

**МІНІСТЕРСТВО АГРАРНОЇ ПОЛІТИКИ ТА ПРОДОВОЛЬСТВА УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ АГРАРНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

На правах рукопису

ІВЧЕНКО ВІКТОРІЯ ДМИТРІВНА

УДК 504.5:628.3

**ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ І ПОВЕРХНЕВИХ ВОД ВІД ІОНІВ АМОНІЮ ТА
ФЕРУМУ ГЛИНИСТИМИ МІНЕРАЛАМИ СУМСЬКОЇ ОБЛАСТІ**

21.06.01 – екологічна безпека

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

**Науковий керівник –
Большаніна Світлана Борисівна,
кандидат технічних наук, доцент**

Суми - 2012

ЗМІСТ

стор.

ВСТУП.....	7
РОЗДІЛ 1 ОГЛЯД ІНФОРМАЦІЇ ЩОДО СУТІ ДОСЛІДЖУВАНОЇ ПРОБЛЕМИ.....	12
1.1 Вплив техногенної діяльності людини на екологічний стан поверхневих вод України.....	12
1.2 Техногенне навантаження на поверхневі водні системи Сумської області.....	17
1.3 Шкодочинність сполук амонію і Феруму та екологічні наслідки їх впливу на поверхневі води.....	23
1.3.1 Природні та антропогенні шляхи надходження та вплив сполук амонію на стан екосистеми поверхневих водойм.....	23
1.3.2 Природні та антропогенні шляхи надходження та вплив сполук Феруму на стан екосистеми поверхневих водойм.....	25
1.4 Небезпека виникнення аварійних ситуацій при експлуатації гідротехнічних споруд в умовах забруднення води сполуками амонію та Феруму.....	27
1.5 Огляд існуючих методів очищення стічних вод, що містять сполуки амонію та Феруму.....	29
1.6 Ресурсний потенціал глинистих мінералів Сумщини для використання в природоохоронних технологіях.....	34
1.7 Структура та властивості глинистих мінералів.....	37
1.8 Цілі і завдання дослідження.....	41

РОЗДІЛ 2 ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	43
2.1. Загальна характеристика об'єкту та предмету дослідження.....	43
2.2. Обґрунтування вибору досліджуваних забрудників поверхневих вод..	45
2.2.1 Виконання орієнтовної еколого-гігієнічної оцінки якості поверхневих вод Сумської області.....	45
2.2.2 Встановлення динаміки забруднення поверхневих вод Сумської області сполуками амонію та Феруму.....	48
2.2.3 Визначення середньорічного стоку іонів амонію та Феруму в поверхневій воді	49
2.2.4 Розрахунок збитків, заподіяних державі внаслідок наднормового скиду сполук амонію та Феруму у водні об'єкти	50
2.3 Дослідження структури та складу глинистих сорбентів.....	51
2.3.1 Використовувані сорбенти	51
2.3.2 Відбір глинистих порід з родовищ.	52
2.3.3 Встановлення гранулометричного складу глинистих сорбентів	53
2.3.4 Дослідження мікроструктури поверхні сорбентів	54
2.3.5 Встановлення мінерального складу глинистих порід.....	55
2.4 Експериментальні дослідження процесів адсорбції іонів амонію та Феруму на глинистих сорбентах в статичних умовах.....	55
2.4.1. Методика дослідів процесу адсорбції.....	55
2.4.2. Методики аналізу вмісту іонів амонію та Феруму у розчині....	56
2.4.3. Дослідження характеристик процесу адсорбції на глинистих сорбентах.....	57
2.5 Дослідження впливу хімічного модифікування на сорбційну здатність використовуваних глинистих порід.....	58
2.6 Математичне моделювання процесу масоперенесення в системі «рідина – тверде тіло» у статичних умовах.....	59
2.7 Прилади, що застосовувалися для вимірювання фізичних величин.....	60

РОЗДІЛ 3 АНАЛІЗ ЕКОЛОГІЧНОЇ НЕБЕЗПЕКИ ВІД ЗАБРУДНЕННЯ ПОВЕРХНЕВИХ ВОД СУМСЬКОЇ ОБЛАСТІ СПОЛУКАМИ АМОНІЮ ТА ФЕРУМУ.....	62
3.1 Орієнтовна еколого-гігієнічна оцінка якості поверхневих вод Сумської області.....	62
3.2 Динаміка якісного стану поверхневих вод Сумської області за вмістом амонію та Феруму загального у період з 2002 по 2010 роки	66
3.2.1 Аналіз забруднення басейну р.Сула.....	67
3.2.2 Аналіз забруднення басейну р.Псел.....	70
3.2.3 Аналіз забруднення басейну р.Ворскла.....	73
3.2.4 Аналіз забруднення басейну р. Десна.....	77
3.3 Еколого-гігієнічна оцінка якості поверхневих вод Сумської області за вмістом сполук амонію та Феруму	80
3.4 Середньорічний стік іонів амонію та Феруму в поверхневій воді Сумської області.....	84
3.5 Еколого-економічна оцінка забруднення поверхневих вод Сумської області сполуками амонію та Феруму.....	88
Висновки до третього розділу.....	90
РОЗДІЛ 4 ВИЗНАЧЕННЯ СКЛАДУ, СТРУКТУРИ ТА АДСОРБЦІЙНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ГЛИНИСТИХ МІНЕРАЛЬНИХ СОРБЕНТІВ.....	92
4.1 Вивчення структури та складу глинистих мінералів для прогнозування їх сорбційних властивостей.....	92
4.1.2 Дослідження механічної структури глинистих порід.....	92
4.1.3. Дослідження мінерального складу глинистих порід.....	94
4.1.4 Дослідження мікроструктури поверхні глинистих порід.....	97
4.2 Вивчення процесів адсорбції сполук амонію та Феруму мінеральними глинистими сорбентами.....	103

4.2.1 Встановлення оптимальних параметрів процесу адсорбції в апараті з мішалкою.....	103
4.2.2. Дослідження адсорбційної здатності глинистих сорбентів при очищенні водних розчинів від іонів амонію.....	107
4.2.3. Дослідження адсорбційної здатності глинистих сорбентів при очищенні водних розчинів від іонів Феруму.....	113
4.2.4 Дослідження впливу хімічної активації на сорбційну здатність глинистих порід.....	120
Висновки до четвертого розділу.....	122
РОЗДІЛ 5 МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ МАСОПЕРЕНЕСЕННЯ В СИСТЕМІ «РІДИНА – ТВЕРДЕ ТІЛО» В СТАТИЧНИХ УМОВАХ.....	124
5.1 Механізм масоперенесення при конвективній дифузії речовини в умовах періодичного процесу адсорбції.....	124
5.1.1 Математична модель масоперенесення в системі «одиночна частинка - середовище».....	124
5.1.2 Математична модель масоперенесення речовини у зовнішній фазі.....	127
5.1.3 Математична модель масоперенесення в апараті ідеального перемішування.....	129
5.2 Аналіз рівнянь математичної моделі.....	130
5.3 Методика розрахунку масоперенесення між рідким середовищем і твердим адсорбентом в масообмінному апараті перемішування.....	132
5.4 Перевірка адекватності математичної моделі результатам експериментальних даних.....	136
Висновки до п'ятого розділу.....	142

РОЗДІЛ 6 АСПЕКТИ ПРОМИСЛОВОГО ВПРОВАДЖЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ОЧИЩЕННЯ ВОДИ ВІД СПОЛУК ФЕРУМУ ТА АМОНІЮ ІЗ ВИКОРИСТАННЯМ ГЛИНИСТИХ СОРБЕНТІВ СУМСЬКОЇ ОБЛАСТІ.....	143
6.1 Апробація технології адсорбційного очищення води від сполук Феруму в промислових умовах.....	143
6.2 Розроблення промислової апаратурно-технологічної схеми адсорбційного очищення води глинистими сорбентами	145
6.2.1 Використання адсорбційної очистки води від сполук Феруму в технології виробництва диоксиду титану пігментного.....	145
6.2.2 Розрахунок економічної ефективності впровадження адсорбційної очистки води від сполук Феруму в технології виробництва диоксиду титану пігментного.....	149
6.2.2.1 Затрати при існуючій технології підготовки хімічно очищеної води.....	149
6.2.2.2 Затрати на водопідготовку при використанні адсорбційного очищення від сполук Феруму глинистими сорбентами.....	150
6.2.3 Використання адсорбційної доочищення господарсько- побутових стічних вод від сполук амонію на очисних спорудах населених пунктів.....	151
6.3 Шляхи утилізації відпрацьованих сорбентів.....	154
Висновки до шостого розділу.....	155
 ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ.....	 157
 СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	 159
 ДОДАТКИ.....	 175

ВСТУП

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

Сучасні масштаби забруднення водою внаслідок скидання недостатньо очищених господарсько-побутових та виробничих вод значно перевищують їх спроможність до самоочищення. Неефективна робота очисних споруд населених пунктів щорічно призводить до потрапляння у поверхневі води надмірних кількостей іонів амонію, що провокує незворотні зміни у функціонуванні водних екосистем за рахунок евтрофікаційних процесів. Для регіонів з високим природним фоном по вмісту Феруму загального, таких як Сумська область, особливо критичними є надходження у водойми наднормових викидів сполук Феруму зі стічними водами і шламами виробничих підприємств. Акумуляція цих сполук в організмі негативно позначається на життєво важливих функціях гідробіонтів. Крім того, високий вміст Феруму унеможлиблює використання води в ряді технологічних процесів. Вирішення цих питань вимагає впровадження екологічно безпечних, ефективних і водночас економічно доцільних технологій мінімізації вмісту у воді сполук амонію та Феруму. Виходячи з актуальності окресленої проблеми, дану роботу присвячено підвищенню рівня екологічної безпеки у водокористуванні за рахунок розробки і впровадження технології адсорбційного очищення вод із наднормовим вмістом іонів амонію та Феруму з використанням дешевих і доступних місцевих глинистих сорбентів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Проведення досліджень зумовлене необхідністю реалізації державної програми «Про концепцію розвитку водного господарства України» (Постанова Верховної Ради України від 14 січня 2000 року N 1390-XIV). Дисертаційна робота виконана згідно з планом науково-дослідної роботи кафедри хімії Сумського національного аграрного

університету з проблеми “Використання природних дисперсних сорбентів Сумської області в технологіях очищення води” (№ державної реєстрації 0109 U 003232).

Мета і задачі дослідження. Мета роботи полягає у підвищенні рівня екологічної безпеки шляхом розроблення технології адсорбційного очищення стоків і вод систем зворотного водопостачання від сполук амонію та Феруму місцевими природними глинистими сорбентами.

Для досягнення зазначеної мети необхідно вирішити такі завдання:

- оцінити ступінь екологічної небезпеки від забруднення поверхневих вод Сумської області сполуками амонію та Феруму, визначити джерела надходження стоків, які в найбільшій мірі визначають екологічну небезпеку, та встановити об’єкти, що чинять найбільший техногенний тиск на водні екосистеми;
- дослідити структуру, мінералогічний та хімічний склад використовуваних глинистих порід з метою прогнозування їх сорбційної спроможності;
- вивчити особливості адсорбції іонів амонію та Феруму місцевими глинистими сорбентами, ідентифікувати експериментальні дані теоретичним моделям адсорбції та встановити значення констант в рівняннях ізотерм адсорбції;
- встановити можливість підвищення сорбційної ємності глинистих порід за рахунок застосування хімічної активації;
- визначити раціональні режимні параметри ведення процесу адсорбції в статичних умовах, розробити математичну модель процесу масоперенесення в системі «рідина – тверде тіло» для реактора ідеального перемішування та перевірити її на адекватність;
- запропонувати інженерну методику розрахунку раціональних робочих параметрів адсорбційного реактора перемішування;
- розробити апаратурно-технологічну схему очищення стічних вод від іонів амонію та Феруму й оцінити ступінь економічної доцільності використання адсорбційного очищення стічних вод місцевими глинистими породами;
- запропонувати екологічно безпечний спосіб утилізації відпрацьованих сорбентів.

Об'єкт дослідження – екологічна небезпека, яка формується в процесі надходження в поверхневі води стоків, що містять наднормові кількості іонів амонію та Феруму.

Предмет дослідження – закономірності адсорбції з водних середовищ іонів амонію та Феруму місцевими глинистими мінералами (на прикладі глинистих родовищ Сумської області).

Методи досліджень: експериментальні дослідження проводили із застосуванням методів: фотоколориметрії, титриметрії, рентгенівської дифрактометрії, растрової електронної мікроскопії з функцією рентгенівського мікроаналізу, математичного моделювання та статистичної обробки отриманих результатів з використанням пакетів програм Microsoft Excel, Digimizer 3.0.5.0, Harvard ChartXL 3.0.

Наукова новизна одержаних результатів. У результаті комплексного теоретичного і експериментального дослідження процесу адсорбційного очищення вод від іонів амонію та Феруму природними глинистими мінералами родовищ Сумської області, вперше:

- проведено комплексну оцінку рівня екологічної небезпеки від забруднення поверхневих вод Сумської області сполуками амонію та Феруму;
- на основі ресурсо-сировинної бази глинистих мінералів підібрано перспективні сорбенти з шести родовищ Сумської області для водоочисних технологій, вивчено їх структуру, мінералогічний та хімічний склад;
- встановлено особливості адсорбції іонів амонію і Феруму досліджуваними глинистими мінералами та ідентифіковано отримані експериментальні дані теоретичним моделям адсорбції в системі «тверде тіло - рідина», встановлено константи в рівняннях ізотерм адсорбції;
- визначено раціональні параметри адсорбції іонів амонію та Феруму із стічних вод природними сорбентами Сумської області;
- розроблено математичну модель масоперенесення в системі «рідина – тверде тіло» при адсорбції в статичних умовах.

Практичне значення одержаних результатів. На основі отриманих результатів досліджень розроблено технологію адсорбційного очищення води для промивки пасти гідрату діоксиду титану (ГДТ) від солей сульфату феруму, що використовується при виробництві діоксиду титану пігментного з ільменітового концентрату. Дану технологію рекомендовано для створення замкненої системи промивних вод на етапі «білої» фільтрації пасти ГДТ з метою зменшення водовитрат і уникнення забруднення поверхневих водойм.

Отримані кінетичні залежності масоперенесення в системі «рідина-тверде тіло» передано Охтирському державному підприємству «Водоочистка» ТОВ «Водоторгприлад» для використання в проектній документації на промислові очисні установки. Розроблено апаратурно-технологічну схему адсорбційного очищення вод, забруднених сполуками амонію та Феруму. Запропоновано способи утилізації відпрацьованих сорбентів. Очікуваний економічний ефект від впровадження розробленої технології адсорбційного очищення зворотних вод у виробництві титанового пігменту на підприємстві продуктивністю в 40 тис. т/рік складе 119 600 грн.

Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, обробці отриманих результатів та їх аналізі; встановленні характеристик структурного, мінералогічного та хімічного складу використовуваних сорбентів; знаходженні кінетичних залежностей з метою розрахунку адсорбційного обладнання для технологій очищення стоків від сполук амонію та Феруму; проведено ідентифікацію експериментальних даних теоретичним моделям; розроблено апаратурно-технологічну схему процесу адсорбційного очищення вод, забруднених сполуками амонію та Феруму; формулюванні основних положень та висновків. Постановка завдань та їх обговорення проводились під керівництвом кандидата технічних наук, доцента, в.о. завідувача кафедри загальної хімії Сумського державного університету Большаніної Світлани Борисівни. Внесок автора у роботах, опублікованих у співавторстві, наведено в списку публікацій за темою дисертації.

Апробація результатів роботи. Основні положення та результати роботи були представлені на щорічних науково-практичних конференціях викладачів, аспірантів та студентів Сумського національного аграрного університету (2008, 2011 рр.); XII Міжнародній науково-технічній конференції „Екологія і здоров’я людини. Охорона водного та повітряного басейнів. Утилізація відходів”, (м. Алушта, 2005); Міжнародній науково-практичній конференції молодих вчених „Аграрний форум-2007”, (м. Суми, 2007); XV та XVIII Міжнародних науково-технічних конференціях “Екологічна та техногенна безпека. Охорона водного та повітряного басейнів. Утилізація відходів”, (м. Бердянськ, 2007, 2010); V науково-практичній конференції «Вплив руйнівних повеней, паводків, небезпечних геологічних процесів на функціонування інженерних мереж та безпеку життєдіяльності», (м. Яремче, 2009); XVI Російському симпозиумі з растрової електронної мікроскопії і аналітичних методів дослідження твердих тіл (РЭМ-2009) (м. Черноголовка Московської обл., 2009); Всеукраїнській міжвузівській науково-технічній конференції, (м. Суми, 2010).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 14 наукових праць: 5 статей, з них 4 у фахових виданнях, 1 стаття у інших збірниках, 9 тез доповідей.

Структура та обсяг роботи. Дисертаційна робота складається із вступу, шести розділів, висновків, списку використаних джерел і додатків. Матеріали дисертаційної роботи викладені на 216 сторінках загального тексту, включаючи 20 таблиць та 62 рисунки (з них 20 повністю займають площу сторінки), 152 позиції списку використаних джерел (на 16 сторінках) та 5 додатків (на 42 сторінках).

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ІНФОРМАЦІЇ ЩОДО СУТІ ДОСЛІДЖУВАНОЇ ПРОБЛЕМИ

1.1 Вплив техногенної діяльності людини на екологічний стан поверхневих вод України

Забруднення природних водойм в результаті господарської діяльності людини на сьогодні є однією з найбільш актуальних проблем, вирішення якої вимагає згуртованих зусиль світової наукової спільноти. Сучасні темпи зростання народонаселення в світі неодмінно спричинять подальше нарощування обсягів промислового виробництва, енергетичної галузі, збільшення площ, зайнятих у землеробстві, розбудову міських інфраструктур. Розвиток всіх цих галузей потребує інтенсивної експлуатації водних ресурсів що невідворотно пов'язано зі збільшенням навантаження на водні об'єкти через скидання стоків. Недбале відношення до цієї проблеми провокує катастрофічні наслідки, які набувають планетарного масштабу.

Україна вважається однією з найменш забезпечених власними водними ресурсами країн Європи. Незважаючи на те, що потенційні ресурси річкових вод України складають $209,8 \text{ км}^3$, з них в межах країни формуються лише 25 % - близько $52,4 \text{ км}^3$ у середній за водністю рік. Тобто на одного жителя країни приходиться лише 1 тис. м^3 води. Для порівняння, у Великобританії цей показник - 5 тис. м^3 на одну особу, у Франції – 3,5 тис. м^3 , в Німеччині та Швеції – 2,5 тис. м^3 [1,2].

Основними напрямками водокористування в Україні є комунальне господарство, що забезпечує водою населення, сільське господарство і промисловість. В останні десятиріччя у зв'язку зі спадом виробництва та кризою у сільськогосподарській галузі відбір води з поверхневих джерел скоротився більш, ніж у двічі. Разом з тим змінилася структура водокористування: частка використаної води для меліоративних цілей знизилася у 2 рази, але зросли в 1, 5 рази витрати води на господарсько-побутові потреби і в 1,1 рази – на виробничі [3].

Не дивлячись на зменшення загального водокористування, антропогенне навантаження на водні джерела в Україні знаходиться на загрозово високому рівні, особливо в регіонах, де сконцентровані промислові і сільськогосподарські потужності. Потрапляння у водойми забруднюючих речовин становить загрозу для життєдіяльності гідробіонтів і екосистеми в цілому, а також робить воду непридатною, а іноді й небезпечною, для використання у народному господарстві, завдаючи шкоди здоров'ю і безпеці населення [4, 5]. Виділяють типи забруднення поверхневих і підземних вод:

- механічне – підвищення вмісту механічних домішок;
- хімічне – надходження у воду органічних і неорганічних речовин токсичної і нетоксичної дії;
- бактеріальне і біологічне – наявність у водоймі великої кількості патогенних бактерій, грибів і водоростей;
- радіоактивне – присутність у воді радіоактивних речовин;
- теплове – скидання у водойми підігрітих вод від теплових і атомних електростанцій.

Кризові явища, що спостерігаються у водних та навколоводних екологічних системах України, передусім зумовлені екстенсивним характером економіки. Розвиток галузей виробництва з високою питомою часткою ресурсо- і енергоємних технологій, введення в експлуатацію нових і, як правило, ерозійно небезпечних орних земель, низький рівень екологічної культури, особливо людей, які приймають стратегічні рішення, зумовили деградацію навколишнього середовища, забруднення поверхневих і підземних вод, ґрунтів і повітря. Деструктивні процеси в навколишньому середовищі негативно позначилися на стані здоров'я населення, як наслідок - зменшилася тривалість життя, рівень народжуваності, а отже і чисельність населення України [6].

Забруднення вод за характером штучно внесених людиною чужорідних речовин поділяють на промислове, агрохімічне та побутове. Промислове забруднення зумовлюється стоками підприємств, з якими у водні об'єкти вносяться різноманітні шкідливі і токсичні речовини, що, як правило, є важкорозчинними.

Характер техногенного забруднення різниться в залежності від промислового спрямування регіону: енергетика, транспорт, видобувна і нафтопереробна галузі, хімічне виробництво, металопереробка та машинобудування вносять зі стоками відповідний спектр речовин. Підраховано, що у світовий океан щорічно надходить до 6 млн. т нафтопродуктів, близько 25 млн. т Феруму, 400 тис. т Купруму, Мангану та Цинку, більше 180 тис. т Фосфору і Плюмбуму, до 3 тис. т Меркурію [7]. Особливої уваги заслуговує радіоактивне забруднення світового океану через захоронення відходів та аварії при експлуатації АЕС. Порушення екологічної рівноваги між процесами забруднення та самоочищення водою може стати катастрофічним при відсутності ефективних дій, направлених на попередження факторів техногенної небезпеки.

Серед чинників, які призвели нашу державу до межі екологічної катастрофи, у промисловості слід виділити [7, 8]:

- недосконалість існуючих технологій, які у 2-3 рази перевищують ресурсо- та енергоємність виробництва у розвинутих країнах;
- високий рівень концентрації промислових об'єктів у окремих регіонах;
- недостатні потужності, а подекуди і відсутність очисних споруд;
- недосконалість існуючих технологій водоочищення та недотримання правил експлуатації існуючих очисних об'єктів;
- неефективність правових і економічних механізмів розвитку екологічно безпечних технологій;
- низький рівень екологічної освіченості населення країни.

Причиною забруднення поверхневих і підземних вод є нарощування кількості шламосховищ, териконів, звалищ, в яких щорічно по Україні накопичується 1 500 т твердих відходів. В результаті мізерного рівня їх утилізації, сумарно під відходами зайнято 130 тис. га площі. Велику загрозу несуть шламосховища підприємств хімічної промисловості. Сюди ж слід додати негативну практику збору, переробки та зберігання відходів комунального господарства [8, 9].

Агрохімічні забруднення є результатом надмірного використання в сільськогосподарському виробництві добрив та засобів захисту рослин, що

призводить до накопичення високих концентрацій нітратів, фосфатів, пестицидів та гербіцидів різної хімічної природи, при розкладанні яких у водному середовищі ініціюються небажані хімічні процеси, що супроводжуються накопиченням токсичних речовин та викликають евтрофікаційні зміни у водоймах [10-12].

За кількістю орних угідь на душу населення Україна займає сьоме місце серед найбільших аграрних країн, а за відносною кількістю розораних земель від загальної території (близько 69 %) наша держава посідає перше місце у світі. А от ефективність використання земельних ресурсів в Україні - набагато нижча, ніж в середньому по Європі. В результаті недбалого господарювання, нераціонального внесення мінеральних добрив та отрутохімікатів, необґрунтованої експлуатації меліоративних систем відбувається зниження родючості і вимивання поживних речовин через ерозійні процеси. Підраховано, що під час зливи з 1 га чорноземних полів виноситься до 600 кг Нітрогену, 400 кг – Фосфору і 50 кг Калію. Щорічно в річки, ставки і озера потрапляє у середньому 11 млн. т Калію, що в 2,3 рази перевищує кількість внесеного на поля з добривами [7].

Значно забруднюють поверхневі води тваринницькі комплекси і літні табори по випасу худоби, розташовані по берегах рік. Оскільки висококонцентровані стоки ферм багаті органічними речовинами і біогенними елементами (азот, фосфор), то їх надходження призводить до зміни трофічного статусу водойм та має безпосередній токсичний ефект на водну біоту [13 – 15].

Загрозу для екологічного стану поверхневих вод створює побутове забруднення в результаті скидання неочищених або недостатньо очищених комунальних вод. У побутових стічних водах частка органічної речовини складає близько 58%, мінеральної речовини – 42%. Надходження у водойми багатих органікою вод без достатньої очистки викликає дефіцит кисню, накопичення сірководню та посилене розмноження ціанобактерій, що у свою чергу викликає масові замори водних організмів, особливо промислових видів риби. Значну частку в забрудненні води вносять детергенти. До їх складу входять як активна основа поверхнево активні речовини (ПАР) і різні добавки: лужні і нейтральні електроліти, перекисні сполуки, речовини, що запобігають ресорбції забруднювачів. Детергенти,

потрапляючи у водні об'єкти, викликають спінювання, погіршують органолептичні властивості води, порушують процеси кисневого обміну, токсично впливають на фауну, утруднюють процеси біологічного окислення органічних речовин, перешкоджають біологічному очищенню стічних вод та суттєво впливають на процеси біологічного самоочищення водойм [16, 17].

В більшості випадків очисні споруди населених пунктів України не справляються з обсягами стоків. Особливо відчутною ця проблема є для мегаполісів, де технічні потужності очисних систем при їх проектуванні просто не були розраховані на сьогоднішню кількість населення. Їх технічне переоснащення потребує значних капіталовкладень. Якщо великі міста, більш жорстко контрольовані природоохоронними органами, мають очисні споруди, то дрібні населені пункти, на яких утворюються невеликі обсяги стічних вод, таких споруд, як правило, не мають і господарсько-побутові води надходять у водойми без очищення [8].

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

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

Розробка заходів щодо оздоровлення водних ресурсів – необхідний етап поліпшення екологічного стану країни в цілому. Науково обґрунтоване управління водними ресурсами держави з метою раціонального комплексного їх використання на певній території можливе при впровадженні басейнового принципу управління [1, 8]. Глобальне вирішення проблеми екологізації водокористування вимагає детального аналізу причин і наслідків з урахуванням інтегральної характеристики особливостей водноресурсного потенціалу, геологічних умов та характеру техногенного впливу у кожному регіоні країни [6, 18].

1.2 Техногенне навантаження на поверхневі водні системи Сумської області

Територія Сумської області за гідрологічною класифікацією відноситься до басейну р. Дніпра (рис. 1.1). Площі зайняті водними об'єктами складають 92,8 тис. га (3,9% території області), вони розподілені між басейнами річок Десни (45,5 %), Псла (23,4 %), Сули (18,6 %), Ворскли (12,5%) з загальним об'ємом води майже 130 млн.м³ [3]. Гідрографічна сітка області включає одну велику річку – Десна (120 км в межах області), середні річки – Сейм (187 км), Клевень (124 км), Сула (165 км), Псел (185 км), Хорол (56 км) і Ворскла (118 км). Їх загальна довжина – 838 км. Крім цього, в області налічується 1536 малих річок (загальна довжина 7182 км), в тому числі 170 завдовжки 10 км (загальна довжина 4695 км). Річкова мережа області помірно розвинута, середня густота її становить 0,35 км/км², що майже співпадає з середньою густотою річкової мережі в Україні. Найбільш густа вона в басейні Сули – 0,44 км/км², найменш густа – в басейні Десни – 0,30 км/км². Десна, Сейм, Псел, Ворскла – транзитні ріки, оскільки вони зароджуються у прикордонних з Сумською областю районах Росії. Середньорічний сумарний стік річок області становить 5,68 км³, в тому числі: стік сформований в межах області – 2,19 км³, транзитний стік – 3,49 км³. В області налічується 46 водосховищ загальним об'ємом 102,74 млн.м³, корисним – 82,14 млн.м³, 2175 ставків загальним повним об'ємом води 124,3 млн.м³ та 537 озер [19, 20].

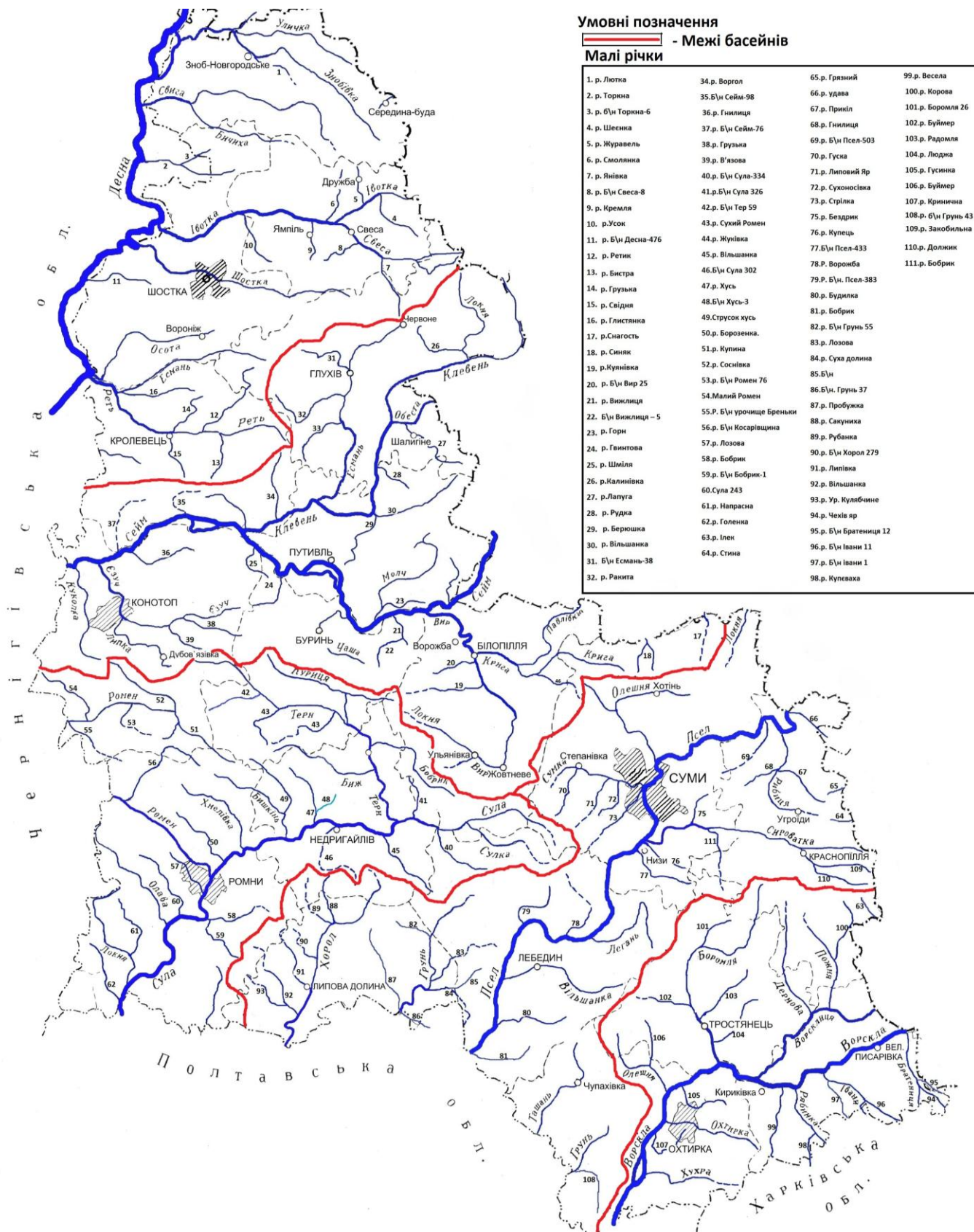


Рисунок 1.1 — Гідрографічна карта Сумської області

Води річок використовують для гідроенергетики (р.Псел), промислового та сільськогосподарського водопостачання, задоволення господарсько-побутових потреб населення. Екологічний стан поверхневих вод відображає сумарний вплив природних та антропогенних чинників. Нажаль на сьогодні найвагомим негативним фактором є господарська діяльність людини: скидання господарсько-побутових чи промислових стічних вод, сусідство з тваринницькими комплексами, звалищами та використання сільськогосподарських угідь з недотриманням екологічних норм.

Для задоволення виробничо-господарських потреб області у воді в 2009 р. використано 106,1 млн. м³ води, що майже на 20 млн. м³ менше в порівнянні з попередніми 2007, 2008 роками. В тому числі з поверхневих джерел було використано 56,84 млн. м³.

Найбільшими споживачами води в Сумській області є підприємства житлово-комунального господарства (частка в загальному водоспоживанні у 2009 році - 39,6 %, промисловості - 13,3 % та сільського господарства, включно з ставково-рибним господарством - 46,3 %. Основні промислові потужності області зосереджені у містах Суми, Конотоп, Охтирка, Ромни, Шостка, де розташовані найбільші підприємства. В промисловості найбільш водоемкими є такі галузі: хімічна та нафтохімічна – близько 43 %; машинобудівна – близько 23,0 %; харчова – близько 19 %; енергетична – близько 13 %; нафтодобувна – близько 5 %.

Обсяги водовідведення у поверхневі водні об'єкти у 2009 році становили 58,53 млн. м³. В порівнянні з попередніми роками відмічається зменшення кількості стоків на рівні 10%, що пов'язують з загальним спадом виробництва у регіоні, що підтверджує загальні тенденції водокористування України [2, 3]. Обсяги оборотної та послідовно використаної води у 2009 році знизилися до 143,1 млн. м³, у порівнянні з 184,8 млн. м³ у 2008 р. та 207,4 млн. м³ у 2007 р., що також відповідає загальноекономічній практиці цього періоду.

У загальному водовідведенні в період з 2007 по 2009 роки частка стоків, що не відповідають екологічним нормативам, коливалася в межах 37 – 40 %. За даними 2009 року об'єм забруднених зворотних вод, скинутих у поверхневі водойми, склав

22,42 млн. м³ (з них без очищення 0,07 млн. м³), нормативно очищених 7,043, та нормативно чистих без очистки 29,07 млн. м³. В розрізі басейнів окремих річок області найбільші об'єми водозабору та водовідведення приходяться на рр. Псел та Десна, переважно її притоки р. Сейм. (таблиця 1.1). Частка забруднених стоків, що повертаються у водойми, ілюструє рівень техногенного навантаження і переважає у басейнах рік, що зазнають найбільшого антропогенного тиску через велику концентрацію населення, промислових підприємств і сільськогосподарських угідь. Так, у води р. Псел забрудненими надходять більше половини зворотних вод – 58,7 %, до р. Сейм забрудненою повертається майже третина стічних вод, а до р. Сула – більш, ніж п'ята частина. Дана ситуація вказує на те, що очисні системи населених пунктів, розташованих по берегах цих водойм, не справляються з поставленою задачею.

Таблиця 1.1 — Забір, використання та відведення води у 2009 р, млн. м³ [3]

Назва водного об'єкту	Забрано води із природних водних об'єктів - всього	Водовідведення у поверхневі водні об'єкти		
		всього	з них забруднених зворотних вод	Частка забруднених стоків, %
р. Ворскла	8,91	4,701	0,435	9,3
р. Псел	54,89	30,36	17,82	58,7
р. Сула	7,952	4,787	1,141	23,8
р. Десна	34,38	18,68	3,025	16,2
у тому числі:				
р. Сейм	19,86	10,05	2,879	28,6
р. Шостка	7,032	5,475	0,02	0,36

На екологічний стан поверхневих вод відчутний вплив чинять дренажно-скидні води, що фільтруючись через ґрунти вбирають в себе значну кількість добрив, пестицидів, важких металів і виносять їх у водоприймачі. Потенційним джерелом забрудників для цього типу вод є місця видалення відходів – сховища та майданчики для зберігання шламів підприємств області, відвали, поля фільтрації, полігони твердих побутових відходів населених пунктів. Зокрема, до категорії екологічної безпеки В (небезпечні) відносяться відкриті насипні звалища залізного

купоросу ВАТ «Сумхімпром» (м. Суми), під які зайнято 2,5 га площі, де зберігається більше 1 млн. т. небезпечних відходів, більше 60 га зайнято відвалами кальцію сірчаноокислого, відпрацьованого у процесі виробництва фосфорних добрив. У спадок від Шосткинського заводу хімічних реактивів у відкритому шламонакопичувачі біля с. Ображіївка Шосткінського району залишилося більше 40 т. відходів 2 та 3 класу небезпеки, до складу яких входять фенол і формальдегід, шлами виробництва йодметану, йодетану, гідрохінону, марганцю сірчаноокислого, марганцю вуглекислого, відходи, що містять хлорбіфеніли, пестициди.

Небезпеку становлять виробничо-технологічні відходи видобутку та первинної обробки нафти – шламонакопичувачі бурових відходів поблизу сіл Андріяшівка, Ярмолинці, Малі Бубни, Саханське, Артюхівка, Рогінці Роменського району, сіл Кударі, Мошенка, Лутище, Бугрувате Охтирського району Сумської області.

Потенційно небезпечні сховища та майданчики для зберігання шламів гальванічного виробництва ряду промислових підприємств обласного центру (АТ Сумське машинобудівне науково-виробниче об'єднання ім. Фрунзе, АТ «Насосенергомаш») та найбільших міст області (ВАТ Роменський завод «Тракторозапчастина», ВАТ «Конотопський арматурний завод», завод «Імпульс» в м. Шостка), особливо ті, що містять гальванічні шлами з осаджувачем вапняним молоком (3 клас небезпеки) та шлами, здобуті під час процесу електрокоагуляційного очищення та при використанні залізовмісних реагентів (2 клас небезпеки).

Особливої уваги заслуговують полігони твердих побутових відходів, куди потрапляє сміття, одержане в процесі прибирання приватних осель, вулиць, місць загального користування. Більшість наявних полігонів в області потребують щорічного розширення та реконструкції, у тому числі в містах Лебедин, Охтирка, Ромни, Тростянець, Дружба, смт. Ямпіль, Зноб-Новгородське. Якщо своєчасно не вжити цих заходів, створюється загроза забруднення навколишнього середовища через неконтрольовані звалища побутових відходів. Подібна ситуація спостерігається в містах Білопілья, Буринь, Ворожба, Глухів, Путивль, смт.

Краснопілля, Липова Долина, Недригайлів, Вороніж, Жовтневе, де питання побудови нових полігонів ТПВ стоїть особливо гостро.

Потенційним джерелом забруднення є численні запаси хімічних засобів захисту рослин, що вичерпали свій термін придатності, або потрапили в категорію заборонених до використання препаратів. Утилізація таких речовин вимагає чималих коштів. На території Сумського району потребують вивезення і знешкодження близько 1,4 т пестицидів у с. Северинівка та 1,5 т в с. Сула. При неможливості проведення заходів по утилізації, важливо суворо дотримуватися правил зберігання цих речовин. Для зниження рівня загрози забруднення довкілля постала необхідність перезатарення близько 77 т пестицидів, розташованих на території с. Свеса Ямпільського району Сумської області [9].

На території Сумської області налічується 66 комплексів очисних споруд загальною потужністю 296 тис. м³/добу. 48 комплексів працюють в режимі штучного біологічного очищення з подальшим скидом очищених чи недостатньо очищених стоків у водні об'єкти. Причиною незадовільної роботи очисних споруд є фізична та моральна застарілість обладнання. Незадовільний стан комунікацій, спрацювання і несвоєчасна заміна обладнання провокує аварійні ситуації на каналізаційних системах населених пунктів, що призводить до скидання у водойми неочищених стічних вод.

Привертає увагу той факт, що з року в рік в доповідях про стан навколишнього середовища Сумської області відмічається перевищення у поверхневих водах норм ГДК по амонію сольовому та залізу загальному. Надходження надмірних кількостей амонію зазвичай свідчить про негаразди в роботі систем комунального водоочищення, а високий фон Феруму загального, крім суто природних причин, може сигналізувати про недостатній рівень очистки стоків промислових підприємств, передусім хімічних та металопереробних.

Ця ситуація вимагає більш детального аналізу з метою виявлення і локалізації джерел надходження забрудників, дослідження просторового їх розподілу і часової динаміки, прогнозування можливих наслідків для екосистеми поверхневих водойм,

зважаючи на шкодочинність вказаних іонів на функціонування водної біоти та можливих ризиків при використанні водозаборів з таких джерел в технічних цілях.

1.3 Шкодочинність сполук амонію і Феруму та екологічні наслідки їх впливу на поверхневі води

1.3.1 Природні та антропогенні шляхи надходження та вплив сполук амонію на стан екосистеми поверхневих водойм

Природне виділення аміаку з поверхні Землі становить близько 10^8 т/рік, в тому числі для країн Європи близько $7,5 \cdot 10^5$ т/рік. Антропогенні викиди аміаку значно перевищують природні. В Європі більш, ніж 95% всіх викидів аміаку надходить з сільськогосподарських джерел, головним чином, з відходів тваринництва, що складає близько $5,251 \cdot 10^6$ т/рік. Основними промисловими джерелами викидів аміаку є заводи по виробництву аміаку, добрив та азотної кислоти. Загальний викид аміаку за рахунок промислових процесів, відходів тваринництва і внесення добрив оцінюється для Європи в $6,434 \cdot 10^6$ т/рік [4, 21]. Після розчинення аміаку у воді, розчин має лужну реакцію внаслідок утворення гідроксиду амонію. Його запах у воді відчувається при концентрації 0,037 мг/л, присмак – при 5-10 мг/л [4].

Надлишкові кількості сполук амонію зумовлюють у водоймах збільшення первинної продуктивності синьо-зелених та планктонних водоростей: мікроцистіс, анабена, евглена зелена, хламідомонада, тощо, які є індикатором евтрофікації. Концентрація синьо-зелених водоростей може перевищувати 1 млн. клітин на см^3 води, тобто на поверхні водойм утворюється плівки товщиною до 2-х см із спор і відмерлих водоростей. При цьому відмічається різке зменшення зоопланктону. Загибель водоростей і подальше їх гниття спричиняє надходження у водойми токсинів, аміаку, сірководню, інших отруйних речовин, що викликає зниження рівню кисню у воді, а гіпоксичні умови призводять до загибелі гідробіонтів [10].

Патогенний вплив синьо-зелених водоростей на життєдіяльність риб проявляється комплексно: функції їх організму порушуються як від дії ендотоксинів

водоростей, токсичних речовин бактеріального походження, продуктів розкладання органічної речовини водоростей, так і через розвиток у воді гнилісних процесів із виділенням отруйних газів (аміак, метан, сірководень), які спричиняють дефіцит кисню [22 - 24].

Стійкість риб до токсикантів, зокрема аміаку, більшою мірою визначається екологічними особливостями видів, ніж їх систематичним положенням. До екологічної групи риб з високою стійкістю до вмісту сполук амонію у воді належать риби, що живуть у замулених місцях – в'юн, карп і карась; групу середньо стійких видів утворюють гамбузія, голец, лин, плотва, лящ, краснопірка, найбільш вразливими відносно сполук амонію є види, що живуть у проточних водах - бичок, піскар, окунь, головень [25, 26].

