) завантаження до проскакування. Для дослідів використовували модельні розчини.

Для проведення випробувань гранульованих глауконітів була використана установка малої продуктивності (до 50 л/год) на базі комерційної установки, зовнішній вигляд якої наведений на рис. 3.17, стандартні картриджі якої були замінені на дослідні картриджі з завантаженням сорбентів ГГ і МГГ.



Рис. 3.17 – Зовнішній вигляд експериментальної фільтруючої установки

Результати ресурсних випробувань фільтру на основі гранульованого цеолітового завантаження (МГЦ) наведені у вигляді графічних залежностей вихідних концентрацій іонів ВМ від обсягу пропущеної води (рис. 3.18 – 3.19).

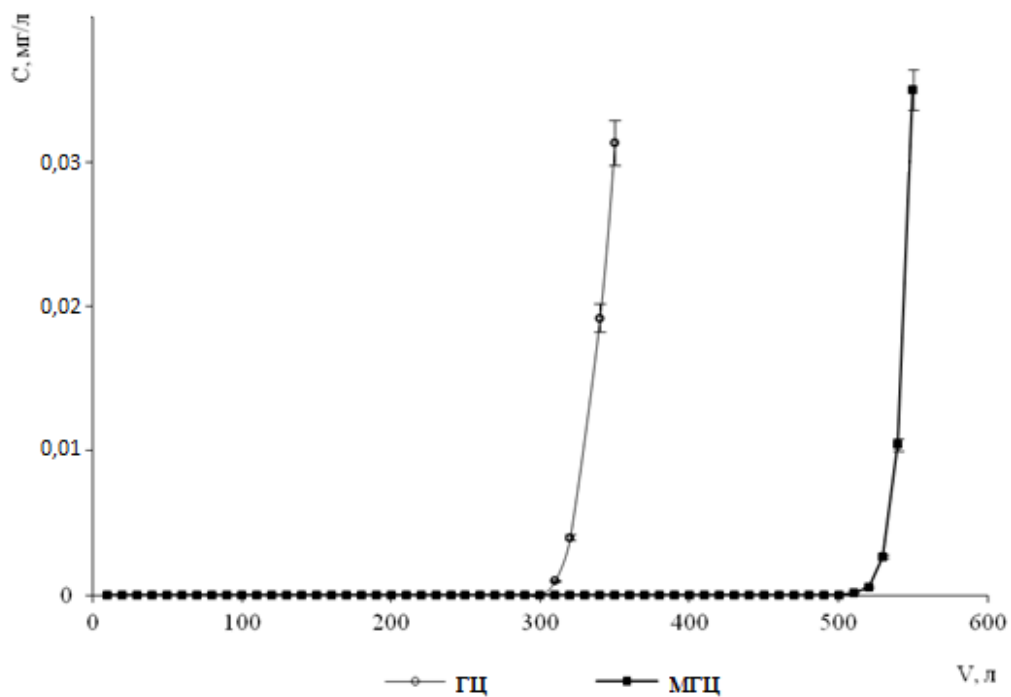


Рис. 3.18 – Ресурс сорбційної ємності фільтра за іонами Ni^{2+}

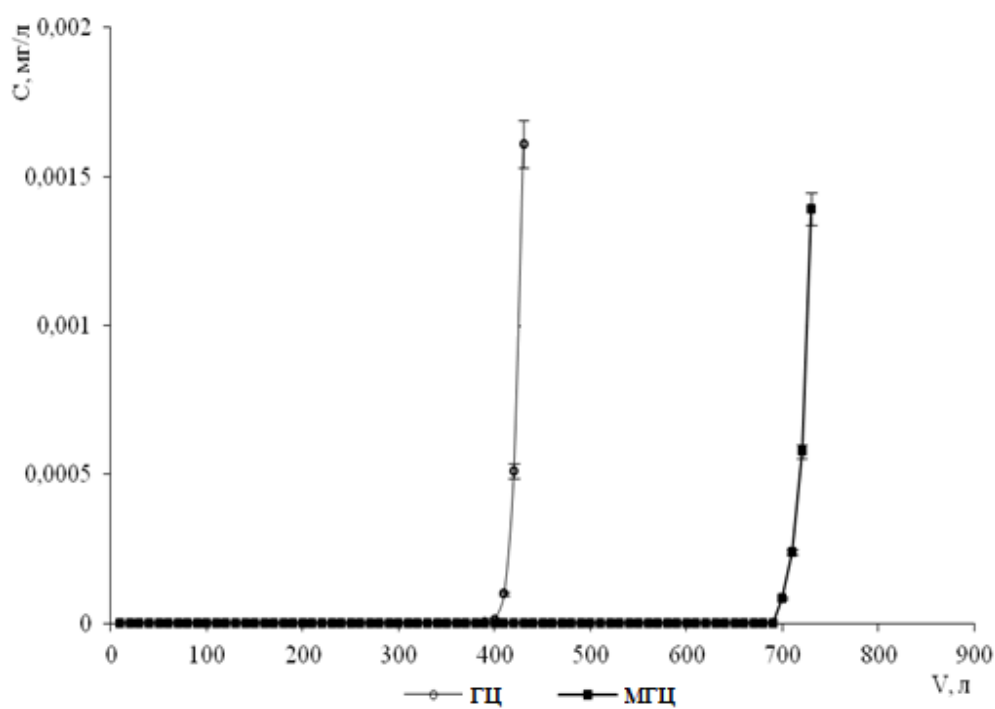


Рис. 3.19 – Ресурс сорбційної ємності фільтра за іонами Cd^{2+}

На підставі наведених експериментальних результатів була визначена повна динамічна обмінна ємність (ПДОЄ) СМ до проскакування. Дані наведені

в таблиці 3.7.

Таблиця 3.7 – Результати розрахунку ПДОЄ у досліджуваних СМ

Катіони	ДОО, мг/г	
	ГГ	МГГ
Ni ²⁺	1,33 ± 0,04	2,25 ± 0,07
Cd ²⁺	1,38 ± 0,04	3,04 ± 0,09

Ефективність очищення модельних розчинів з використанням досліджуваних зразків наведена в таблиці 3.8.

Таблиця 3.8 – Результати розрахунку ефективності очистки з використанням досліджуваних СМ

Катіони	Ефективність очистки, %	
	ГГ	МГГ
Ni ²⁺	99,4	99,6
Cd ²⁺	99,8	99,8

Кращі показники ПДОЄ за всіма визначеними катіонами досягаються для МГГ – вони в 1,7-2,2 рази вище, ніж для ГГ зразка.