Токсична дія сполук амонію полягає в зниженні здатності гемоглобіну риб зв'язувати кисень. Токсичні концентрації складають (мг/л): для молоді форелі 0,2; дорослої райдужної форелі 0,6; форелі струмкової 0,8; коропа і лина 2,0. Концентрації 10 мг/л аміаку затримують ембріональний розвиток плотви. Ознаки інтоксикації у риб: збудження, судоми; риба метається у воді і навіть виплигує на поверхню; через кілька секунд приймає спинне положення. гине з широко розкритими зябрами і ротом; тулуб і зябра криті слизом. Механізм дії – збудження центральної нервової системи, враження зябрового епітелію, гемоліз еритроцитів [27 - 30].

Сполуки амонію, що містяться в природних водах, в процесі кругообігу нітрогену поступово підлягають нітрифікації за участю мікроорганізмів. Зокрема, бактерії *Nitrosomonas* окислюють амоній до нітритів відповідно до реакції



Подальше перетворення нітритів до нітратів відбувається за участі бактерій *Nitrobacter*



На завершення кругообігу, нітрит- і нітрат-іони повинні перетворитися під дією бактерій-денітрифікаторів в газоподібні сполуки N_2 або N_2O [31]. Але внаслідок зростання масштабів використання добрив та збільшення об'ємів

азотовмісних відходів різноманітних виробництв, стабільність природного кругообігу Нітрогену порушується. Наслідком цього є накопичення у водоймах нітритів і нітратів. Іноді їх концентрація може досягати токсичного значення. При потраплянні у кишківник риб нітрати і нітрити спричиняють подразнюючу дію на слизову оболонку, а після всмоктування у кров нітрати викликають кисневе голодування тканин (гемоглобін втрачає здатність зв'язувати і віддавати кисень), різко порушується осморегуляція (іони K^+ , Na^+ не затримуються в організмі риб і виводяться назовні) [32].

1.3.2 Природні та антропогенні шляхи надходження та вплив сполук Феруму на стан екосистеми поверхневих вод

Головним джерелом сполук Феруму у природних водах є процеси хімічного вивітрювання і розчинення гірських порід. На вміст Феруму в поверхневих і підземних водах Сумської області значний вплив чинить сусідство з Курською магнітною аномалією – одним з найбільших залізорудних басейнів Росії. Серед джерел надходження сполук Феруму антропогенного походження особливу небезпеку несуть стічні води і шлами виробництв області хімічного, металургійного, машинобудівельного, металообробного, нафтохімічного, хіміко-фармацевтичного та лакофарбового напрямку [4, 33 - 35].

Важливим фактором міграції і перерозподілу Феруму в природі є біомаса Землі, в складі якої міститься до 10 млрд т цього елемента. Деякі складові харчових ланцюгів активно накопичують Ферум. Зокрема, акумулює його водна флора, причому інтенсивність накопичення залежить від пори року. В організмі синьо-зелених водоростей вміст Феруму може складати до $113 \cdot 10^{-2}$ % сухої маси. Завдяки діяльності залізобактерій, Ферум у водоймах не розсіюється, а швидко окислюється і концентрується у донних відкладеннях. Тваринні організми акумулюють Ферум в менших кількостях, ніж рослини [4].

Реакція гідробіонтів на дію металів є множинною. Узагальнення літературних даних з цього питання показує, що в організмі тварин метали впливають на

функціонування багатьох життєвоважливих органів, тканин і структур. Ці токсиканти змінюють функцію крові, серця водних тварин, вражають зябра. Токсичність сполук Феруму у воді залежить від рН. В лужному середовищі токсичність для риb різко збільшується, тому що утворюються гідроксиди Феруму, які здатні осаджуватися на зябрах. Накопичення Феруму в зябрах риb і ракоподібних здійснюється шляхом комплексоутворення, що призводить до коагуляції слизу в зябрах. Метал швидко пригнічує секреторні слизові клітини, розташовані в основі зябрових пелюсток, наслідком чого є розвиток гіпоксії. Це викликає перебудову в фізіолого-біохімічних процесах крові і тканин, направлену на підтримання кисневого режиму в організмі (збільшення частоти дихання і серцебиття). Ферум III гідроксид може осаджуватися на ікрі риb та зябрах мальків, викликаючи їх загибель, тому вода з підвищеним вмістом сполук Феруму непридатна для інкубації ікри риb [30, 36].

Частина металів у вигляді зв'язаних комплексів або вільних катіонів здатна проникати у кров і зв'язуватися з білками та жирними кислотами оболонки клітин крові, порушуючи їх проникність. В ряду металів: Цинк, Кадмій, Купрум, трьохвалентний Ферум, Меркурій, Плюмбум зростає здатність збільшувати проникність еритроцитів крові риb для Калію [37]. Порушення в одному ланцюгу життєвих процесів можуть провокувати послідовний розлад всіх функцій клітини і навіть її загибель. Тож, в організмі гідробіонтів під дією сполук Феруму відбуваються зміни, які прямо чи опосередковано впливають на функціонування системи забезпечення кисневого режиму організмів.

В нормальних умовах у водоймах встановлюється екологічна рівновага, тобто такий стан системи, при якому забезпечується її стабільність, здатність відновлюватися після негативних впливів. Самоочищення водойм передбачає сукупність фізичних, хімічних, біологічних та інших процесів, які відновлюють якість води, і є частиною глобальної трансформації речовини і енергії в біосфері. Але сучасні масштаби забруднення водойм значно перевищують їх здатність до самоочищення.

1.4 Небезпека виникнення аварійних ситуацій при експлуатації гідротехнічних споруд в умовах забруднення води сполуками амонію та Феруму

Як вже було розглянуто вище, присутність у воді великих кількостей сполук амонію, через порушення трофічних процесів всередині водойми, призводить до інтенсивного розвитку мікрофлори і накопичення органічних речовин. В разі присутності металів у багатих органікою водах можуть формуватися стійкі металоорганічні комплекси. Такі води характеризуються низьким значенням рН, колірністю і наявністю великої кількості залізоокислюючих бактерій, здатних відкладати навколо клітини оксиди Феруму. Кількість залізобактерій може сягати сотень клітин в 1 мл води, а концентрація по біомасі до 100 мг/л [38].

У випадку здійснення водозаборів з таких джерел відбувається заростання внутрішньої поверхні трубопроводів слизовими відкладами залізобактерій високої механічної міцності, які не змиваються током води. Це явище створює ряд факторів небезпеки: загрозу здоров'ю людини через розмноження у відкладеннях патологічної мікрофлори, що вимагає додаткових бактерицидних заходів у випадку питного водопостачання, та загрозу виникнення корозійних процесів, що створює техногенну небезпеку експлуатації систем водопостачання.

Так, залізобактерії родів *Gallionella*, *Crenothrix*, *Leptothrix* є активними корозійними агентами, що спричиняють анаеробну корозію металів, використовуваних у будівництві гідротехнічних споруд, матеріалів трубопроводів, машин і механізмів, що контактують з водою [39]. Корозія починається з утворення на внутрішній поверхні труби жовтих і темно-коричневих нашарувань або каверн з гідроокису трьохвалентного Феруму. Розвиток залізобактерій призводить до виникнення зон із різним ступенем аерації - ділянки труб під кавернами опиняються ізольованими від води і доступу кисню на відміну від добре аерованих ділянок, що омиваються водою. Виникнення корозійних струмів обумовлюється формуванням пар диференційної аерації з різним значенням електродних потенціалів, в результаті чого відбувається руйнування анодних ділянок під кавернами. Діяльність залізобактерій викликає окислення Fe^{2+} до Fe^{3+} , який в подальшому підлягає

гідролізу. Утворення гідроксиду трьохвалентного Феруму супроводжується зниженням рН до 5-6, тобто додатковим створенням корозійного середовища. В результаті інтенсивного споживання кисню і наростання відкладень $\text{Fe}(\text{OH})_3$ анаеробні умови на анодних ділянках поглиблюються, що призводить до зростання різниці потенціалів і збільшення швидкості корозії [40]. Поява відкладень призводить до зменшення діючого перетину трубопроводу, а отже зниження їх пропускної здатності. Недостатня швидкість руху супроводжується осадженням з води грубодисперсних домішок і утворенням донних осадів, що може стати причиною аварійних ситуацій при роботі водонагрівального обладнання.

При експлуатації систем водяного охолодження на поверхні теплообміну можливе утворення накипних відкладень. Як відомо, накип утворюється, в основному, при термічному розкладі гідрокарбонатів кальцію і магнію. В разі наявності у непом'якшеній воді сполук Феруму, до складу накипу разом з Кальцій гідроксидом і Магній оксидом долучаються $\text{Fe}(\text{OH})_3$ та інші зважені частинки, підсилюючи загальний об'єм відкладень. Причиною переважної більшості всіх аварій електроводонагрівальних приладів є жорстка вода. На нагрівання такої води витрачається на 15-25 % більше енергії, ніж м'якої. Шар накипу в 1,5 мм зменшує теплопередачу на 15 %, 3 мм – на 25 %, 7 мм – на 40%, 10 мм – вдвічі [41].

В процесах водопідготовки в котельних і електростанціях з метою пом'якшення води часто використовуються іонообмінні технології. В разі присутності в енергетичних водах сполук Феруму (II) і (III) виникає проблема отруєння іоніту катіонами Феруму, що призводить до значного зменшення його обмінної ємності, а також ускладнюється регенерація катіоніту через окислення іонів Fe^{2+} з утворенням Ферум (III) гідроксиду в адсорбційному об'ємі. Це вимагає проведення додаткових попередніх заходів пом'якшення води реагентними методами або використання катіоніту в кислій формі, що може спровокувати корозійні процеси [42].

Отже, за умови сумісної присутності у воді високих концентрацій амонію, як чинника накопичення надлишку органіки, та Феруму в ході їх хімічної трансформції створюються передумови для розвитку мікробіологічної корозії за участю

залізобактерій, що є фактором аварійної небезпеки для функціонування технічних систем на водогонах і негативно відображається на якості води. Вклад сполук Феруму у формування загальної твердості води виступає додатковим чинником для утворення накипу і виникнення аварійних ситуацій водонагрівального обладнання, а також суттєво ускладнює процеси пом'якшення води з використанням іонітів.

1.5 Огляд існуючих методів очищення стічних вод, що містять сполуки амонію та Феруму

При виборі оптимальних технологічних схем обробки стічних вод враховують вид забруднюючих речовин, їх концентрацію, а також подальше призначення очищених водних ресурсів (скидання у відкриті водойми, оборотне водопостачання). Розробка схеми водоочищення полягає в комбінуванні різноманітних методів обробки стічних вод відповідно до екологічних вимог та економічної доцільності [43]. В залежності від кількості стічних вод і складу забруднень можуть застосовуватися різноманітні методи. Серед них до групи механічних відносять відстоювання, центрифугування, фільтрацію, мікрофільтрацію. Хімічні методи включають окислення, відновлення, нейтралізацію, осадження, комплексоутворення. До біологічних відносять застосування полів фільтрації, аеротенків, біофільтрів, окислювальних каналів. До фізико-хімічних методів очистки відносять флокуляцію, коагуляцію, флотацію, електрофлотацію, іонний обмін, сорбцію, екстракцію, дистиляцію, електроліз, ультра-, нанофільтрацію. При очищенні води фізичними методами застосовують магнітну та ультразвукову обробку, вібрацію, іонізуюче випромінювання [44 - 47].

При очищенні стічних вод від сполук амонію традиційно використовують біологічний метод очищення. Основою процесів біологічного очищення води є розкладання органічних забруднень з використанням бактерій, які формують активний мул [48, 49]. Бактеріальне розкладання органічних речовин може відбуватися в анаеробних і аеробних умовах. Культури бактерій розвиваються у спеціальних ємностях – аеротенках, біоставках, біологічних фільтрах чи на полях

фільтрації. Однак сутність методу, а саме мінералізація органіки, залишається незмінною.

Аеробне очищення від сполук амонію включає стадію нітрифікації, що здійснюється бактеріями родів *Nitrosomonas* та *Nitrobacter* і сумарно виражається рівнянням: $\text{NH}_4^+ + 2\text{O}_2 + 2\text{HCO}_3^- = \text{NO}_3^- + 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. Видалення із води отриманих окислених форм Нітрогену здійснюється на стадії денітрифікації переважно бактеріями родів *Pseudomonas* та *Bacillus*, які поступово відновлюють їх до молекулярного азоту. Слід відзначити, що ефективним процес біологічного очищення буде в тому випадку, коли дотримані ряд умов, одна з яких – наявність достатньої кількості кисню і інтенсивність аерації. На процес біоочищення значний вплив чинить температура. Найбільш оптимальним є режим 20-25 °С. При температурі вище 28 °С змінюється структура активного мулу, і процес значно сповільнюється. Найбільше часто зустрічається ситуація, коли температура знижується (зимовий період). При температурі нижче 6°С швидкість біоочищення сильно знижується, погіршуються адсорбційні властивості мулу. Велике значення має показник кислотності середовища – рН. При рН менше 6 і більше 9 ефективність очищення різко знижується. Негативний вплив на процес очищення роблять різні токсичні речовини, що часто зустрічаються в стічних водах: солі важких металів, чотирьох хлористий вуглець, аміловий спирт, хлорвініл і ін. [48 - 51].

У випадку, коли стічні води містять високу концентрацію органічних речовин, більш перспективним вважається анаеробний метод очищення. При анаеробному окислюванні використовують бактерії родин: *Brocadia*, *Kuenenia*, *Anammoxoglobus*, *Jettenia*, *Scalindua*. Біохімія процесу полягає в окисленні іону амонію нітрит-аніоном за схемою: $\text{NH}_4^+ + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Використовувані бактерії є автотрофами, тому процес супроводжується поглинанням вуглекислого газу. Тому до переваг методу слід віднести зменшення викидів CO_2 в атмосферу на 85-90% в порівнянні з традиційними методами. Роботу ферментів анаеробного окислення амонію лімітують температурні умови та реакція середовища - від 6 до 43 °С і рН

від 6,7 до 8,3 з оптимумом 8,0. Але окислення амонію гальмується киснем при досягненні його концентрації всього в 0,5 % від атмосферної [52].

Серед хімічних методів очищення найчастіше застосовується хімічне окислення. Цей традиційний метод дозволяє позбутися широкого спектру забрудників (ряду органічних і неорганічних сполук, небажаних мікроорганізмів), тож може застосовуватися і для очищення води від сполук амонію та Феруму. Очищення включає етапи безпосереднього контакту з окислювачем (киснем повітря, хлором, перманганатом калію, перекисом водню, озоном), з подальшим осадженням і фільтрацією. Окислювання киснем повітря (аерація) вимагає тривалого часу контакту у резервуарі великого об'єму. Застосування спеціальних окислювачів дозволяє значно прискорити цей процес. Найчастіше використовують хлорування, при якому одночасно відбувається дезінфекція води. До недоліків відносять можливість утворення небезпечних хлорорганічних продуктів реакції. При хлоруванні води, що містить амоній, залежно від рН, співвідношення дози активного хлору і концентрації сполук амонію, утворюються суміш органічних похідних (монохлорамінів, дихлорамінів, трихлористого Нітрогену, які сорбуються при фільтрації активним вугіллям) та молекулярного азоту, що вивільняється в атмосферу [53].

Більш сучасний спосіб – озонування, але обмеженням у його використанні є його висока вартість. Робота з озоном, як і з більшістю інших окисників, потребує обережності, так як у високій концентрації він отруйний. Через невеликий розмір частинок окисленого Феруму (1-3- мкм) для підвищення швидкості їх осадження і ефективної фільтрації необхідно додатково застосовувати коагулянти, що також негативно позначається на вартості водопідготовки [54 - 57].

Більш ефективним методом усунення сполук Феруму з води є каталітичне окислювання з наступною фільтрацією. При цьому окислення Феруму відбувається на поверхні гранул спеціального фільтруючого середовища, що має властивості каталізатора. Найчастіше активним компонентом таких гранул є двоокис марганцю (MnO_2). Частинки оксидів Феруму осідають на поверхні гранул і потім видаляються при зворотному промиванні. Для поліпшення процесу можуть додаватися хімічні

окислювачі, наприклад, перманганат калію KMnO_4 . До недоліків цього методу слід віднести неефективність роботи в умовах високих концентрацій (10-15 мг/л) сполук Феруму та складності з видаленням органічного Феруму, відкладення якого можуть утворювати плівки на поверхні гранул [44].

Реагентна обробка води дозволяє позбутися іонів амонію [58, 59] та Феруму [60, 61], шляхом переведення їх у нерозчинний чи газоподібний стани. До цієї групи методів можна віднести застосування коагулянтів - найчастіше це солі Алюмінію, Феруму, вапнякові породи. Введення коагулянтів може здійснюватися на різних ступенях очищення стічних вод: перед первинними відстійниками, аеротенками, вторинними відстійниками або флотаціями, зернистими фільтрами [62]. Застосування реагентних способів часто лімітується межами рН водного середовища та діапазоном температур за яких можливе проходження бажаних реакцій. Ефективність також залежить від способу аерації чи перемішування, складу застосовуваних реагентів і вимагає додаткового етапу – відстоювання чи флотації.

Процес очищення стічних вод зазвичай включає кілька стадій. Комбінуючи різні типи процесів, можна досягти необхідного ступеня очищення з найменшими затратами. Під час попереднього очищення видаляються крупні тверді, плаваючі чи осаджені речовини механічним шляхом (просіювання, груба фільтрація, тощо). Стадія первинної очистки може включати додавання низького дозування хімікатів, первинну біологічну обробку, що значно знижує рівень забруднення. На стадії основного обробітку відбувається видалення зі стоків більшості забруднювачів підібраними в технологічних схемах селективними методами [63, 64]. Однак, досягти вимог ГДК, зазвичай, неможливо без застосування глибокого доочищення. На цій стадії застосовують найбільш ефективні фізико-хімічні методи очищення і знесолювання стічних вод [65 - 69].

Так, мембранні методи дозволяють провести глибоке знесолення і видалити бактерії та віруси. Їх не відносять до числа стандартних методів боротьби з присутністю солей Феруму у воді через надто високу собівартість. Застосування мембран рентабельне тільки там, де потрібно дуже висока якість води. Проте, ультрафільтраційні і нанофільтраційні мембрани здатні видаляти колоїдне і

бактеріальне залізо, а зворотньоосмотичні мембрани видаляють навіть розчинене органічне і неорганічне залізо. Обмеженням для застосування методу є надзвичайна чутливість мембран до «заростання» органікою і забивання нерозчинними частинками [70 - 72].

Високоєфективним методом є іонний обмін, який базується на використанні природних іонітів (вугілля, цеоліти) або штучних іонообмінних смол [69, 73 - 79]. Серед переваг сорбційного методу – можливість одночасного вилучення як Феруму, так і інших катіонів у високих концентраціях без необхідності попереднього окислення [80]. Наявність у воді окисників може навпаки стати негативним фактором, так як трьохвалентний Ферум швидко вичерпує іонообмінну ємність смоли, а також забиває пори катіоніту. Це накладає, також, обмеження на діапазон рН, у якому робота смол є ефективною. Ще однією проблемою є "заростання" смоли органічною плівкою при наявності у воді органічного Феруму. Не дивлячись на це, застосування сорбційних технологій на сьогодні один із найперспективніших методів видалення іонів Феруму з води. Іонообмінний метод не потребує значної кількості хімічних реактивів і не зумовлює вторинного забруднення води.

Особливістю переважної більшості сорбентів є необхідність обов'язкової їх регенерації, оскільки компенсувати вартість сорбентів за один цикл очищення досить важко. В таких випадках для очищення води доцільно використовувати природні дисперсні сорбенти. В Україні і в світі успішно застосовуються у водоочисних процесах цеоліти [81-83], монтморилоніт [84-87], каолініт [88], клиноптилоліт [80, 85, 89, 90]. Використання цих сорбентів дозволяє позбавити водні розчини від різноманітних речовин, зокрема катіонів металів [84, 85, 90-94], барвників [86, 95], амонію [81, 82, 96].

В Україні розвідані і широко відомі запаси природних мінеральних сорбентів: цеолітів – Сокирницьке родовище (Закарпатська область), бентоніту та палигорськіту – Черкаське (Черкаська область), Бережанське (Тернопільська область), Пижівське (Хмельницька область), Курцівське (АР Крим). Нажаль, запаси цих сорбентів на території України розподілені досить нерівномірно. Тому представляє науковий інтерес вивчення можливості використання в процесах

адсорбційного очищення води місцевих запасів глинистих мінералів на прикладі родовищ Сумської області, очевидними перевагами яких є дешевизна, доступність і відсутність необхідності регенерації.

1.6 Ресурсний потенціал глинистих мінералів Сумщини для використання в природоохоронних технологіях

На території Сумської області глинисті породи посідають значне місце серед відкладень всіх геологічних систем. Найбільш розповсюдженими і доступними для використання є глинисті породи, що відносяться до відкладень четвертинної системи. На території області четвертинні відкладення представлені лесом і лесовидними суглинками, що залягають під ґрунтовими горизонтами всіх районів області, крім північних; червоно-бурими глинами, що залягають під лесом і лесовидними суглинками в тих же районах; моренними глинами і суглинками бурого і буруваточервоного кольору, які в південно-західній частині залягають під лесом, а в північних районах – часто безпосередньо під ґрунтом [97, 98].

Лес і лесовидні суглинки за механічним складом характеризуються переважанням фракцій 0,05 – 0,01 мм и 0,01 – 0,005 мм, за хімічним складом – високим вмістом SiO_2 (від 64 – до 85 %) і низьким вмістом полуторних окислів – від 7 до 15 %. Характерною особливістю є присутність в тонкодисперсному стані карбонату кальцію в кількості від 3 до 6 %. [99]. Такі клінкерні породи відомі в районі м. Конотоп, де вони утворюють масивний шар на глибині 0,5 - 1 м, також поблизу с. Стецьківка Сумського району, тут вони залягають під строкатими глинами і піском суцільним пластом потужністю 6 - 7 м.

Червоно-бурі і коричнево-червоні глини залягають біля основи четвертинного комплексу порід безпосередньо під лесом і лесовидними суглинками (с. Привілля Глухівського району, с. Сінне Миропільського району). Червоно-бурі суглинки мають структуру і текстуру характерну для лесів, але відрізняються від них за складом і властивостями. Глинисті фракції менше 0,005 мм складають 15 – 25 %,

фракції більші за 0,005 мм – перевищують 30 %. Вміст SiO_2 знаходиться в межах 60 – 70 %, Al_2O_3 – 10 – 15 %, CaO – 6 – 12 % [100, 101].

Суглинки і глини моренних відкладень розповсюджені в межах дніпровського заледеніння в районах міст Ромни, Кролевець, Білопілья і Ворожба. Для моренних глин характерна рихла землиста текстура, колір їх найчастіше червоно-бурий, можливі включення уламків різних кристалічних порід розміром від кількох сантиметрів до кількох метрів. Вміст глинистої речовини з розміром зерен менше 0,005 мм складає 15 – 25 %, решта фракцій представлені пилюватим і піщаним матеріалом. За хімічним складом моренні суглинки відрізняються високим вмістом SiO_2 (75 – 85 %) і низьким Al_2O_3 (6 – 10 %), Fe_2O_3 (3 – 5 %), CaO (1 – 3 %) [100].

Третинні відкладення глинистих порід зустрічаються майже у всіх районах області. Вони представлені неогеновими, переважно строкатими глинами, що зустрічаються на підвищеннях рельєфу і залягають під пісками полтавського ярусу. Потужність пластів строкатих глин коливається від 1 – 2 до 20 м. Колір глин оливковий, цегельно-червоний, сірий, зеленувато-сірий до чорного. Породоутворюючими мінералами є каолініт, галуазит і кварц. Фракції менше 0,005 мм складають до 55 %. Хімічний склад строкатих глин – непостійний, вміст SiO_2 коливається в межах 55 – 76 %, Al_2O_3 – 13 – 29 %, Fe_2O_3 – 2 – 14 %. Зокрема поблизу с. Михайлівка Краснопільського району залягає пласт глин сірого і жовтого кольору, місцями з червонуватим відтінком потужністю близько 7 м, поблизу с. Стецьківка Сумського району потужність строкатої глини – до 3 м, біля с. Руднівка Сумського району на глибині 9 – 10 м залягає сіра пластична глина потужністю 1 м, за 1 км від ст. Торопилівка Сумського району знаходиться родовище різних за кольором строкатих глин середньою потужністю 4,5 м. Рідше зустрічаються залягання строкатих глин у вигляді невеликих прошарків або лінз у полтавських пісках. Так, поблизу с. Маково Шосткинського району глини залягають лінзами від 1 до 10 м під суглинками і пісками на глибині від 0,5 до 10 м, прошарки сірих і рожевих глин розвідані в Путивльському районі біля с. Линово. Крім відмічених родовищ, строкаті глини зустрічаються в багатьох інших місцях Сумської області [100, 101].

Серед палеогенових глинистих покладів в південних і західних районах Сумської області зустрічаються мергельні глини київської свити. За мінералогічним складом це полімінеральні глинисті утворення, що складаються з кластичного матеріалу (переважно кварц, серицит, глауконіт) і більш дисперсної цементуючої речовини. Для хімічного складу мергельної глини характерним є значний вміст оксиду кальцію (12 – 30 %). Вміст SiO_2 27 – 60 %, Al_2O_3 – 7 – 10 %, Fe_2O_3 – 1,5 – 3,5 %. Поклади мергелю розвідані в Роменському районі на горі Золотуха.

Каолін в Сумській області відноситься до категорії вторинних каолінів і має обмежене розповсюдження. Хімічний склад його – непостійний і характеризується значною кількістю Al_2O_3 (23 – 38 %), вміст SiO_2 коливається в межах 44 – 57 %, інші оксиди: Fe_2O_3 (0,15 – 3 %), TiO_2 (0 – 2 %), CaO (0,4 – 2 %), MgO (0,03 – 2 %), $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ (0,03 – 0,56 %). Одне з кращих його родовищ знаходиться у с. Полошки Глухівського району. Це родовище відоме з кінця XIX сторіччя як джерело першокласної сировини для виготовлення найбільш високоякісних сортів фарфору. Тут каолін залягає на глибині 30 м у вигляді лінз у товщі кварцових пісків полтавського ярусу. Раніше потужність пластів сягала від 0,5 до 1,5 м, але на сьогодні родовище практично вичерпане. В околицях старого родовища зустрічаються менш потужні (від 1 см до 1 м) лінзи жовтуватого і рожевого каоліну, зайнята ними площа досягає 120 га. Друге родовище вторинного каоліну відоме в розташованих поряд селам Стецьківка і Руднівка Сумського району. Тут каолін залягає тонкими прошарками і лінзами потужністю від 5 до 60 см на глибині від 3 до 12 м серед білих кварцових пісків і строкатих глин. Колір каоліну – від білого до жовтого і рожевого. Його якість – непостійна: чистий каолін часто переходить в піщаний. Родовища каоліну меншої потужності відомі поблизу с. Межирич Лебединського району та с. Гончари Путивльського району [100, 101].

Отже, територія Сумської області має потужний запас глинистої сировини. Свого часу більшість родовищ були розроблені, орієнтуючись на потреби передусім будівельної галузі. На Сумщині розвідано 147 таких родовищ [20]. Але сучасна індустрія виробництва будівельних матеріалів ставить досить високі вимоги до сировинного складу. Тому велика кількість розвіданих родовищ покинута і не

використовується за початковим призначенням, через невідповідність їх мінерального складу технологічним потребам виробництва. Зважаючи на властивості глинистих порід, їх прикладне значення може бути більш широким. Серед можливих шляхів застосування глинистої сировини Сумщини актуальним виглядає їх використання в природоохоронних технологіях, в тому числі з метою сорбційного очищення води від різноманітних забрудників.

1.7 Структура та властивості глинистих мінералів

Фізико-хімічні властивості глинистих порід обумовлюються особливостями їх кристалічної будови та типом мікроструктури, що визначає характер поверхні мінералу.

У своєму складі глини містять оксиди Силіцію в сукупності з металами переважно перших трьох груп періодичної системи елементів Менделєєва [102]. Основними конструкційними блоками в структурі силікатів є тетраедри або октаедри, у верхівках яких розташовуються атоми Оксигену, а в центрі розміщуються катіони. Геометрію структури визначає кількість зв'язків катіона з Оксигеном - координаційне число, що набуває значень 4 (Si, Al) для тетраедра або 6 (Al, Fe, Ca, K, Na, Mg) для октаедра. Полімеризація таких структур через утворення зв'язків між спільними атомами Оксигену формує неорганічні кристалічні ґратки і визначає фізико-хімічні властивості мінералу [103 - 105].

Окремі структури можуть сполучатися між собою з утворенням восьмигранних або чотиригранних двовимірних сіток. Завдяки спорідненості в розмірах октаедричні і тетраедричні сітки легко з'єднуються між собою, створюючи єдиний гетерогенний шар «1:1» (рис. 1.2). Незадіяні у формуванні шарів апікальні атоми Оксигену октаедрів для збалансування іонного навантаження приєднують іон Гідрогену і перетворюються на гідроксогрупу. До поверхні, утвореної гідроксогрупами, може приєднатися ще одна перевернута чотиригранна сітка. Так формується структура «2:1», що складається з двох шарів тетраедрів та одного шару октаедрів.

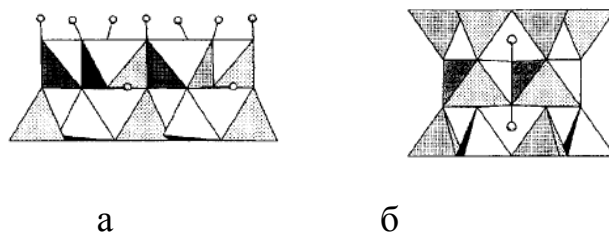


Рисунок 1.2 — Типові структури шарів силікатів: а) 1:1- каолінит, б) 2:1 – монтморилоніт [106].

Кристалічно-хімічна ґратка силікатного мінералу формується в результаті тяжіння між гетерогенними шарами. Структура з будовою шару 1:1 утримується міцними водневими зв'язками за участю гідроксильної поверхні одного шару з оксигеновою поверхнею іншого. Скріплення шарів структури 2:1 проходить за складнішим механізмом (рис 1.3). Це обумовлюється необхідністю компенсувати надлишок негативного заряду, що утворюється на поверхні сусідніх шарів, введенням міжшарового компонента. Його характер покладено в основу класифікації цього типу мінералів. Для створення іонно-електростатичного зв'язку в міжшаровому проміжку можуть накопичуватися: неорганічні катіони (Na^+), катіони амонію (NH_4^+) або цілі комплекси [106, 107].

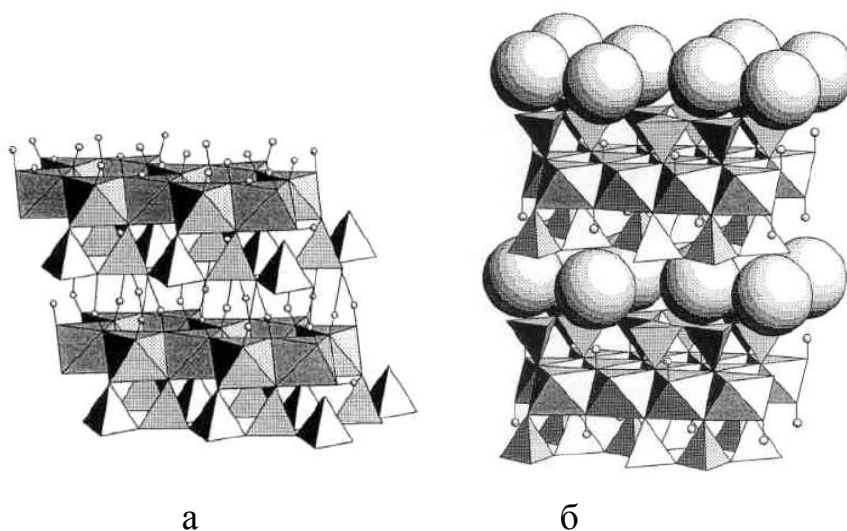


Рисунок 1.3 — Види сполучень між шарами силікатів: а) водневими зв'язками (каолінит); б) іонно-електростатичний зв'язок за допомогою міжшарових катіонів (монтморилоніт) [106]

Перший механізм описує формування глинистих мінералів з більш жорсткою кристалічною структурою (каолінит, гідрослюда, палигорськіт). В таких мінералах

відсутнє внутрішньокристалічне набухання - молекули води і обмінні катіони не можуть проникати в міжшаровий простір кристала. За другим механізмом утворюються глинисті мінерали з розсувною кристалічною структурою (монтморилоніт). При їх гідратації в міжшаровий проміжок легко проникають вода та обмінні катіони, обумовлюючи значне внутрішньокристалічне набухання. Слід зазначити, що в природі широко розповсюджені змішано шарові мінерали, структури яких утворені невпорядкованим чергуванням набухаючих і ненабухаючих шарів (монтморилоніт-гідрослюда, монтморилоніт-хлорит та ін.). Властивості таких мінералів займають проміжне положення між мінералами з жорсткою та розсувною решіткою [108, 109].

Гідрофільність поверхні глинистих частинок пояснюється формуванням заряду на поверхні шарів, як правило негативного. Походження цього заряду викликане заміщенням поверхневих катіонів в тетраедричних та октаедричних ділянках, що призводить до розбалансування зарядів. Так, для підтримання ідеального балансу між позитивним зарядом катіонів і негативним у Окисгену, в тетраедричних структурах крайові катіони повинні мати заряд іона +4, в триоктаедричних +2, а в діоктаедричних +3. Якщо в таку ділянку ввести катіон з меншою величиною заряду (наприклад, замістити Al^{3+} на Mg^{2+}), це викличе створення негативно зарядженого шару. При взаємодії поверхні глинистої породи з водою утворюється подвійний електричний шар, внутрішня частина якого формується негативно зарядженою поверхнею глинистої породи, а зовнішня представлена адсорбційним і дифузним шаром гідратованих катіонів. Така будова відіграє важливу роль в структуроутворенні глинистих мінералів, зокрема у формуванні ефективного порового простору, що відображається на проникності породи. Відомо, що монтморилонітові глини характеризуються вищими показниками загальної пористості, в порівнянні з каолінітовими. Але наявність у їх структурі зв'язаної води, що заповнює частину порового простору і має властивості характерні для в'язкотекучих рідин, призводить до помітного зниження проникності монтморилонітових глин через зменшення ефективного порового простору [106, 110].

Формування структури глин визначається розмірами окремих частинок, їх формою, орієнтацією у просторі та типом структурних зв'язків. Розміри глинистих частинок не перевищують 0,1-1,0 мкм, а їх агрегати можуть досягати кількох мікрон. Форма таких мікрокристалів є індивідуальною ознакою мінерала – часточки колініту мають характерну псевдогексагональну форму, пластинки гідрослюди напівпрозорі з частково розмитим контуром, а для монтморилоніту характерні кристали неправильної ізометричної форми. Зв'язок між окремими частинками мінералу підтримується комплексом сил: гравітаційних, магнітних, молекулярних, електростатичних, поверхневого натягу та хімічною взаємодією. Залежно від геологічного віку глинистих порід еволюція контактів між частинками проходить від коагуляційних, характерних для молодих слабо ущільнених відкладень, через перехідні, розповсюджені у водонасичених щільних глинистих породах, до найбільш міцних – фазових, що зустрічаються у сильно ущільнених глин, аргілітів і глинистих сланців. Тип контакту відображається на властивостях породи [111 - 114].

Здатність глинистих мінералів до набухання та іонного обміну поряд з невеликим розміром частинок та високою питомою поверхнею визначає високу адсорбційну ємність глинистих мінералів. Найкраще адсорбційні властивості розвинені у глин, до складу яких входять мінерали з рухливою кристалічною структурою (наприклад, монтморилоніт), гірше у глин з більш жорсткою кристалічною ґраткою (каолініт).

Контакт між глинистими частинками визначає здатність до набухання – найбільш виявлену у порід з перехідними контактами, та найгіршу при фазовому типі взаємозв'язку [107]. Дослідження властивостей, зумовлених особливостями кристалохімічної будови та структурною організацією мінералів, дозволяє відібрати перспективні глинисті породи для використання в якості високоефективних сорбентів в природоохоронних технологіях [78, 81 - 96, 102].

1.8 Цілі і завдання дослідження

Як впливає із аналізу літературних джерел, вирішення екологічної проблеми збереження природних запасів прісної води неможливе без пильного контролю за якістю очищення стічних вод, тож необхідність додаткових досліджень з цього питання не викликає сумнівів.

Майже половина території нашої країни гідрологічно відноситься до басейну Дніпра. Його водні ресурси забезпечують близько 60% потреб населення країни у прісній воді. Тому покращення екологічного стану басейну Дніпра є актуальним природоохоронним завданням. Поверхневі води Сумської області належать саме до басейну Дніпра і включають чотири найбільші річки: Десну, Псел, Сулу та Ворсклу з їх притоками.

Щорічний контроль стану хімічного забруднення незмінно виявляє у водах басейну Дніпра перевищення ГДК «традиційних» забрудників - за вмістом важких металів, сполук Нітрогену, фенолів та сульфатів. Відомо, що крім природних шляхів надходження сполук амонію та Феруму в поверхневі води, лівову частку включають джерела антропогенного походження. В середньому за рік в поверхневі води басейну Дніпра потрапляє зі стоками близько 6,5 тис. т. амонію, (створюючи перевищення в 1-5 ГДК) та більше 1 тис. т. Феруму (1-7 ГДК). Вміст високих концентрацій цих сполук в поверхневих водах чинить згубний вплив на водну біоту та робить такі води малопридатними для використання в технологічних цілях, провокуючи виникнення аварійних ситуацій.

Проведений аналіз методів очищення водних розчинів від іонів амонію та Феруму забрудників вказує на доцільність застосування сорбційних методів. В цьому відношенні перспективне і економічно доцільне використання в якості сорбентів місцевих глинистих порід. Тому мета даної роботи полягає у підвищенні рівня екологічної безпеки шляхом розроблення технології адсорбційного очищення стічних вод і промислових систем зворотного водопостачання від сполук амонію та Феруму із застосуванням місцевих природних глинистих сорбентів, на прикладі

родовищ Сумської області, що дозволить вирішити регіональні проблеми екологічного стану водних екосистем.

Для досягнення зазначеної мети необхідно вирішити такі завдання:

- оцінити ступінь екологічної небезпеки від забруднення поверхневих вод Сумської області сполуками амонію та Феруму, визначити джерела надходження стоків, які в найбільшій мірі визначають екологічну небезпеку, та встановити об'єкти, що чинять найбільший техногенний тиск на водні екосистеми;
- дослідити структуру, мінералогічний та хімічний склад використовуваних глинистих порід з метою прогнозування їх сорбційної спроможності;
- вивчити особливості адсорбції іонів амонію та Феруму місцевими глинистими сорбентами, ідентифікувати експериментальні дані теоретичним моделям адсорбції та встановити значення констант в рівняннях ізотерм адсорбції;
- встановити можливість підвищення сорбційної ємності глинистих порід за рахунок застосування хімічної активації;
- визначити раціональні режимні параметри ведення процесу адсорбції в статичних умовах, розробити математичну модель процесу масоперенесення в системі «рідина – тверде тіло» для реактора ідеального перемішування та перевірити її на адекватність;
- запропонувати інженерну методику розрахунку раціональних робочих параметрів адсорбційного реактора перемішування;
- розробити апаратурно-технологічну схему очищення стічних вод від іонів амонію та Феруму й оцінити ступінь економічної доцільності використання адсорбційного очищення стічних вод місцевими глинистими породами;
- запропонувати екологічно безпечний спосіб утилізації відпрацьованих сорбентів.

РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Загальна характеристика об'єкту та предмету дослідження

Об'єктом дисертаційного дослідження є екологічна небезпека, яка формується в процесі надходження в поверхневі води стоків, що містять наднормові кількості іонів амонію та Феруму. Зважаючи на незадовільну роботу більшості комунальних очисних споруд, що зумовлена найчастіше технічною застарілістю систем водоочистки та значною вартістю робіт по повному їх переоснащенню, в сучасних умовах перспективним шляхом вдосконалення існуючих водоочисних технологій є застосування економічно доступних методів очищення стічних вод. В цьому сенсі актуальним є використання сорбційних технологій.

В 1 розділі роботи згадується досвід багатьох дослідників в галузі адсорбційного вилучення з водних розчинів різноманітних забруднюючих речовин. Найчастіше в таких роботах використовують природні дисперсні мінерали, що давно зарекомендовані як високоякісні сорбенти, але обмежено локалізовані на території України. В якості сорбенту в нашому дослідженні ми пропонуємо використовувати легко доступні, широко розповсюджені і дешеві місцеві глинисті породи, запаси яких свого часу були розвідані як сировинна база для нині вже не працюючих невеликих цегельних заводів. Проведене нами детальне вивчення структури, мінерального і хімічного складу таких порід з шести родовищ Сумської області дозволило виділити ознаки, за наявністю яких можна прогнозувати задовільні адсорбційні властивості і успішне застосування в якості сорбентів при видаленні зі стічних вод сполук амонію та Феруму, що дозволить запобігти надходженню шкідливих речовин у водні об'єкти та знизити антропогенне навантаження на водні екосистеми.

Тож, *предметом дисертаційного дослідження* є закономірності адсорбції з водних середовищ іонів амонію та Феруму на місцевих глинистих сорбентах (на

прикладі глинистих родовищ Сумської області). Кінцевим результатом досліджень є розроблення пропозицій щодо промислової реалізації процесу адсорбційного очищення на глинистих сорбентах стічних вод, вміст амонію і Феруму в яких перевищує встановлені нормативи. Розглядається також можливість застосування цієї технології для очищення вод в замкнених технологічних циклах з високими вимогами щодо вмісту досліджуваних іонів.

Теоретичні та експериментальні дослідження об'єкту та матеріалів проводились за побудованою нами логічною послідовністю (рис. 2.1).



Рисунок 2.1 — Послідовність проведення теоретичних та експериментальних досліджень

2.2 Обґрунтування вибору досліджуваних забрудників поверхневих вод

2.2.1 Виконання орієнтовної еколого-гігієнічної оцінки якості поверхневих вод Сумської області

Для оцінки екологічного стану поверхневих вод використовували «Еколого-гігієнічну класифікацію якості води поверхневих вод України – джерел централізованого питного водопостачання» [115]. Обрана класифікація системно враховує екологічні та гігієнічні показники складу і властивостей води, надаючи перевагу гідроекологічним критеріям, які більшою мірою відповідають вимогам екологічної безпеки водою. Згідно цієї класифікації виділяють шість категорій якості (1 - 6) в складі чотирьох класів якості (I - IV) поверхневих вод (таблиця 2.1).