Крім того, нами було проведено очистку стічних вод ВРЗ м.Дніпро від солей нікелю та кадмію. Проби води відбиралися після реагентної очистки, але перед іонообмінною очисткою, проводилася їх адсорбційна очистка в статичного режимі Солобківським глауконітом типу ГГ на МГГ. Для цього в пробу води 50 мл додавалися глауконіти масою 1,5 г. Остаточну концентрацію іонів нікелю та кадмію визначали через 3 години. Отримані результати наведені в табл.3.9.

Як видно з наведених результатів, ефективність очистки стічної води ВРЗ на гранульованому та модифікованому Солобківському глауконіті в статичних умовах складає 74,1-90,0%

Таблиця 3.9 – Результати очистки стічних вод ДВРЗ на Солобківському глауконіті в статичних умовах

Іон	Концентрація до очистки, мг/дм ³	Концентрація після очистки, мг/ дм ³		Ефективність очистки, %	
		МГГ	ГГ	МГГ	ГГ
Ni ²⁺	0,85	0,12	0,19	85,4	78,2
Cd ²⁺	1,7	0,17	0,44	90,0	74,1

В таблиці 3.10 наведено результати очищення стічної води ВРЗ в динамічних умовах.

Таблиця 3.10 – Результати очищення стічної води ДВРЗ на Солобківському глауконіті (МГГ) в динамічних умовах

№	Показники	Результати аналізу стічної води		Ефективність очистки, %
		до очистки,	після очистки,	
1.	pH	6,46	5,92	-
3.	Зважені речовини мг/дм ³	2340,0	74,0	96,8
3.	БПК ₂₀	450,0	150,0	66,7
4.	ХПК	1512,0	1178,0	22,1
5.	Ni ²⁺ , мг/дм ³	0,45	0,04	91,1
6.	Cd ²⁺ , мг/дм ³	1,4	0,07	95,0

Як видно з наведених в табл.3.10 результатів, ефективність очистки стічної води ВРЗ на модифікованому Солобківському глауконіті в динамічних умовах складає 91,1-95,0%.