Таблиця 2.1 — Еколого-гігієнічна класифікація поверхневих вод України [115]

Еколого-гігієнічна класифікація					
Бажана якість	Прийнятна якість				Неприйнятна якість
I клас – «дуже чисті»	II клас – «чисті»		III клас – «забруднені»		IV клас – «брудні»
Категорія					
1	2	3	4	5	6
«дуже чисті»	«чисті»	«досить чисті»	«слабко забруднені»	«забруднені»	«брудні»

При проведенні орієнтовної еколого-гігієнічної оцінки якості води чотирьох найбільших рік Сумської області (р. Псел, р. Сула, Р. Ворскла, р. Сейм), в розрахунках використовували найбільш репрезентативні показники якості води I, II, III груп та пріоритетні показники IV і V груп (таблиця 2.2).

Вихідні дані аналітичного контролю якості поверхневих вод були надані Державним управлінням екології та природних ресурсів в Сумській області (додаток А).

Таблиця 2.2 — Групи показників, що використовувалися для розрахунку еколого-гігієнічних індексів якості поверхневих вод

Блок	Показники
I. Органолептичні показники	Запах, бал Кольоровість, градус Pt-Co шкали Прозорість, м Вміст зважених частинок, мг/дм ³
II. Сольовий склад	Мінералізація загальна, мг/дм ³ Сульфати, мг/дм ³ Хлориди, мг/дм ³ Жорсткість загальна, мг-екв/дм ³
III. Трофосапробіологічні (гідрохімічні) показники	Водневий показник рН, од.рН Нітроген амонійний, мг N/дм ³ Нітроген нітритний, мг N/дм ³ Нітроген нітратний, мг N/дм ³ Фосфор фосфатів, мг P/дм ³ Розчинений кисень, мг O ₂ /дм ³ Дихроматна окислюваність (ХСК), мг O ₂ /дм ³ БСК ₅ , мг O ₂ /дм ³
IV. Неорганічні речовини токсичної дії	Ферум загальний, мкг/дм ³ Кадмій, мкг/дм ³ Нікол, мкг/дм ³ Манган, мкг/дм ³ Купрум, мкг/дм ³ Цинк, мкг/дм ³ Хром загальний, мкг/дм ³ Фтор, мкг/дм ³
V. Органічні речовини токсичної дії	АПАР, мкг/дм ³

Для проведення орієнтовної еколого-гігієнічної оцінки якості поверхневих вод обраховували середньорічні та найгірші річні показники з 15 створів, розташованих вздовж течії рік, зокрема аналізувалися дані створів на кордоні Сумської області, вище та нижче найбільших населених пунктів.

При розрахунку еколого-гігієнічних індексів вихідні величини показників якості води групували за блоками (I – V) окремо для середньорічних та найгірших річних значень.

Шляхом співставлення конкретної величини кожного показника з критеріями відповідних показників еколого-гігієнічної класифікації визначали індекс та категорію якості води для кожної вихідної величини. Розраховували середні арифметичні значення отриманих індексів в межах відповідних блоків і встановлювали середні та найгірші значення індексів якості води I_I , I_{II} , I_{III} , I_{IV} , I_V . Інтегральну оцінку якості води отримували, шляхом розрахунку загального еколого-гігієнічного індексу за середніми ($I_{сер}$) та найгіршими ($I_{найгірш}$) значеннями блокових індексів для окремих створів та водного об'єкту в цілому за формулою

$$I = \frac{I_I + I_{II} + I_{III} + I_{IV} + I_V}{5}, \quad (2.1)$$

де $I_I - I_V$ – значення середньорічних або найгірших річних блокових індексів, виражених в категоріях;

5 – кількість блокових індексів.

За величиною отриманих інтегральних індексів встановлювали категорію і субкатегорію якості води, відповідно до еколого-гігієнічної класифікації. Результати розрахунків наведено в розділі 3, таблиця 3.1.

З метою виявлення забрудників, що чинять найбільший негативний вплив на функціонування водних екосистем, в межах кожного блоку показників якості води, встановлювали такі, що мають найвищі значення еколого-гігієнічних індексів по всіх річкових створах, та розраховували середньоарифметичне значення індексу цього показника (I_{II}) для кожної поверхневої водойми. Результати розрахунків наведено в розділі 3.1 на рисунку 3.1.

2.2.2 Встановлення динаміки забруднення поверхневих вод Сумської області сполуками амонію та Феруму

Для оцінки ступеню забрудненості поверхневих вод сполуками амонію та Феруму проводили аналіз їх вмісту в створах, розташованих у басейнах рік Сула, Псел, Ворскла, Десна, за період 2002 – 2010 рр. Вихідні дані, щодо аналітичного контролю якості поверхневих вод, надані Державним управлінням екології та природних ресурсів у Сумській області (Додаток Б).

Кількість аналізованих створів в різні роки дослідження складала: в басейні р. Сула – від 7 до 15, в басейні р. Псел – від 24 до 38, в басейні р. Ворскла – від 8 до 19, в басейні р. Десна – від 27 до 47. Для кожного року дослідження в межах річкового басейну проводили розрахунок середнього вмісту іонів амонію та Феруму (в мг/дм³), відмічали локалізацію створів з максимальною концентрацією досліджуваних забрудників та відповідність вмісту цих компонентів нормам ГДК для сполук рибогосподарського призначення другої категорії, що враховують більший резерв безпеки (0,5 мг/дм³ - для амонію, та 0,1 мг/дм³ – для Феруму загального [116]) (таблиці 3.2 – 3.5).

При оцінці екологічної небезпеки вказаних іонів, в якості екологічного критерію використовували «кратність перевищення ГДК», що розраховувалася, як відношення концентрації екологічно шкідливого компонента в поверхневих водах до його ГДК. Для встановлення динаміки забруднення басейну кожної річки в період дослідження порівнювали кількість створів з перевищенням ГДК, у відсотках до загальної кількості контрольних створів за рік, та середньорічне значення кратності перевищення ГДК (рисунки 3.2 – 3.9).

При трактовці отриманих даних щодо перевищення норм вмісту іонів амонію та Феруму в окремих створах відзначали промислові підприємства та очисні споруди населених пунктів, стоки яких спричинили надходження у поверхневі води понаднормових кількостей забрудників.

Обробку даних виконували з використанням засобів статистичного аналізу Microsoft Excel та програмного пакету AtteStat. Результати розрахунків та їх аналіз наведено в розділі 3.2.

2.2.3 Визначення середньорічного стоку іонів амонію та Феруму в поверхневій воді

З метою вивчення кількісних характеристик середньорічного іонного стоку амонію та Феруму в басейнах найкрупніших рік Сумської області використовували гідрометричні дані Сумського обласного управління водних ресурсів по створах, розташованих на річках Псел, Сула, Ворскла та притоці Десни I порядку р. Сейм. Стік характеризували за середньорічним показником витрати води (Q , м³/с) – такої її кількості, що протікає через поперечний переріз річки за 1 с [117].

Середньорічну витрату розчиненої речовини S_0 (кг/с) розраховували за формулою:

$$S_0 = \frac{\alpha Q}{1000}, \quad (2.2)$$

де α – середньорічний вміст розчиненого компонента, г/м³.

Для визначення кількості розчиненого компонента, внесеного в поверхневій воді на території Сумської області, обчислювали його як різницю між середньорічною концентрацією забрудника в водах басейну (α_{cp}) та його фоновим вмістом (α_{fon}), вимірним в створі на кордоні області

$$\alpha = \alpha_{cp} - \alpha_{fon}. \quad (2.3)$$

Сумарний стік розчиненої речовини ($W_{p.p}$, т) за рік обчислювали за формулою

$$W_{p.p} = 31,54 \cdot 10^3 \cdot S_0. \quad (2.4)$$

Для оцінки інтенсивності навантаження на поверхневій воді за рахунок надходження іонів амонію та Феруму у період відкритого русла, розраховували середньомісячний стік аналізованих іонів ($W_{сер.міс}$), виражений у відсотках до сумарного річного стоку розчиненої речовини

$$W_{сер.міс} = \frac{31,54 \cdot \alpha \cdot Q_{сер.міс}}{W_{р.р.}} \cdot 100\% . \quad (2.5)$$

Результати розрахунків та їх аналіз наведено в підрозділі 3.4, таблицях 3.7, 3.8, на рисунку 3.12.

2.2.4 Розрахунок збитків, заподіяних державі внаслідок наднормового скиду сполук амонію та Феруму у водні об'єкти

Розрахунок збитків, заподіяних державі внаслідок скиду забруднюючих речовин у водний об'єкти Сумської області зі зворотними водами, з перевищенням гранично допустимого скиду, згідно «Методики розрахунку розмірів відшкодування збитків, заподіяних державі внаслідок порушення законодавства про охорону та раціональне використання водних ресурсів», затверджену Міністерством охорони навколишнього природного середовища України № 389 від 20.07.2009 року.

Розмір збитків, заподіяних водним об'єктам, розраховували за формулою

$$З = K_{кат} \cdot K_p \cdot k_3 \cdot M_i \cdot \gamma_i , \quad (2.6)$$

де $K_{кат}$ - коефіцієнт, що враховує категорію водного об'єкта;

K_p - регіональний коефіцієнт дефіцитності водних ресурсів поверхневих вод;

k_3 – коефіцієнт ураженості водної екосистеми, 1,5;

M_i – маса наднормового скиду забруднюючої речовини у водний об'єкт зі зворотними водами, т

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

$$\gamma_i = \gamma \cdot A_i , \quad (2.7)$$

де γ – проіндексований питомий економічний збиток від забруднення водних ресурсів у поточному році, грн./т, який визначається за формулою

$$\gamma = \gamma_{II} \cdot \frac{I}{100} , \quad (2.8)$$

де γ_{II} - проіндексований економічний збиток від забруднення водних ресурсів у попередньому році, грн./т;

I – індекс інфляції, середньорічний темп зростання за попередній рік, %

Ai – безрозмірний показник відносної небезпечності забруднюючої речовини, який визначається із співвідношення

$$Ai = \frac{1}{GDKi}, \quad (2.9)$$

де $GDKi$ – безрозмірна величина, чисельно рівна ГДК забруднюючої речовини у воді водного об'єкта відповідної категорії.

Розрахунок збитків, заподіяних державі внаслідок скиду зі зворотними водами у водні об'єкти Сумської області надлишкових кількостей амонійного Нітрогену, проводили за станом на 2010 рік.

Масу наднормового скиду сполук у поверхневій воді розраховували за формулою

$$M = (Ci_f - Ci_d) \cdot Q \cdot t \cdot 10^{-6}, \quad (2.10)$$

де Ci_f – середня фактична концентрація забруднюючої речовини у зворотних водах, г/м³;

Ci_d – значення затвердженого нормативу ГДС забруднюючої речовини, г/ м³;

Q – фактичні витрати зворотних вод, м³/год;

t - тривалість скидання зворотних вод з порушенням нормативів ГДС, год;

10^{-6} - коефіцієнт перерахунку маси забруднюючих речовин.

Результати розрахунків наведено в розділі 3.5

2.3 Дослідження структури та складу глинистих сорбентів

2.3.1 Використовувані сорбенти

В якості сорбентів було відібрано 6 зразків глинистих порід з різних родовищ Сумської області:

– зразок № 1 (с. Вільшана Недригайлівського району) з показниками хімічного складу (%): SiO₂ –65,92; Al₂O₃ – 21,13; Fe₂O₃- 4,14; CaO – 0,72; MgO- 0,33; в.п.п.- 7,72;

– зразок № 2 (с. Степанівка Сумського району) з показниками хімічного складу (%): SiO_2 –75,39; Al_2O_3 – 7,34; Fe_2O_3 – 1,95; CaO , MgO - 4,9; в.п.п.- 5,60;

– зразок № 3 (с. Руднівка Сумського району) з показниками хімічного складу (%): SiO_2 –63,22; Al_2O_3 – 18,24; Fe_2O_3 –7,0; TiO_2 - 1,27; CaO – 2,677; MgO - 0,82; в.п.п. – 7,65;

– зразок № 4 (с. Стецьківка Сумського району) з показниками хімічного складу (%): SiO_2 –51,49; Al_2O_3 – 30,7; Fe_2O_3 – 0,29; CaO – 1,09; MgO – 0,07; в.п.п. – 11,29;

– зразок № 5 (с. Вощилиха Роменського району) з показниками хімічного складу (%): SiO_2 –76,2; Al_2O_3 –12,2; Fe_2O_3 - 5,08; TiO_2 – 0,6; CaO – 2,4; MgO - 1,03; в.п.п.- 3,14;

– зразок № 6 (с. Полошки Путивльського району). з показниками хімічного складу (%): SiO_2 –44,48; Al_2O_3 –23,84; Fe_2O_3 - 0,15; TiO_2 – 0,25; CaO – 0,42; MgO - 0,03; в.п.п. - 0,72.

Попередня підготовка природних мінеральних сорбентів проводилася шляхом подрібнення глинистих порід у ступці, просіювання через стандартні сита і висушування у сушильній шафі при температурі 100 °С до сталої маси. Наважки адсорбенту готували з точністю 0,01 г з використанням лабораторних терезів Certus CBA-300.

2.3.2 Відбір глинистих порід з родовищ

В кар'єрі родовища обирали однорідну елементарну ділянку, з якої відбирали змішаний зразок породи, що складався з 20 точкових проб однакової маси. При попередньому визначенні в польових умовах типу породи (супісок, суглинок, глина) керувалися органолептичними характеристиками. Проводили стандартний тест «сухим» методом, шляхом розтирання породи на долоні і встановлення однорідності породи та міцності гранул, та «мокрим» методом, згідно якого змочену і добре розім'яту породу розкачували на долоні у шнур, товщиною 3 мм і згортали у кільце діаметром 2-3 см. Відбиралися породи, які давали суцільний шнур та кільце цільне

або з невеликими тріщинами на зовнішньому боці, що попередньо дозволяло їх класифікувати як важкі суглинки та глини.

2.3.3 Встановлення гранулометричного складу глинистих сорбентів

Відбирали наважку породи масою 100 г та розтирали її в ступці товкачиком з гумовим наконечником 10 хвилин. Гранулометричний склад визначали методом просіювання, пропускаючи породи через систему сит з отворами 10, 7, 5, 3, 2, 1, 0,5 та 0,25 мм. Фракції, що залишалися на кожному ситечку зважували і розраховували їх відсотковий вміст від всієї наважки (X) за формулою

$$X = \frac{m_1}{m} \cdot 100\%, \quad (2.11)$$

де m – маса матеріалу взятого для аналізу;

m_1 – маса матеріалу, що залишився на ситі.

Класифікацію за розміром включень виконували згідно [118]. Результати наведені в підрозділі 4.1.2, таблиці 4.1.

Найдрібнішу фракцію породи (менше, ніж 0,25 мм), отриману після просіювання через систему сит готували до досліджень на растровому електронному мікроскопі „РЭМ-106-И” [119, 120]. Порцію породи вміщували на двобічну провідну вуглецеву липку стрічку. Для надання об’єкту електропровідності проводили напилення вуглецем у ВУП-5 при вакуумі порядку 10^{-5} мм рт. ст. Підготовлені зразки вміщували в електронний мікроскоп і досліджували при прискорюючій напрузі 20 кV у режимі вторинних електронів при електронно-оптичному збільшенні в 600 крат.

Лінійні виміри на площині отриманих цифрових зображень та статистичний аналіз даних з визначенням максимальних, мінімальних і середніх значень величин площі, периметру та розміру частинок досліджуваних порід виконували з використання комп’ютерної програми Digimizer Version 3.0.5.0, як показано на рисунку 2.2.

Результати наведені в підрозділі 4.1.2, таблиці 4.2.

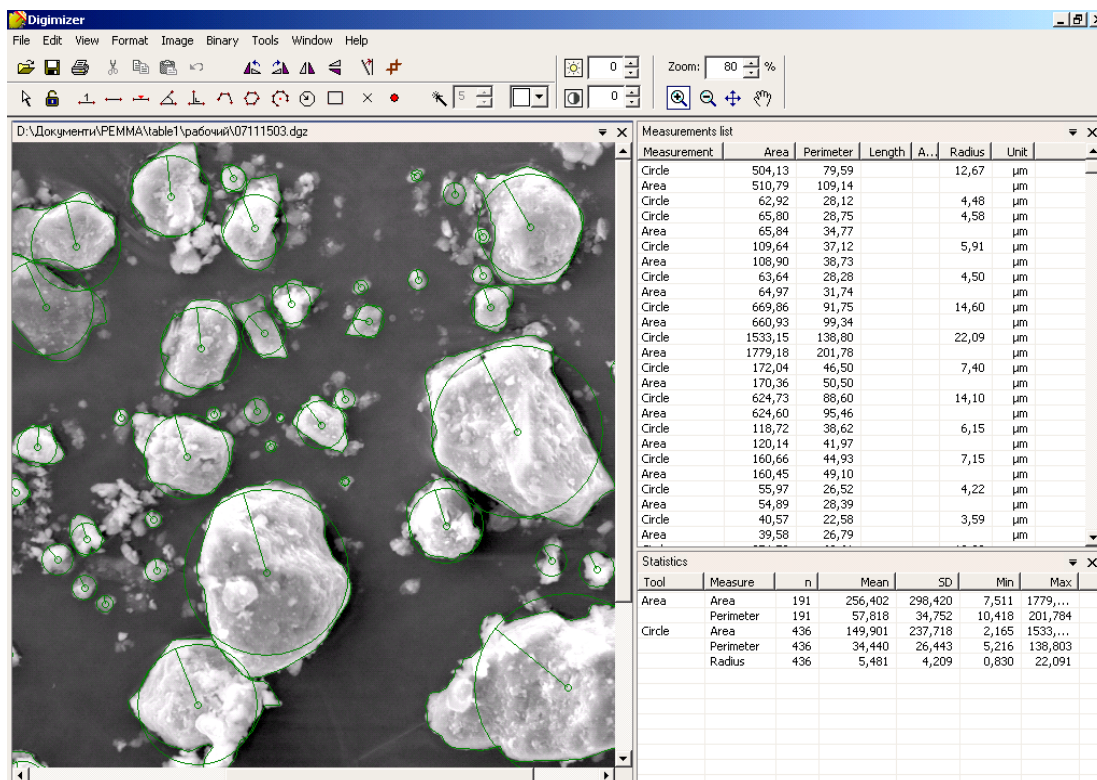


Рисунок 2.2 — Виконання гранулометричного аналізу найдрібнішої фракції глинистої породи за цифровими РЕМ-зображеннями.

2.3.4 Дослідження мікроструктури поверхні сорбентів

Для оцінки форми та розмірів мінеральних частинок мікронного і субмікронного рівнів, їх взаємного розташування та характер контакту між ними використовували растровий електронний мікроскоп „РЭМ-106-И”. Цей метод також дозволив орієнтовно встановити якісний мінеральний склад глинистих порід за характерними розмірами та формою мікрокристалів [112 - 114].

Масову частку елементів в локальних ділянках зразків та усереднено з поля огляду визначали на „РЭМ-106-И” методом рентгенівського мікроаналізу за величинами енергій характеристичних рентгенівських піків кожного хімічного елемента [119, 120]. Програмне забезпечення приладу дозволило провести кількісний аналіз шляхом перерахунку вмісту елементів у прийнятну для мінералогії оксидну форму. За характерним кількісним співвідношенням між оксидами підтверджували правильність візуальної діагностики мінералів у складі породи [121]. Результати наведені у підрозділі 4.1.4.

2.3.5 Встановлення мінерального складу глинистих порід

Для визначення мінерального складу зразків сорбентів проводили рентгенофазовий аналіз на рентгенівському дифрактометрі ДРОН – 1- УМ в кобальтовому $K\alpha$ – випромінюванні із швидкістю 1 град/хв [122 - 124]. Використовували фракції 0,01-0,001 мм і менше, отримані способом відмучування глинистих порід. Для ідентифікації якісного складу мінералів проводили порівняння отриманих наборів міжплощинних відстаней (d) і відносних інтенсивностей ліній (I) з довідковими даними. Кількісний фазовий рентгеноаналіз базувався на визначенні інтенсивності ліній, що оцінюється за кількістю імпульсів, які потрапляють в лічильник випромінювання на рентгенівському дифрактометрі. Результати представлені у підрозділі 4.1.3 на рис. 4.1 – 4.6), таблиця 4.3.

2.4 Експериментальні дослідження процесів адсорбції іонів амонію та Феруму на глинистих сорбентах в статичних умовах

2.4.1. Методика дослідів процесу адсорбції

Процес адсорбції досліджували з використанням експериментальної установки (рис. 2.9), що складалася з лабораторного міксера, обладнаного тахометром, та термостата з колбою, в яку заливали модельний розчин (сіль амонію чи Феруму (II) відповідної концентрації) і додавали наважку глинистої породи. Проби фільтрату для аналізу відбиралися піпеткою через спеціально обладнаний отвір.

Робоча температура дослідів становила 20 °С; кількість обертів мішалки – 50 за хвилину; використовували концентрації модельного розчину $FeSO_4$, що відповідали вмісту іонів Fe^{2+} від 0,035 до 0,35 г/дм³, та модельного розчину NH_4Cl , що відповідали вмісту іонів NH_4^+ від 0,18 до 18 г/дм³; співвідношення фаз «тверде тіло (адсорбент) – рідина (адсорбтив)» складало від 1:2 до 1:20; тривалість процесу адсорбції від 1 до 20 хвилин. Усі хімічні реагенти мали категорію «х.ч.» та «ч.д.а». Для досягнення вірогідності отриманих результатів кожен експеримент

повторювали триразово. Через певні проміжки часу відбиралися проби фільтрату для проведення аналізу залишкового вмісту досліджуваних іонів.

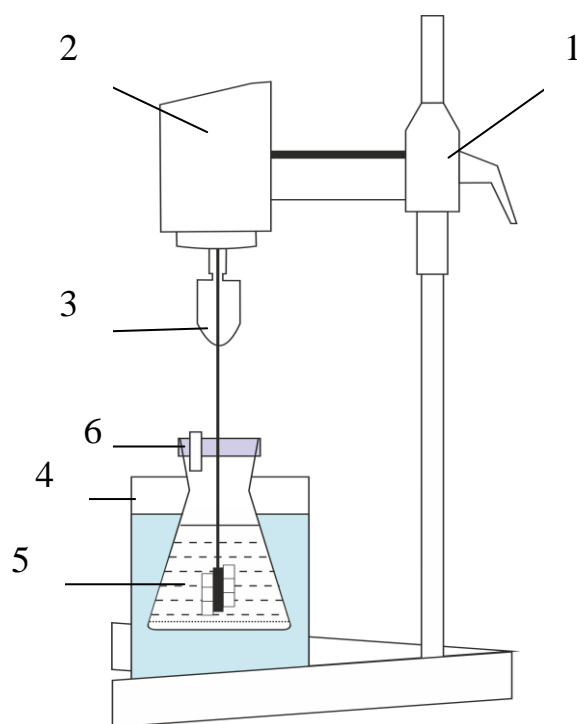


Рисунок 2.3 — Схема експериментальної установки для дослідження процесу адсорбції в умовах ідеального перемішування: 1 – міксер лабораторний; 2 – двигун, обладнаний тахометром; 3 – вал перемішування; 4 – термостат; 5 – колба з модельним середовищем; 6 – відбір проб фільтрату.

2.4.2. Методики аналізу вмісту іонів амонію та Феруму у розчині

Концентрацію Феруму загального у фільтраті визначали колориметричним методом з довжиною хвилі 430 нм за стандартною методикою [125] з використанням КФК-2.

Активність сорбента розраховували як різницю початкової і рівноважної концентрацій адсорбтива в розчині

$$a = \frac{(C_o - C_p) \cdot V}{m}, \quad (2.12)$$

де C_o – вихідна концентрація адсорбтива, моль/дм³;

C_p – рівноважна концентрація адсорбтива, моль/дм³;

V – об'єм розчину адсорбтива, дм³;

m – маса адсорбента, г;

a – активність адсорбента, моль/г.

Визначення вмісту іонів амонію проводили на КФК-2 колориметричним методом з довжиною хвилі 400 нм за стандартною методикою [126].

При встановленні режимних параметрів процесу сорбції використовували метод титрування фільтрату, що містить іони амонію, розчином Натрій гідроксиду в присутності формальдегіду з індикатором фенолфталеїном.

За середнім значенням об'єму луку, витраченого на титрування, розраховували масу амонію за формулою

$$m_{NH_4^+} = \frac{V_{NaOH} \cdot C_{N_{NaOH}} \cdot M_{NH_4^+}}{V_f}, \quad (2.13)$$

де V_{NaOH} – об'єм NaOH, що витратився на титрування, дм³;

$C_{N(NaOH)}$ - нормальна концентрація NaOH, мг-екв/дм³;

$M_{NH_4^+}$ - молярна маса NH_4^+ = 18 г/моль;

V_f – об'єм фільтрату (дм³).

Активність адсорбента розраховували за формулою (2.12) як різницю концентрацій вихідного та рівноважного розчинів адсорбату.

2.4.3. Дослідження характеристик процесу адсорбції на глинистих сорбентах

При вивченні процесів адсорбції із розчинів в статичних умовах на межі розділу «тверде тіло - рідина» експериментально встановлювали зміну концентрації досліджуваних іонів у розчині за методикою, поданою в підрозділі 2.4.2. Початкові концентрації модельних розчинів містили іонів Fe^{2+} (в г/л): 0,317; 0,246; 0,175; 0,0768; 0,056; 0,035 та іонів NH_4^+ (у г/л): 17,9; 9; 2,05; 0,846; 0,198. Наважку адсорбенту масою 5 г перемішували з 50 мл модельного розчину протягом 5 хвилин. Активність використовуваних сорбентів (A) встановлювали як відношення різниці

початкової і рівноважної концентрацій адсорбату до маси сорбенту за рівнянням 2.12. За отриманими даними будували ізотерми адсорбції як функцію $A = f(C)_{t=const}$.

Інтерпретацію отриманих експериментальних даних здійснювали відносно ізотерм адсорбції Ленгмюра та Фрейндліха. Користуючись рівнянням Ленгмюра

$$A = A_{\max} \frac{kC}{1+kC} \quad (4.2.)$$

встановлювали параметри, що характеризують адсорбцію - величину граничної адсорбції, що відповідає повному заповненню поверхні шаром адсорбату A_{\max} , та константу адсорбційної рівноваги k , з використанням лінійної форми наведеного рівняння за графіком $1/A = f(1/C_p)$. Сорбційну ємність використовуваних зразків глинистих порід визначали як максимальну адсорбцію.

Зважаючи на змінний склад природних глинистих мінералів та неоднорідність поверхні, використовували емпіричне рівняння адсорбції Фрейндліха

$$A = \beta \cdot C^{1/n} \quad (4.3)$$

Для визначення констант β та $1/n$ в рівнянні використовували його лінійну анаморфозу та графік залежності $\lg A = f(\lg C_p)$.

Результати наведені в підрозділі 4.2.2 – 4.2.3.

2.5 Дослідження впливу хімічного модифікування на сорбційну здатність використовуваних глинистих порід

З метою хімічного модифікування застосовували розчини кислот (HCl, H₂SO₄) та лугу (NaOH) з концентраціями 0,1 М, 0,5 М, 1 М, 2 М та температурою 20 і 40 ° С. Співвідношення твердої і рідкої фаз (Т:Р) дорівнювало 1 : 2. Перемішування суспензії проводили за допомогою магнітної мішалки з підігрівом ММ-5. Тривалість активації – 2 години. Після перемішування і відстоювання розчин активатора відділяли від сорбенту. Від кислот зразки промивали дистильованою водою до нейтральної реакції за метилоранжем, промивання від лугу проводили гарячою дистильованою водою та контролювали за індикатором фенолфталеїном. Зразки сорбентів відфільтровували через папір «синя стрічка» водоструменевим насосом та

висушували при температурі 100 ° С до сталої маси. Дослідження сорбційної здатності глинистих порід після хімічної активації проводили за описаною вище методикою.

Результати наведені в підрозділі 4.2.4.

2.6 Математичне моделювання процесу масоперенесення в системі «рідина – тверде тіло» у статичних умовах

З метою визначення оптимальних режимних параметрів ведення періодичного процесу адсорбції при перемішуванні середовища, розглядали цей процес на основі системного аналізу, що включає декілька рівнів ієрархії (рис. 2.10).

На першому рівні розглядали сукупність параметрів, що визначають швидкість протікання масообмінного процесу в локальному об'ємі по відношенню до одиної частинки адсорбенту. На другому рівні вивчали процес масоперенесення у виділеному елементарному об'ємі середовища. На третьому рівні розглядали процес масоперенесення, що протікає в масштабі робочого об'єму апарата з урахуванням гідродинамічного руху потоку середовища.

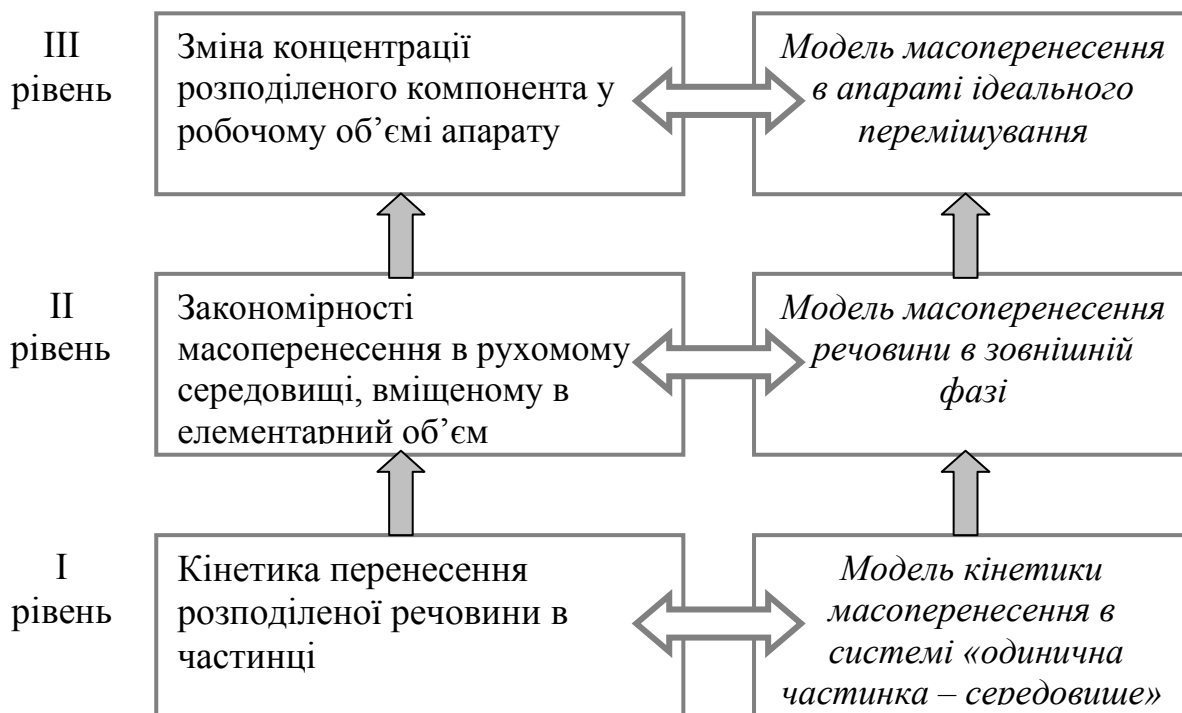


Рисунок 2.4 — Структура математичної моделі конвективного масоперенесення періодичного процесу адсорбції з перемішуванням середовища

Результати математичного моделювання та розроблена на його основі методика інженерного розрахунку оптимальних робочих параметрів адсорбційного реактора перемішування наведена в розділі 5.

2.7 Прилади, що застосовувалися для вимірювання фізичних величин

При вимірюванні фізичних величин використовувались прилади:

- ваги аналітичні AS 220/X;
- вимірювання рН - іономір рХ-150;
- вимірювання оптичної густини розчинів – фотоелектроколориметр КФК-2;
- рентгенівському дифрактометрі ДРОН – 1- УМ;
- растровий електронний мікроскоп РЕМ-106И з функцією рентгенівського мікроаналізу.

Математичну обробку результатів експериментів проводили по такій схемі:

- знаходили середнє арифметичне функції відгуку

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum X_i; \quad (2.14)$$

- знаходили одиничне відхилення

$$\Delta X_i = X_i - \bar{X}; \quad (2.15)$$

- перевіряли відповідність отриманих відхилень умові $\sum \Delta X_i = 0$;
- вираховували квадрати відхилень $(\Delta X_i)^2$;
- по формулі

$$S_n = \sqrt{\sum (\Delta X_i)^2 / (n - 1)} \quad (2.16)$$

розраховували середню квадратичну помилку;

- виявляли та виключали промахи;
- знаходили середньоквадратичну помилку середнього

$$S_{\bar{x}} = \frac{S_n}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum (\Delta X_i)^2}{n(n-1)}}; \quad (2.17)$$

- задавались значенням надійності $\alpha = 0,95$;
- знаходили з таблиць коефіцієнт Стьюдента $t_{\alpha n}$ для заданих n та α ;
- похибку результатів вимірювання знаходили по залежності

$$\Delta X = E_{\alpha} = t_{\alpha}^n S_{\bar{x}}; \quad (2.18)$$

- знаходили відносну похибку

$$E_x = \frac{\Delta X}{\bar{X}} 100\%; \quad (2.19)$$

- по оброблених результатах будували криві, для яких встановлювали емпіричні формули;
- математичну обробку графічних даних проводили, застосовуючи апроксимацію функції.

Значення похибок та відносних похибок зводили в таблицю (додаток В). Результати математичної обробки експериментальних кривих представлені у додатку Г.

РОЗДІЛ 3

АНАЛІЗ ЕКОЛОГІЧНОЇ НЕБЕЗПЕКИ ВІД ЗАБРУДНЕННЯ ПОВЕРХНЕВИХ ВОД СУМСЬКОЇ ОБЛАСТІ СПОЛУКАМИ АМОНІЮ ТА ФЕРУМУ

3.1 Орієнтовна еколого-гігієнічна оцінка якості поверхневих вод Сумської області

З метою отримання попередньої інформації стосовно екологічного стану поверхневих вод Сумської області та встановлення основних видів забруднюючих речовин, що становлять найбільшу загрозу для екологічної безпеки досліджуваних водних екосистем, проводили орієнтовну еколого-гігієнічну оцінку, шляхом розрахунок індексів якості води за методикою, описаною в розділі 2. Використана еколого-гігієнічна класифікація води об'єднує в собі три взаємопов'язані основи: екологічну, що враховує безпеку функціонування водних екосистем, гігієнічну, що базується на безпеці водозаборів для здоров'я людини, та технологічну, що визначається можливістю використання в процесах водопідготовки. Згідно використовуваної класифікації виділяють шість категорій якості води (1-6) у складі чотирьох класів якості (I – IV) (підрозділ 2.2.1, таблиця 2.1).

Еколого-гігієнічні індекси води розраховувалися за 25 показниками, згрупованими в 5 блоків: органолептичні (I_I), солевий вміст (I_{II}), трофосапробіологічні (I_{III}), неорганічні речовини токсичної дії (I_{IV}) та органічні речовини токсичної дії (I_V) (розділ 2.2.1, таблиця 2.2). Вихідні дані систематичного контролю кількісних характеристик складу і властивостей води в 15 створах найбільших поверхневих водойм Сумської області (річки Сула, Псел, Ворскла, Сейм) за 2010 рік були надані Державним управлінням екології та природних ресурсів в Сумській області та наведені в додатку А.

Інтегральний показник якості води отримували шляхом розрахунку еколого-гігієнічних індексів (за методикою, наведеною в розділі 2.2.1) на основі середніх значень блокових індексів (*I_{сер}*) та найгірших значень блокових індексів (*I_{найгірш}*). За величинами індексів встановлювали належність певному класу якості води, категоріям і субкатегоріям.

Отримані результати (таблиця 3.1) показали, що за середньорічними значенням еколого-гігієнічних індексів всі аналізовані поверхневі води відносяться до II класу якості – «чисті» в діапазоні субкатегорій від 2(1) – «чисті» з нахилом до «дуже чистих», що зустрічаються в деяких створах р. Сула та р. Сейм, до субкатегорій 2(3) - «чисті» з нахилом до «досить чистих» та 2-3 – перехідні за якістю від «чистих» до «досить чистих» у більшості створів всіх рік. Аналіз індексів, отриманих за найгіршими значеннями, що характеризують межі мінливості величин в реальних умовах, показав переважну належність оглянутих водних об'єктів до субкатегорії 3 – «досить чистих» в межах II класу якості – «чисті».

В ході детального аналізу еколого-гігієнічних індексів по створах були визначені окремі забрудники з найвищими показниками індексів від категорії «слабкозабруднених» до «брудних», значення яких нівелюються при усередненні даних. Виявлено, що всі досліджувані водні об'єкти мають підвищені показники біологічного споживання кисню за 5 діб (БСК₅), що свідчить про високий вміст органіки, та високу жорсткість, за вмістом забруднюючих речовин хімічної природи переважають фосфати, сполуки Нітрогену, а серед металів домінуючим забрудником є Ферум і лише у водах Сейму перевищений рівень сполук Мангану (рис.3.1).

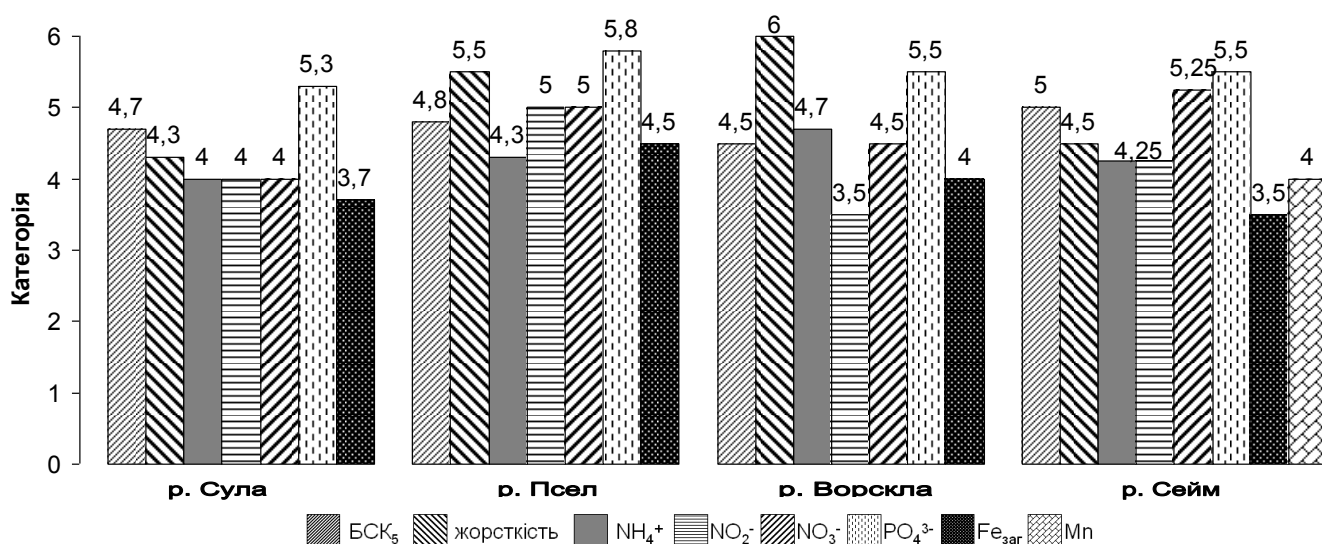


Рисунок 3.1 — Показники якості води з максимальними еколого-гігієнічними індексами, розраховані за найгіршими значеннями 2010 року

Таблиця 3.1 — Орієнтовна еколого-гігієнічна оцінка якості поверхневих вод Сумської області за даними 2010 року

Водні об'єкти та створи	Значення індексу / екологічна категорія	Блокові та інтегральні еколого-гігієнічні індекси											
		за середньорічними показниками						за найгіршими річними показниками					
		I _(I)	I _(II)	I _(III)	I _(IV)	I _(V)	I _{сер}	I _(I)	I _(II)	I _(III)	I _(IV)	I _(V)	I _{найгірш}
р. Сула													
Вище м. Ромни	значення	2,75	1,5	3	1,5	1	1,85	3,25	2,25	3,625	3	1	2,625
	категорія	2-3	1(2)	3	1(2)	1	2(1)	3	2	3-4	3	1	2-3
Нижче м. Ромни	значення	2,75	2	3,75	1,5	1	2,2	3,25	3	4,25	3,25	2	3,15
	категорія	2-3	2	3-4	1(2)	1	2	3	3	4	3	2	3
На кордоні з Полтавською обл., с. Білогорілка	значення	2,75	2	3,375	1,375	1	2,1	3	2,25	4,25	3	1	2,7
	категорія	2-3	2	3(4)	1(2)	1	2	3	2	4	3	1	2-3
р. Псел													
На кордоні з Росією, с. Миропілля	значення	2,75	2	3,125	1,63	2	2,301	3,25	3	3,75	2,13	3	3,03
	категорія	2-3	2	3	1-2	2	2(3)	3	3	3-4	2	3	3
Вище м. Суми	значення	2,75	2	3	1,5	1	2,05	3,25	2,75	4,125	1,875	3	3
	категорія	2-3	2	3	1(2)	1	2	3	2-3	4	2(1)	3	3
Вище випуску №1 ВАТ "Сумхімпром"	значення	2,75	2,25	3,875	1,43	2	2,461	3,25	3	5,125	1,875	3	3,25
	категорія	2-3	2	4(3)	1(2)	2	2(3)	3	3	5	2(1)	3	3
Нижче випуску №1 ВАТ "Сумхімпром"	значення	2,75	2,5	4,125	1,5	2	2,575	3,25	3	5,125	1,875	3	3,25
	категорія	2-3	2-3	4	1(2)	2	2-3	3	3	5	2(1)	3	3
Нижче м. Суми	значення	3	2	3,875	1,75	3	2,725	3,25	3	4,875	2,25	4	3,475
	категорія	3	2	4(3)	1-2	3	2-3	3	3	5(4)	2	4	3(4)

Продовження таблиці 3.1

Водні об'єкти та створи	Значення індексу / екологічна категорія	Блокові та інтегральні еколого-гігієнічні індекси											
		за середньорічними показниками						за найгіршими річними показниками					
		I _(I)	I _(II)	I _(III)	I _(IV)	I _(V)	I _{сер}	I _(I)	I _(II)	I _(III)	I _(IV)	I _(V)	I _{найгірш}
На кордоні з Полтавською обл., с. Кам'яне	значення	3	1,75	2,625	1,375	3	2,35	3	2	3	1,5	3	2,5
	категорія	3	1-2	2-3	1(2)	3	2(3)	3	2	3	1(2)	3	2(3)
р. Ворскла													
На кордоні з Росією, с. Олександрівка	значення	3	3,5	3,25	1,5	1	2,450	3,25	4	4	1,625	2	2,975
	категорія	3	3(4)	3	1(2)	1	2(3)	3	4	4	1-2	2	3(2)
На кордоні з Полтавською обл., с. Куземин	значення	3	3,5	3,25	1,5	1	2,450	3	4	4	1,5	1	2,700
	категорія	3	3(4)	3	1(2)	1	2(3)	3	4	4	1(2)	1	2-3
р. Сейм													
На кордоні з Росією, с. Н.Вірки	значення	2,5	2,25	3,625	1,5	1	2,175	3	2,75	4,125	1,75	1	2,525
	категорія	2-3	2	3-4	1(2)	1	2	3	2-3	4	1-2	1	2-3
Вище м. Путивль	значення	2,5	1,75	3,25	1,375	1	1,975	3	2	4,125	1,75	1	2,375
	категорія	2-3	1-2	3	1(2)	1	2(1)	3	2	4	1-2	1	2(3)
Нижче м. Путивль	значення	2,75	1,75	3,875	1,375	1	2,15	3	2	4,625	1,75	1	2,475
	категорія	2-3	1-2	4(3)	1(2)	1	2	3	2	4-5	1-2	1	2(3)
На кордоні з Чернігівською обл., с. Мельня	значення	3	1,75	3,375	1,625	1	2,15	3	1,75	3,75	1,75	1	2,25
	категорія	3	1-2	3(4)	1-2	1	2	3	1-2	3-4	1-2	1	2

Отже, проведена орієнтовна еколого-гігієнічна оцінка поверхневих вод Сумської області дозволила встановити, що на фоні загальної прийнятної якості стану в розглянутих водоймах зустрічається суттєве перевищення по ряду гідрохімічних показників. Серед відмічених забрудників амоній та Феруму відносяться до катіонів, а отже перешкодити їх надходженню в поверхневі води можна використавши іонообмінні технології із застосуванням відомих природних катіонітів - глинистих мінералів.