Таким чином , нами встановлено що Солобківський глауконіт може ефективно використовуватися як сорбент для очищення стічних вод від важких металів.

4 ЕКОНОМІЧНА ЧАСТИНА

4.1 Розрахунок економічних показників виробництва модифікованого глауконітового адсорбційного матеріалу

Для оцінки економічних показників виробництва модифікованого гранульованого глауконіту були визначені всі витрати, що виникають в ході виготовлення даного адсорбційного матеріалу:

- капітальні витрати;
- закупівля і транспортування сировини;
- енерговитрати;
- фонд заробітної платні;
- загальновиробничі і загальногосподарські витрати (в тому числі, амортизація виробничого обладнання).

У таблиці 4.1 наведено перелік капітальних витрат, необхідних для випуску гранульованого модифікованого глауконіту в обсязі 100 т в рік.

Таблиця 4.1 – Перелік капітальних витрат

№	Найменування	Вартість, грн
1	Сушильно-сортувальна установка РСУ-1	350000
2	Дезінтегратор (дробарка), DESI 11	90000
3	Гранулятор шнековий РДНМП	185000
4	Електропіч барабанна прохідного типу "ПБ 2,6.13 / 10	350000
5	Екструдер - гомогенізатор Shimpo NRA 04	78000
6	Реагентний бак, 200 л (на замовлення)	45000
7	Вхідний бункер	8000
8	Інфрачервона сушарка барабанна СБ-3-150	150000
9	Вібросито ВС 8М	185000
10	Станція фасування клапанних мішків РОТОРПАК ТУРБО	170000
11	Монтаж і пуско-налагоджувальні роботи	100000
Разом, грн		1711000

Витрати на закупівлю сировини для випуску модифікованого глауконітового СМ в заявлених обсягах визначені в розмірі 2002000 на рік.

Витрати на електроенергію. Розрахунок витрат на електроенергію визначалися за формулою:

$$З_w = \frac{\sum n_i \cdot W_i \cdot t_i}{\eta} \cdot m$$

Де n_i – кількість одиниць обладнання певного типу; W_i – потужність, споживана за годину роботи одиницею обладнання; кВт, t_i – час дії обладнання в годинах за рік; η – коефіцієнт корисної дії, що дорівнює 0,8; m – тариф енергоспоживання для підприємств.

Витрати на електроенергію визначені в розмірі 94000 грн на рік.

Витрати на заробітну плату співробітників підприємства розраховувалися за формулою:

$$\Phi ЗП = \sum n_i \cdot (ЗП_{\text{міс}} + Нар_{\text{міс}}) \cdot 12$$

де $\Phi ЗП$ – фонд заробітної плати, грн/рік, n_i – кількість працюючих співробітників, $ЗП_{\text{міс}}$ – заробітна плата співробітників за місяць, $Нар_{\text{міс}}$ – нарахування на заробітну плату співробітника.

Значення заробітних плат співробітників наведені виходячи з середніх величин оплати праці в Дніпропетровській області. Річний фонд оплати праці 6 працівникам – керівник, технолог, 4 робочих цеху, визначений в розмірі 338400 грн. Розрахунок загальновиробничих витрат за рік роботи підприємства наведено в таблиці 4.2. При розрахунку амортизації обраний лінійний спосіб, що полягає в тому, що протягом усього строку корисного використання основний засіб або нематеріальний актив списуються рівними частками.

В таблиці 4.3 наведені результати розрахунку собівартості виробництва 1 т гранульованого модифікованого глауконіту СМ.

Розрахунок відпускної вартості.

Вартість сорбційного матеріалу за 1 т визначалася з співвідношення:

$$\Pi = C + П$$

де : C – собівартість, грн; Π – прибуток в розмірі 30% від C , грн.