Разом з тим, сполуки амонію і Феруму є природною складовою будь-якої поверхневої водойми, тому факт перевищення вмісту цих сполук через вплив антропогенного фактору необхідно довести. Остаточну відповідь може дати локальний аналіз якості річкових басейнів в широкій вибірці створів, співвіднесений до характеру діяльності людини на територіях, що межують з водотоком.

3.2 Динаміка якісного стану поверхневих вод Сумської області за вмістом амонію та Феруму загального у період з 2002 по 2010 роки

Проблема екологічного нормування антропогенного навантаження на водойми на сьогодні повністю не розв'язана. Існуюча система природоохоронних правил нормування якості води на основі граничнодопустимих концентрацій (ГДК) забруднюючих речовин – недосконала. Регламентація якості води для окремих галузей водокористування не враховує повною мірою стан екосистеми та допустимий рівень антропогенного навантаження на неї. Проте, коли мова йде про встановлення впливу окремих видів речовин, як в нашому дослідженні, використання норм ГДК єдиний спосіб оцінки рівня забруднення. Обираючи міру контролю рівня забрудненості сполуками амонію та Феруму загального ми зупинилися на нормі ГДК для водойм рибогосподарського призначення, якісні показники для яких мають бути більш строгими. Водогосподарські заходи, здійснювані протягом останніх десятиріч, зробили неможливим існування багатьох видів риби і загалом біоценозів річок. Найбільш негативно на життєдіяльності гідробіонтів позначається скидання неочищених стічних вод, що провокують

евтрофікаційні процеси у водоймах та зміну загального гідрохімічного фону, шкодочинність якого було викладено в розділі І.

Для детального аналізу динаміки вмісту амонію та Феруму загального нами проведено статистичний аналіз кількісних даних по окремих контрольних створах (додаток Б) на найкрупніших річках області та їх притоках за період з 2002 по 2010 роки та їх співвіднесення до норм ГДК (NH_4^+) – 0,5 мг/дм³ і ГДК $\text{Fe}_{\text{заг}}$ – 0,1 мг/дм³ [116], як викладено в підрозділі 2.2.2.

3.2.1 Аналіз забруднення басейну р. Сула

Річка Сула бере свій початок біля с. Сула Сумського району. Загальна довжина річки 363 км, в межах області – 152 км. Площа її басейну складає 19600 км², з них на території області – 4440 км². Середня ширина русла від 2 до 25 м. Середня витрата води 10,6 м³/с. Має більш, ніж 12 значних притоків, серед яких – Ромен, Сулка, Терн, Бобрик.

За період з 2002 по 2010 роки в басейні р. Сула кількість створів для аналітичного контролю якості води коливалася від 7 до 15 в різні роки (таблиця 3.2).

Таблиця 3.2 — Показники контролю якості води р. Сули за вмістом сполук амонію та Феруму загального за 2002 – 2010 рр.

Характеристики	Роки спостережень								
	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010
Вміст амонію									
Кількість створів	15	15	13	13	15	16	7	7	7
Середній вміст Феруму загального, мг/дм ³	0,48	0,62	0,52	0,53	0,67	1,56	0,57	0,83	0,47
Кількість створів з перевищенням ГДК	4	8	5	5	4	9	3	3	2

Продовження таблиці 3.2

Характеристики	Роки спостережень								
	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010
Середнє значення кратності перевищення ГДК, рази	1,7	1,7	1,5	1,5	3,32	5,1	1,8	2,9	1,4
Максимальна концентрація, мг/дм ³	1,24	1,34	1,18	1,25	2,7	5,3	1,3	1,6	0,78
Вміст Феруму загального									
Кількість створів	15	15	13	13	15	15	7	7	7
Середній вміст Феруму загального, мг/дм ³	0,34	0,49	0,29	0,3	0,2	0,21	0,14	0,18	0,16
Кількість створів з перевищенням ГДК	15	14	13	11	12	15	4	6	6
Середнє значення кратності перевищення ГДК, рази	3,42	5,14	2,91	3,03	2,11	2,21	1,75	1,95	1,65
Максимальна концентрація, мг/дм ³	0,8	0,96	0,8	0,79	0,44	0,5	0,26	0,33	0,44

Найбільша кількість проб з перевищенням ГДК за вмістом сполук амонію відмічалася у 2007 р. (56,3% створів) та 2003 р. (53,3% створів), максимальна кратність перевищення норми фіксувалася у 2007 р. – у 3,32 рази вище встановленої норми (рис.3.2).

Найменше перевищення (1,3 ГДК) відмічалось у 2010 році. Найвищі концентрації амонію спостерігалися у водах притоки Сули І-го порядку р. Бобрик нижче скидів виправної колонії 56 в с. Перехрестівка Роменського району (1,24 мг/дм³ у 2002 р., 2,7 та 5,3 мг/дм³ у 2006 та 2007 роках, відповідно). У 2003 та 2004 роках максимальну концентрацію амонію у р. Сула спричинили викиди очисних споруд м. Недригайлів, а в останні роки досліджень найвищий вміст

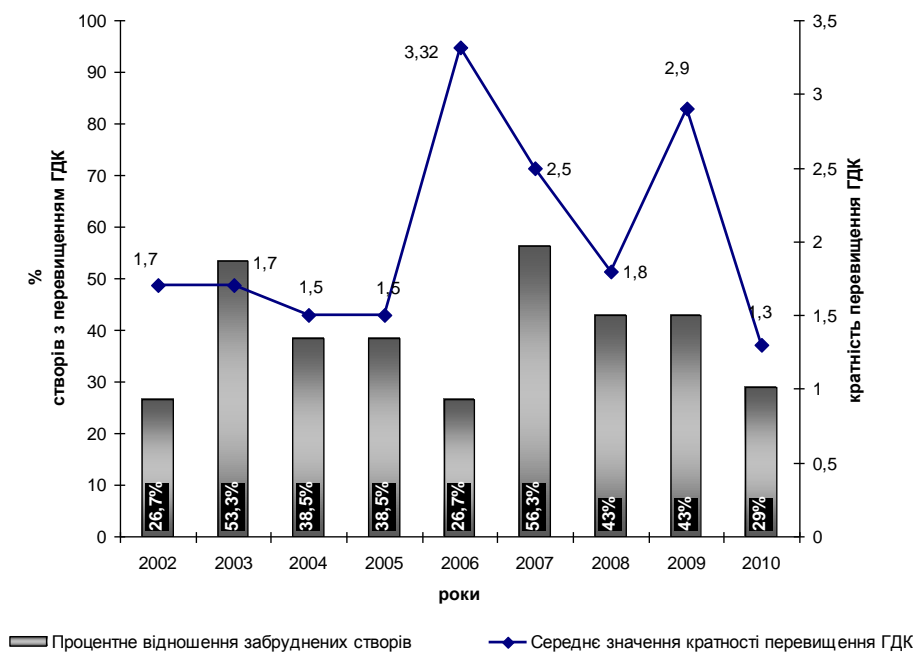


Рисунок 3.2 — Динаміка перевищення ГДК амонію у водах басейну р. Сули за період 2002-2010 рр.

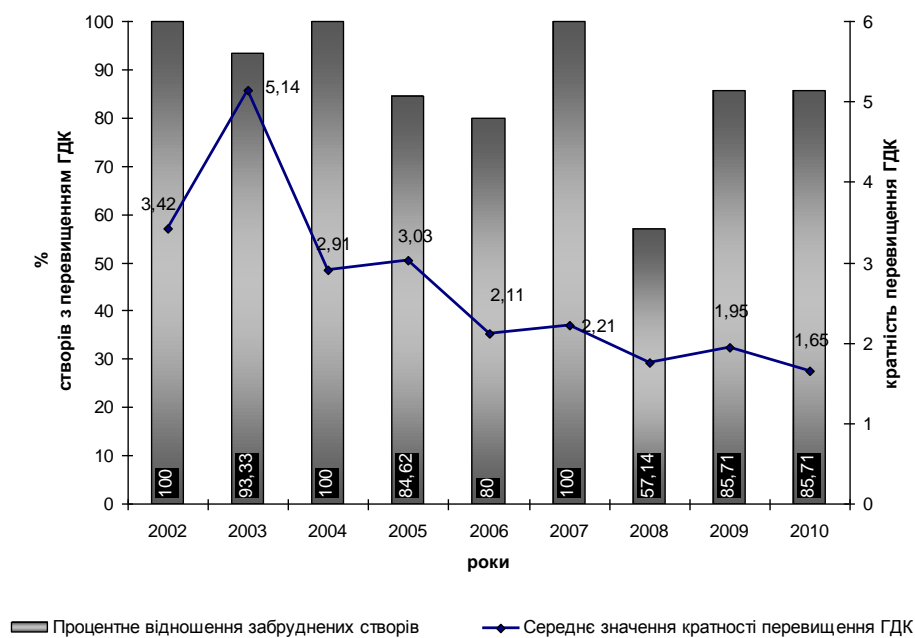


Рисунок 3.3 — Динаміка перевищення ГДК Феруму загального у водах басейну р. Сули за період 2002-2010 рр.

амонію фіксували нижче скидів очисних споруд м. Ромни (2008-2009 рр.) та ВАТ «Слобожанська будкераміка» м. Ромни.

За станом поверхневих вод стосовно вмісту Феруму загальною кількістю проб з підвищеним рівнем забруднення складала від 80% до 100%, за виключенням деякого зменшення у 2008 році. За рівнем перевищення нормативу вмісту сполук Феруму спостерігалася тенденція зниження з 5,14 ГДК до показника 1,65 ГДК (рис.3.3).

Найбільшими забруднювачами поверхневих вод сполуками Феруму також залишалися виправна колонія 56 в с. Перехрестівка Роменського району (максимальна концентрація у 2002 р. та в період 2004 – 2006 рр., нижче скидів в р. Бобрик містилося від 0,44 до 0,8 мг/дм³ Феруму загальною) та ВАТ «Слобожанська будкераміка» м. Ромни, які в 2003 р. та 2008-2010 рр. скинули в р. Сула від 0,26 до 0,96 мг/дм³ контрольованої сполуки.

3.2.2 Аналіз забруднення басейну р. Псел

Річка Псел бере початок на території Белгородської області Росії (8 км на північ від с. Прохорівка). Загальна її довжина становить 717 км, з них в межах області – 176 км. Загальна площа басейну – 22800 км², з них в межах області – 5580 км². Ширина русла складає від 30 до 80 м. Середня витрата води – 30,2 м³/с. Переважають глибини від 0,3 до 1,5 м, проте можуть зустрічатися до 12 – 15 м. Псел має багато приток, 13 з яких – на території Сумщини (Рибиця, Олешня, Сумка, Сироватка, Вільшанка, Хорол та інші).

Кількість контрольних створів по р. Псел, які розташовані від кордону з Росією до кордону з Полтавщиною та на притоках Псла, від 24 до 38 в різні роки спостережень (таблиця 3.3).

Найменша кількість проб фіксувала перевищення ГДК амонію у 2002 р. (16,7 %), а максимум відмічався у 2009 р., коли 70,4 % проб містили амонію понад дозовану норму (рис. 3.4). Разом з тим найвищі концентрації сполуки були відмічені в 2010 році і перевищували ГДК в 11,2 рази.

Таблиця 3.3 — Показники контролю якості води р. Псел за вмістом сполук амонію та Феруму загального за 2002 – 2010 рр.

Характеристики	Роки спостережень								
	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010
Вміст амонію									
Кількість створів	24	37	37	39	35	39	38	27	32
Середній вміст амонію, мг/дм ³	0,41	1,23	0,61	1,1	0,6	0,96	0,66	1,25	2,96
Кількість створів з перевищенням ГДК	4	23	15	15	15	25	19	19	16
Середнє значення кратності перевищення ГДК, рази	2,8	3,6	2,1	4,6	2,1	2,7	2	3,27	11,2
Максимальна концентрація, мг/дм ³	2,68	4,96	1,9	6,9	3,2	3,98	3,25	7,11	35,6
Вміст Феруму загального									
Кількість створів	23	38	37	37	34	35	37	24	29
Середній вміст Феруму загального, мг/дм ³	0,60	0,82	0,61	0,29	0,26	0,26	0,22	0,21	0,29
Кількість створів з перевищенням ГДК	23	37	37	27	24	23	28	20	23
Середнє значення кратності перевищення ГДК, рази	7,57	8,39	6,13	3,49	3,19	3,5	2,7	2,45	3,33
Максимальна концентрація, мг/дм ³	4,06	3,89	1,9	0,93	1,12	1,87	0,47	0,56	0,8

Найбільшим забруднювачем цього року, як і попереднього 2009, були очисні споруди ТОВ «Вітамп» у с. Ясени, стоки яких з концентрацією амонію 35,6 мг/дм³ потрапляли у притоку Псла II-го порядку р. Ільмень. Це ж підприємство скидало в р. Ільмень максимальну кількість амонію з стічними водами від с. Сад у 2002, 2003,

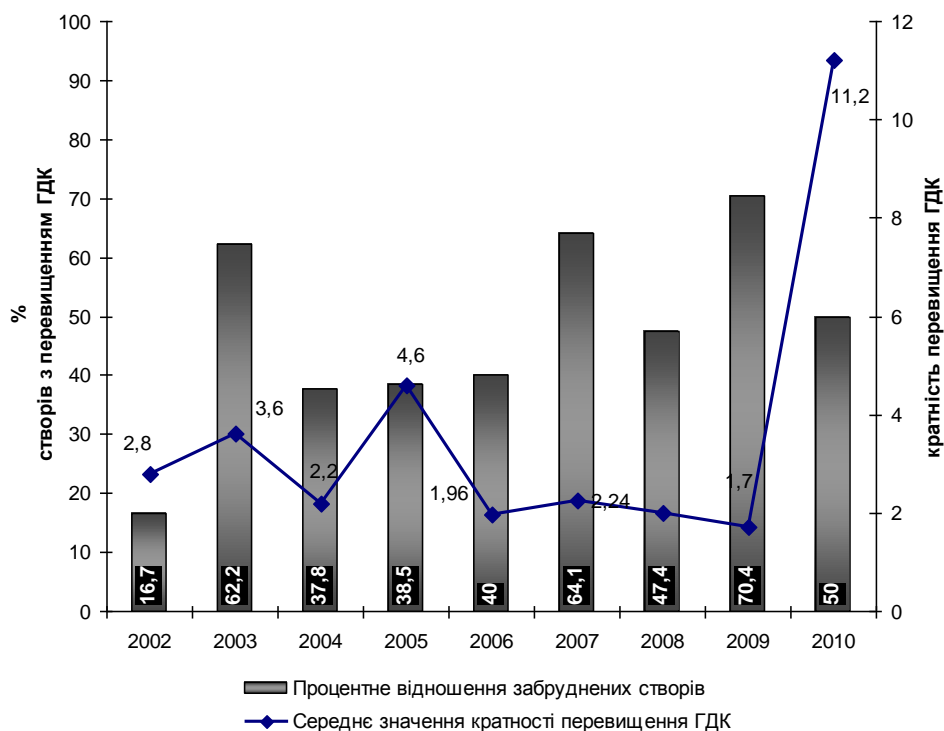


Рисунок 3.4 — Динаміка перевищення ГДК амонію у водах басейну р. Псел за період 2002-2010 рр.

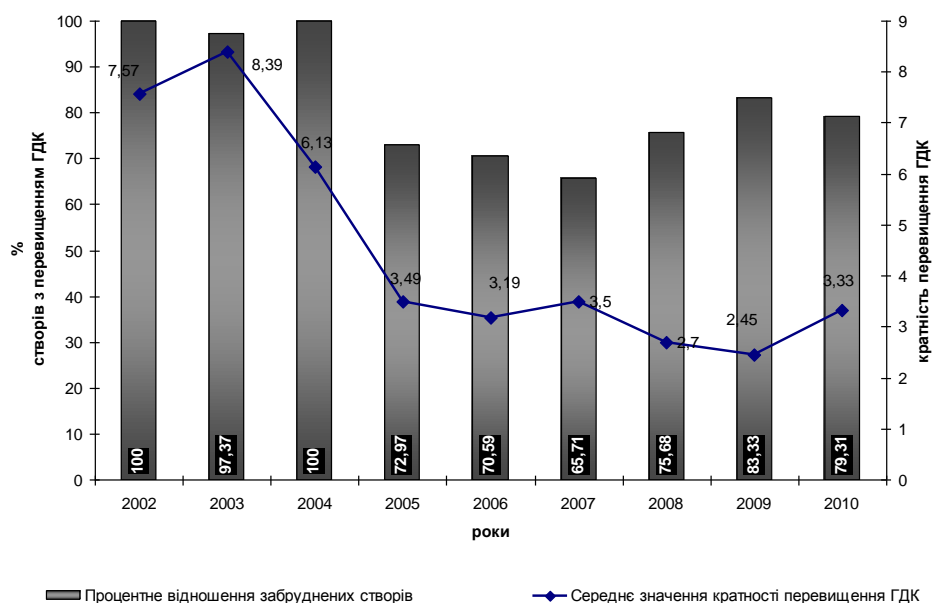


Рисунок 3.5 — Динаміка перевищення ГДК Феруму загального у водах басейну р. Псел за період 2002-2010 рр.

2005 – 2008 роках. Скиди Угроїдського цукрового заводу спричинили максимальне перевищення норм амонію у 2004 та 2005 рр. (1,9 та 6,9 мг/дм³, відповідно).

В р.Псел нижче очисних споруд м.Суми ДКП «Міськводоканал» вміст амонію становив від 0,55 до 0,76 мг/дм³ в різні роки, що також дещо перевищує ГДК. Нижче скидів підприємства «Сумихімпром» максимальний вміст амонію (0,78 мг/дм³) відмічено у 2004 році, а в період 2007-2010 р. становив близько 0,6 мг/дм³. Сумарний вплив зворотних вод промислових та комунальних підприємств міста простежується в створі нижче м. Суми (с. Червоне Сумського району), де концентрація амонію нижче встановленої межі відмічалася лише у 2002, 2005 та 2010 рр., решту часу фіксувався підвищений вміст до максимуму 0,94 мг/дм³ у 2009 р.

Пік перевищення вмісту Феруму загального (від 6,13 до 8,39 ГДК) приходиться на 2002 – 2004 роки і спостерігається у 100% контрольованих створів (рис. 3.5). В решту років він зберігається на рівні 3-3,5 ГДК в 70-80% проб. Найвищий рівень забрудненості відмічався у 2002 р. біля с. Москаленки у верхів'ї притоки Псла II-го порядку р. Ільмень (4,06 мг/дм³), у 2003 та 2007 рр. в межах м. Суми при впадінні р. Сумка в р. Псел, 2004 року нижче скидів Угроїдського цукрового заводу (р. Рибиця), у 2005 та 2009 рр. нижче очисних споруд м. Лебедин (р. Вільшанка) та у 2010 р. в р. Псел біля Ворожбянської ГЕС Лебединського району (див. табл. 3.3). Сумарний вплив на вміст сполук Феруму діяльності промислових підприємств обласного центру та стоків очисних споруд відобразився в щорічному підвищенні ГДК в створах біля с. Червоного за течією Псла нижче м. Суми (0,16-0,77 мг/дм³ в різні роки).

3.2.3 Аналіз забруднення басейну р. Ворскла

Річка Ворскла має виток в Белгородській області Росії (в 5 км вище м. Яковлево). Загальна довжина її складає 464 км, з них в межах області 122 км. Загальна площа басейну – 147000 км², в межах області – 2970 км². Ширина русла складає від 12 до 45 м. Середні витрати води – 19 м³/с. На території області вона

живиться водою більше, ніж 10 притоків. Основні з них Боромля, Охтирка, Рибинка, Олешня та інші.

Аналіз вмісту забруднюючих речовин в басейні р. Ворскла та її притоках контролювався у 8 – 19 створах в різні роки спостереження (таблиця 3.4).

Таблиця 3.4 — Показники контролю якості води р. Ворскла за вмістом сполук амонію та Феруму загального за 2002 – 2010 рр.

Характеристики	Роки спостережень								
	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010
Вміст амонію									
Кількість створів	11	11	8	16	18	19	19	12	18
Середній вміст амонію, мг/дм ³	1,34	4,22	0,67	1,14	1,86	1,85	1,55	3,24	3,53
Кількість створів з перевищенням ГДК	5	5	4	5	12	16	10	8	9
Середнє значення кратності перевищення ГДК, рази	5,3	17,8	2,4	5,9	5,2	4,2	4,8	9,3	13,3
Максимальна концентрація, мг/дм ³	5,6	19,2	2,5	8,7	6,75	7,14	7,7	10,6	12,6
Вміст Феруму загального									
Кількість створів	9	11	10	16	18	18	16	12	18
Середній вміст Феруму загального, мг/дм ³	0,39	0,52	0,21	0,20	0,22	0,23	0,23	0,28	0,23
Кількість створів з перевищенням ГДК	7	8	9	12	15	16	15	12	16
Середнє значення кратності перевищення ГДК, рази	4,8	5,23	2,26	2,17	2,19	2,47	2,43	2,78	2,48
Максимальна концентрація, мг/дм ³	0,72	1,15	0,4	0,38	0,43	0,58	0,36	0,6	0,52

Підвищений вміст амонійного Нітрогену відмічався в середньому в половині контрольованих проб і досягав максимуму (84 % створів) у 2007 році (рис. 3.6). Сплеск перевищення ГДК зафіксовано у 2003 р. (перевищення у 17,8 рази) та 2010 р. (13,3 ГДК). Сама р. Ворскла є відносно чистою, незначні підвищення вмісту амонію відмічалися за весь період спостереження лише в двох створах у 2003 та 2007 рр. Більш складна екологічна ситуація склалася з її притоками, на берегах яких розташовуються районні центри.

Щорічно максимум вмісту сполук амонію (від 2,5 до 19,2 мг/дм³) приходиться на озеро Ігнатенкове, що через систему каналів та малих річок зв'язане з р. Ворскла. Високі концентрації різних видів забруднюючих сполук потрапляють в озеро зі зворотними водами, які виходять після очисних споруд ДП «Водоочистка» ТОВ «Водоторгприлад» м. Охтирка та філії «Охтирський сиркомбінат» ПП «Рось». Також тут спостерігається явище вторинного забруднення, коли джерелом забруднюючих речовин стають донні відкладення озера, що роками акумулювали небезпечні сполуки. Недбале відношення спричинило справжню екологічну катастрофу. Озеро Ігнатенкове – найбільш забруднена водойма не лише в басейні р. Ворскла, а й в області загалом. На сьогодні вже пізно говорити про можливість самоочищення водойми і постає реальна загроза для здоров'я людей, що проживають в найближчих населених пунктах. Ситуація з оз. Ігнатенковим – наочний приклад знищення водойми в результаті бездумної діяльності людини і безкарного порушення екологічного законодавства.

Підприємства Тростянецького району скидають свої зворотні води до р. Боромля, притоки I-го порядку р. Ворскли, де в окремі роки фіксувався підвищений вміст амонію. Очисні споруди КП «Тростянецькомунсервіс» м. Тростянець спрямовують скиди до рівчака Безіменного, притоки II-го порядку р. Ворскли, де щорічно відмічається високий вміст амонію з максимумом 11,4 мг/дм³ у 2010 р.

Протягом досліджуваного періоду підвищений рівень Феруму загального спостерігався у 73 – 100 % контрольних проб. Максимальні середньорічні концентрації сполук Феруму у водах басейну р. Ворскла відмічалися у 2002 – 2003 рр. (4,8 – 5,23 ГДК) та зменшувалися до близько 2,5 ГДК у наступні роки (рис. 3.7).

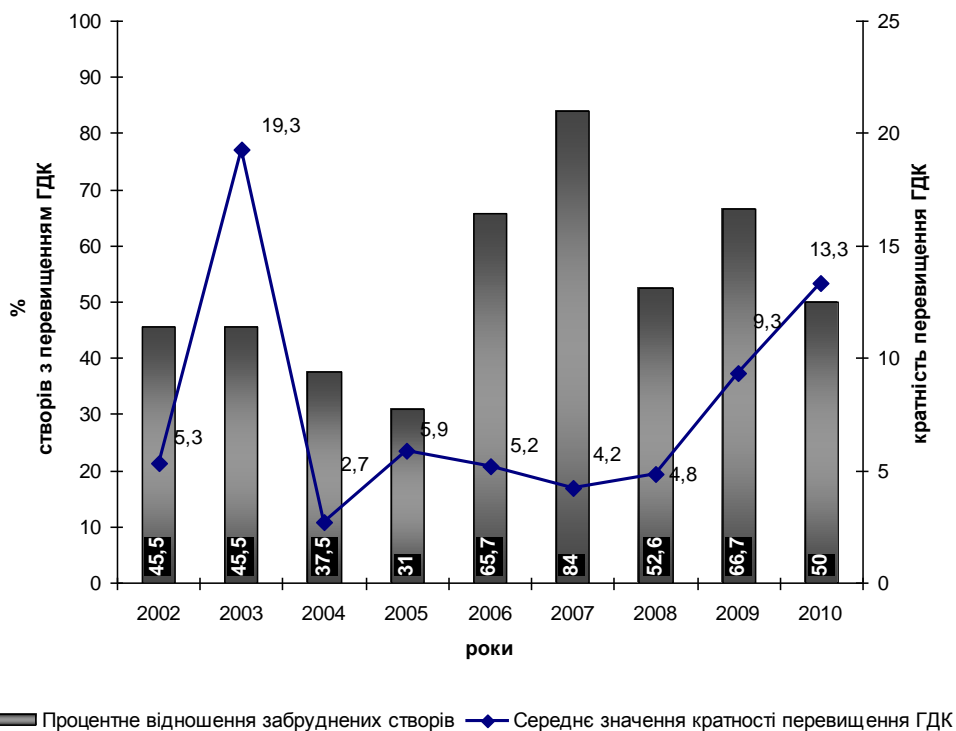


Рисунок 3.6 — Динаміка перевищення ГДК амонію у водах басейну р. Ворскла за період 2002-2010 рр.

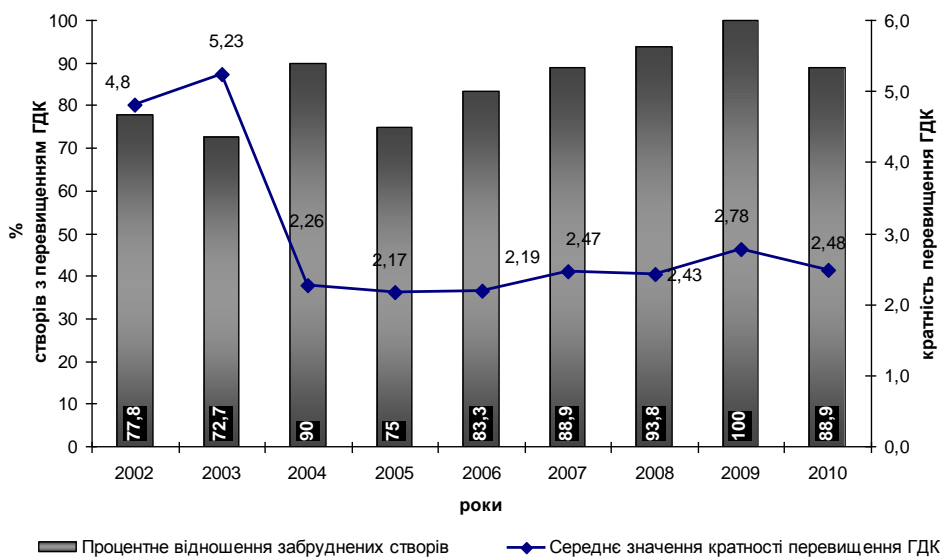


Рисунок 3.7 — Динаміка перевищення ГДК Феруму загального у водах басейну р. Ворскла за період 2002-2010 рр.

В період 2002 - 2005 рр. та в 2010 р. максимальні концентрації Феруму відмічено у водах оз. Ігнатенкове, а з 2006 по 2008 р. найвищий вміст фіксувався в р. Боромля нижче скидів «Боромлянської лозовомеблевої фабрики», підприємства «Електропобутприлад» м. Тростянець та скиду зливових вод ЗАТ «КРАФТ ФУДЗ Україна», м. Тростянець, відповідно. Рекордне забруднення у 2010 р. спричинили скиди спецпсихлікарні №2 с. Високе, Охтирського району в р. Охтирку (див. таблицю 2.4).

3.2.4 Аналіз забруднення басейну р. Десна

Основною притокою р. Десна на території Сумської області є річка Сейм. Витоки її знаходяться на території Белгородської області Росії (30 км на південний захід від м. Губкін). Загальна довжина її складає 748 км, а межах області 167 км. Загальна площа водозабору 27500 км², в межах області – 6408 км². Ширина русла складає від 40 до 70 м. Середня витрата води – 102,0 м³/с. Переважають глибини 1,5-4 м, зустрічаються невеликі ями до 6-8 м. Основні притоки на території області – Вир, Єзуч, Крига, Чаша та інші.

Контроль якості води проводили по створах р. Сейм, які розташовані від кордону з Росією (с. Тьоткіно) до кордону з Чернігівською областю, та створах на її притоках загальною кількістю від 27 до 47 в різні роки (таблиця 3.5).

По амонійному Нітрогену перевищення фіксувалися в різні роки у водах, взятих з 19 – 52 % створів. Максимальне перевищення (6,1 ГДК) припало на 2008 р. (рис. 3.8). Основним забруднювачем у цьому гідрографічному районі є зворотні води очисних споруд КП ВУВКГ м. Конотоп, які максимально перевищували нормативи по вмісту сполук амонію в періоди 2002 - 2006 рр., 2009 - 2010 рр. Скиди цього підприємства принесли в р. Єзуч (притоку р. Десни II-го порядку) іонів амонію від 2,79 мг/дм³ до найвищого показника 9,6 мг/дм³ у 2010 році.

У 2007 році найвищий рівень забруднення спричинили скиди очисних споруд м. Буринь – у р. Чаша (притока Десни II-го порядку) надійшло 7,8 мг/дм³ амонійного Нітрогену.

Максимальне забруднення у 2008 р. зафіксоване в р. Шостка (притока Десни І-го порядку) нижче скидів виправної колонії 66 в с. Гамаліївка Шосткінського району.

Таблиця 3.5 — Показники контролю якості води р. Десна за вмістом сполук амонію та Феруму загального за 2002 – 2010 рр.

Характеристики	Роки спостережень								
	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010
Вміст амонію									
Кількість створів	38	47	45	41	41	33	43	27	29
Середній вміст амонію, мг/дм ³	0,69	0,88	0,69	0,81	0,87	0,96	1,68	1,23	1,16
Кількість створів з перевищенням ГДК	13	17	20	14	20	15	21	14	13
Середнє значення кратності перевищення ГДК, рази	3	3,9	2,2	3,5	2,8	3,4	6,1	4	4,4
Максимальна концентрація, мг/дм ³	3,1	5,67	3,9	4,7	2,79	7,8	14,8	8,2	9,6
Вміст Феруму загального									
Кількість створів	37	48	45	40	39	30	40	26	28
Середній вміст Феруму загального, мг/дм ³	0,42	0,54	0,33	0,28	0,32	0,22	0,28	0,25	0,38
Кількість створів з перевищенням ГДК	37	48	45	32	34	21	39	24	25
Середнє значення кратності перевищення ГДК, рази	4,24	5,37	3,25	3,08	3,65	2,63	2,83	2,67	4,16
Максимальна концентрація, мг/дм ³	3,1	5,7	1,5	0,79	1,1	0,62	0,56	0,46	1,21

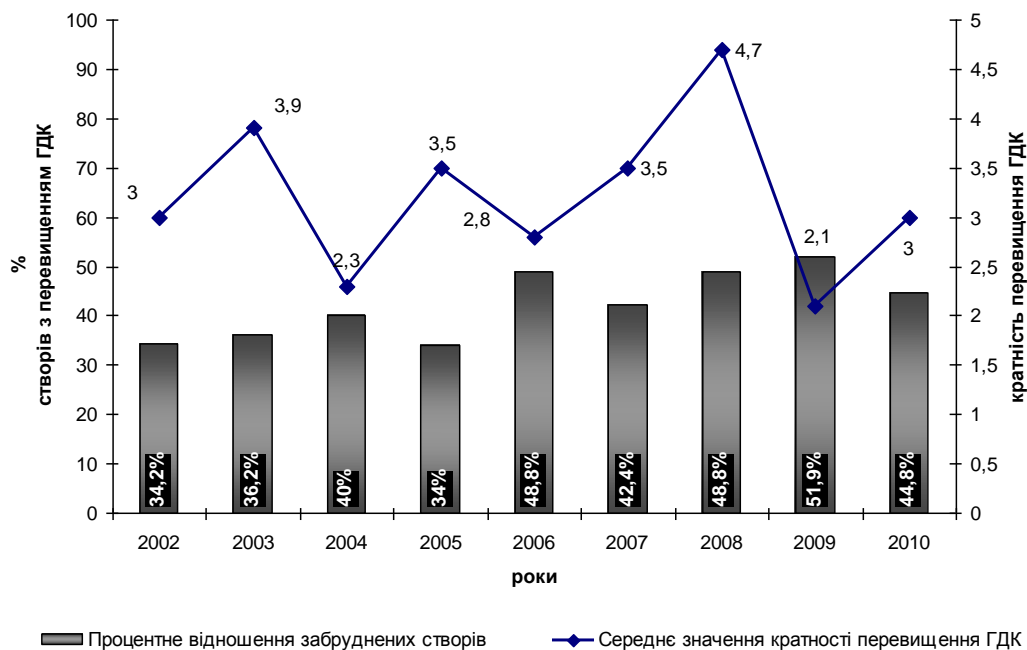


Рисунок 3.8 — Динаміка перевищення ГДК амонію у водах басейну р. Десна за період 2002-2010 рр.

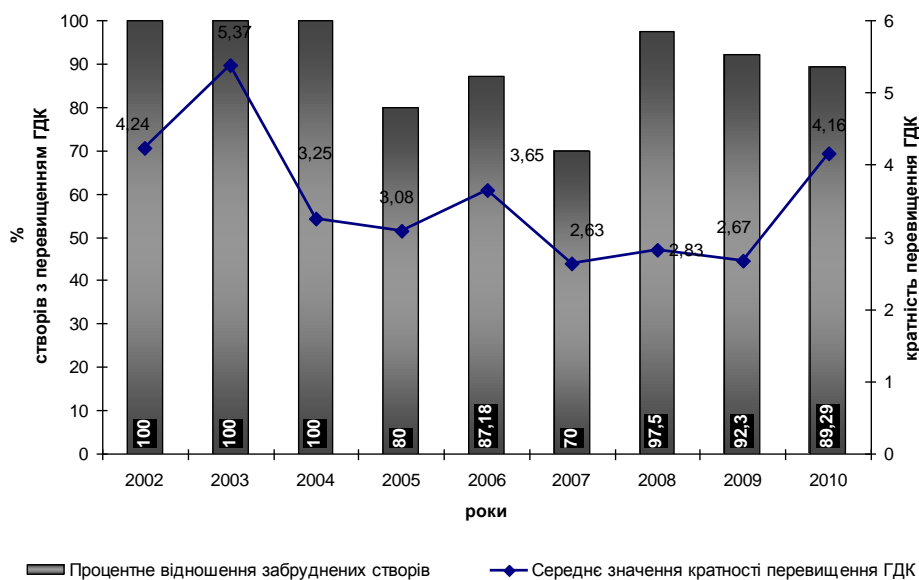


Рисунок 3.9 — Динаміка перевищення ГДК Феруму загального у водах басейну р. Десна за період 2002-2010 рр.

За вмістом Феруму загального перевищення відмічалось у 70 – 100 % контрольних проб. Діапазон перевищення ГДК коливалось в межах 2,63 – 5,37 разів (рис. 3.9). Максимальні концентрації Феруму загального спостерігалися нижче скидів

очисних споруд крупних населених пунктів цього регіону. Так, у 2002 році 3,1 мг/дм³ сполук Феруму відмічено в р. Єсмань (притока Десни III-го порядку) нижче скидів очисних споруд м. Буринь, 2003-2004 рр. максимальне забруднення в водах р. Бобрик (притока Десни I-го порядку) після очисних споруд с. С.-Буда, у 2005 – 2006 рр. - в р. Івотка (притока Десни I-го порядку) поблизу с. Ображіївка Шосткінського району та нижче очисних споруд с. Ямпіль, 2007 р. – максимальний вміст в р. Чаша (притока Десни II-го порядку) після скидів ДП «Буринь-Аква» м. Буринь, та в період останніх років 2008 – 2010 рр. в р. Єзуч нижче скидів очисних споруд КП ВУВКГ м. Конотоп (див. таблицю 2.5). В межах промислового центру м. Шостки якість води у р. Шостка погіршується через скиди підприємств, але в середньому по створах в роки досліджень вміст Феруму загального становив близько 0,3 мг/дм³.

3.3 Еколого-гігієнічна оцінка якості поверхневих вод Сумської області за вмістом сполук амонію та Феруму

Для узагальнення оцінки рівня забруднення амонійним Нітрогеном та Ферумом загальним поверхневих вод Сумської області аналізували динаміку середнього вмісту вказаних іонів у водоймах басейнів найкрупніших рік за восьмирічний період спостереження представлено (рис. 3.10 - 3.11) та узгоджували отримані дані з критеріями еколого-гігієнічної класифікації якості води (таблиця 3.6).

Отримані результати відмічають максимальну концентрацію амонійного Нітрогену в басейні р. Ворскла у 2003, 2009 та 2010 рр. та р. Псел у 2010 р в межах 2,96 – 4,22 мг/дм³, що дозволяє віднести їх води до IV класу якості категорії 6 – «брудні». Найменше середньорічне значення вмісту амонію спостерігалось у 2002 р.

(в басейні річок Псел та Сула), та у 2010 р. (р. Сула) – 0,41-0,48 мг/дм³, що відповідає класу якості III, категорії 4 – слабо забруднені. У інші роки дослідження фіксувався вміст відповідний категоріям «забруднені» (більше 0,5 мг/дм³) та «брудні» (більше 1 мг/дм³). За період дослідження найбільш сприйнятливою складалася ситуація з вмістом амонійного Нітрогену у водах р. Сула та її притоках, а найбільш забрудненою виявився басейн р. Ворскла.

Таблиця 3.6 — Класи та категорії якості поверхневих вод за вмістом сполук амонію та Феруму згідно еколого-гігієнічної класифікації [115]

Сполука	Клас якості					
	Прийнятна якість					Неприйнят на якість IV брудні
	I дуже чисті	II чисті		III забруднені		
	Категорія					
	1	2	3	4	5	6
	дуже чисті	чисті	досить чисті	слабко забруднені	забруднені	брудні
Амонійний Нітроген, мг/дм ³	< 0,1	0,1- 0,2	0,21- 0,30	0,31- 0,50	0,51- 1,00	> 1,00
Ферум загальний, мг/дм ³	< 0,050	0,050- 0,075	0,076- 0,100	0,101- 0,500	0,501- 1,000	> 1,000

Найвищий вміст сполук Феруму загального було зафіксовано в період 2002 – 2004 рр. у водах басейну р. Псел, та 2003 року у р. Ворскла та р. Десна. Якість води в цей період відповідала класу III категорії 5 – «забруднені». В решту років вміст сполук Феруму коливався в інтервалі 0,14 – 0,49 мг/дм³, тобто відносився до класу III категорії 4 – «слабко забруднені». Порівняння ступеня забрудненості Ферумом загальним показало, що максимальний вміст відмічається у водах басейну Псла та Десни, а мінімальний у р. Сула та її притоках.