Таблиця 4.2 – Розрахунок загальновиробничих витрат

№	Найменування витрат	Вартість, грн на рік
1	Утримання та експлуатація обладнання	25000
2	Оренда приміщення	400000
3	Цехові витрати	12000
4	Амортизація обладнання	115120
5	Інші витрати	55000
Разом, грн		607120

Таблиця 4.3 Розрахунок собівартості виготовлення 1 т модифікованого сорбенту

№	Найменування витрат	Вартість, грн
1	Витрати на закупівлю і транспортування	20020
2	Енерговитрати	940
3	Фонд оплати праці	3384
4	Загальновиробничі і загальногосподарські витрати	6071,2
5	Комерційні витрати	200
Собівартість, грн/т		30615

Таким чином, відпускна вартість адсорбційного матеріалу становить 39800 грн.

Розрахунок очікуваного прибутку проводиться за формулою:

$$\Pi = O \cdot (\Pi - C)$$

де: O – річний випуск продукції; Ц – відпускна вартість; С – собівартість.

Прибуток від реалізації продукту визначено в розмірі 918500 грн.

Розрахунок рентабельності проводиться зі співвідношення:

$$P = \frac{\Pi - C}{C} \cdot 100\%$$

Рентабельність визначена в розмірі 30%.

Розрахунок часу окупності вкладень проводиться виходячи зі співвідношення:

$$T_{ок} = \frac{K}{\Pi}$$

де : K – капітальні витрати, грн.

Термін окупності дорівнює 1,86 року.

В таблиці 4.4 наведені техніко-економічні показники виробництва сорбенту за рік.

Таблиця 4.4 – Техніко-економічні показники виробництва СМ за рік

Найменування показника	Значення
Капітальні вкладення, грн	1711000
Витрати на сировину і матеріали, грн	2002000
Собівартість 1 т, грн	30615
Відпускна ціна 1 т, грн	39800
Прибуток, грн	918000
Рентабельність, %	30
Термін окупності	1,86

4.2 Розрахунок запобіжного еколого-економічного збитку водним ресурсам, що забруднені важкими металами, при використанні МГГ для очищення стоків ПАТ «ДВРЗ»

Значення еколого-економічного збитку, що було запобігнуто, розраховується за методикою [63]. Розрахований річний запобіжний еколого-економічний збиток підприємства ПАТ «ДВРЗ» водним ресурсам при забрудненні іонами Ni^{2+} і Cd^{2+} . Значення щорічного еколого-економічного збитку, що було запобігнуто визначаємо за формулою:

$$З = K_{\text{кат}} \cdot K_p \cdot k_3 \cdot [(M_{i1} \cdot \gamma_{i1} + M_{i2} \cdot \gamma_{i2} + \dots M_{im} \cdot \gamma_{im})]$$

Де $K_{\text{кат}}$ – коефіцієнт, що враховує категорію водного об'єкта ($K_{\text{кат}}=1,4$);

K_p – регіональний коефіцієнт дефіцитності водних ресурсів поверхневих вод ($K_p=1,28$);

k_3 – коефіцієнт ураженості водної екосистеми ($k_3=1,5$);

m – кількість забруднюючих речовин;

M_i – маса наднормативного скиду i -ї забруднюючої речовини у водний об'єкт зі зворотними водами, т;

γ_i – питомий економічний збиток від забруднення водних і ресурсів, віднесений до 1 тони умовної забруднюючої речовини, грн/т, який визначається за формулою:

$$(\gamma)_i = (\gamma) \cdot A_i$$

Де (γ) – проіндексований питомий економічний збиток від забруднення водних ресурсів у поточному році, грн/т, який визначається за формулою:

$$(\gamma) = \frac{(\gamma)_п \cdot I}{100}$$

Де $(\gamma)_п$ – проіндексований питомий економічний збиток від забруднення водних ресурсів у попередньому році, грн/т;

I – індекс інфляції (індекс споживчих цін), середньорічний по Україні за попередній рік, %;

A_i – безрозмірний показник відносної небезпечності i -ї забруднюючої речовини, який визначається із співвідношення за формулою:

$$A_i = \frac{1}{ГДК_i}$$

Де $ГДК_i$ – безрозмірна величина, чисельно рівна $ГДК$ i забруднюючої речовини у воді водного об'єкта відповідної категорії.

Розрахований річний запобіжний еколого-економічний збиток підприємства ПАТ «ДВРЗ» водним ресурсам при забрудненні іонами Ni^{2+} і Cd^{2+} :

$$З_{Ni} = 1,4 \cdot 1,28 \cdot 1,5 \cdot (0,82 - 0,10) \cdot 36500 \cdot (1/0,02) \cdot 88914,54 \cdot 10^{-6} = 314049 \text{ грн}$$

$$З_{Cd} = 1,4 \cdot 1,28 \cdot 1,5 \cdot (1,76 - 0,18) \cdot 36500 \cdot (1/0,001) \cdot 14451,31 \cdot 10^{-6} = 2705249,02 \text{ грн}$$

$$З_{\text{заг}} = 314049 + 2705249,02 = 3019298,02 \text{ грн}$$

Запобіжний еколого-економічний збиток водним ресурсам склав 3019298,02 грн.

ВИСНОВКИ

1. Для очищення стічних вод від важких металів і зменшення техногенного впливу на навколишнє середовище запропоновано використовувати новий екологічно безпечний адсорбційний матеріал на основі природного глауконіту Адамівського родовища.

2. Запропоновано алгоритм обробки природного глауконіту: фракціонування сировини, механічне подрібнення, гранулювання, магнітна сепарація, термічна активація і хімічне модифікування; розроблені технологічні умови гранулювання (дисперсність частинок – 30-50 мкм, концентрація глауконіту в сировині – не менше 75 %), термічної активації (650°C, час випалу 1-2 год) і хімічної обробки кислотно-сольовим способом (6н HCl протягом 3 год, 8% -ний розчин NaCl протягом 1 год), які сприяють поліпшенню сорбційних властивостей.

3. Вивчено процеси сорбції катіонів важких металів на зразках глауконітових адсорбційних матеріалів; за ізотермами адсорбції, з їх подальшою обробкою за рівняннями Ленгмюра визначені основні константи процесу; за кінетичними залежностями адсорбції іонів ВМ – час досягнення адсорбційної рівноваги; відповідно до отриманих значень максимальної адсорбції і повної динамічної обмінної ємності встановлено, що їх адсорбційна активність збільшується в наступному ряду: $\text{Ni}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Cd}^{2+}$; встановлено, що модифікований гранульований глауконітовий адсорбційний матеріал (МГГ) володіє в 1,7-2,2 разів більшою адсорбційною ємністю, ніж не модифікований аналог.

4. Лабораторні випробування з очищення стічних вод гальванічної ділянки підприємства ПАТ «ДВРЗ» довели ефективність роботи установки з розробленим сорбентом, яка склала: для кадмію – 95,0%, для нікелю – 91,1%.

5. Проведено еколого-економічні розрахунки застосування розробленого адсорбційного матеріалу: вартість адсорбційного матеріалу МГГ склала 39,8 грн за 1 кг, термін окупності капітальних витрат – 1,86 року, рентабельність виробництва – 30%.

СПИСОК БІБЛЮГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ

1. Кораблева А.М. Введение в экологическую токсикологию/ А. М. Кораблева, Л. Г. Чесанов, А. Г. Шапарь. – Днепропетровск. ЦЭО, 2001. – 308 с.
2. Моисеенко Т. И. Рассеянные элементы в поверхностных водах суши: технофильность, биоаккумуляция и экотоксикология / Т. И Моисеенко, Л. П. Кудрявцева и др. – М.: Наука, 2006. – 261 с.
3. Barrer R. M. Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves. – London; New York: Acad. Press, 1978. – 497 p.
4. Беликов С. Е. Водоподготовка: Справочник / С. Е. Беликов. – Под ред. С. Е. Беликова; М.: Аква-Терм, 2007. – 240 с.
5. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита / Д. Брек. – М.: Мир, 1976.- 781с.
6. Кроик А. А. Очистка сточных вод с применением природных сорбентов / А. А. Кроик, Н. Е. Шрамко, Н. В. Белоус // Химия и технология воды. – 1999. – т. 21, №3. – С. 310.
7. Тарасевич Ю. И. Природные сорбенты в процессах очистки воды / Ю. И. Тарасевич – Киев: Наук. думка, 1981. – 208 с.
8. Долина Л. Ф. Сточные воды предприятий черной металлургии и способы их очистки [текст]: справочное пособие / Л. Ф. Долина. – Днепропетровск – Amsterdam: MILIEU-KONTAKT OOST-EUROPA, 1998. – 44 с.
9. Долина Л. Ф. Сточные воды предприятий горной промышленности и методы их очистки [текст]: справочное пособие / Л. Ф. Долина. – Дн-вск.: УЭА «Зелений світ», 2000. – 44 с.
10. Кадмий [Электронный ресурс] / Группа компаний WATER.RU; Режим доступа: <http://www.water.ru/bz/param/cadmium.shtml>, свободный. (Дата обращения: 16.11.2017 г.).
11. Тинсли И. Поведение химических загрязнителей в окружающей среде / И. Тинсли. – М.: Мир, 1982. – 281 с.