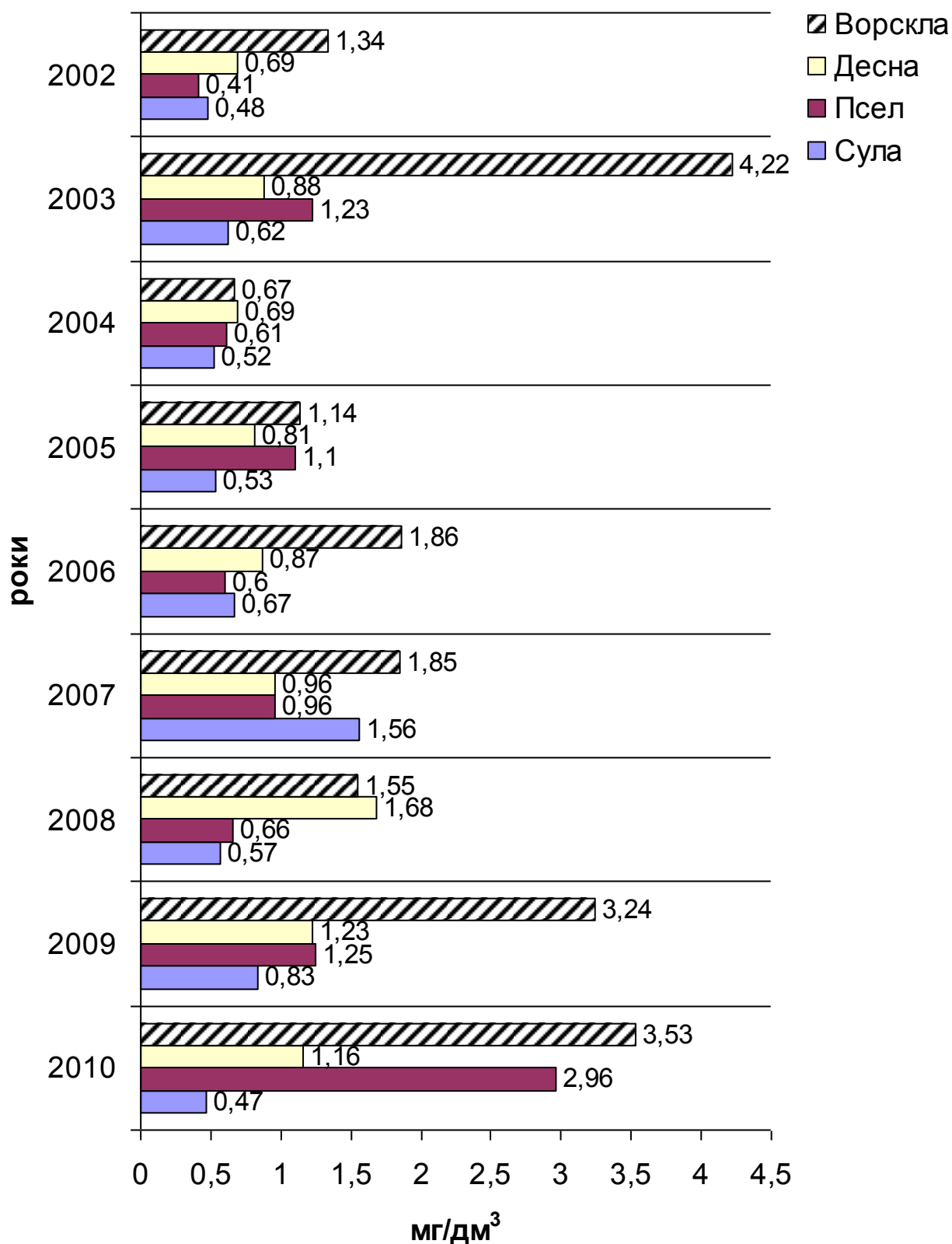


Рисунок 3.10 — Середньорічний вміст амонію в поверхневих водах Сумської області за басейнами найкрупніших рік у 2002-2010 рр., мг/дм³

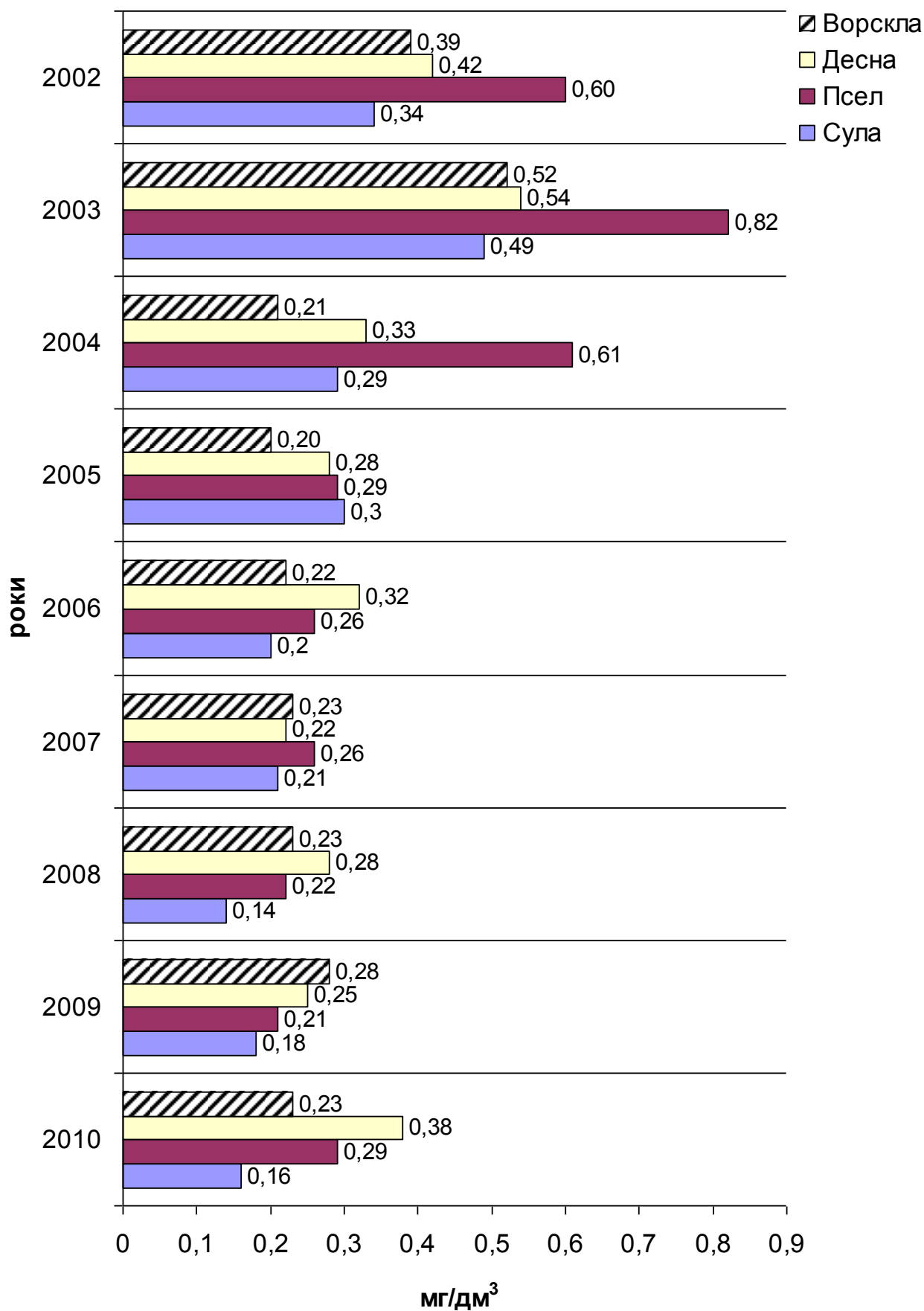


Рисунок 3.11 — Середньорічний вміст Феруму загального в поверхневих водах Сумської області за басейнами найкрупніших рік у 2002-2010 рр., мг/дм³

3.4 Середньорічний стік іонів амонію та Феруму в поверхневій воді Сумської області

Природними чинниками, що зумовлюють мінералізацію поверхневих вод, є фізико-географічні умови, передусім ландшафт та клімат. Хімічний склад води в річках залежить від джерела живлення, характеру полів і ґрунтів водозбору, складу підземних вод, який в свою чергу визначається літологічними та мінеральними особливостями порід. Біотичними чинниками мінералізації є бактерії, рослини та тварини, які населяють воду та водозбірні території.

Господарська діяльність людини змінює хімічний склад і мінералізацію річкових вод. Господарсько-побутові стічні води, скиди промислових підприємств, поверхневий стік з сільськогосподарських угідь здатні змінити природний вміст хімічних речовин до рівня, при якому поверхневі води втрачають здатність до самоочищення.

З метою вивчення кількісних характеристик середньорічного хімічного стоку сполук амонію та Феруму в басейнах найкрупніших рік Сумської області, крім показників аналітичного контролю якості поверхневих вод, використовували гідрометричні дані Сумського обласного управління водних ресурсів по створах, розташованих на річках Псел (м. Суми), Сула (м. Ромни), Ворскла (с. Чернеччина Охтирського району) та притоці Десни I порядку р. Сейм (с. Мутин Кролевецького району). Стік характеризували за методикою, наведеною в підрозділі 2.2.3.

В якості фонових були вибрані показники створів по р. Псел в с. Миропілля на кордоні з Курською областю Росії, р. Ворскла – с. Н.-Олександрівка на кордоні з Білгородською областю Росії, р. Сейм – с.Н. Вірки на кордоні з Курською областю Росії та для р. Сула, що бере початок на території Сумської області, в якості фонових використовували показники створу вище скиду очисних споруд КП «Недригайлівводосервіс» смт. Недригайлів.

Проведений розрахунок за даними 2010 року показав, що найбільша кількість іонів амонію потрапила в води басейну р. Сейм, а р. Сула відчула порівняно незначне навантаження за рахунок надходження цього забрудника (таблиця 3.7).

Сумарно в поверхневій воді всіх розглянутих водних об'єктів з території області внесено близько 7,4 тис. т амонію понад фоновий вміст.

Таблиця 3.7 — Річний іонний стік амонію в поверхневих водах Сумської області у 2010 році

Показник	р. Сула	р. Псел	р. Ворскла	р. Сейм
Середньорічна витрата води, м ³ /с	6,2	19,1	13,6	75
Фоновий вміст амонію, г/м ³	0,41	0,31	0,48	0,41
Середній вміст амонію, г/м ³	0,47	2,96	3,53	2,31
Середньорічний стік амонію, т	11,7	1599,7	1298,7	4477,9

Максимальний стік сполук Феруму також спостерігався в водах р. Сейм, високий показник відмічався в р. Псел, порівняно нижчі значення - у Ворсклі та найменший показник фіксували у р. Сула (таблиця 3.8). Сумарний стік сполук Феруму в поверхневій воді з території Сумської області складав 885 т, без врахувань фонового вмісту.

Таблиця 3.8 — Річний іонний стік Феруму в поверхневих водах Сумської області у 2010 році

Показник	р. Сула	р. Псел	р. Ворскла	р. Сейм
Середньорічна витрата води, м ³ /с	6,2	19,1	13,6	75
Фоновий вміст Феруму, г/м ³	0,11	0,09	0,18	0,06
Середній вміст Феруму, г/м ³	0,16	0,29	0,23	0,37
Середньорічний стік Феруму, т	9,78	120,7	21,3	733,3

Формування річного стоку в басейні річки є багатофакторним природним процесом, кількісні характеристики якого залежать від ряду чинників: розміру і густоти гідрографічної мережі, особливостей рельєфу та гідрогеології річкових басейнів; характеру атмосферних опадів; умов фільтрації води через ґрунт, що визначається типом ґрунтового і рослинного покриву; випаровуванням з поверхні

водойми; господарською діяльністю людини в басейні річки. Це зумовлює сезонні коливання гідрометричних характеристик річки.

У випадку дослідження стоку окремих інгредієнтів іонного складу води особливий інтерес має динаміка гідрометричних характеристик в період відкритого русла (таблиця 3.9).

Таблиця 3.9 — Гідрометричні показники витрати води у період відкритого русла в ріках на території Сумської області за 2010 р.

Річка	Середньомісячні витрати води, м ³ /с								
	березень	квітень	травень	червень	липень	серпень	вересень	жовтень	листопад
Псел	36,7	18,1	17	11,4	18	14,9	15,7	18,8	20,2
Сула	5,3	40,6	4,7	1,35	0,66	0,38	0,92	1,56	1,4
Ворскла	10,8	66,4	11,6	5,7	2,9	2,6	2,3	6,6	10,3
Сейм	64,6	286	138,2	41,6	25,95	17,8	21,2	33,2	46,75

Інтенсивність виносу компонентів іонного складу поверхневих вод пов'язане з сезонним рівнем водності. Максимальна кількість надходження в поверхневі води забрудників спостерігається у березні та квітні під час танення льоду та снігового покриву (рис. 3.12). В цей час поряд з активним надходженням розчинених речовин з поверхні водостоку відбувається скидання промислових вод з відстійників підприємств.

Найбільш різке коливання в період паводку відмічається для вод р. Сула, яка бере свій початок і набирає потужності на території Сумської області. В літні місяці витрати води тут найменші, порівняно з басейнами інших рік, і складають лише близько 1 м³/с. А відносна стабільність показників витрат води р. Псла, швидше за все, спричиняється наявністю дамб гідроелектростанцій, які підтримують рівень води.

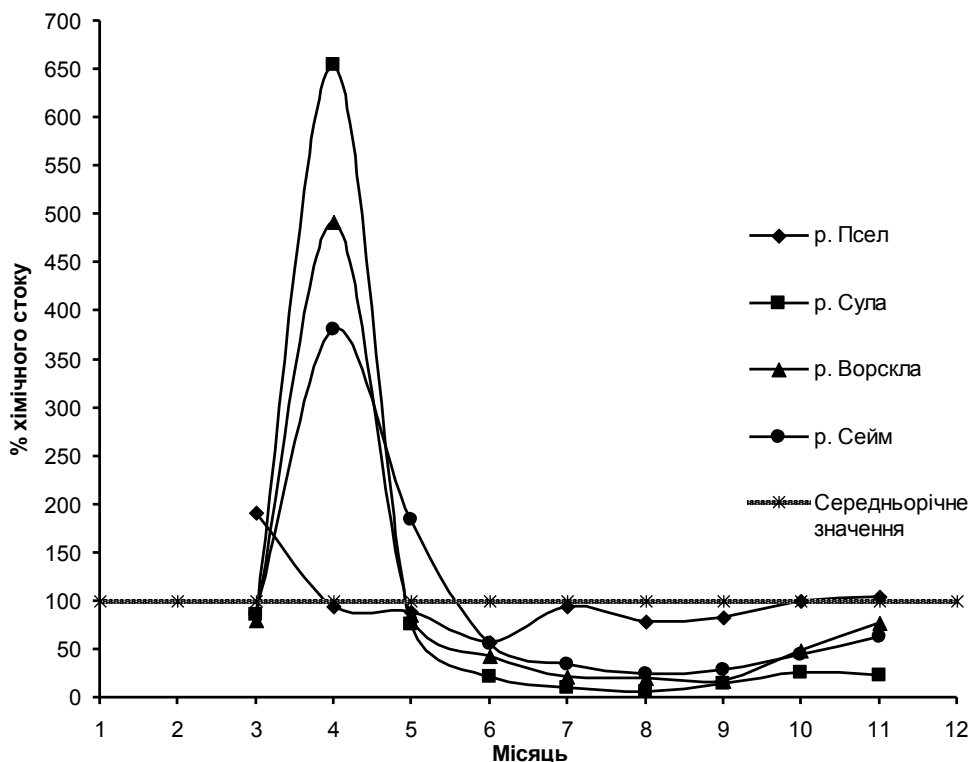


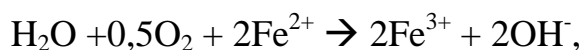
Рисунок 3.12 — Інтенсивність іонного стоку у відсотках до середньорічного значення за місяцями в період відкритого русла (березень – листопад 2010 р.).

Проведений аналіз дозволяє кількісно оцінити інтенсивність навантаження на поверхневі води області за рахунок сумарного надходження іонів амонію та Феруму як із джерел природного, так і антропогенного походження. Зважаючи на те, що при обчисленні хімічного стоку цих речовин не враховувалися їх фонові концентрації, тобто вміст амонію і Феруму у водах, що потрапили на територію області з приграничних територій, можна говорити про те що переважна кількість амонію та Феруму потрапляє в поверхневі води завдяки діяльності людини.

Аналіз показників ГДК не завжди дає адекватну оцінку екологічного стану водойм. Так, залишаючи межі Сумської області, вміст амонію у 2010 році в прикордонних створах складав (в мг/дм³) для р. Сула – 0,33 (кордон з Полтавською областю, с. Білогорілка), р. Псел – 0,31 (кордон з Полтавською областю, с. Бобрик), р. Ворскла – 0,43 (кордон з Полтавською областю, с. Куземин), р. Сейм - 0,39 (кордон з Чернігівською областю, с. Мельня). Тобто концентрації сполуки майже не

відрізнялися від показників при вході рік на територію області, прийнятих за фонові, і не перевищували ГДК.

Отже, поверхневі води шляхом самоочищення позбулися майже від семи з половиною тисяч тон амонію, що в перерахунку на вміст Нітрогену становитиме 5,756 тис. т. Відомо, що природна трансформація цього біогенного елемента супроводжується інтенсивним розвитком водної флори, зокрема 1 мг Нітрогену здатен продукувати 21-25 мг синьо-зелених та планктонних водоростей. За таких умов очевидною перспективою є посилення евтрофікаційних процесів та поступове обміління рік через заростання і накопичення в донних відкладеннях відмерлої біомаси. Кількісні показники вмісту сполук Феруму в тих же прикордонних створах у 2010 році були (в мг/дм³): р. Сула – 0,1, р. Псел – 0,09, р. Ворскла – 0,2, р. Сейм – 0,14, що перевищувало аналогічні показники на вході в область лише у водах Сейму, залишалися практично незмінними для Псла і Ворскли та навіть значно знизилися для Сули. Отже, очевидно 885 т Феруму окислилися і осіли в донних відкладеннях у вигляді близько 1679,5 т Ферум III гідроксиду. Скориставшись рівнянням окислення



можна розрахувати максимальну кількість кисню витраченого на цей процес. Допустивши, що весь Ферум перебував у двохвалентній формі, загальний дефіцит кисню складатиме більше 88 тис. м³. Обидва зазначених факти створюють загрозу для життєдіяльності гідробіонтів, шляхом порушення функції дихання, особливо у мальків риб та ракоподібних, та перешкоджатимуть розвитку ікри риб і земноводних в умовах гіпоксії.

3.5 Еколого-економічна оцінка забруднення поверхневих вод Сумської області сполуками амонію та Феруму

Еколого-економічну оцінку забруднення поверхневих вод проводили шляхом розрахунку збитків, заподіяних державі внаслідок скиду зі зворотними водами у

водні об'єкти Сумської області надлишкових кількостей амонію та Феруму у 2010 році за методикою, наведеною в підрозділі 2.2.4

За довідниковими даними для водойм рибогосподарського використання II категорії коефіцієнт $K_{кат} = 1,6$, регіональний коефіцієнт дефіцитності водних ресурсів поверхневих вод Сумської області складає 1,10. Середня фактична концентрація амонію у 2010 році складала $2,03 \text{ г/м}^3$, значення затвердженого нормативу $0,5 \text{ г/м}^3$, витрати зворотних вод у 2010 році становили 59,3 млн. м^3 , тривалість наднормативного скиду приймаємо 8 760 год, тобто рік, тоді за формулою (2.10)

$$M = (2,03 \text{ г/м}^3 - 0,5 \text{ г/м}^3) \cdot 6\,769,4 \text{ м}^3/\text{h} \cdot 8760 \text{ h} \cdot 10^{-6} = 90,73 \text{ т.}$$

Розраховуючи питомий економічний збиток від забруднення водних ресурсів сполуками амонію, спочатку обчислювали проіндексований питомий економічний збиток від забруднення водних ресурсів у 2010 році, виходячи з величини проіндексованого питомого економічного збитку за попередній 2009 р. (626 грн/т) та величину індексу інфляції 2009 року (112,3) за формулою (2.8)

$$\gamma = 626 \cdot \frac{112,3}{100} = 703 \text{ грн/т.}$$

Показник відносної небезпечності для амонійного Нітрогену, згідно рівняння (2.9) становить

$$A_i = \frac{1}{0,5} = 2.$$

Скориставшись формулою (2.7), питомий економічний збиток від забруднення водних ресурсів, віднесений до 1 тони амонію складає

$$\gamma_i = 703 \cdot 2 = 1406 \text{ грн/т.}$$

Підставивши отримані дані в рівняння (2.6), отримаємо величину збитків, заподіяних водним об'єктам Сумщини понаднормовими скидами амонію у 2010 році

$$З = 1,6 \cdot 1,1 \cdot 1,5 \cdot 90,73 \cdot 1406 = \mathbf{336\,775 \text{ грн.}}$$

Аналогічно проводили розрахунок збитків, заподіяних державі внаслідок скиду у поверхневі води Сумської області надлишкових кількостей іонів Феруму, у

2010 році. Враховуємо, що середня фактична концентрація іонів Феруму у 2010 році складала $0,265 \text{ г/м}^3$, значення затвердженого нормативу $0,1 \text{ г/м}^3$ і відповідно показник відносної небезпечності для $\text{Fe}_{\text{заг}}$ згідно рівняння (2.9) становив

$$A_i = \frac{1}{0,1} = 10.$$

Маса наднормового скиду Феруму загального

$$M = (0,265 \text{ г/м}^3 - 0,1 \text{ г/м}^3) \cdot 6\,769,4 \text{ м}^3/\text{h} \cdot 8\,760 \text{ h} \cdot 10^{-6} = 9,78 \text{ т.}$$

Питомий економічний збиток від забруднення водних ресурсів, віднесений до 1 тони Феруму

$$\gamma_i = 703 \cdot 10 = 7030 \text{ грн/т.}$$

Величину збитків, заподіяних водним об'єктам Сумщини понаднормовими скидами іонів Феруму у 2010 році

$$З = 1,6 \cdot 1,1 \cdot 1,5 \cdot 9,78 \cdot 7030 = \mathbf{181\,509 \text{ грн.}}$$

Отже, підприємства Сумщини витрачають вказані кошти на штрафи за скидання стоків, забруднених сполуками амонію та Феруму. Та чи не важливішим є екологічний ефект від забруднення поверхневих вод цими сполуками та їх згубний вплив на життєдіяльність гідробіонтів і водної екосистеми загалом.

Висновки до третього розділу

В розділі наведені результати орієнтовної еколого-гігієнічної оцінки якості поверхневих вод Сумської області. Визначені забрудники, що мають найвищі значення еколого-гігієнічних індексів, в числі яких іони амонію та Феруму. Проведено детальний аналіз екологічного стану поверхневих водойм стосовно вмісту амонійного Нітрогену та Феруму загального за період з 2002 по 2010 роки. Проаналізовано динаміку забруднення вказаними сполуками басейнів рік Сула, Псел, Ворскла та Десна. Виявлені джерела надходження стоків з перевищеннями ГДК досліджуваних забрудників. Встановлено, що найбільшу екологічну шкоду спричиняють не очищені та недостатньо очищені скиди стічних вод підприємств

водоочистки ряду населених пунктів області та зворотні води ряду промислових підприємств.

Визначено кількісні характеристики середньорічного стоку іонів амонію та Феруму в поверхневій воді на території Сумської області. Дана еколого-економічна оцінка забрудненню поверхневих вод області шляхом розрахунку розмірів відшкодувань збитків, заподіяних державі внаслідок порушення законодавства про охорону та раціональне використання водних ресурсів.

Основні результати досліджень, описані у третьому розділі дисертаційної роботи, відображено в публікаціях [127 - 129].

РОЗДІЛ 4

ВИЗНАЧЕННЯ СКЛАДУ, СТРУКТУРИ ТА АДСОРБЦІЙНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ГЛИНИСТИХ МІНЕРАЛЬНИХ СОРБЕНТІВ

4.1 Вивчення структури та складу глинистих мінералів для прогнозування їх сорбційних властивостей

4.1.2 Дослідження механічної структури глинистих порід

За геологічною класифікацією досліджувані зразки глинистих порід відносяться до четвертинних відкладень еолово-делювіального та алювіального генезису. При відборі зразків з родовищ проводили попередній органолептичний аналіз за методикою, наведеною в підрозділі 2.3.2. Досліджені органолептичні показники дозволили попередньо класифікувати породи як важкі суглинки: грудочки руйнувалися з певним зусиллям, при розтиранні давали відчуття борошністості; у зволоженому стані з породи можна було зробити шнур діаметром 3 мм і зігнути його в кільце, яке мало невеликі тріщини на зовнішньому боці.

Тверда фаза досліджуваних порід є гетерогенною полідисперсною системою, що складається з мінеральних та органно-мінеральних механічних елементів – мулу, пилу, піску. Гранулометричний склад порід визначали «сухим» методом, пропускаючи їх через систему сит, як описано в підрозділі 2.3.3, (таблиця 4.1).

Таблиця 4.1 — Гранулометричний склад зразків глинистих порід

Розподіл по фракціях часток досліджуваної породи, %						
Діаметр частинок, мм	зразок №1	зразок №2	зразок №3	зразок №4	зразок №5	зразок №6
< 3 - 2	1,23	2,00	0,98	1,66	0,15	0,24
< 2 - 1	14,46	11,10	19,91	7,63	28,84	5,86
< 1 - 0,5	18,85	9,64	39,48	22,57	27,54	16,37
< 0,5 - 0,25	23,73	35,04	28,11	50,98	34,47	43,45
< 0,25	41,735	42,22	11,50	17,16	8,99	34,08

Вміст включень середнього розміру (1 – 5 мм) коливався від 6 % (зразок № 6) до максимуму 29 % (зразок № 5). Переважаючою фракцією (в середньому 85 %) для всіх порід стали дрібні включення розміром менш, ніж 1 мм. Найдрібніша фракція пилюватих часточок ($d = < 0,25$ мм) максимально була представлена у зразках №№ 1 ,2 (близько 42 %), середній вміст характерний для зразка № 6 та зменшувалася у решти зразків до мінімуму – близько 9 % для зразка № 5

Мінерали саме найдрібнішої фракції обумовлюють характерні фізико-хімічні властивості глинистих порід, зокрема здатність до набухання та адсорбцію. Тому важливо було дослідити їх мікроструктуру та міру дисперсності. Цю задачу вирішували з використанням методу растрової електронної мікроскопії за методикою, викладеною в підрозділі 2.3.3.

З характеристики мікроструктури зерен породи (таблиці 4.2) випливає, що найбільш крупні агрегати кварцу та глинистих мінералів спостерігалися в зразках №№ 1 та 3, де середній розмір таких частинок відповідно становив 12 та 11 мкм, причому більш крупні агрегати зустрічалися у зразку №3, тут максимальний їх розмір наближався до 36 мікрон. Найменший розмір зерен спостерігався у зразках №№6 та 4 (6,4-7,6 мкм), до того ж мінерал під номером 6 відрізнявся дрібнодисперсністю – максимальний розмір його зерен (23,8 мкм) – майже вдвічі менший у порівнянні з іншими мінералами.

Таблиця 4.2 — Основні параметри мікроструктури зерен глинистих мінералів

Глинистий мінерал	Характеристики мікроструктури								
	Площа частинки, мкм ²			Периметр частинки, мкм			Розмір частинки, мкм		
	середнє	min	max	середнє	min	max	середнє	min	max
Зразок №1	178,4	4,4	016,5	37,9	7,5	113,0	12,0	2,4	36,0
Зразок №2	97,2	2,3	09,8	26,8	5,4	106,9	8,6	1,8	34,0
Зразок №3	127,0	6,3	000,3	34,3	14,3	112,1	11,0	4,6	35,6
Зразок №4	78,8	2,2	22,7	23,6	5,2	107,7	7,6	1,6	34,2
Зразок №5	98,5	3,9	346,4	27,9	7,0	130,1	8,8	2,2	41,4
Зразок №6	43,1	2,9	42,8	19,9	6,0	74,6	6,4	2,0	23,8

Відповідні кореляції зберігалися і при аналізуванні характеристик периметра та площі частинок. Зразки №№ 2 та 5 займали проміжне положення за величиною середнього периметру частинок (26,8 – 27,9 мкм, відповідно) та їх середньої площі (97,2 – 98,5 мкм²). Проте глинисту породу №5 відрізняє найширший діапазон розбіжностей між мінімальними і максимальними значеннями всіх трьох показників, що характеризує її як найбільш неоднорідну.

4.1.3. Дослідження мінерального складу глинистих порід

Відомо, що кожному мінералу в складі глинистої породи притаманна своя кристалічна структура зі специфічними параметрами (рядами величин міжплощинних відстаней d і відносних інтенсивностей I для кожної лінії), властивими тільки цій фазі. Отримані в результаті фазового рентгеноструктурного аналізу (див. підрозділ 2.3.5) дифрактограми зразків сорбентів (рис. 4.1 – 4.6) показали, що спільним для всіх досліджуваних порід є високий вміст α -Кварцу (серія рефлексів на дифрактограмах d/n 4,27; 4,261; 3,355; 3,349; 3,344; 2,459; 2,456; 2,284; 2,281; 2,238; 2,236; 2,13; 2,128; 2,126; 1,978; 1,818; 1,816; 1,671; 1,669; 1,657; 1,599; 1,54; 1,539), що характерно для суглинків.

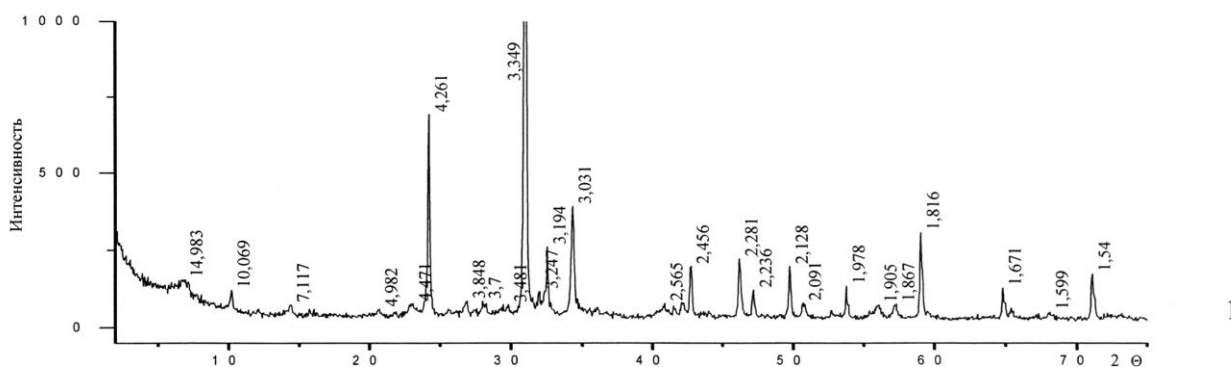
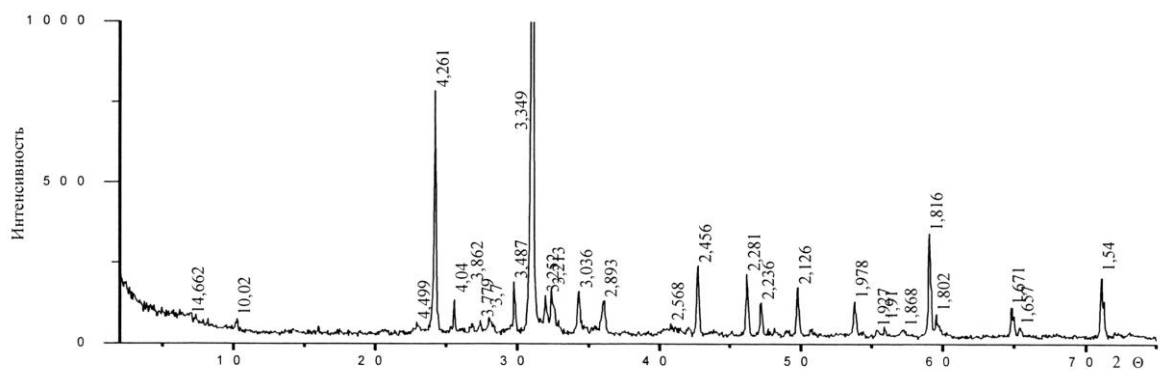
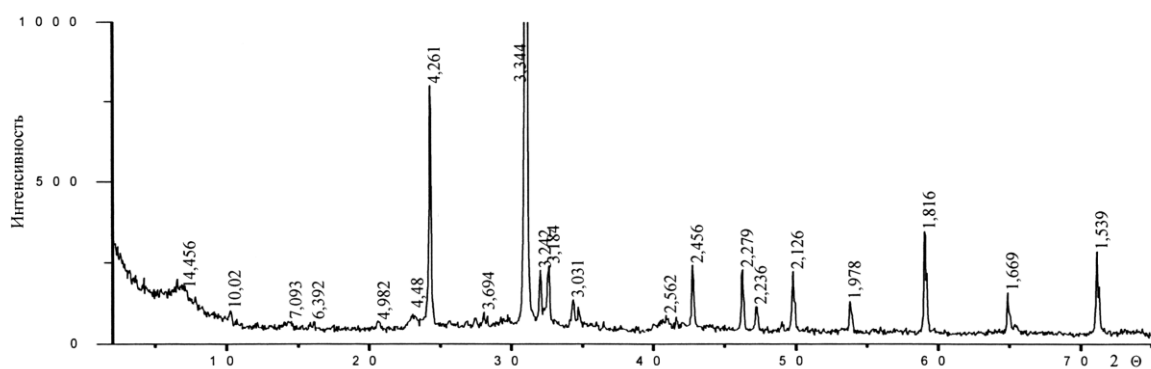


Рисунок 4.1 — Дифрактограма зразка № 1 (родовище с. Вільшани)



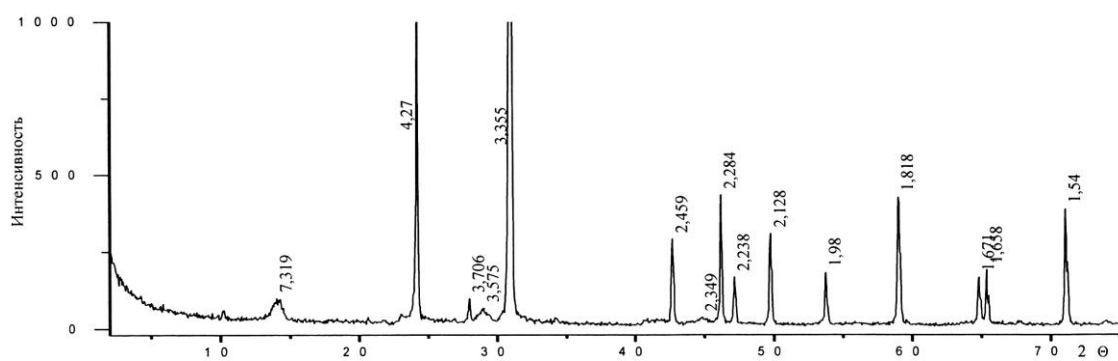
2

Рисунок 4.2 — Дифрактограма зразка № 2 (родовище с. Степанівка)



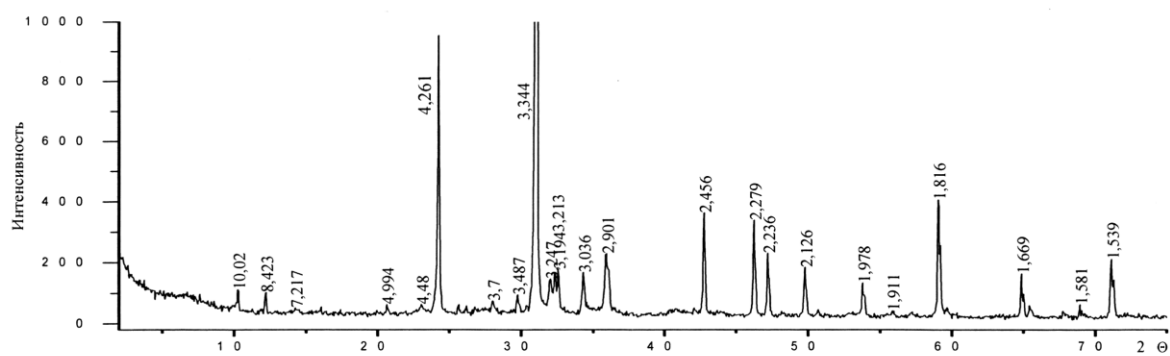
3

Рисунок 4.3 — Дифрактограма зразка № 3 (родовище с. Руднівка)



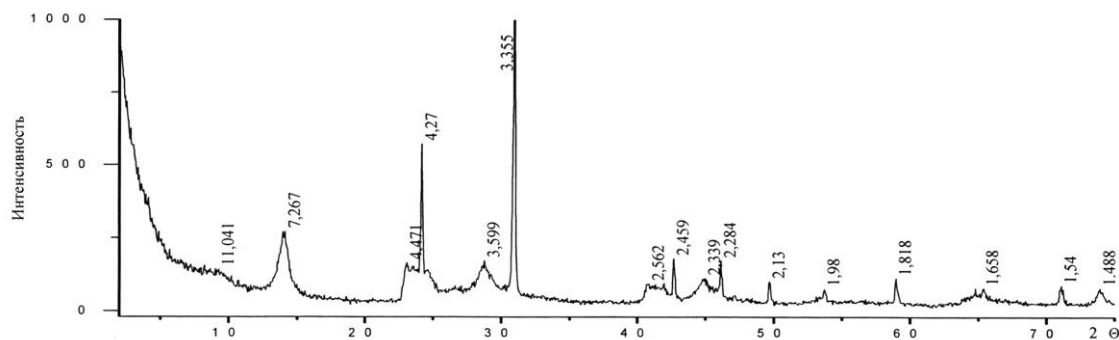
4

Рисунок 4.4 — Дифрактограма зразка № 4 (родовище с. Стецьківка)



5

Рисунок 4.5 — Дифрактограма зразка № 5 (родовище с. Вожилиха)



6

Рисунок 4.6 — Дифрактограма зразка № 6 (родовище с. Полошки)

За масовою часткою мінеральних компонентів глинисті породи можна розділити на дві групи (таблиця 4.3).

Таблиця 4.3 — Мінеральний склад зразків глинистих порід

Мінерал	Вміст мінералів, %					
	зразок № 1	зразок №2	зразок №3	зразок №4	зразок №5	зразок №6
α-Кварц	60	65	65	75	70	50
Монтморилоніт	15	10	12	-	5	3
Каолініт	5	-	5	20	3	40
Польовий шпат	10	8	8	3	8	-
Слюда	5	5	5	3	5	2
Кальцит	10	5	5	-	5	-
Доломіт	-	5	-	-	-	-
Амфіболіт	-	-	-	-	5	-

Перша група включає зразки з номерами 1, 2, 3, в складі яких виявлено від 10 до 15 % монтморилоніту $(\text{Mg,Ca})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (d/n 14,983; 14,662; 14,456; 4,982; 4,48; 4,471). Цей мінерал відноситься до шаруватих силікатів з розсувною структурною коміркою в кристалічній ґратці. Друга група об'єднує породи №№ 4 і 6, які містять відповідно 20 та 40 % каолініту – хімічна формула $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, серія рефлексів d/n 7,267; 7,319; 4,471; 3,599; 3, 575; 2, 562; 2, 339; 1,98; 1,658; 1,54; 1,488. Кристалічна структура каолініту має щільні фазові контакти, що обумовлює її міцність. Для зразка № 5 вміст двох останніх мінералів порівняно низький і

становить 5% монтморилоніту та 3% каолініту. В межах 8 - 10 % в складі порід №№ 1, 2, 3, 5 зустрічаються польові шпати за складом близькі до альбіту ($\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$), який має тетраедричну решітчасту структуру (d/n 6,392; 4,04; 3,862; 3,7; 3,487; 3,481; 3,252; 3,242; 3,247; 3,213; 3,194; 3,184; 2,568; 2,565; 2,091). Від 2 до 5 % маси всіх порід припадає на слюду ($\text{K}_2\text{O}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) – розповсюджений мінерал з жорсткою шаруватою кристалічною структурою (d/n 10,069; 10,02; 10,0; 4,994; 4,982; 4,471; 4,48; 4,499). Максимальний вміст кальциту ($\text{CaO}\cdot\text{CO}_2$) – 10% зустрічається в породі № 1, а у зразках №№ 2, 3, 5 його 5 % (d/n 3,848; 3,036; 3,031). Особливістю породи № 2 виявився вміст доломіту ($\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{CO}_2$) (d/n 4,04; 2,893) та породи № 5 – вміст амфіболіту (d/n 8,423), що прийнятно для осадових порід змішаного глинисто-карбонатного складу – мергелистих глин.

4.1.4 Дослідження мікроструктури поверхні глинистих порід

Метод електронної мікроскопії дозволяє встановити мінеральний склад глинистих порід за розмірами та формою мікрочастин. Відомо, що для мінералу монтморилоніту характерні лусочки або пластинки неправильної ізометричної форми, частинки гідрослюди напівпрозорі з частково розмитим контуром, а кристалам каолініту властива псевдогексагональна форма, доломіту – ромбодрична, а альбіту – голчаста [112 - 114].

За отриманими результатами аналізу мікроструктури (див. підрозділ 2.3.4) досліджувані глинисті породи можна розділити на дві групи: для зразків №№ 1, 2, 3 і 5 більш характерними виявилися агрегати кварцу з нерівномірно розподіленим глинистим матеріалом, представленим переважно монтморилонітом та гідрослюдою (рис. 4.7 - 4.10).