12. Боев В. М. Загрязнения свинцом некоторых объектов окружающей среды [текст] / В. М. Боев, С.И. Красиков, И. П. Воронкова, Л. А. Чеснокова, В. Н. Аверьянов, С. А. Кузьмин // Гигиена и санитария – 2004. – № 1. – С. 25-27.

13. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод [текст] / А. К. Запольський, Н. А. Мішкова-Клименко, І. М. Астрелін, М. Т. Брик та ін. – К.: Лібра, 2000. – 552 с.

14. Правила приймання стічних вод підприємств у комунальні та відомчі системи каналізації населених пунктів України [текст]. – Київ.: Держбуд України, 2002. – 150 с.

15. Удод В. М. Наукове обґрунтування використання показників асиміляційного потенціалу та асиміляційної ємності для екологічної оцінки гідро екосистем річок [текст] / В. М Удод, В. А. Вільдман // Екологічна безпека. – 2014. – №1(17). – С. 50-53.

16. Регіональна доповідь про стан навколишнього природного середовища в Дніпропетровській області в 2019 р [Електронний ресурс] / Режим доступу: <http://adm.dp.gov.ua>

17. Регіональна доповідь про стан навколишнього природного середовища в Дніпропетровській області в 2020 р [Електронний ресурс] / Режим доступу: <http://adm.dp.gov.ua>

18. Кроик А. А. Гидрогеохимические исследования процессов миграции и накопления тяжелых металлов в водных экосистемах // IV Всеукраинская научно практическая конференция «Вода – проблемы и решения». Материалы конференции. – Днепропетровск.: Гамалия, 1998. – С. 239.

19. Гвоздяк П. И. Очистка промышленных сточных вод / П. И. Гвоздяк, Т. М. Дмитриенко, Н. И. Куликов // Химия и технология воды. – 1995. – Т.9. – №1. – С. 21-26.

20. Будиловский Ю. Я. Эффективная и доступная технология очистки промышленных стоков / Ю. Я. Будиловский // Экология и промышленность. – 1996. – 20-22 с.

21. Сорбционная очистка воды [Электронный ресурс] / Инженерная энциклопедия; Режим доступа: <http://engineeringssystem.ru/s/sorbcionnaya-ochistka-vodi.php>, свободный.

Яковлев С. В. Водоотведение и очистка сточных вод / С. В. Яковлев, Ю. В. Воронов. – М.: АСВ, 2004. – 704 с.

22. Ольшанская Л. Н. Утилизация цинк- и железосодержащих гальваношламов в пигменты-наполнители / Л. Н. Ольшанская // Научные исследования, наносистемы и ресурсосберегающие технологии стройиндустрии: сб. докл. междунар. научн-практ. конф., 2007 г. / БГТУ, 2007. – Белгород, 2007. – ч. 5. – С. 124-127.

23. Меркушев Ю. Н. Извлечение меди, никеля и цинка из отработанных растворов гальванического производства / Ю. Н. Меркушев, В. Г. Манцелов, В. Г. Петров // Экология и промышленность России – 2002, – август. – С. 21-22.

24. Активированный уголь, способ его изготовления и применения // РЖ 19Л. Технология неорганических веществ и материалов. – 2005. – № 2.

25. Ионова М. Ю. Исследование процесса сорбции нефтепродуктов из водных растворов в динамическом режиме / М. Ю. Ионова // Безопасность жизнедеятельности. – 2008. – № 7. С. 28-31.

26. Рогова Т. В. Доочистка медьсодержащих промышленных стоков до санитарных норм на ионитах и природных сорбентах / Т. В. Рогова, М. С. Липовцева, А. А. Самсонова, К. Н. Моторина // Вест. БГТУ им. В. Г. Шухова. – 2004. – №6. – С. 435.

27. Гоба В. Е. Сорбционная очистка сточных вод химических производств с помощью активных антрацитов / В. Е. Гоба, С. С. Ставицкая // Химия и технология воды. – 2003. – т. 25, №5. – С. 476, 485

28. Земскова Л. А. Модифицированные сорбционно-активные углеродные волокнистые материалы / Л. А. Земскова, И. В. Шевелёва // Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества имени Д. И. Менделеева). – 2004. – т. 48, №5. – С. 53-57.

29. Грачек В. И. Хелатные сорбенты для очистки воды / В. И. Грачек, А. А. Шункевич // Экология и промышленность России. – 2005. – январь, С. 25-27.

30. Зверев Н. П. Хемосорбция из водной среды шестивалентного хрома волокнами ВИОН / Н. П. Зверев, З. З. Абдулхакава // Экология и промышленность России. – 2002. – апрель, С. 16-18

31. Природные цеолиты / Г. В. Цицишвили, Т. Г. Андроникашвили, Г. Н. Киров, Л. Д. Филизова. – М.: Химия, 1985. – 22 с.

32. Геология, физико-химические свойства и применения природных цеолитов / Под ред. Г. В. Цицишвили. – Тбилиси: Мецниереба, 1985. – 384с.

33. Чачина С. Б. Оценка эффективности очистки нефтезагрязненных вод с использованием кокса и цеолита / С. Б. Чачина, О. О. Овсянникова // Омский научный вестник. – 2012. – № 114. – С. 207-211.

34. Величко Л. А. Основные особенности многокомпонентных глинистых минералов – ирлитов / Л. А. Величко, С. Г. Рубановская // Цветная металлургия, 2004. – №11. – С. 37-39.

35. Величко Л. Н. Переработка бедных технологических растворов и сточных вод, содержащих ионы цветных и редких металлов / Л. Н. Величко, С. Г. Рубановская // Экология и промышленность России, 2006. – август. – С. 32-34.

36. Размахнин К. К. Модификация свойств цеолитов с целью расширения областей их применения / К. К. Размахнин, А. Н. Хатькова // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2011. – № 4. – С. 246– 252.

37. Воропанова А. А. Использование древесных опилок для очистки сточных вод от хрома шестивалентного / А. А. Воропанова, С. Г. Рубановская // Экология и промышленность. – 1998. – № 1. – С. 22-24.

38. Yu Bin Удаление из сточных вод тяжелых металлов с использованием опилок в качестве сорбента / Yu Bin, Shukla Alka, Shukla Shyam S., Dorris Kenneth L.J. Hazardous Mater; Англ, 2000. – №1-3, 33-42 с.

39. Тарасевич Ю. И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов / Ю. И. Тарасевич; Киев: Наукова думка. – 1988. – 248 с.

40. Алыков Н. М. Очистка воды природным сорбентом / Н. М. Алыков, А. С. Реснянская // Экология и промышленность России. – 2001. – февраль, С.12-13.

41. Алыков Т. В. Очистка воды и рассолов от калия, рубидия, цезия, кальция, стронция и бария / Т. В. Алыков // Экология и промышленность России. – 2004. – апрель, С. 38-40.

42. Jiang Kan, Sun Tie-heng, Sun Li-na. Adsorption characteristics of copper, lead, zinc and cadmium ions by tourmaline // J. Environ. Sci. – 2006. – №6. – т. 18. – С. 1221–1225.

43. Manohar D.M., Noeline B.F., Anirudhan T.S. Adsorption performance of Al-pillared bentonite clay for the removal of cobalt (II) from aqueous phase // Appl. Clay Sci. – 2006. – №3–4. – Т. 31. – С. 194–206.

44. Комаров В. С. Способ получения глинистого адсорбента / В. С. Комаров, А. И. Ратько и др; А. С. 1327956: заявл. 24.03.86 г., опубл. 07.08.87.

45. Пат. 2174871 Российская Федерация, МПК – 8 B01J20/24. Композиционный гумино-алюмокремнеземный сорбент / Кертман С. В., Хритохин Н. А., Крючкова О. Л.; заявитель и патентообладатель Тюменский государственный университет; заявл 16.02.2000; опубл 20.10.2001.