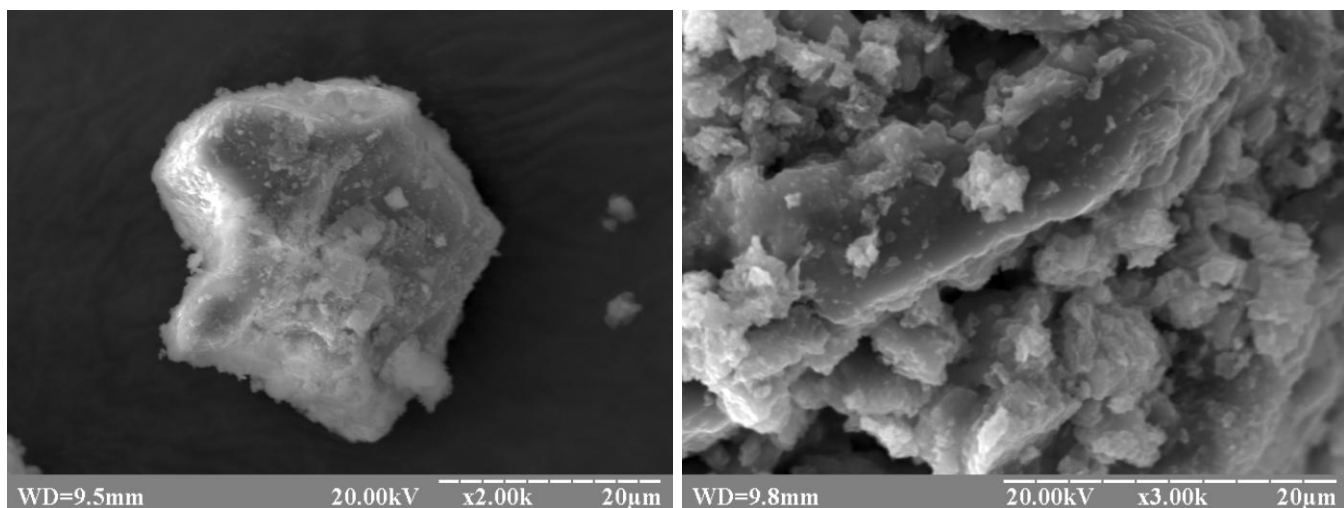


Рисунок 4.7 — РЕМ-фотографія глинистого мінералу зразка №1 (родовище с. Вільшани): ліворуч – зерно кварцу з глинистими частинками, x2000; праворуч – поверхня агрегату глинистих частинок, x3000

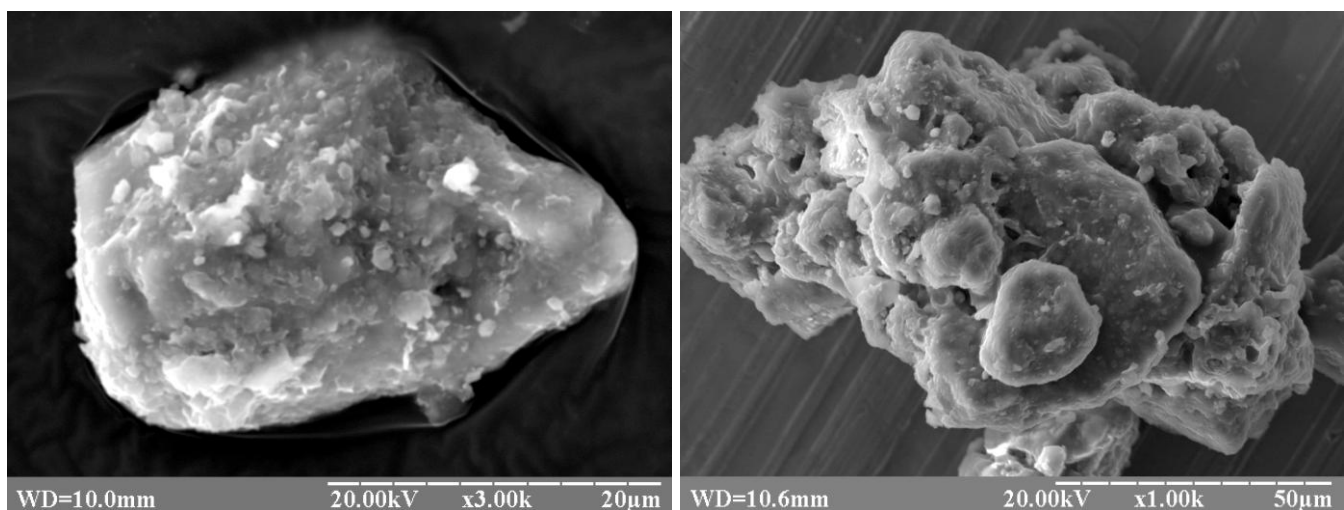


Рис. 4.8 — РЕМ-фотографія глинистого мінералу зразка №2 (родовище с. Степанівка): ліворуч – зерно кварцу з глинистими частинками, x3000; праворуч – поверхня агрегату глинистих частинок, x1000

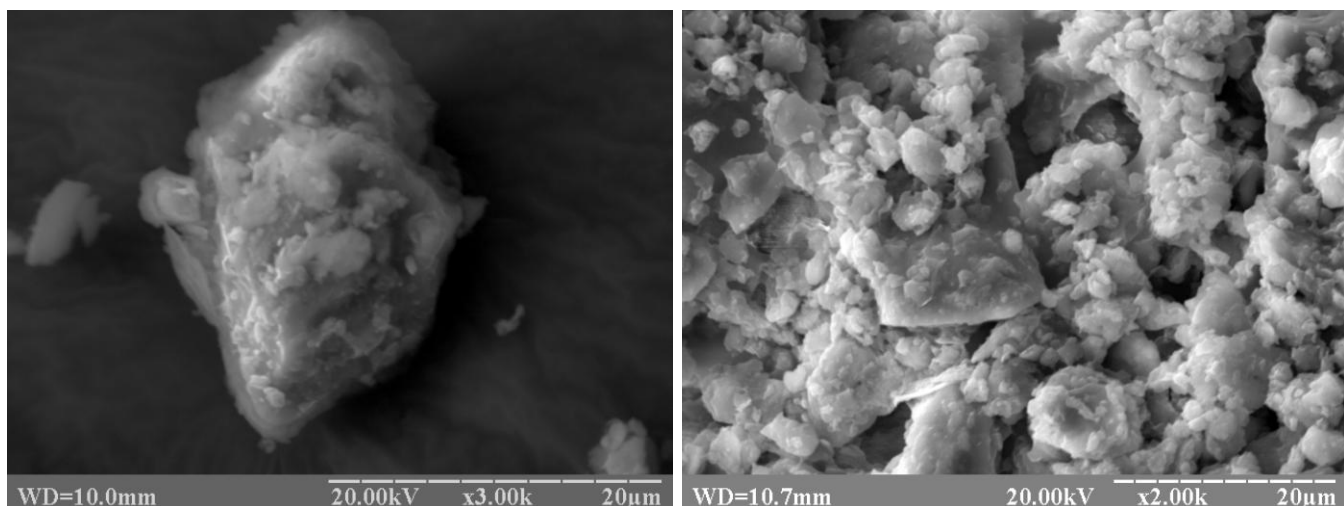


Рисунок 4.9 — РЕМ-фотографія глинистого мінералу зразка №3 (родовище с. Руднівка): ліворуч – зерно кварцу з глинистими частинками, x3000; праворуч – поверхня агрегату глинистих частинок, x2000

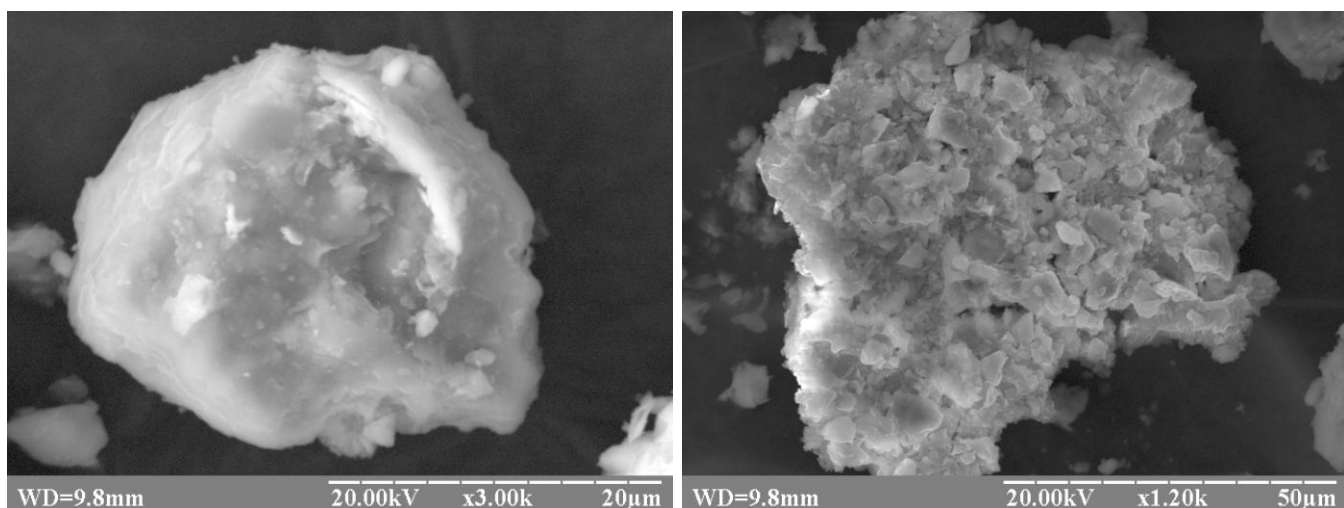


Рисунок 4.10 — РЕМ-фотографія глинистого мінералу зразка №5 (родовище с. Руднівка): ліворуч – зерно кварцу з глинистими частинками, x3000; праворуч – поверхня агрегату глинистих частинок, x1200

Найбільш показовою з цієї групи мінералів є глина Вільшанського родовища (зразок №1). На рис. 4.11 помітні скупчення частинок монтморилоніту на поверхні кристалу кварцу, які утворюють безструктурні маси у вигляді хмаринок без чітких обрисів розміром від 1,5 до 2,5 і більше мкм.

Відомо, що хімічний склад глинистих мінералів непостійний і значною мірою залежить від умов формування породи, геологічного віку, вмісту зв'язаної води тощо. Приблизний склад мінералу монтморилоніту: MgO 4-9%, Al_2O_3 11-22%, Fe_2O_3 5%, H_2O 12-24 %, K_2O , Na_2O , CaO до 3,5%. Каолініт вміщує Al_2O_3 39,5%, SiO_2 4,5%, H_2O 14 %. Кальцит складається з CaO 56%, CO_2 44% часто з можливими домішками Феруму та Мангану. Доломіт містить три основні складові: CaO 30,4%, MgO 21,7%, CO_2 47,9%, а хімічний склад групи польових шпатів дуже різниться залежно від виду [121].

Мікроаналіз хімічних елементів у точці, відміченій маркером 1, показав характерний для кварцу вміст оксиду кремнію (рис. 4.12.а) та оксидний склад монтморилонітової частинки в точці з маркером 2 (рис. 4.12.б). Слід зазначити, що хімічний склад останнього – непостійний і може варіювати в залежності від вмісту води.

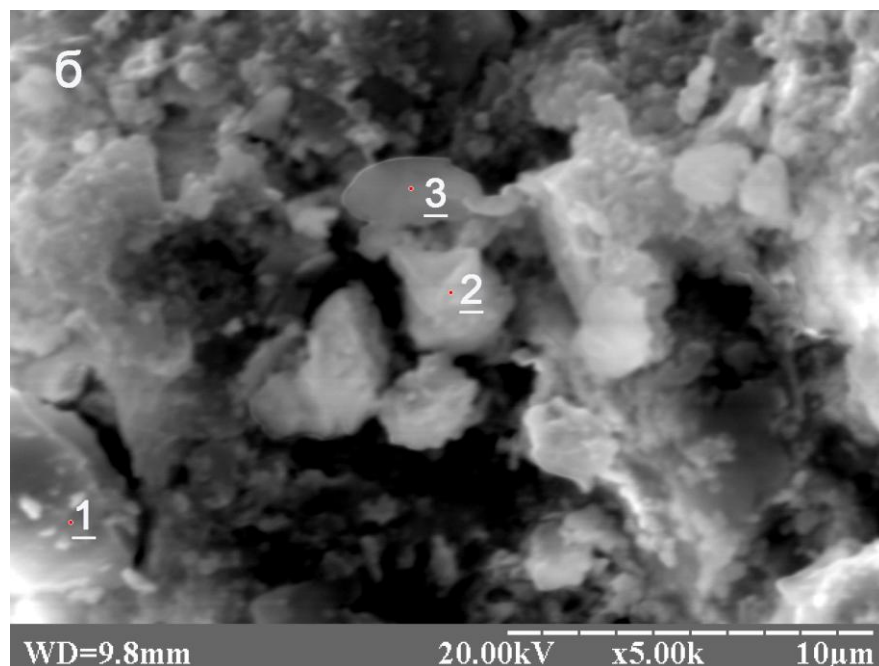


Рисунок 4.11 — РЕМ-зображення поверхні глинистої породи зразка №1 (родовище с. Вільшани), збільшення $\times 5000$, маркерами 1,2,3 позначені місця проведення рентгенівського мікроаналізу

На рис. 4.11 помітна також напівпрозора лусочка гідрослюди ізометричної форми з чіткими обрисами розміром близько 2,5 мкм. Результати її елементного аналізу в точці з маркером 3, описують якісний оксидний склад дещо подібний до

попередньо розглянутого мінералу. Ця особливість гідрослюди вказує на процес її переходу в монтморилоніт.

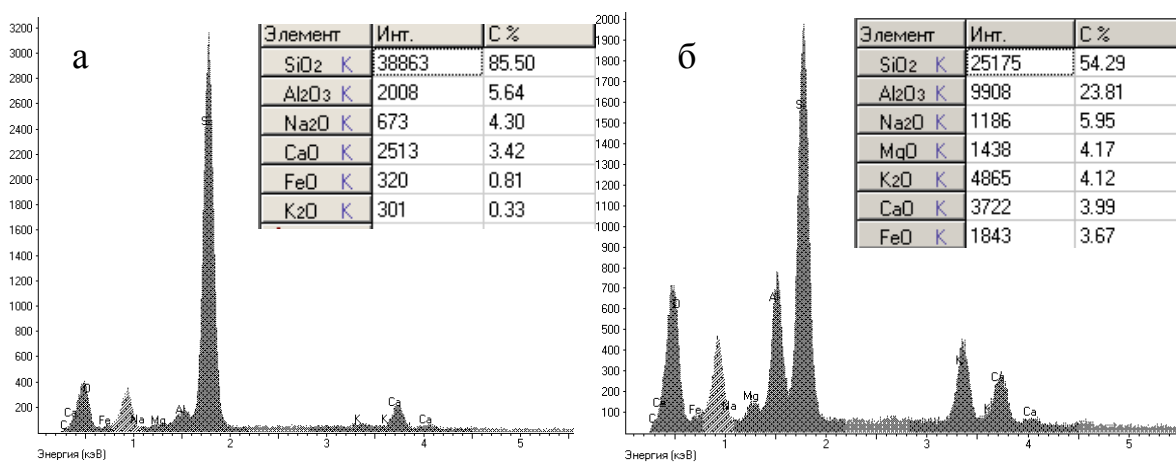


Рисунок 4.12 — Спектрограми частинки породи родовища с. Вільшани та результати мікроаналізу: а - в локальній точці з маркером 1; б - в локальній точці з маркером 2 (дивись рисунок 4.11)

Другу групу глинистих порід склали зразки №№ 4 та 6, в структурі яких чітко проглядає мінерал каолініт, лусочки якого нагадують тонкі шестигранні пластинки розміром близько 2,5 мкм, що прикріплюються до поверхні базової породи – кварцу. На деяких часточках пластинки цього мінералу розташовуються шарами, але в більшості не мають впорядкованої орієнтації, що характерно для недосконалого каоліну (рис. 4.13 – 4.14).

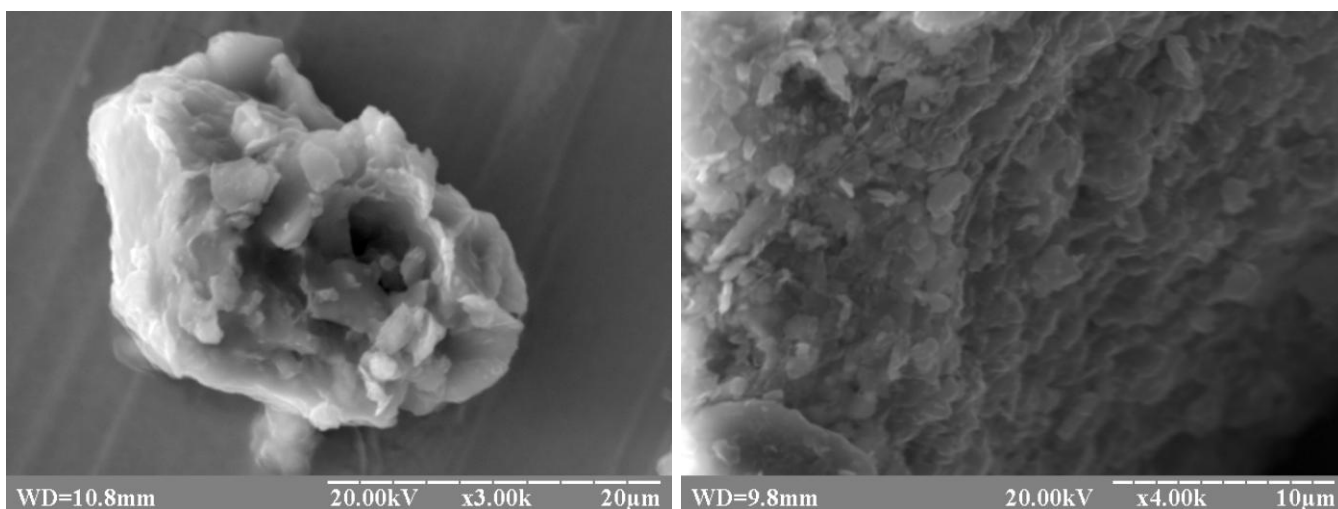


Рисунок 4.13 — РЕМ-зображення глинистої породи зразка № 4 (родовище с. Стецьківка): ліворуч – агрегат каолінітових мінералів на поверхні зерна кварцу, x3000; праворуч – узгоджена агрегація частинок каолініту, x4000

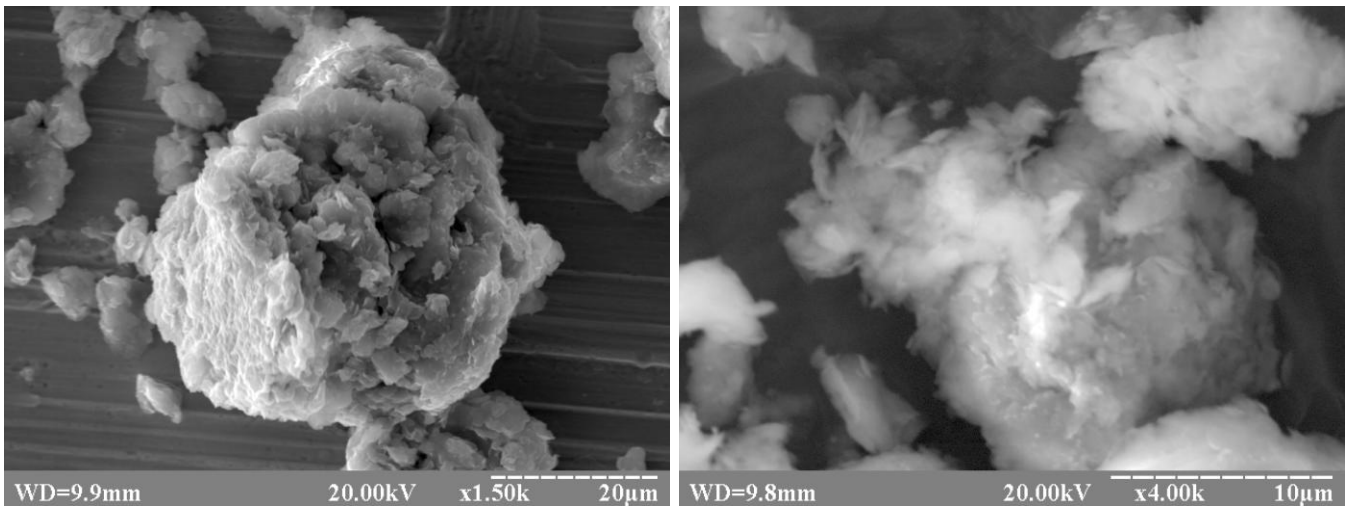


Рисунок 4.14 — РЕМ-зображення глинистої породи зразка № 6 (родовище с. Полошки): ліворуч – агрегат каолінітових мінералів, x1500; праворуч – неузгоджена агрегація частинок каолініту, x4000

Пересвідчитися в правильності ідентифікації каолініту в обох зразках дозволила серія мікроаналізів елементного складу як у локальних точках на поверхні псевдогексагональних пластинок, так і усереднений аналіз вмісту хімічних елементів з поверхні агрегатів. На спектрограмах чітко прослідковувалися інтенсивні піки алюмінію і силіцію, а кількісний перерахунок на вміст оксидів давав характерне для каолініту співвідношення (рис. 4.15).

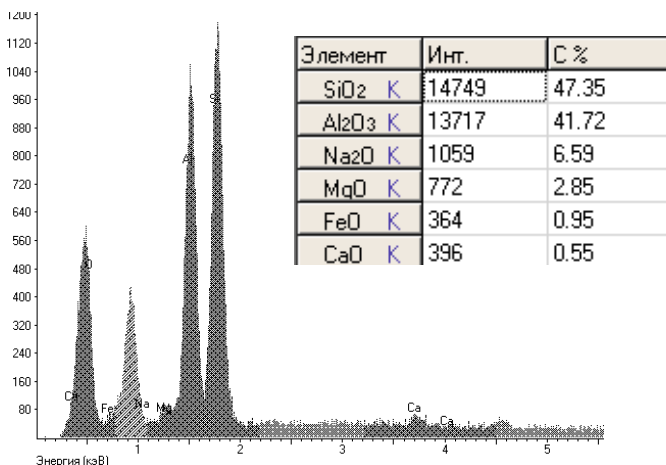


Рисунок 4.15 — Вид спектрограми частинки каолініту глинистої породи зразка № 6 (родовище с. Полошки) та результати усередненого кількісного мікроаналізу частинки

Проведені дослідження дозволяють охарактеризувати використані природні сорбенти Сумської області з урахуванням їх мінералогічного складу, оцінки основних показників мікроструктури, розташування та типу взаємодії між структурними частинками. На електронно-мікроскопічних знімках за морфологічними особливостями глинисті мінерали легко діагностуються. Рентгенографічний аналіз дає змогу орієнтовно визначити їх кількісний вміст. На основі дослідження якісного складу можна прогнозувати властивості глинистої породи. Так, чим більше в складі глинистої породи монтморилоніту, тим вірогідніше застосування її як адсорбенту (зразки №№ 1, 2, 3). Монтморилонітові глини мають будову шаруватих силікатів зі структурним осередком, що розширюється. Це забезпечує високу здатність до гідратації та іонного обміну, тобто заміни деяких іонів на поверхні та в кристалічній решітці на іони, що надходять з розчину. Наявність значної кількості каолініту в складі зразків №№ 4 та 6 говорить швидше про незадовільну адсорбційну здатність породи. Жорстка кристалічна структура каолініту характеризується щільними фазовими контактами кристалізаційної і цементаційної природи, що обумовлює їх міцність і незначну пористість. Така мікроструктура не дозволяє молекулам води та обмінним катіонам проникати в міжшарові проміжки, це визначає низьку адсорбційну здатність каолінітових глинистих мінералів.

4.2 Вивчення процесів адсорбції сполук амонію та Феруму мінеральними глинистими сорбентами

4.2.1 Встановлення оптимальних параметрів процесу адсорбції в апараті з мішалкою

Відомо, що ефективність процесу адсорбції на межі тверде тіло – розчин залежить від масового співвідношення адсорбенту та адсорбтиву, стану поверхні адсорбенту, часу контакту поверхні адсорбенту з забрудником, концентрації забруднюючої речовини у розчині та температури.

Для встановлення оптимального масового співвідношення «тверде тіло : розчин» (Т:Р) використовували відповідні наважки зразків глинистих порід та фіксовану кількість 0,1 М розчину NH_4Cl у відношенні мас від 1:10 до 1:2, тобто частка твердого адсорбенту в отриманій після перемішування суспензії відповідно коливалася від 0,1 до 0,5. Процес адсорбції проводили в експериментальній установці з мішалкою, схема якої наведена на рис. 2.9. Через 10 хвилин визначали рівноважну концентрацію іонів амонію у фільтраті (C_p) за методикою, описаною в підрозділі 2.4. Отримані залежності представлені на рисунку 4.16.

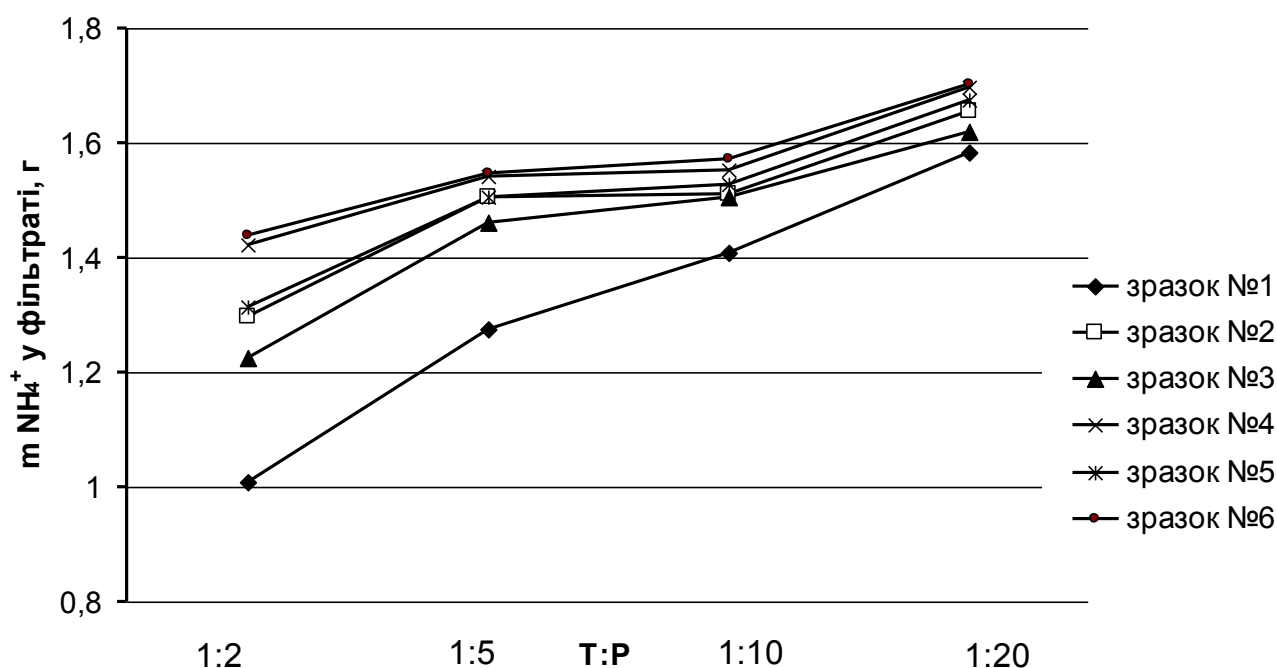


Рисунок 4.16 — Залежність залишкової маси іонів амонію у фільтраті від масового співвідношення адсорбенту з модельним розчином (Т:Р) при часі адсорбції 10 хв.

Результати дослідження фіксують легко передбачуваний вплив на кількість адсорбованого амонію співвідношення твердої та рідкої фаз Т:Р. У всіх випадках спостерігається закономірне зменшення залишкової маси досліджуваного іону у фільтраті при відносному збільшенні маси адсорбенту. При співвідношенні фаз 1:2 відмічалася максимально ефективна адсорбція, але утворювалася загуста суспензія. Збільшення маси наважки сорбенту порівняно з об'ємом розчину є нераціональним, оскільки при цьому виникають суттєві додаткові енергозатрати, пов'язані зі

складностями процесу перемішування суспензії та сповільненням фільтрації. Найгірші результати сорбції спостерігалися при співвідношенні Т:Р рівному 1:20. Діапазон співвідношень 1:5 – 1:10 виявився найбільш оптимальним і для більшості сорбентів незначною мірою відрізнявся за залишковим вмістом іонів амонію у фільтраті.

При дослідженні закономірностей зміни адсорбційної активності досліджуваних сорбентів в залежності від тривалості процесу адсорбції використовували співвідношення фаз адсорбенту і адсорбату (Т:Р) 1:5 та 1:10, так як в попередньому експерименті для більшості зразків глин було зафіксовану незначну відмінність адсорбційних властивостей при вказаних співвідношеннях складових суспензії. Час контакту адсорбенту з модельним розчином 0,1 М NH_4Cl складав 1, 3, 5, 10 і 20 хвилин. Через вказані проміжки часу з реакційного об'єму відбиралася проба фільтрату і аналізувалася на залишковий вміст іонів амонію за методикою, наведеною в підрозділ 2.4. Отримані кінетичні залежності наведено на рисунках 4.17, 4.18.

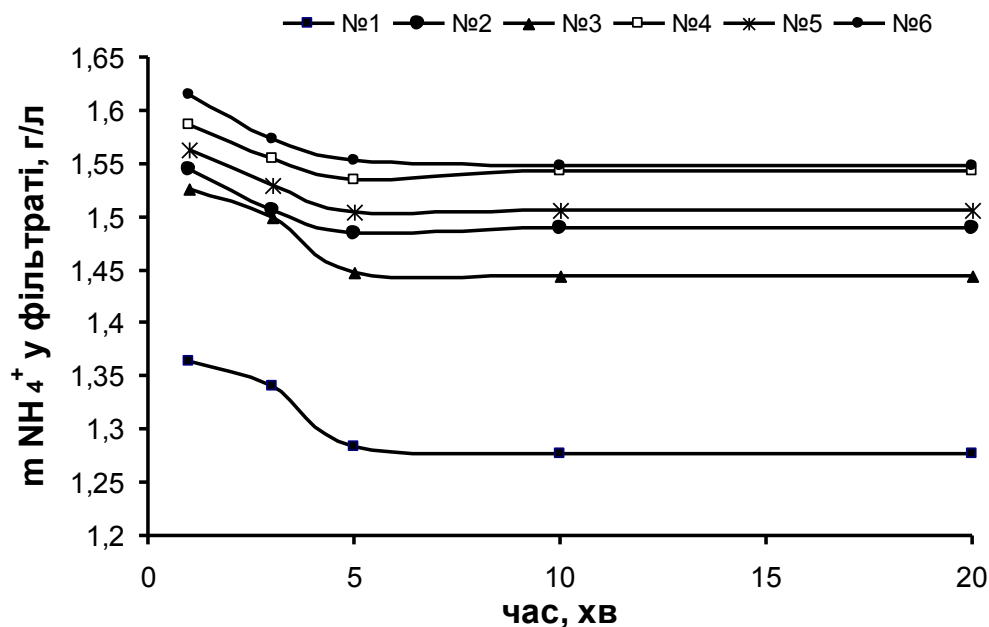


Рисунок 4.17 — Кінетична залежність залишкової маси іонів амонію від часу адсорбції при масових співвідношеннях суспензії Т:Р = 1:5

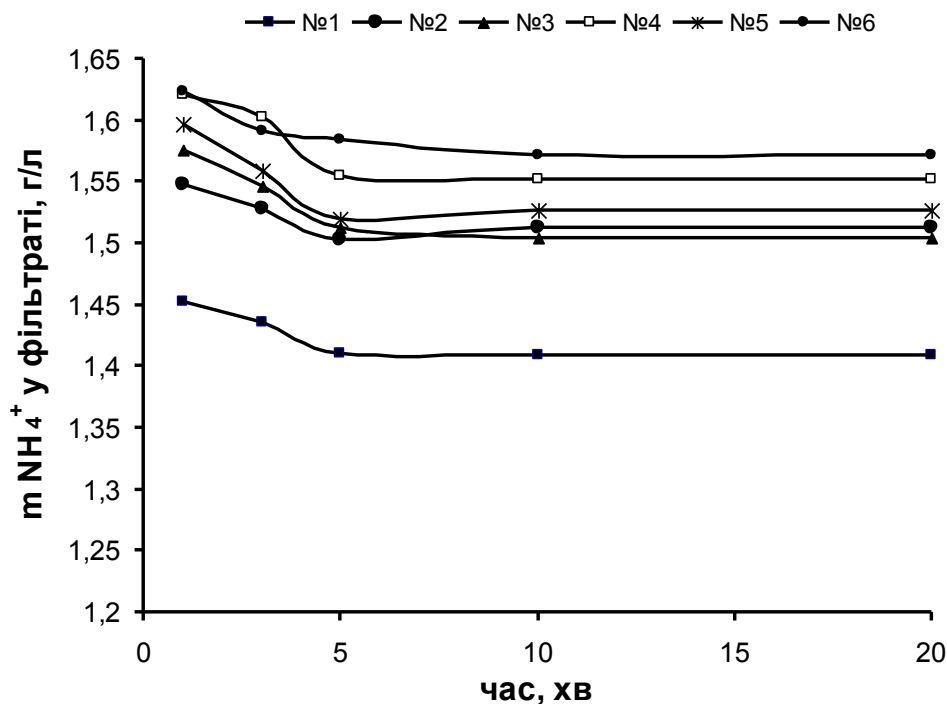


Рисунок 4.18 — Кінетична залежність залишкової маси іонів амонію від часу адсорбції при масових співвідношеннях суспензії Т:Р = 1:10

В наведених кінетичних кривих для всіх сорбентів прослідковується наявність двох ділянок: початкової і основної. Вони відрізняються одна від одної тривалістю та інтенсивністю масообміну між модельним розчином і адсорбентом. Початкова стадія описує швидке насичення адсорбенту іонами амонію, а відповідно різке зниженням залишкової маси цього іону у фільтраті, і вкладається в діапазон часу - 5 хвилин для всіх досліджуваних сорбентів. За цей проміжок часу практично досягається ефективність адсорбції, характерна для основної ділянки кінетичної кривої – 10 – 20 хвилин.

Співставивши результати обох експериментів для досліджуваних сорбентів отримали графічну залежність активності адсорбції (А) від співвідношення фаз (частки твердого адсорбенту в отриманій після перемішування суспензії при відношенні Т:Р від 1:5 до 1:10) та тривалості процесу (рис. 4.19). Ступінь очищення модельного розчину А представили як величину, обчислену за формулою

$$A = \frac{C_0 - C_\tau}{C_0} \cdot 100\% , \quad (4.1)$$

де C_0 і C_τ – початкова концентрація розчину, та концентрація в момент часу τ .

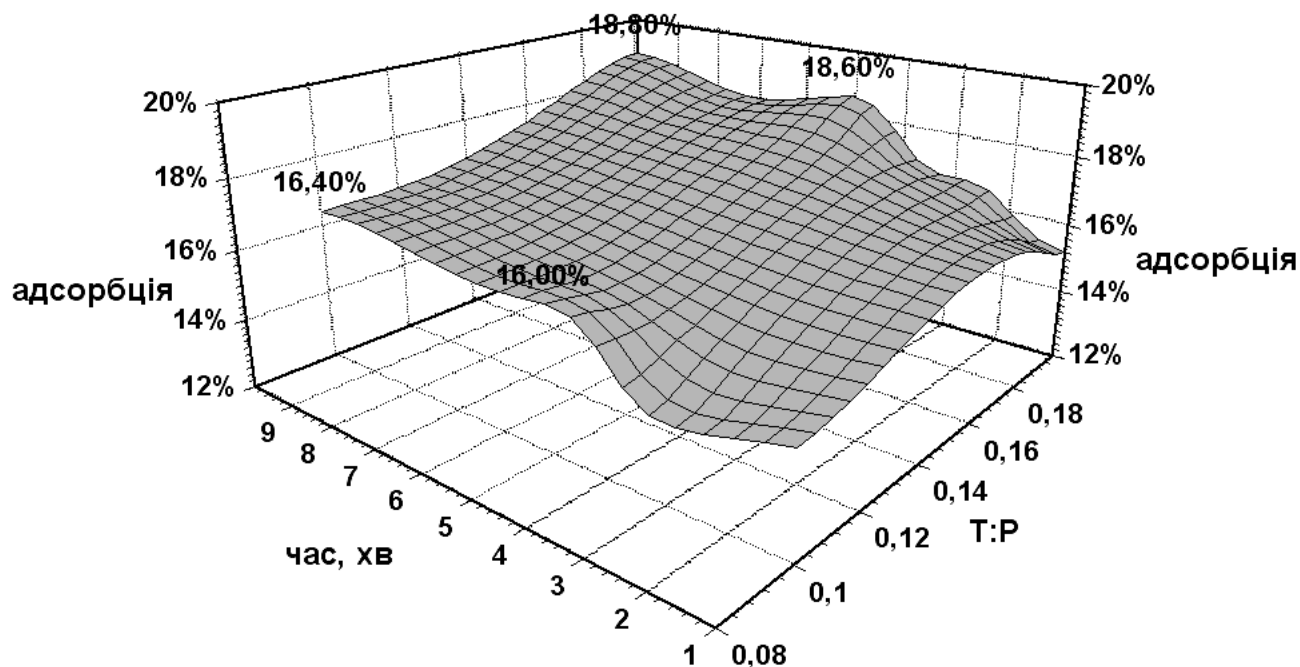


Рисунок 4.19 — Залежність адсорбційної активності сорбенту № 3 (родовище с. Руднівка) від тривалості процесу та співвідношення Т:Р

Виходячи з вищесказаного можна зробити такі висновки:

- оптимальне співвідношення кількостей адсорбенту та розчину адсорбтиву має знаходитися у межах Т:Р=1:10;
- оптимальна тривалість контакту «адсорбент–розчин» складає 5 – 6 хвилин.

Встановлені параметри застосовували також в дослідях по адсорбції іонів Феруму.

4.2.2. Дослідження адсорбційної здатності глинистих сорбентів при очищенні водних розчинів від іонів амонію

При дослідженні процесу адсорбції іонів амонію на місцевих глинистих сорбентах проводили за методикою, наведеною в підрозділах 2.4.1 – 2.4.3. Класична ізотерма Ленгмюра (L-ізотерма) має вигин на початку кривої відносно осі

концентрацій, тобто сорбція наростає до певної максимальної кривизни, а потім графік поступово вирівнюється до паралелі з віссю абсцис - формується плато. Це відповідає утворенню моношару адсорбованої речовини на поверхні сорбенту, коли всі активні центри є зайнятими.

Побудовані за експериментальними даними ізотерми адсорбції амонію на досліджуваних зразках глинистих порід мають в початковій ділянці кривої характерний вигин і появу другого плато (рис. 4.20 – 4.25). Це свідчить про продовження процесу адсорбції після насичення моношару, що дозволяє віднести їх за класифікацією Гільса ізотерми до типу L3 і говорити про полімолекулярний характер сорбційного процесу [40]. Серед трьох сорбентів заповнення моношару при найменших концентраціях спостерігаються у зразка № 1 (родовище с. Вільшана), а зразки №№ 3 і 5 демонструють близьку спорідненість ліній графіків, а отже і сорбційних властивостей. У зразків №№ 4 та 6 насичення настає при найнижчих значеннях активності адсорбента.

Кількісний аналіз розглянутих залежності $A = (f)C_p$ показує, що кращими адсорбційними властивостями до іонів амонію володіє сорбент № 1. Для нього при найвищій концентрації іону NH_4^+ в модельному розчині (17,9 г/л, або близько 1 моль/л) активність сорбента A становила 20 ммоль/г.

Найнижчі з використовуваних в експерименті концентрацій містили в одному літрі модельного розчину 0,011 моль (або 0,198 г/л) амонію, що в сотні разів перевищує норми ГДК. При таких концентраціях модельних розчинів адсорбентом № 1 поглиналося майже 64 % іонів амонію, активність сорбенту A відповідно складала 1,4 ммоль амонію на один грам адсорбенту. Добрі адсорбційні здатності показав сорбент №3. Для найвищої в експерименті концентрації іонів амонію активність цього сорбента – 18 ммоль/г. При низьких концентраціях з модельних розчинів вилучалося близько 50 % амонію. Найнижчу активність проявили зразки №№ 4 та 6, які за умов найнижчих концентрацій модельного розчину поглинали лише 12-13 % амонію.

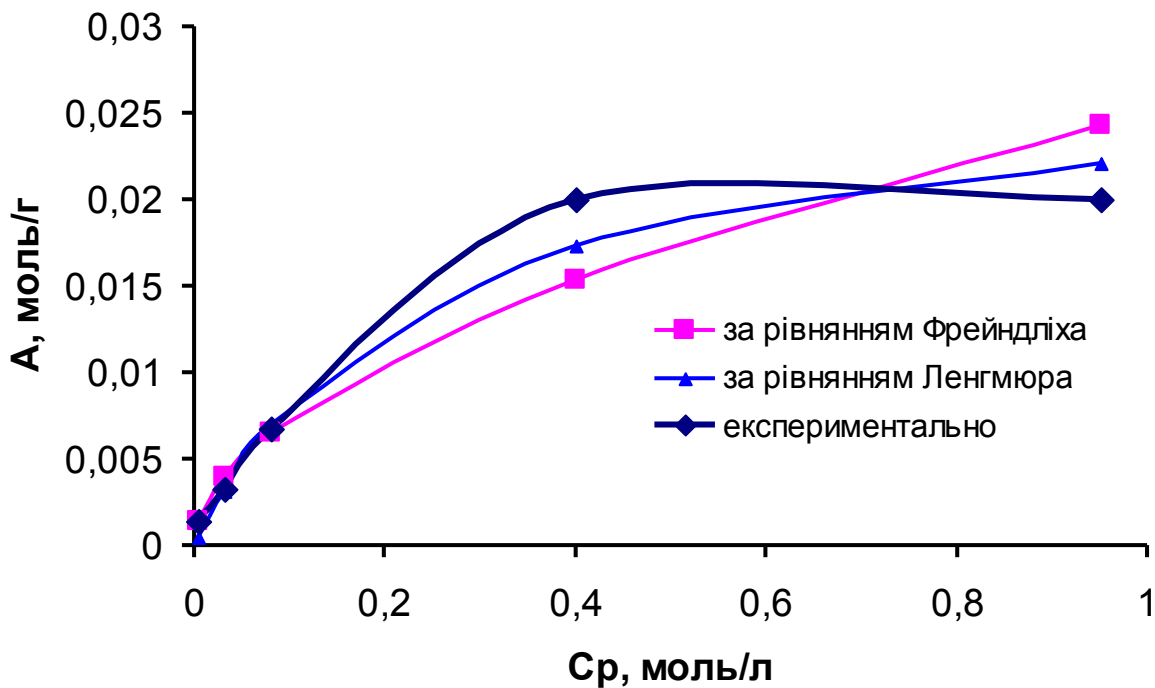


Рисунок 4.20 — Ізотерми адсорбції іонів амонію глинистим сорбентом № 1 за результатами експерименту та коефіцієнтами в рівняннях Ленгмюра і Фрейндліха

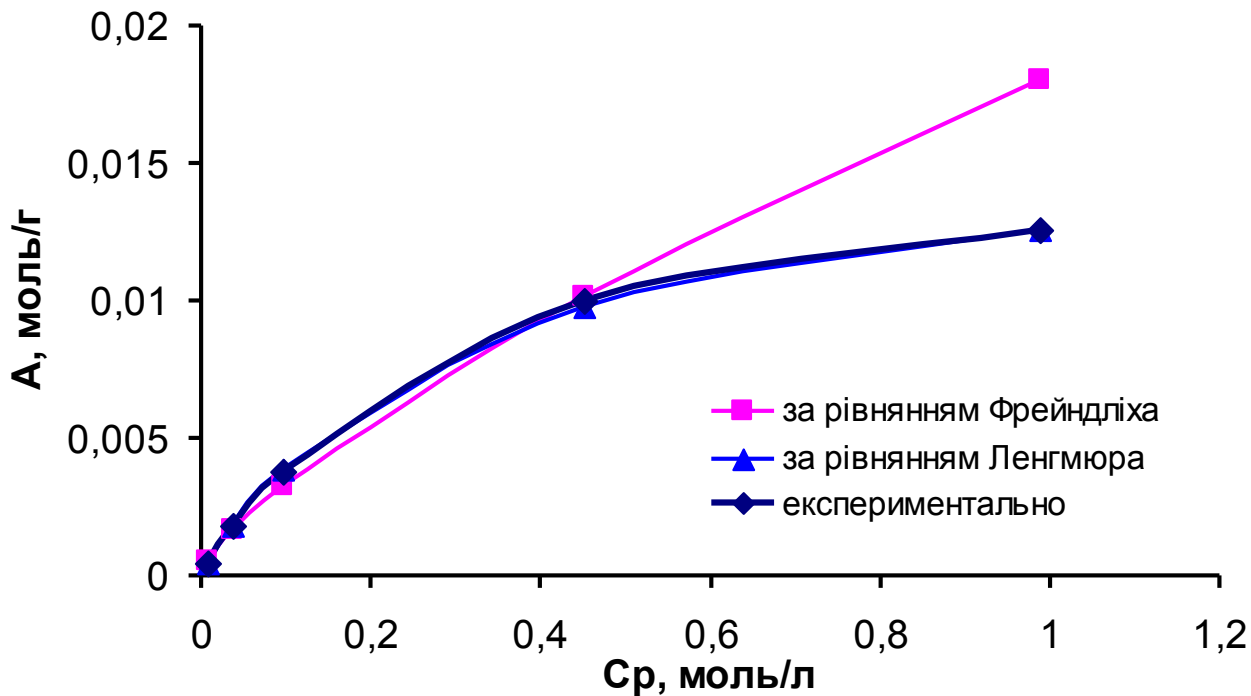


Рисунок 4.21 — Ізотерми адсорбції іонів амонію глинистим сорбентом № 2 за результатами експерименту та коефіцієнтами в рівняннях Ленгмюра і Фрейндліха

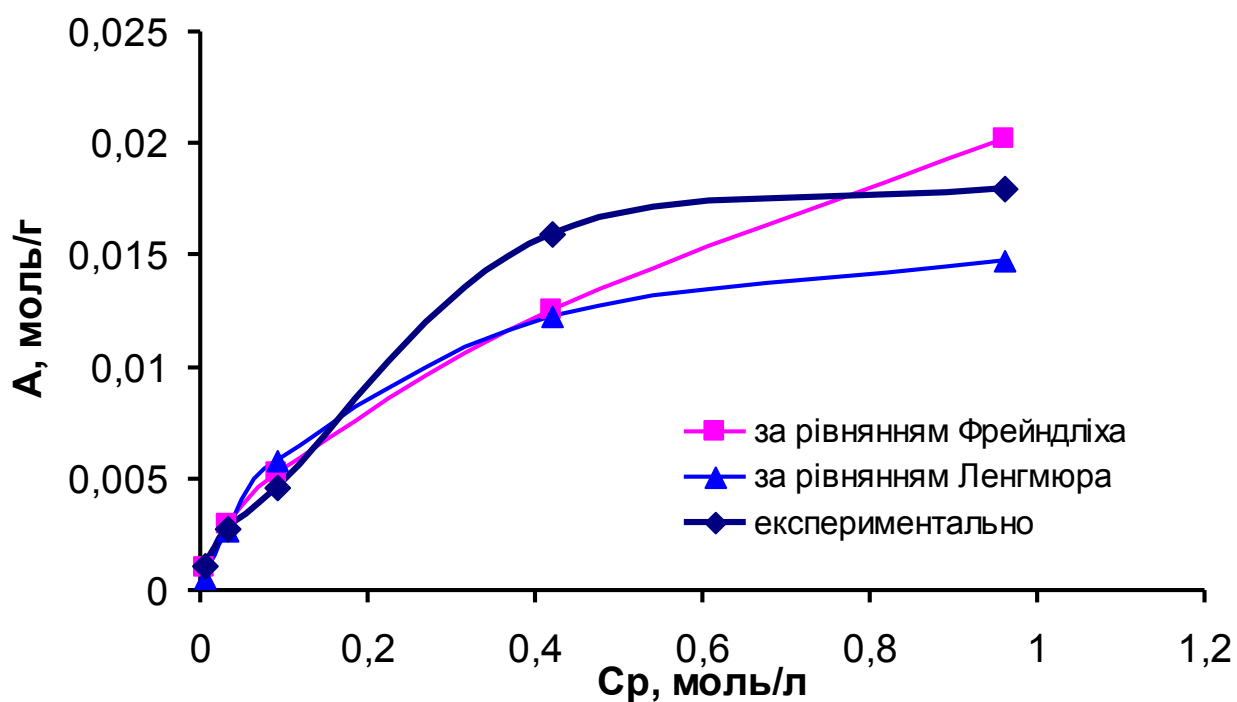


Рисунок 4.22 — Ізотерми адсорбції іонів амонію глинистим сорбентом № 3 за результатами експерименту та коефіцієнтами в рівняннях Ленгмюра і Фрейндліха

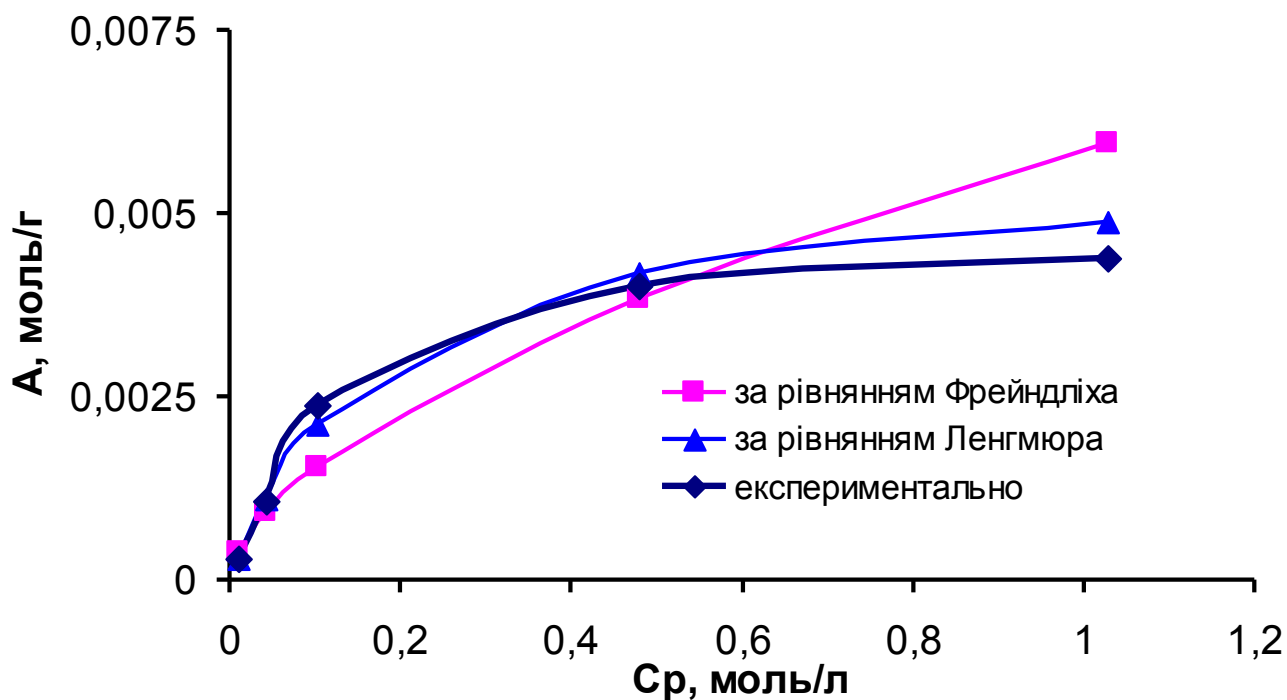


Рисунок 4.23 — Ізотерми адсорбції іонів амонію глинистим сорбентом № 4 за результатами експерименту та коефіцієнтами в рівняннях Ленгмюра і Фрейндліха

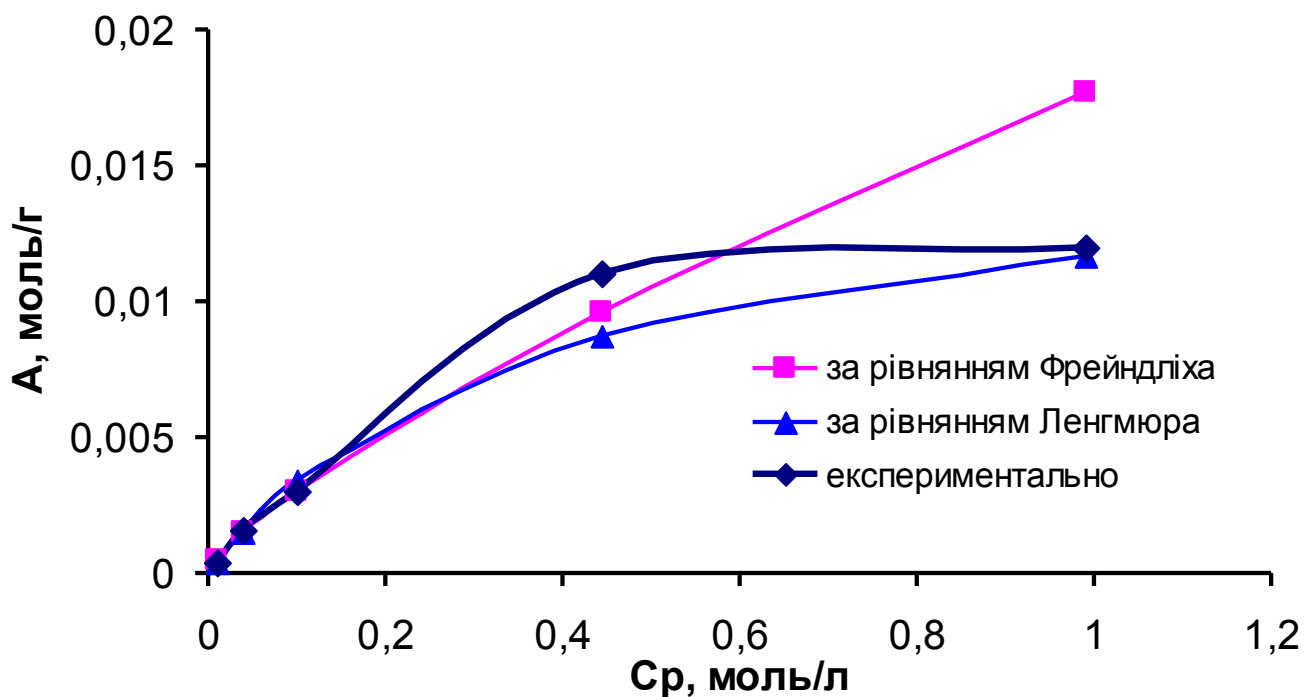


Рисунок 4.24 — Ізотерми адсорбції іонів амонію глинистим сорбентом № 5 за результатами експерименту та коефіцієнтами в рівняннях Ленгмюра і Фрейндліха

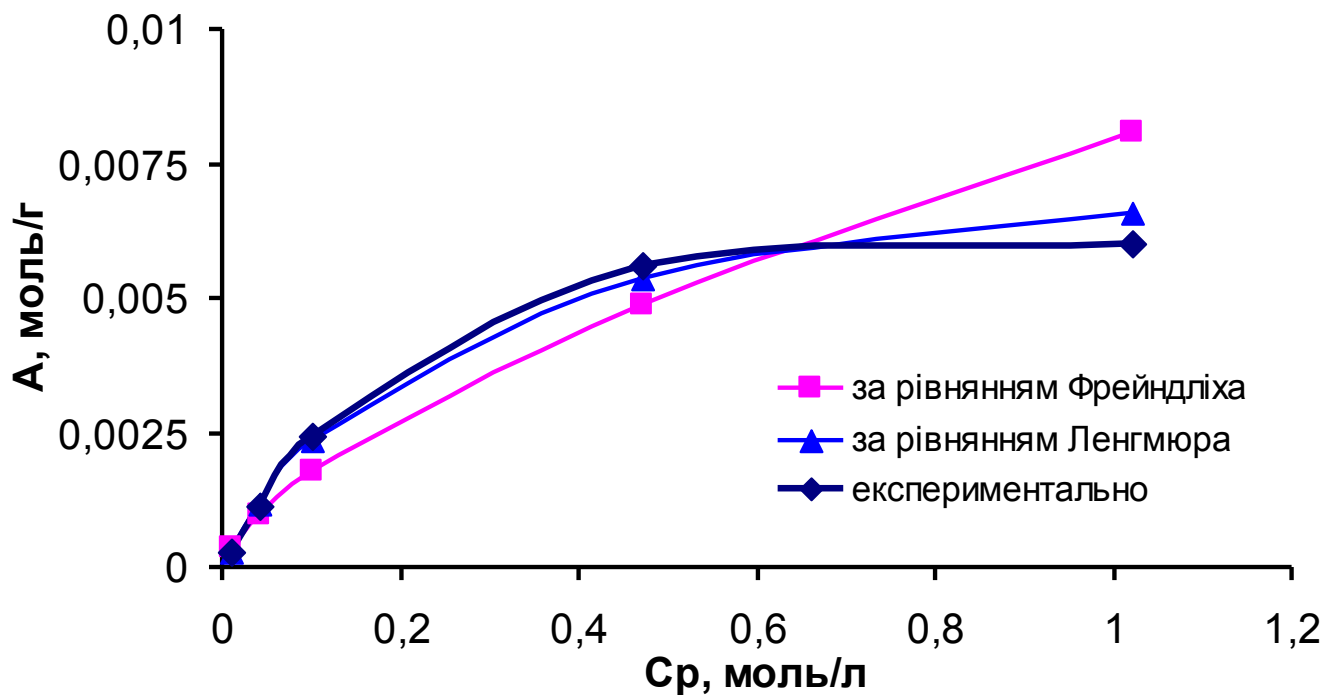


Рисунок 4.25 — Ізотерми адсорбції іонів амонію глинистим сорбентом № 6 за результатами експерименту та коефіцієнтами в рівняннях Ленгмюра і Фрейндліха

Отримані графічним методом коефіцієнти в рівняннях Фрейндліха та Ленгмюра характеризують процеси сорбції іонів NH_4^+ на природних глинистих мінералах (таблиця 4.4). Величина коефіцієнта достовірності апроксимації R^2 показує, що одержанні експериментальні дані для більшості зразків задовільно описуються як рівнянням Фрейндліха, так і Ленгмюра.

Таблиця 4.4 — Коефіцієнти в рівняннях ізотерм для процесів адсорбції іонів амонію на глинистих сорбентах

Адсорбент	Рівняння Ленгмюра			Рівняння Фрейндліха		
	A_{max} , моль/г	k	R^2	β , моль/г	$1/n$	R^2
Зразок 1	0,0277	4,2	0,99	0,0250	0,5304	0,97
Зразок 2	0,0165	3,23	0,99	0,0182	0,7341	0,99
Зразок 3	0,0176	5,48	0,95	0,0207	0,5734	0,98
Зразок 4	0,0094	5,77	0,98	0,0102	0,7425	0,97
Зразок 5	0,0159	2,76	0,99	0,0178	0,7642	0,98
Зразок 6	0,0111	4,02	0,99	0,0108	0,7406	0,98

Одержані величини максимальної адсорбції в ізотермі Ленгмюра A_{max} дозволяє виділити зразок №1 як такий, що має найвищу сорбційну ємність щодо іонів амонію – близько 0,03 моль/г, і майже втричі перевищує ємність сорбентів №№ 4 та 6. Решта зразків складають проміжну групу і мають сорбційну ємність в межах 0,016-0,018 моль амонію на 1 г. Показово те, що саме зразки, які за мінеральним складом відносяться до групи каолінітовмісних глинистих порід, демонструють найнижчі адсорбційні властивості щодо іонів амонію.

Коефіцієнт k в рівнянні Ленгмюра є константою адсорбційної рівноваги, що характеризує глибину протікання процесу через відношення констант швидкості реакції адсорбції k_{ads} та десорбції k_{des} : $K = \frac{k_{\text{ads}}}{k_{\text{des}}}$. Вростання значення k відповідає посиленню процесу адсорбції і корелюється з отриманими загальними залежностями для зразків сорбентів по A_{max} .

Незважаючи на те, що рівняння Фрейндліха носить емпіричний характер і не містить чіткого фізичного змісту, в ряді показано [65, 67, 68], що саме це рівняння доцільно застосовувати для характеристики сорбційних процесів на природних мінеральних сорбентах. Це пов'язано з суттєвою енергетичною неоднорідністю поверхневих сорбційних центрів. Як відомо шарові силікати, що входять до складу різних видів глинистих мінералів та суглинків, мають два основні типи іонообмінних центрів [96, 99, 104]. Це – обмінні катіони, що розташовуються на базальних поверхнях мінералів, а також розірвані кремне – або алюмоокисневі зв'язки, що локалізовані на бокових гранях. Мірою енергетичної неоднорідності поверхні є коефіцієнт $1/n$: чим ближче значення даного коефіцієнта до одиниці, тим більш однорідною є поверхня. Зростання величини коефіцієнта $1/n$ і наближення його до граничного значення 1 зазвичай відповідає зниженню адсорбційної здатності. Аналіз цього коефіцієнта при адсорбції іонів амонію виявив, що для переважної кількості зразків він набував значень близько 0,7, і тільки найкращі адсорбенти №1 та №3 відрізнялися поміж інших більшою неоднорідністю сорбційних центрів ($1/n$ близько 0,5). Результати аналізу складу та структури використовуваних сорбентів, наведені в розділі 2, свідчать, що саме ці зразки характеризуються полімінеральністю та наявністю в структурі монтморилоніту.

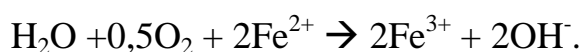
Дослідження ізотерм дозволяють зробити висновок про механізми адсорбції. Так для іонів амонію процес, на нашу думку, відбувається по типу фізичної адсорбції, де поряд з дисперсійними взаємодіями може частково реалізуватися і хімічна сорбція за рахунок утворення водневих зв'язків з поверхнею адсорбентів.

4.2.3. Дослідження адсорбційної здатності глинистих сорбентів при очищенні водних розчинів від іонів Феруму

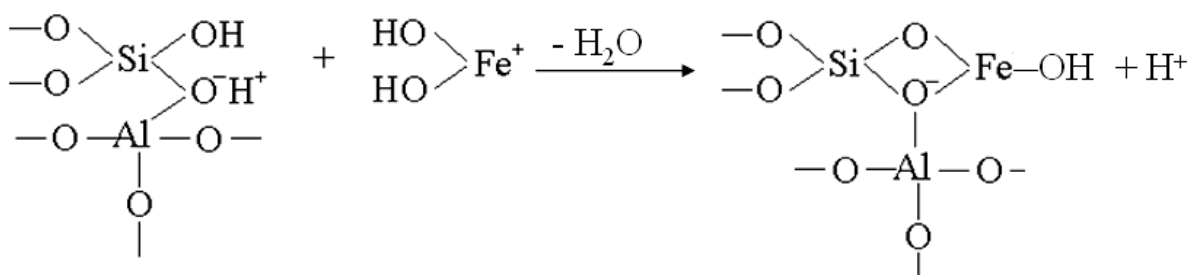
Побудовані за експериментальними даними ізотерми адсорбції іонів Феруму для зразків з номерами 1, 2, 3, 5 в області низьких концентрацій перетинаються з віссю ординат. Такий тип залежностей класифікується як Н – ізотерми і свідчить про високу спорідненість адсорбату до адсорбенту (рис. 4.26 – 4.28, 4.30). Це

підтверджує і хімічний аналіз використовуваних сорбентів (дивись підпункт 2.3.1), який засвідчив присутність в складі кристалічних ґраток названих зразків сорбентів іонів Феруму. Ізотерми зразків сорбентів №№ 4, 6 за формою класифікуються як класична L-ізотерма (рис. 4.29, 4.31). Хімічний склад цих зразків, на відміну від попередніх, характеризується незначним вмістом іонів Феруму – менше 0,3 %, що дозволяє зробити певні прогнози стосовно механізму сорбції.

Н – тип ізотерм говорить про можливий хімічний характер процесу адсорбції. В нашому випадку при контакті суміші «розчин-адсорбент» з киснем повітря відбувалося часткове окислення іонів за рівнянням реакції



Після чого проходило осадження на глинистій матриці еквівалентних кількостей нерозчинного Ферум гідроксиду за можливою схемою



Кількісний аналіз кривих $A = (f)C_p$ показує, що кращими адсорбційними властивостями щодо іонів Феруму володіє сорбент № 1.

За умов максимальної в даному експерименті концентрації іонів Fe у розчині (0,3 г/л, або близько 5 ммоль/л) величина A для цього ж зразка становила 0,83 ммоль/г. Найнижчі з використовуваних в експерименті концентрацій містили в одному літрі модельного розчину 0,6 ммоль Fe^{2+} (або 0,035 г/л), що в сотні разів перевищує норми ГДК. При таких концентраціях модельних розчинів адсорбентом № 1 поглиналося майже 99,8 % іонів Феруму від початкового їх вмісту в розчинах, активність сорбенту A відповідно складала 0,13 ммоль Феруму на один грам адсорбенту.

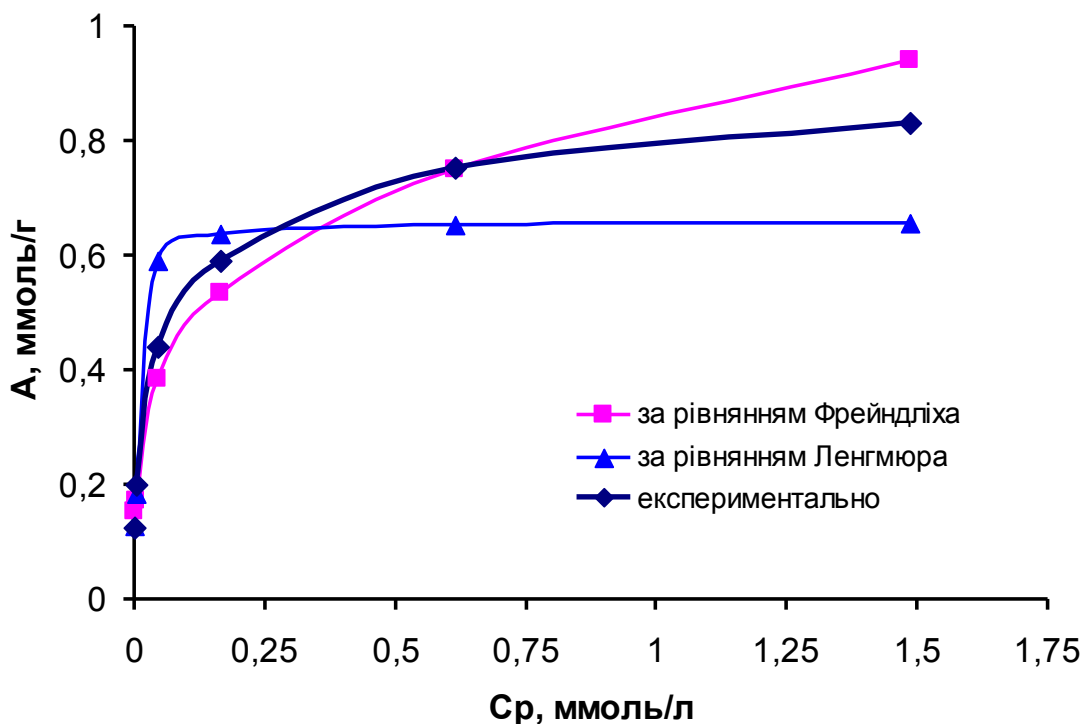


Рисунок 4.26 — Ізотерми адсорбції іонів Феруму глинистим сорбентом № 1 за результатами експерименту та коефіцієнтами в рівняннях Ленгмюра і Фрейндліха

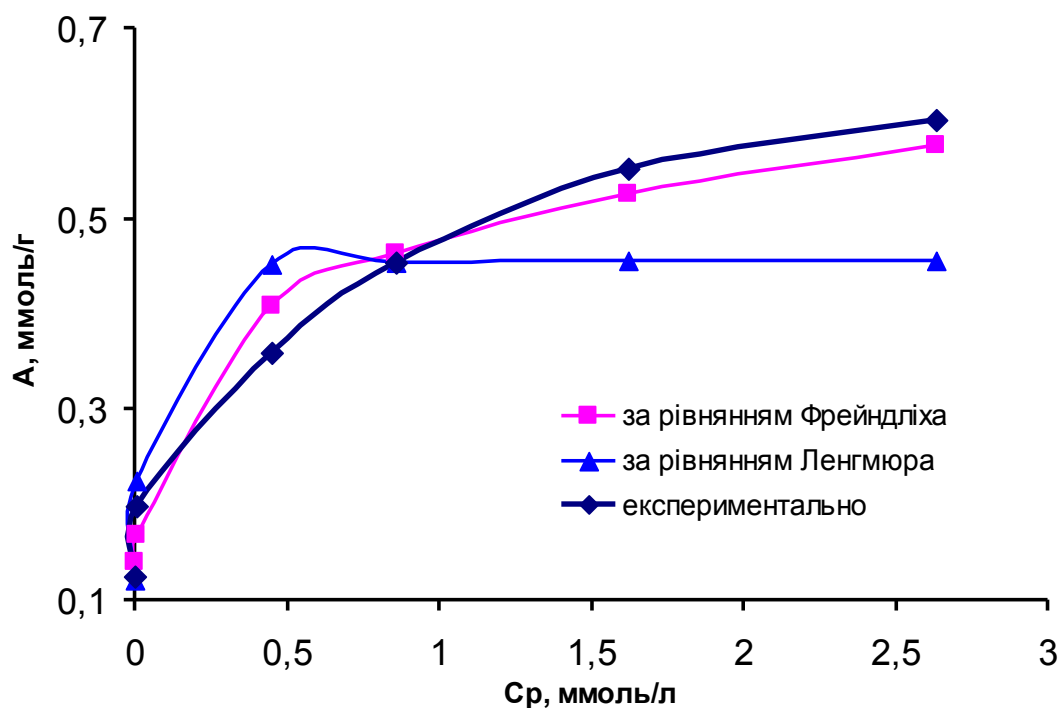


Рисунок 4.27 — Ізотерми адсорбції іонів Феруму глинистим сорбентом № 2 за результатами експерименту та коефіцієнтами в рівняннях Ленгмюра і Фрейндліха

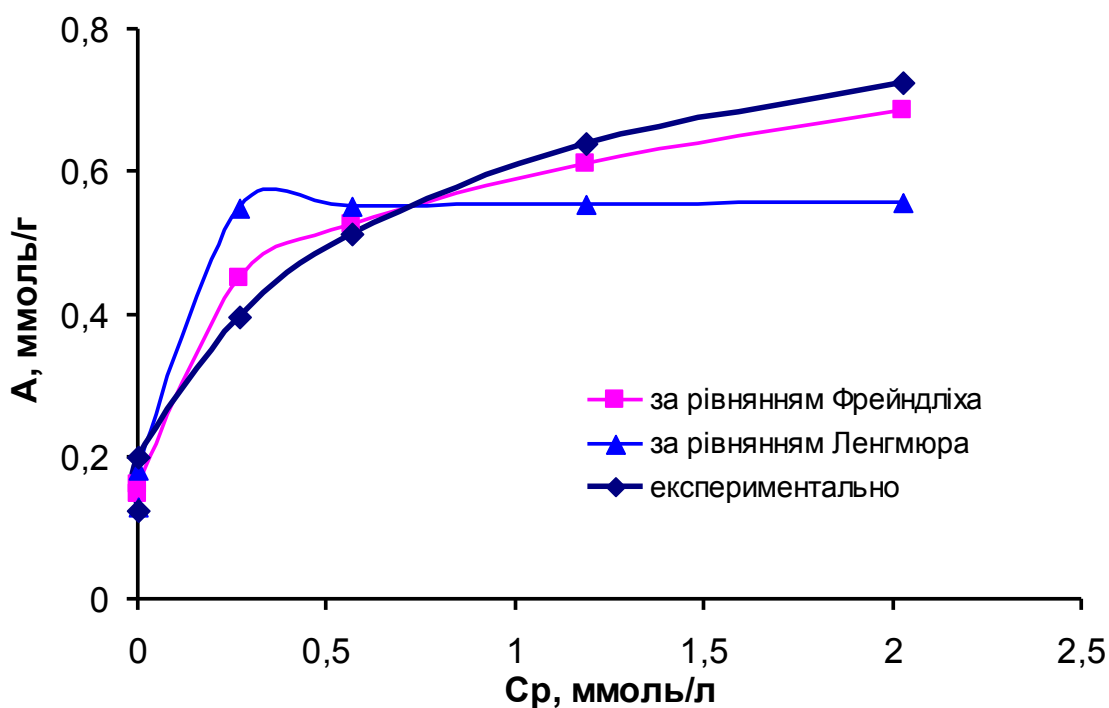


Рисунок 4.28 — Ізотерми адсорбції іонів Феруму глинистим сорбентом № 3 за результатами експерименту та коефіцієнтами в рівняннях Ленгмюра і Фрейндліха

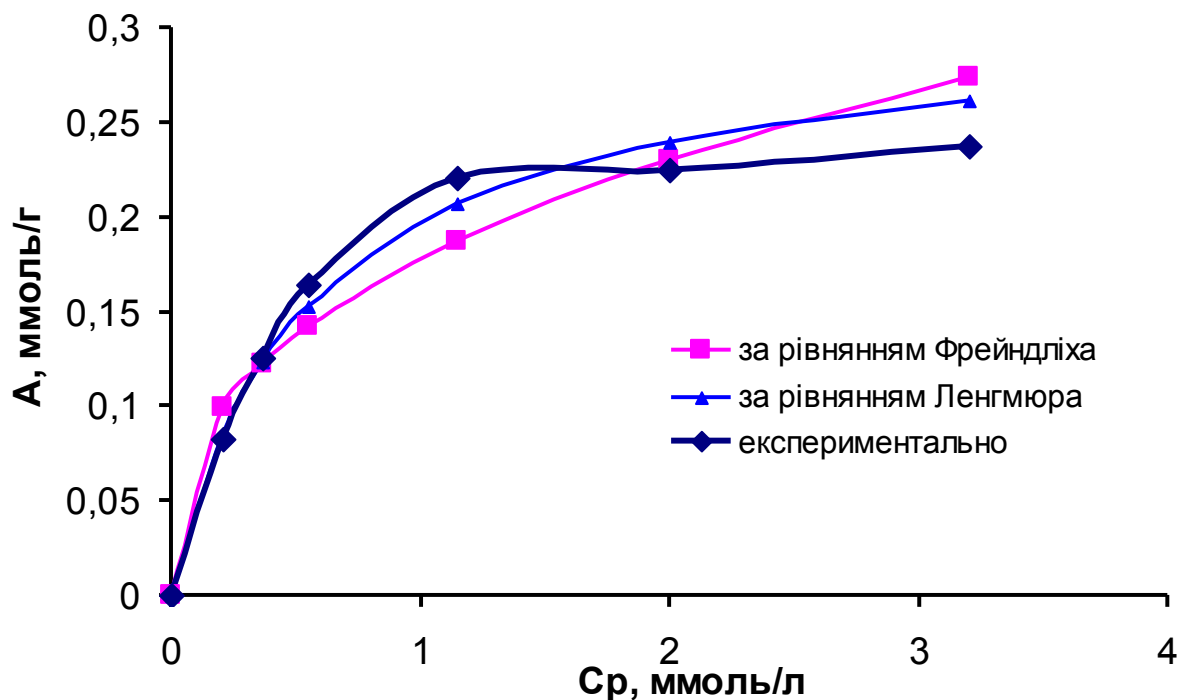


Рисунок 4.29 — Ізотерми адсорбції іонів Феруму глинистим сорбентом № 4 за результатами експерименту та коефіцієнтами в рівняннях Ленгмюра і Фрейндліха

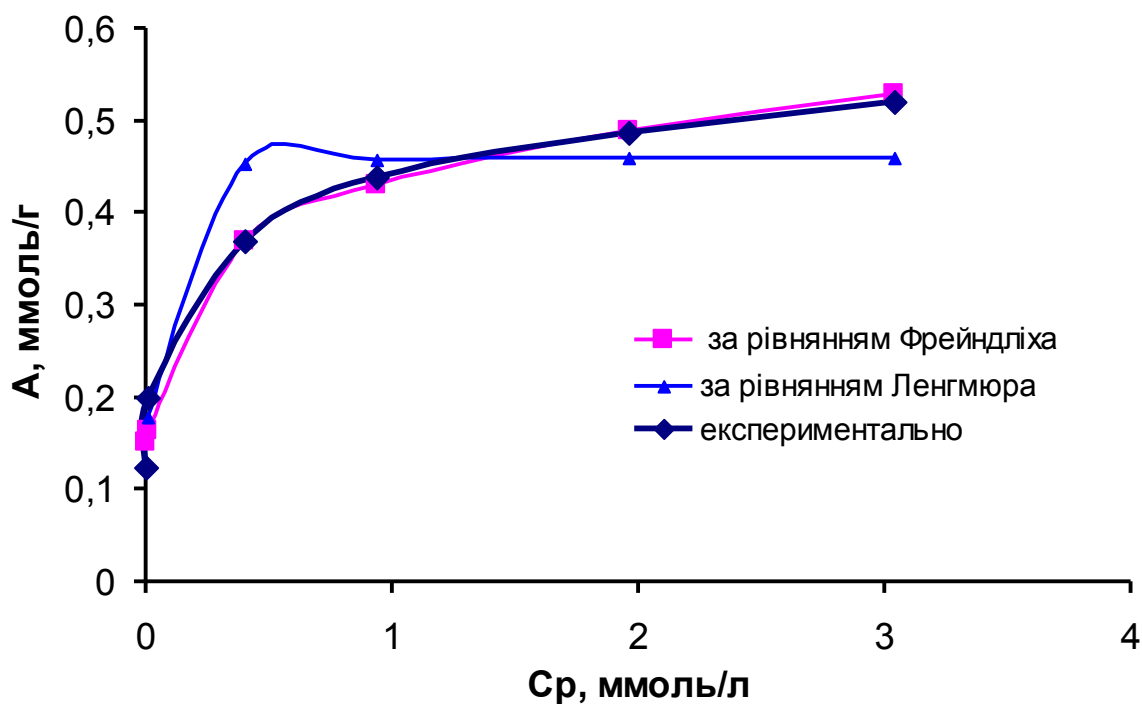


Рисунок 4.30 — Ізотерми адсорбції іонів Феруму глинистим сорбентом № 5 за результатами експерименту та коефіцієнтами в рівняннях Ленгмюра і Фрейндліха

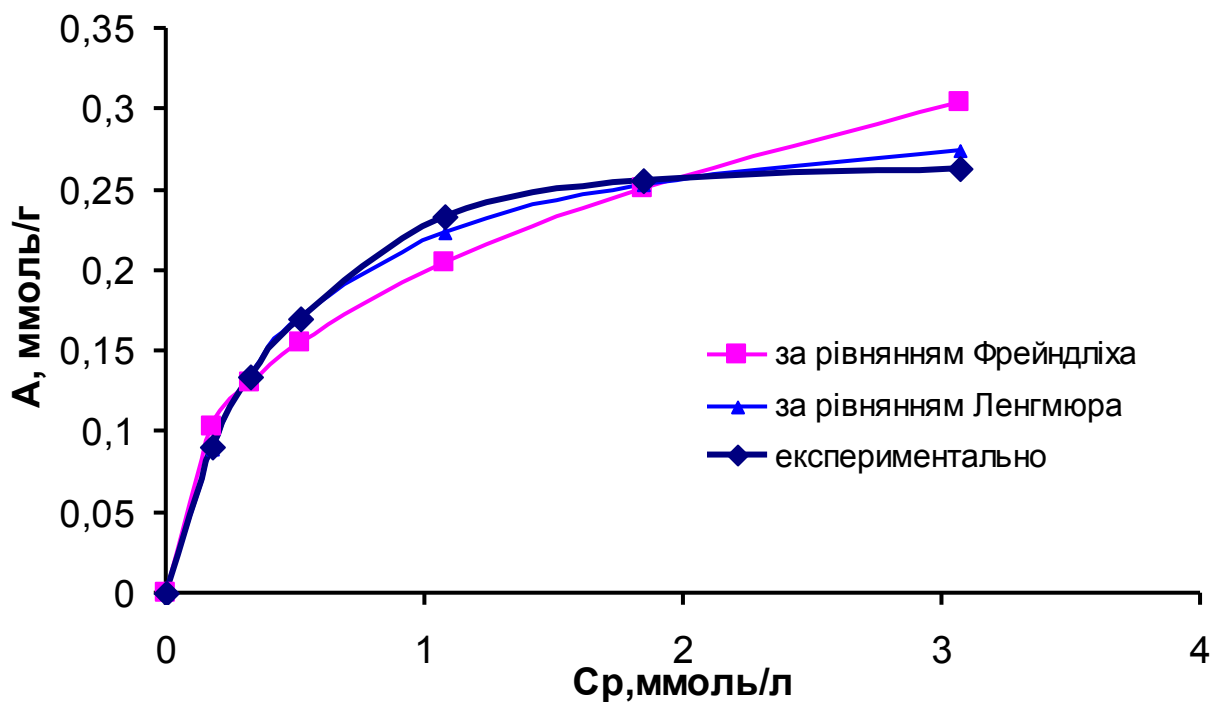


Рисунок 4.31 — Ізотерми адсорбції іонів Феруму глинистим сорбентом № 6 за результатами експерименту та коефіцієнтами в рівняннях Ленгмюра і Фрейндліха

Добрі адсорбційні здатності стосовно іонів Феруму показав сорбент №3 (рис. 4.27). Для найвищої в експерименті концентрації іонів Феруму активність цього сорбента - 0,6 ммоль/г. При низьких концентраціях з модельних розчинів вилучалося близько 99,8 % Феруму, відносно початкового їх вмісту у розчинах адсорбтиву.

На решті зразків порівняно гірше проходила сорбція іонів Феруму з низько концентрованих розчинів: активність адсорбента № 4 – 0,09 ммоль/г, № 6 – 0,08 ммоль/г, тоді як зразки №№ 2, 3 і 5 при цій же концентрації поглинали рівну кількість Феруму - близько 0,12 ммоль на один грам сорбенту. Але не дивлячись на порівняно нижчу активність сорбентів, Ферум, відносно його початкового вмісту в модельному розчині, вилучався, на 72 % сорбентом № 6 та близько 66 % сорбентом № 4, що говорить про задовільну сорбцію в умовах низьких концентрацій сполук Fe^{2+} .

Значення коефіцієнта достовірності апроксимації R^2 показує, що для більшості сорбентів процес адсорбції коректніше описується рівнянням Ленгмюра (таблиця 4.5).

Таблиця 4.5 — Коефіцієнти в рівняннях ізотерм для процесів адсорбції іонів Феруму на глинистих сорбентах

Адсорбент	Рівняння Ленгмюра			Рівняння Фрейндліха		
	A_{max} , ммоль/г	k	R^2	β , ммоль/г	1/n	R^2
Зразок 1	0,6574	196,1	0,98	0,8500	0,2559	0,96
Зразок 2	0,4568	192,3	0,96	0,4776	0,1963	0,97
Зразок 3	0,5566	243,9	0,97	0,5909	0,2087	0,96
Зразок 4	0,3054	1,83	0,99	0,1773	0,3734	0,88
Зразок 5	0,4599	158,7	0,97	0,4347	0,1775	0,95
Зразок 6	0,3138	2,29	0,99	0,1987	0,3796	0,93

Сорбційна ємність досліджуваних глинистих порід в діапазоні досліджуваних концентрацій іонів Феруму у розчинах визначалася на основі коефіцієнту A_{max}

рівняння Ленгмюра. Найвищі її значення спостерігалися для зразків № 1 та № 3 – 0,66 та 0,56 ммоль/г відповідно. Близькі за значеннями величини сорбційної ємності показали зразки №№ 2 та 5, та майже вдвічі нижчі, порівняно з найкращим сорбентом в групі, показники сорбційної ємності виявилися у зразків №№ 4 та 6 – близько 0,3 ммоль/г.

Високі значення коефіцієнта адсорбційної рівноваги k з рівняння Ленгмюра говорять про значну перевагу швидкості процесу адсорбції над десорбцією та ще раз підтверджують припущення про хімічну модель адсорбції іонів Феруму на зразках сорбентів №№ 1, 2, 3, 5, на відміну від зразків 4 і 6.

Величини коефіцієнта β з рівняння Фрейндліха узгоджується з величинами коефіцієнта A_{\max} : найвищі значення характерні для найбільш успішного адсорбента № 1, а найнижчі – для зразків №№ 4 і 6. Найвищі значення коефіцієнта $1/n$ при адсорбції іонів Феруму, а отже й більш однорідна поверхня сорбенту, спостерігалися у зразків № 4 та №6, що показали найгірші адсорбційні якості - 0,37 проти близько 0,2 для решти сорбентів. За результатами аналізу мінерального складу в цих породах виявлено переважання серед глинистих складових каолініту (з максимумом близько 40 % в структурі сорбенту № 6). Тож, на нашу думку, значення коефіцієнта $1/n$ координуються з відмінностями механізму адсорбції іонів амонію та Феруму на глинистих сорбентах монтморилонітової і каолінітової мінеральної природи.

Дослідження ізотерм дозволяють зробити висновок про механізми адсорбції. Адсорбція іонів Феруму, швидше за все, на більшості зразків протікає за механізмом хімічної сорбції, де відбувається взаємодія між іонами Феруму та гідроксильними іонами кремнекисневих тетраедрів, що утворюють 2-х 3-х шарові пакети в глинистих мінералах. Внаслідок цього іони Феруму зв'язуються на поверхні з утворенням гідросокомплексів, і таким чином відбувається їх інкорпорація в структуру адсорбенту. Крім того, не слід виключати фізичне осадження нерозчинного $Fe(OH)_3$, що утворився в результаті контакту суспензії з окисниками повітря при перемішуванні.

4.2.4 Дослідження впливу хімічної активації на сорбційну здатність глинистих порід

Згідно проведених досліджень, що виконувалися за методикою, наведеною в підрозділі 2.5, було встановлено, що хімічна модифікація використовуваних глинистих сорбентів хлоридною та сульфатною кислотою різної температури призводить до погіршення адсорбційних властивостей.

Відомо, що концентровані розчини кислот руйнують кристалічну структуру глини за рахунок дегідратації мінералів, що призводить до зниження співвідношення оксидів алюмінію і силіцію та суттєвого зменшення співвідношення оксидів алюмінію і феруму, вмісту оксидів лужноземельних металів. В наших дослідженнях навіть незначні концентрації кислот викликали зниження адсорбційної активності щодо іонів амонію у сорбентів як монтморилонітової (рис 4.32), так і каолінітової групи (рис 4.33).

Більш негативний вплив на сорбційну здатність спостерігався у випадках модифікації глинистих порід розчинами кислот з температурою 40 °С. Використання сульфатної кислоти мало більш негативні наслідки на активність сорбентів, причиною чого, очевидно, є вилучення алюмінію з структури алюмосилікату та зв'язування його у нерозчинний кристалогідрат сульфату алюмінію, відкладання якого на поверхні сорбенту спричиняло забивання пор і перешкоджало протіканню адсорбції.

Проведена за аналогічних умов обробка лугом NaOH показала деяке збільшення адсорбційної активності використовуваних в дослідженні глинистих порід. Більш ефективною лужна активація виявилася для порід з монтморилонітовою складовою (див. рис. 4.32), максимальний ефект спостерігався при використанні 2 М NaOH з температурою 40 °С, але при цьому сорбційна здатність підвищувалася лише на 4 % відносно результатів сорбції без активації – 6,788 ммоль/г.