46. Дриц В. А. Проблемы определения реальной структуры глауконитов и родственных тонкодисперсных силикатов / В. А. Дриц; М.: Химия, 1993. – 200 с.

47. Михайлов В.А. Неметалічні корисні копалини України. /В.А. Михайлов , Г.Ф.Виноградов, М.В.Курило ; К.:ВЦ Київський університет,2007.- 503с.

48. Вигдорович В. И. Сорбция глауконитом ГБРТО катионов железа из водных растворов / В. И. Вигдорович, Е. П. Богданова, Л. Е. Цыганкова // Вестник ВГУ, Сер.: Химия. Биология. Фармация. – 2011. – №1 – С. 21-26.

49. Вигдорович В. И. Влияние pH на сорбцию глауконитом ГБРТО ионов железа (II), меди (II) и свинца (II) из разбавленных растворов / В. И. Вигдорович, Е. П. Богданова, Л. Е. Цыганкова и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2011. – т. 11. №6 – С. 913-921.

50. Синельцев А. А. Эффективный адсорбент на основе природных глауконитов в очистке воды от тяжелых металлов / А. А. Синельцев, Т. И. Губина, И.А. Антонова, В.Г. Сержантов // Химическая физика. – 2012. – Т. 31, N 10. – С. 1-4.

51. Синельцев А. А. СВЧ-термообработка комплексных гранулированных сорбентов на основе природного глауконита / А. А. Синельцев, С. Б. Вениг, Ю. А. Калинин, В. С. Рыбков та ін. // Физика и химия обработки материалов. – 2012. – N 6. – С. 88-93.

52. Синельцев А. А. Адсорбция катионов Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} гранулированными глауконитовыми сорбентами / А. А. Синельцев, Т. И. Губина // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия Химия. Биология. Экология. – 2016. –Т.16. –Вып.3. – С.21-25.

53. Будівництво заводу з переробки глауконітових пісків. [Електронний ресурс / Режим доступу: https://i4com.org/index.php?route=product/product&product_id=18616

54. КНД 211.1.4.035-95, Київ, 2005.

55. Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники / Н. В. Кельцев; М.: Химия, 1984. – 592 с.

56. Наумов С. В. Современные методы определения гранулометрического состава порошкообразных компонентов сварочных материалов / С.В. Наумов //

Вестник ПГТУ. Машиностроение, Материаловедение. – 2012. – Т.14, №1. – С. 76–84.

57. Синельцев А.А. Сорбционная очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов с помощью модифицированного гранулированного глауконита / А.А. Синельцев // Дис. ... кандидата технических наук: 03.02.08. – Саратов, 2016. – 160с.

58. Юсупов Т. С. Новые технологические решения переработки и использования минерального сырья на основе изменения структуры и свойств минералов / Т. С. Юсупов // Технологическая минералогия, методы переработки минерального сырья и новые материалы; Петрозаводск: Карельский научный центр РАН. – 2010. – С. 23–27.

59. Годимчук А. Ю. Исследование сорбционных процессов на природных минералах и их термомодифицированных формах / А. Ю. Годимчук, А. П. Ильин // Химия и технология воды. – 2004. – № 3. – С. 287– 298.

60. Тарасевич Ю. И. Природные цеолиты в процессах очистки воды / Ю. И. Тарасевич // Химия и технология воды. – 1988. – т. 10, №3. – С. 210-218.

61. Тарасевич Ю. И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов / Ю. И. Тарасевич; Киев: Наукова думка, 1988. – 248 с.

62. Тарасевич Ю. И., Поляков В. Е. Физико-химические свойства природного морденита и возможности его применения в процессах очистки воды / Ю. И. Тарасевич, В. Е. Поляков // Химия и технология воды. – 2003, т. 25 №2. – С. 158-178.

63. Методики розрахунку розмірів відшкодування збитків, заподіяних державі внаслідок порушення законодавства про охорону та раціональне використання водних ресурсів із змінами, внесеними згідно з Наказом Міністерства екології та природних ресурсів №367 від 13.10.2015 [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://zakon2.rada.gov.ua/laws/show/z0767-09>.