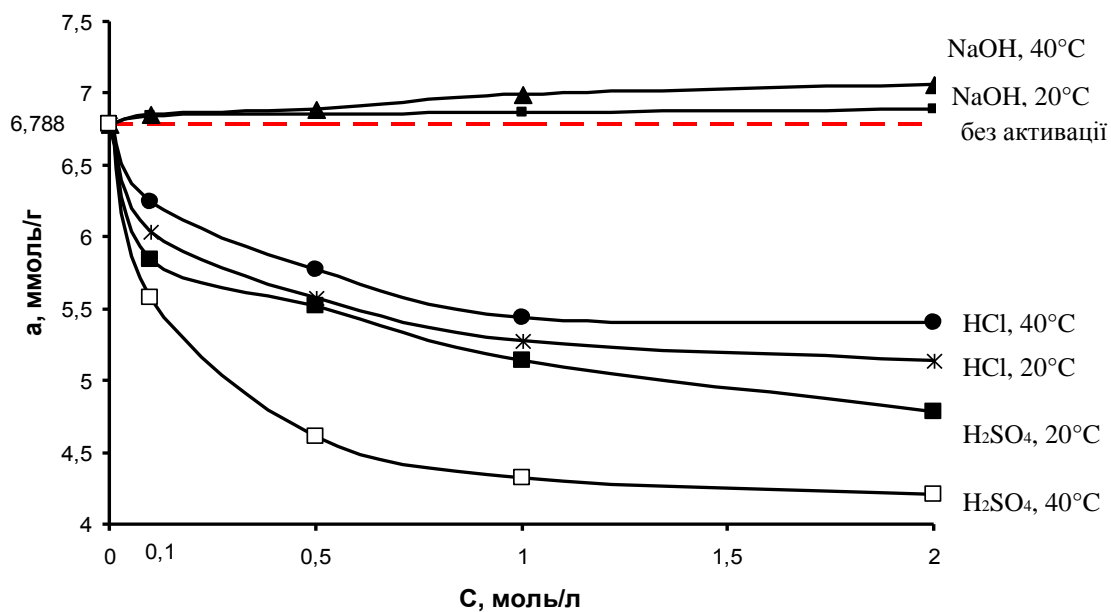


Рисунок 4.32 — Вплив хімічної активації на активність зразка № 1 щодо адсорбції іонів амонію з 0,1 М модельного розчину NH_4Cl

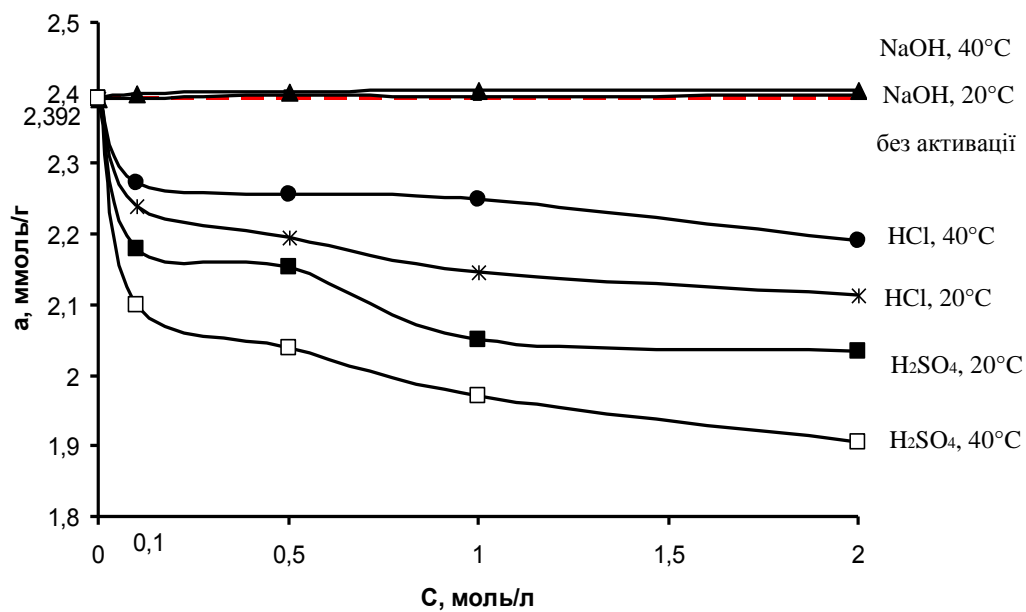


Рисунок 4.33 — Вплив хімічної активації на активність зразка № 4 щодо адсорбції іонів амонію з 0,1 М модельного розчину NH_4Cl

Для каоліновмісних глинистих (див. рис. 4.33) порід активність адсорбції практично не відрізнялася від показників, отриманих без проведення активації (2,392 ммоль/г). Загалом, проведення лужного модифікування використовуваних сорбентів можна вважати малоефективним, а його застосування в промислових умовах недоцільним, так як витрати на реагенту складову та воду для відмивки сорбенту від луку перевищать ефект від збільшення сорбційної ємності.

Висновки до четвертого розділу

В розділі наведено характеристики мікроструктури, хімічного та мінерального складу досліджуваних зразків глинистих порід родовищ Сумської області, отримані в результаті рентгеноструктурного аналізу, растрової електронної мікроскопії та рентгенівського мікроаналізу вмісту хімічних елементів. На основі одержаних даних спрогнозовано доцільність їх застосування в якості природних мінеральних сорбентів.

Визначено оптимальні параметри процесу адсорбції на місцевих глинистих сорбентах в апараті з мішалкою.

Вивчено ізотерми та встановлено коефіцієнти сорбції в рівняннях Ленгмюра і Фрейнліха, що дозволило зробити висновок про механізм процесу адсорбції в досліджуваних видах природних дисперсних сорбентів.

Експериментально підтверджена залежність адсорбційних властивостей зразків від якісних і кількісних показників їх мінерального складу. Адсорбенти, що використовували, відносяться до глинистих порід із скелетною мікроструктурою, складеною з характерних для суглинків піщано-пилувато-глинистих частинок. Наявність в структурі глини монтморилоніту (адсорбенти №№ 1, 2, 3, 5) покращує здатність глини до поглинання іонів з розчинів. Переважання в складі породи каолініту визначає незадовільну адсорбційну здатність сорбентів № 4 та № 6. Особливо відчутно це при поглинанні однозарядного і сильно гідратованого іону амонію з розчинів низької концентрації, за таких умов застосування

каолінітовмісних сорбентів представляється недоцільним. А от при поглинанні близькоспорідненого іону Феруму в умовах невисоких концентрацій такі породи можуть використовуватися досить успішно.

Проведено дослідження впливу кислотної та лужної активації монтморилонітової та каолінітової групи сорбентів. Встановлено зниження сорбційної ємності в обох групах сорбентів при застосуванні в якості активаторів мінеральних кислот. Низька ефективність лужної активації не дала підстав до впровадження її при промисловому застосуванні сорбентів.

Основні результати досліджень, описані у четвертому розділі дисертаційної роботи, відображено в публікаціях [130 - 138].

РОЗДІЛ 5

МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ МАСОПЕРЕНЕСЕННЯ В СИСТЕМІ «РІДИНА – ТВЕРДЕ ТІЛО» В СТАТИЧНИХ УМОВАХ

5.1 Механізм масоперенесення при конвективній дифузії речовини в умовах періодичного процесу адсорбції

Для дослідження адсорбції при перемішуванні середовища, з метою встановлення оптимальних режимних параметрів ведення періодичного процесу адсорбції, застосовували системний аналіз [139], що включає кілька рівнів ієрархії (рис. 2.4).

5.1.1 Математична модель масоперенесення в системі «одиначна частинка - середовище»

Досліджуваний процес масоперенесення в системі з твердою фазою є нестационарним. В умовах взаємодії частинок адсорбенту з зовнішньої фазою змінюється концентрація C в кожній частці як за координатами X, Y, Z так і з плином часу процесу адсорбції. Температурний режим дослідження (20°C) не чинить впливу на інтенсивність масоперенесення. Даний процес в умовах симетричної масопровідності для частинок будь-якої форми описується такими рівняннями нелінійного типу [140]

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = \text{div}(k(C) \text{grad } C), \quad (5.1)$$

де $\frac{\partial C}{\partial \tau}$ - швидкість зміни концентрації розподіленої речовини у твердій частці;

$\text{div}(k(c) \text{grad } C) = \text{div}\left(k_x(c) \frac{\partial C}{\partial x} + k_y(c) \frac{\partial C}{\partial y} + k_z(c) \frac{\partial C}{\partial z}\right)$ - зміна концентрації у твердій частинці за рахунок масоперенесення.

У нашому випадку, частка адсорбенту і являє собою однорідне ізотропне середовище, що характеризується певною величиною коефіцієнта масопровідності. Припустимо, що коефіцієнти масопровідності k і масовіддачі β є функціями

концентрації розподіленої речовини і є постійними величинами протягом всього процесу адсорбції τ .

Враховуючи вказані припущення, рівняння (5.1) перетворюється у лінійне виду (5.2)

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = \nabla^2 C, \quad (5.2)$$

або

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = k \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right). \quad (5.3)$$

Приймаємо, що так як маємо рівномірний розподіл концентрації розподіленого компонента по об'єму твердої частинки, то рівняння (5.3) спрощується до вигляду

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = k \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (5.4)$$

Приймаємо, що частинка адсорбенту має кулясту форму радіусом R (форма і розмір частинки залишаються постійними протягом всього процесу адсорбції). Тоді диференціальне рівняння масопровідності зручніше віднести до сферичних координат

$$\frac{\partial C(r, \tau)}{\partial \tau} = k \left(\frac{\partial^2 C(r, \tau)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial C(r, \tau)}{\partial r} \right). \quad (5.5)$$

Розв'язок рівняння (5.5) при значеннях критерію Біо масообмінного $0 < \text{Bi}_m < \infty$ є «складною задачею», при рішенні якої постає необхідність врахування як зовнішнього, так і внутрішнього масоперенесення.

При цьому:

1) початкові умови (рівномірний розподіл концентрації по об'єму твердої частинки в початковий момент часу)

$$C(r, 0) = f(r); \quad C(r, 0) = C_I = \text{const}, \quad (5.6)$$

$$0 < r < R$$

де $C(r, 0)$ - концентрація розподіленого компонента вздовж радіусу частинки в початковий момент часу, $\text{кг}/\text{м}^3$; C_I - початкова концентрація розподіленого компонента, $\text{кг}/\text{м}^3$; r - поточний радіус частинки, м; R - зовнішній радіус частинки, м.

2) граничні умови 3-го роду (закон конвективної масовіддачі на межі розділу фаз «тверда частинка - середовище»)

$$k_n \frac{\partial C(r, \tau)}{\partial r} = \beta(C_{СП} - C_C), \quad (5.7)$$

де k_n - коефіцієнт масопровідності при концентрації близько поверхні частинки, $\text{м}^2/\text{с}$;

β - коефіцієнт масовіддачі, $\text{м}/\text{с}$;

C_C і $C_{СП}$ - концентрації речовини в зовнішній фазі відповідно в ядрі потоку і біля поверхні частинки, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Розв'язок рівняння (5.5) методом розділення змінних представляється в загальному вигляді

$$\Theta = \frac{C_P - C(r, \tau)}{C_P - C_{П}} = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \frac{\sin\left(\mu_n \frac{r}{R}\right)}{\mu_n \frac{r}{R}} \exp(-\mu_n^2 Fo_m), \quad (5.8)$$

де $C(r, \tau)$ - концентрація розподіленого компонента з поточним радіусом r протягом часу τ , $\text{кг}/\text{м}^3$;

C_P - рівноважна концентрація розподіленого компонента, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Fo_m - критерій Фур'є масообмінний, $Fo_m = \frac{k\tau}{R^2}$;

A_n, μ_n - стала і корінь рівняння [140]: $A_n = \frac{2(\sin \mu_n - \mu_n \cos \mu_n)}{\mu_n - \sin \mu_n \cdot \cos \mu_n}$, $\mu_n = f(Bi_m)$.

Оскільки в розглянутому випадку частинки мають дуже маленький розмір ($R = 6 \cdot 10^{-6}$ м), то зміна локальних концентрацій у кулястій частинці мізерно мала. У цьому випадку визначаємо середньооб'ємну концентрацію за формулою

$$\bar{C}(\tau) = \frac{3}{R^3} \int_0^R r^2 C(r, \tau) dr. \quad (5.9)$$

Тоді з урахуванням формули (5.9) рівняння (5.8) набуває вигляду

$$\Theta = \frac{C_P - C(c, \tau)}{C_P - C_{П}} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6Bi_m^2}{\mu_n^2 (Bi_m^2 + \mu_n^2 - Bi_m)} \exp(-\mu_n^2 Fo_m), \quad (5.10)$$

де Bi_m - критерій Біо масообмінний, $Bi_m = \frac{\beta R}{k}$.

Оскільки в даному випадку час процесу τ становить до 3-10 хв., то значення критерію $Fo_m \geq 0,3$ і нескінченний ряд (5.10) швидко сходиться, тому можна обмежитися тільки першим членом ряду ($n = 1$) [141]. Тоді рівняння (5.10) для визначення середньооб'ємної концентрації розподіленого компонента у частинці адсорбенту набуває вигляду

$$\bar{C}(\tau) = C_p - (C_p - C_{II})B_1 \exp(-\mu_1^2 Fo_m), \quad (5.11)$$

де B_1 - стала рівняння, $B_1 = f(Bi_m) = \frac{6Bi_1^2}{\mu_1^2(Bi_1^2 + \mu_1^2 - Bi_1)}$, [142].

Рівняння (5.11) дозволяє визначити зміну середньооб'ємної концентрації розподіленого іона в частинці адсорбенту протягом тривалості процесу адсорбції.

5.1.2 Математична модель масоперенесення речовини у зовнішній фазі

Розглянемо закономірності масоперенесення в рухомому середовищі, вміщеному в елементарний об'єм робочого простору апарата.

У рухомому середовищі перенесення розподіленого компонента з однієї точки виділеного об'єму в іншу здійснюється як повздовжньою дифузією, так і конвективним переносом речовини середовищем, що рухається зі швидкістю W .

Тоді диференціальне рівняння конвективної дифузії в рухомому середовищі, що не стискається, при відсутності хімічних реакцій має вигляд [140]

$$\frac{\partial C_c}{\partial \tau} = \text{div}(D_L \text{grad} C_c) - W \text{grad} C_c, \quad (5.12)$$

де $\frac{\partial C_c}{\partial \tau}$ - швидкість зміни концентрації розподіленого компонента в даному об'ємі середовища;

$\text{div}(D_L \text{grad} C_c) = \text{div}\left(D_{Lx} \frac{\partial C_c}{\partial x} + D_{Ly} \frac{\partial C_c}{\partial y} + D_{Lz} \frac{\partial C_c}{\partial z}\right)$ - зміна концентрації в даній точці за одиницю часу за рахунок молекулярної дифузії;

$W \text{grad} C_c = W_x \frac{\partial C_c}{\partial x} + W_y \frac{\partial C_c}{\partial y} + W_z \frac{\partial C_c}{\partial z}$ - зміна концентрації в даній точці за одиницю часу, обумовлена конвективним переносом.

У ядрі потоку зовнішньої фази концентрації розподіленої речовина повністю вирівнюються по об'єму, отже можемо знехтувати поздовжньою дифузією, так як її величина дуже мала в порівнянні з конвективною. Тому рівняння (5.12) спрощується і набуває вигляду

$$\frac{\partial C_c}{\partial \tau} = -W \text{grad} C_c. \quad (5.13)$$

У даному процесі відбувається перемішування середовища за допомогою пропелерної мішалки, яка створює переважно осьові потоки перемішуваного середовища, тобто у прийнятій декартовій системі координат зміна концентрації середовища буде відбуватися лише по осі z . Тоді рівняння (5.13) набуває такого вигляду

$$\frac{\partial C_c}{\partial \tau} = -W_z \frac{\partial C_c}{\partial z}. \quad (5.14)$$

Прийmemo, що $W_z \approx W$, де W - середня швидкість потоку в перетині апарату (м/с); $z = h$ - поточне значення висоти апарату (м). Тоді

$$\frac{\partial C_c}{\partial \tau} = -W \frac{\partial C_c}{\partial h}. \quad (5.15)$$

Дані рівняння відповідають моделі «ідеального витіснення» для зовнішньої фази

При цьому:

- 1) початкові умови: $C_c(h,0) = C_{cII}$ при $\tau = 0$ і $h = 0$
- 2) граничні умови: $C_c(0,\tau) = C_c(\tau)$ при $\tau > 0$ і $0 < h < H$

Тоді, використовуючи перетворення Лапласа [143], розв'язок рівняння (5.15) представляється у вигляді

$$C_c(\tau) = C_{cII} \exp\left(-\frac{W}{h} \tau\right). \quad (5.16)$$

Рівняння (5.16) дозволяє визначити зміну концентрації розподіленого компонента в зовнішньому середовищі по висоті апарату протягом часу адсорбції.

5.1.3 Математична модель масоперенесення в апараті ідеального перемішування

У даному процесі адсорбція здійснюється при перемішуванні середовища за допомогою механічної мішалки, що наближує процес до умов ідеального перемішування [144].

Розглянутий процес є періодичним по твердій фазі при її перемішуванні. При цьому концентрація розподіленого компонента у фазі постійна у всіх перетинах апарату і змінюється тільки в часі. Концентрація ж зовнішньої фази, що рухається переважно в осьовому напрямку, змінюється по висоті апарату. Тому тверді частинки адсорбенту, перемішуючись в робочому об'ємі апарату, контактують з середовищем змінної концентрації.

Таким чином, рівняння, що описує зміну концентрації розподіленого компонента в зоні ідеального перемішування має вигляд

$$V_p \frac{dC}{d\tau} = V_c (C_{cп} - C_{cк}), \quad (5.17)$$

де V_p – об'єм робочої зони, заповненої твердим адсорбентом, m^3 ;
 $V_p = S \cdot H(1 - \varepsilon)$,

де S - площа перетину апарату, m^2 ;

H - висота робочої зони апарату, m ;

ε – порізність завислого шару твердого адсорбенту;

V_c - об'ємна витрата зовнішнього середовища, m^3/c

$C_{cп}$, $C_{cк}$ - відповідно початкова і кінцева концентрація розподіленого компонента в зовнішній фазі, $кг/m^3$.

Виконаємо інтегрування рівняння (5.17)

$$\int_{C_{cп}}^{C_{cк}} \frac{dC}{C_{cп} - C_{cк}} = \frac{V_c}{V_p} \int d\tau, \quad (5.18)$$

отримуємо рівняння виду

$$\ln \frac{C_{cк} - C_{cп}}{C_{cп} - C_{cк}} = \frac{V_c}{V_p} \tau, \quad (5.19)$$

або
$$\frac{C_K - C_{II}}{C_{CII} - C_{CK}} = \exp\left(\frac{V_C}{V_P} \tau\right), \quad (5.20)$$

звідки рівняння для визначення кінцевої концентрації розподіленого компонента в твердому адсорбенті по завершенню процесу адсорбції в робочому об'ємі апарата запишеться у вигляді

$$C_K = (C_{CII} - C_{CK}) e^{\frac{V_C}{V_P} \tau} + C_{II}. \quad (5.21)$$

Для довільного моменту часу залежність (5.21) набуває вигляду

$$C(\tau) = (C_{CII} - C_C(\tau)) e^{\frac{V_C}{V_P} \tau} + C_{II}. \quad (5.22)$$

Рівняння (5.22) дозволяє визначити поточну концентрацію розподіленого компонента в твердому адсорбенті з проходженням часу процесу адсорбції.

5.2 Аналіз рівнянь математичної моделі

Розглядаємо процес адсорбції частинкою кулястої форми складеної з ряду ізотропних частин. Дана частинка не має всередині і на її поверхні додаткових джерел речовини і має в початковий момент рівномірний розподіл концентрацій поглинутої речовини. Після занурення частинки в середовище з постійною в часі концентрацією $\tilde{N}_N = f(\tau) = \text{const}$, концентрація поглинутого компонента в частинці у будь-якій її точці прямує, в міру зростання часу, до величини C_C через «розсіювання» концентрації компонента, що поглинається.

При цьому настає перша стадія процесу адсорбції, так званий неупорядкований режим, що характеризується значним впливом на процес початкового розподілу концентрацій у частинці адсорбенту. Гранична нерівномірність у початковому розподілі, викликана впливом неоднорідності концентраційних полів і гідродинамічних флуктуацій середовища, відбивається на розподілі концентрації в наступні моменти часу.

У даному випадку залежність між концентраційним полем, записаним у вигляді $\Theta = \frac{C_p - C(r, \tau)}{C_p - C_{II}}$, і часом τ описується нескінченним рядом (5.8). При цьому

визначення величини концентрацій поглинутого компонента у частці є досить трудомісткою операцією, тому що необхідно враховувати нескінченно велике число членів ряду. У даному випадку оскільки оптимальний час контакту адсорбенту з середовищем становить 5 хв, то критерій $Fo_m \gg 0,3$. У міру ж збільшення часу контакту, а відповідно і величини критерію Fo_m , кожний наступний корінь ряду (5.8) стає мізерно малим в порівнянні з попереднім і сума всіх членів ряду (5.8) буде дуже мало відрізнятися від першого члена. Тому для опису концентраційних полів у частинці адсорбенту достатньо першого члена ряду (5.8), а середньооб'ємна концентрація поглинутого компонента у часточці буде визначатися за рівнянням (5.11).

Починаючи з моменту часу τ_1 , що відповідає значенню $Fo_m = 0,3$ [140-142], встановлюється друга упорядкована стадія масоперенесення, тобто регулярний режим. У даному випадку залежність між концентраційним полем і часом τ описується простим експоненціальним рівнянням виду

$$\Theta = \frac{C_p - C(r, \tau)}{C_p - C_{II}} = B_1 \exp(-\mu_1^2 Fo_m). \quad (5.23)$$

Даний режим характеризується тим, що в цій стадії спосіб масоперенесення і характер розподілу концентрації поглинутого компонента в різних точках частинки, що виражається функцією Θ , стає незмінним і залежить не від початкового стану, а лише від форми, розмірів частинки, умов масоперенесення на границях і механізму вологопровідності всередині адсорбенту.

У разі прийняття певного значення кінцевої середньооб'ємної концентрації поглинутого компонента у частинці адсорбенту, з рівняння (5.23) отримуємо вираз для визначення часу процесу адсорбції

$$\tau_{ad} = \frac{R^2}{k\mu_1^2} \cdot \ln \left[\frac{B_1}{\frac{C_p - C_K}{C_p - C_{II}}} \right]. \quad (5.24)$$

У даному випадку критерій $Fo_m \geq 10^8$, тобто $Fo_m \rightarrow \infty$, відповідно $\tau \rightarrow \infty$, а критерій $Bi_m \rightarrow 0$, в цих умовах встановлюється третя стадія масоперенесення - стаціонарний режим, при якому концентрація поглинутого компонента у всіх точках

частинки адсорбенту дорівнює концентрації цього компонента в навколишньому середовищі

$$C(r, \tau) = \bar{C}_c(\tau). \quad (5.25)$$

При граничному переході $C(r, \tau)/_{Bi_m \rightarrow 0}$ маємо значення $B_1 = 1$, а $\mu^2_1 = 3 Bi_m$ [142]. Тоді формула (5.23) набуває вигляду

$$\Theta = \frac{C_p - \bar{C}(\tau)}{C_p - C_{II}} = \exp(-3Bi_m Fo_m). \quad (5.26)$$

Формула (4.26) не містить кореня μ і сталої B , що полегшує аналітичне визначення концентраційних полів.

5.3 Методика розрахунку масоперенесення між рідким середовищем і твердим адсорбентом в масообмінному апараті перемішування

Інженерна методика розрахунку процесу масоперенесення речовини, що адсорбується з рідкого середовища твердим адсорбентом, базується на вимогах щодо кінцевого вмісту цієї речовини в рідкій фазі, часом процесу і робочим об'ємом апарата, в якому протікає процес адсорбції.

Задаються фізико-хімічні параметри рідкого середовища і твердого адсорбента: в'язкість, густина середовища і коефіцієнт дифузії в рідкому середовищі речовини, що поглинається, а також густина частинок адсорбента і коефіцієнт їх масопровідності. Задається для рідкого середовища гранично допустима концентрація речовини, що поглинається, після закінчення процесу адсорбції. Додатково задаються об'ємні витрати і, відповідно, середня швидкість рідкого середовища в перетині масообмінного апарату. Розрахунок проводиться в наступному порядку:

1. Задається час контакту частинки твердого адсорбенту з середовищем: τ .
2. Визначається значення масообмінного критерію Фур'є

$$Fo_m = \frac{k\tau}{R^2}, \quad (5.27)$$

де k – коефіцієнт масопровідності твердої частинки, $\text{м}^2/\text{с}$; R – радіус твердої частинки, м .

3. Визначається коефіцієнт масовіддачі β між частинками твердого сорбенту та середовищем:

$$\beta = \frac{\text{Nu}_m \cdot D}{d}, \quad (5.28)$$

де Nu_m – критерій Нуссельта масообмінний;

D – коефіцієнт молекулярної дифузії в рідкому середовищі компонента, що поглинається, $\text{м}^2/\text{с}$;

d – середній діаметр твердої частинки адсорбента, м .

Критерій Нуссельта масообмінний визначається за одним з відомих критеріальних рівнянь [140, 145]. Для досліджуваних умов масопереносу застосовуємо критеріальне рівняння для масообмінних апаратів змішуючого типу [145]:

$$\text{Nu}_m = \frac{1}{3} \text{Re} \cdot \text{Pr}_m \left(\frac{d}{H_1} \right), \quad (5.29)$$

де Re – критерій Рейнольдса;

Pr_m – критерій Прандтля масообмінний, м ;

H_M – висота монолітного шару адсорбенту, м

$$H_M = H_0(1 - \varepsilon_0), \quad (5.30)$$

де H_0 – висота нерухомого шару частинок адсорбенту (висота насипного шару), м ;

ε_0 – порізність нерухомого шару частинок адсорбенту.

Критерій Рейнольдса

$$\text{Re} = \frac{W \cdot d \cdot \rho}{\mu}, \quad (5.31)$$

де W – середня швидкість рідкого середовища в перетині апарату, $\text{м}/\text{с}$;

ρ – густина середовища, $\text{кг}/\text{м}^3$;

μ – динамічний коефіцієнт в'язкості середовища, $\text{Па} \cdot \text{с}$.

Критерій Прандтля масообмінний:

$$\text{Pr}_m = \frac{\mu}{\rho \cdot D}. \quad (5.32)$$

4. Визначається масообмінний критерій Біо:

$$\text{Bi}_m = \frac{\beta \cdot R}{k}. \quad (5.33)$$

5. Визначається поточна середньооб'ємна концентрація компонента, що поглинається, в твердій частинці адсорбента за рівнянням (5.26)

$$\bar{C}(\tau) = C_P - (C_P - C_{II}) \exp(-3\text{Bi}_m F o_m), \quad (5.34)$$

де C_P – рівноважна концентрація компонента, що поглинається, кг/м³;

C_{II} – початкова концентрація компонента, що поглинається, в твердій частинці, кг/м³.

В початковий момент часу можна прийняти $C_{II} = 0$.

6. Оскільки рідке середовище при активному перемішуванні досягає стану рівноваги з частинками адсорбенту, прийmemo що початкова концентрація компонента, що поглинається, в рідкому середовищі дорівнює поточній концентрації цього компонента в твердій частинці адсорбенту, тобто $\tilde{N}_{\tilde{N}} = \bar{N}(\tau)$.

7. Поточна кінцева концентрація в рідкому середовищі компонента, що поглинається, визначається за рівнянням (5.16)

$$C_{CK} = C_{CII} \exp\left(-\frac{W}{h} \tau\right), \quad (5.35)$$

де h – висота завислого шару частинок адсорбенту, м.

Порівнюємо значення кінцевої концентрації в рідкому середовищі компонента, що поглинається (C_{CK}), із значенням гранично допустимої концентрації цього компонента в рідкому середовищі (C^*_{CK}):

а) якщо $C_{CK} \leq C^*_{CK}$, то прийняте значення часу контакту частинок адсорбента (τ) з рідким середовищем (згідно п.1) є достатнім і розрахунок продовжується;

б) якщо $C_{CK} > C^*_{CK}$, то слід збільшити прийняте значення часу контакту частинок адсорбенту (τ) з рідким середовищем (на величини прийнятого кроку варіювання) і розрахунок повторюється (згідно п.2).

9. Визначаємо робочий об'єм масообмінного апарату перемішування за рівнянням (5.21), прийнявши що $C_{II}=0$, а $C_K = \bar{C}(\tau)$

$$V_p = \frac{V_c \cdot \tau}{\ln \frac{\bar{C}(\tau)}{C_{cII} - C_{cK}}}, \quad (5.36)$$

де V_c – об'ємні витрати рідкого середовища, м³/с.

10. Кількість рідкого середовища повинна співвідноситись із кількістю твердого адсорбенту (кг) за рівнянням

$$m_{ad} = f \cdot V_c \cdot \rho_c \cdot \tau, \quad (5.37)$$

де f – коефіцієнт, що дорівнює співвідношенню між масою твердого адсорбенту і кількістю рідкого середовища, значення встановлюється експериментальним шляхом;

ρ_c – густина рідкого середовища, кг/м³.

11. Визначаємо габаритні розміри апарату (м²) за рівнянням

$$S = \frac{V_c}{W}. \quad (5.38)$$

Розрахунок процесу може бути представлений наступною схемою (рис.5.1).

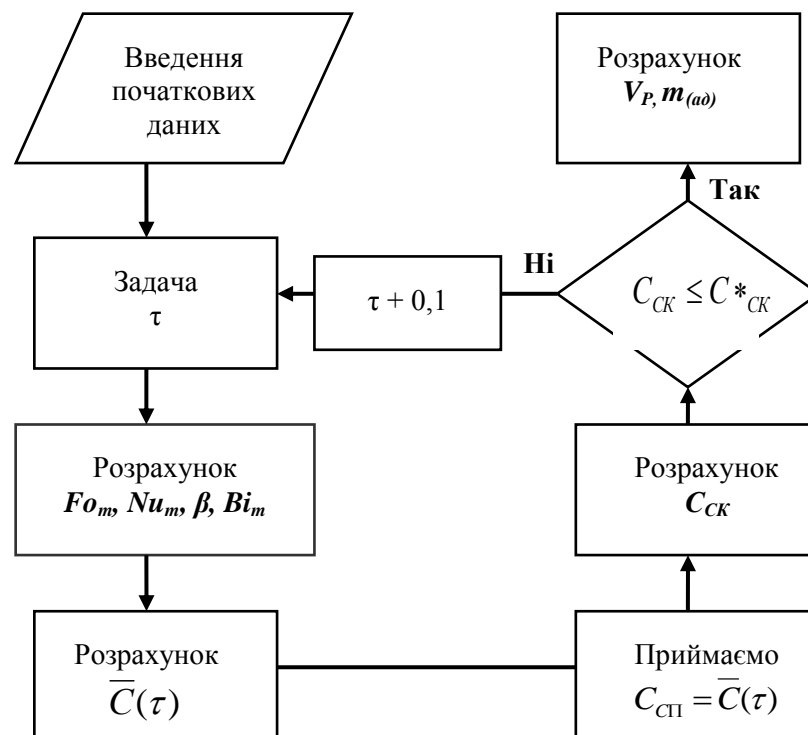


Рисунок 5. 1 — Блок-схема розрахунку процесу масоперенесення між рідким середовищем і твердим адсорбентом в масообмінному апараті перемішування

5.4 Перевірка адекватності математичної моделі результатам експериментальних даних

Для вивчення взаємозалежності між експериментально отриманими величинами вмісту поглинутого компонента в твердому адсорбенті та результатами розв'язку математичної моделі використовували пакет статистичного аналізу даних Microsoft Excel та програмний пакет AtteStat. Комп'ютерна реалізація математичної моделі проводилася відповідно наведеного в підрозділі 5.1.3 розрахунку процесу масоперенесення між рідким середовищем і твердим адсорбентом в масообмінному апараті перемішування.

При використанні рівняння 5.21 для визначення кінцевої концентрації розподіленого компонента в твердому сорбенті по завершенню процесу адсорбції в робочому об'ємі апарату для наближення розрахункових даних до експериментальних застосовували поправочний коефіцієнт k , величина якого становила 0,53. Для проведення розрахунків керувалися заданими умовами експерименту початковими концентраціями іонів Феруму у рідкому середовищі в діапазоні $0,035 - 0,3165 \text{ кг/м}^3$ та встановленим оптимальним часом адсорбції (300 с). Витрати рідини розраховували виходячи з об'єму суспензії «глинистий адсорбент – модельний розчин солі Феруму» $50 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$, робочий об'єм реактора, використовуюваного в лабораторному дослідженні $7,85 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$. Зважаючи на доведені в розділі 3 відмінності адсорбційної здатності сорбентів з переважанням монтморилонітової глинистої складової (зразки №№ 1,2,3,5) та каолінітовмісних сорбентів (зразки №№ 4,6), математичне моделювання процесу проводили для кожної групи сорбентів окремо.

Отримані експериментально показники вмісту іону Феруму після завершення процесу адсорбції в зразках сорбентів з переважанням мінералу монтморилоніту (№№ 1, 2, 3, 5) порівнювали з даними розв'язку математичної моделі (табл. 5.1, рис. 5.2). Для встановлення кореляційних залежностей між експериментально отриманими величинами та вирахованими в ході математичного моделювання

керувалися коефіцієнтом Пірсона (r), величина якого наближалася до одиниці (0,96-0,98), вказуючи на чітку позитивну взаємозалежність порівнюваних числових характеристик.

Таблиця 5.1 — Вміст розподіленого компонента в твердому сорбенті монтморилонітової групи за результатами експерименту та математичною моделлю

Початковий вміст Fe в розчині, $C_{СП}$, кг/м ³	Вміст Fe в твердому адсорбенті, C_k , кг/м ³					За результатами мат. моделі, C_k
	Експериментальні значення					
	Зразок №1	Зразок №2	Зразок №3	Зразок №5		
0,3165	0,2330	0,1690	0,2029	0,1465	0,18821152	
0,2457	0,2113	0,1548	0,1794	0,1361	0,17071542	
0,175	0,1658	0,1270	0,1434	0,1130	0,13756424	
0,1259	0,1234	0,1007	0,1108	0,1032	0,10973328	
0,0768	0,0767	0,0670	0,0767	0,0764	0,07433529	
0,0559	0,0558	0,0556	0,0558	0,0557	0,05582924	
0,035	0,0349	0,0349	0,0349	0,0349	0,03498846	
Коефіцієнт кореляції Пірсона, r	0,9852	0,9799	0,9870	0,9555	0,9815	

За допомогою регресійного аналізу перевіряли статистичні вірогідність даних математичного моделювання. Наведені на рисунку 5.3 лінії регресії та параметри регресійної статистики вказують на високий довірчий рівень отриманої моделі.

Так, коефіцієнт детермінації $R^2 = 0,96$ виражає високу міру відповідності між заданими даними та перевищує його нормовану величину. Стандартна похибка незначна (0,012), отримана значимість критерію Фішера F набагато менша за критичний, що підтверджує достовірність регресії, дані t -тесту достовірно стверджують статистичну значимість окремих змінних та характеризуються похибкою $p < 0,05$.

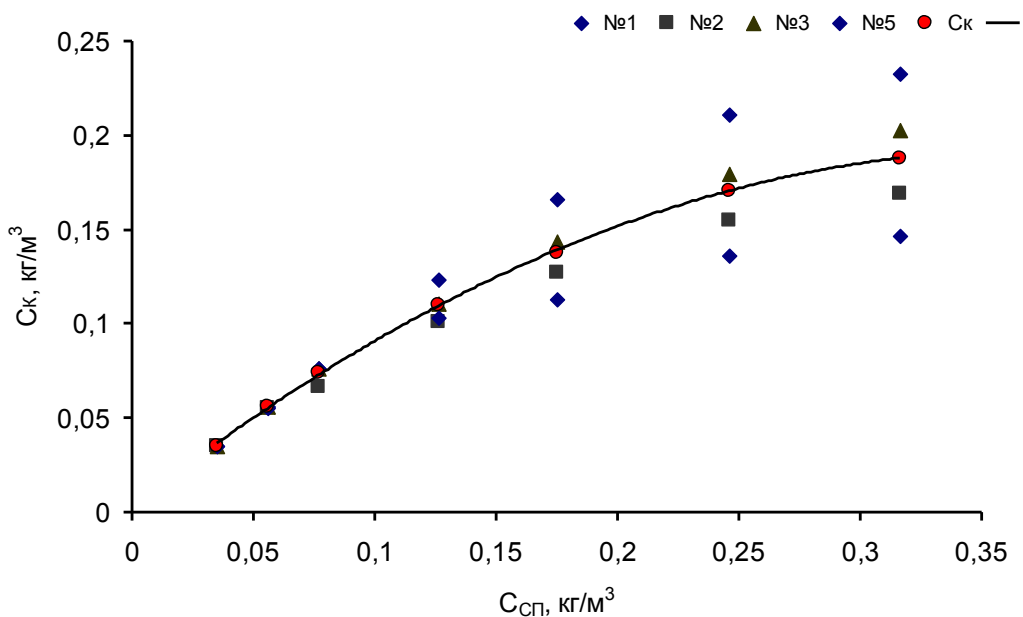


Рис. 5.2 — Залежність вмісту Феруму в твердому сорбенті від початкової його концентрації в розчині за експериментальними даними та результатами розв'язку математичної моделі (C_k) для монтморилонітовмісних сорбентів.

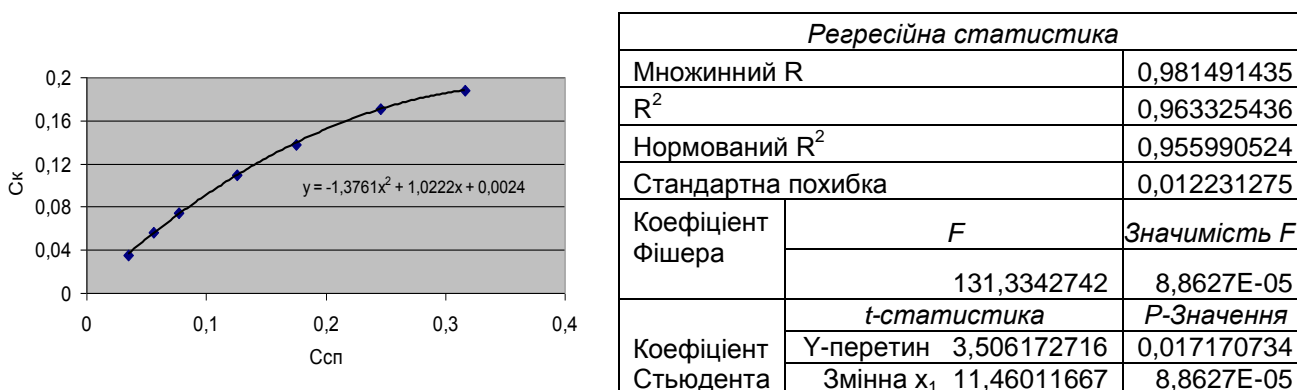


Рисунок 5.3 — Регресійний аналіз розв'язку математичної моделі для монтморилонітової групи сорбентів

Регресійно-кореляційний аналіз другої групи сорбентів, що включала каолінітовмісні зразки №№ 4 та 6, базувався на порівнянні динаміки вмісту речовини, поглинутих частинкою сорбенту, залежно від концентрації розчину

(рис. 5.4) та аналізі кількісних даних експерименту і розрахунку математичної моделі (таблиця 5.2).

Кореляційний коефіцієнт Пірсона показав нижчий рівень взаємозалежності між експериментальними даними та результатами математичного моделювання для зразків №4 та №6 ($r = 0,74 - 0,88$) в порівнянні з розглянутими вище сорбентами з монтморилонітовою складовою. Для більш точного встановлення рівня достовірності математичної моделі, у випадку з сорбентами каолінітової групи, використали дані регресійного аналізу.

Таблиця 5.2 — Вміст розподіленого компонента в твердому сорбенті каолінітової групи за результатами експерименту та математичною моделлю

Початковий вміст Fe в розчині, $C_{сп}, \text{кг/м}^3$	Вміст Fe в твердому адсорбенті, $C_k, \text{кг/м}^3$		
	Експериментальні значення		За результатами мат. моделі
	Зразок №4	Зразок №6	
0,3165	0,0574	0,0760	0,066788
0,2457	0,0663	0,0737	0,070159
0,175	0,0630	0,0718	0,067505
0,1259	0,0617	0,0655	0,063702
0,0768	0,0461	0,0476	0,046938
0,0559	0,0352	0,0375	0,036405
0,035	0,0232	0,0252	0,024249
Коефіцієнт кореляції Пірсона, r	0,747801	0,883781	0,830085

Аналіз регресійної статистики (рис. 5.5) показав низьке значення коефіцієнта детермінації ($R^2 = 0,68$), а отже невисокий рівень достовірності запропонованої моделі в діапазоні всіх використовуваних в розрахунку концентрацій початкового розчину.

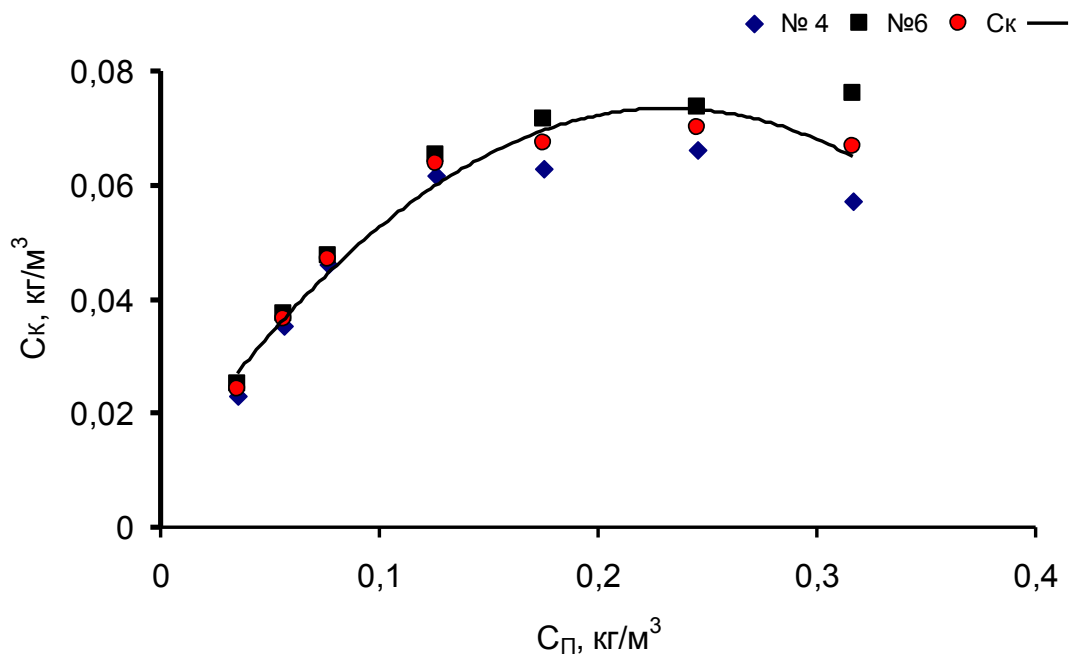
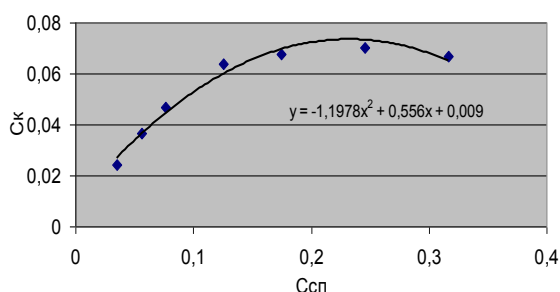


Рисунок 5.4 — Залежність вмісту Феруму в твердому сорбенті від початкової концентрації розчину за експериментальними даними та результатами розв'язку математичної моделі (C_k) для каолінітовмісних сорбентів



Регресійна статистика		
Множинний R	0,830085238	
R^2	0,689041502	
Нормований R^2	0,626849802	
Стандартна похибка	0,010998346	
Коефіцієнт Фішера	<i>F</i>	<i>Значимість F</i>
	11,07931615	0,02081179
Коефіцієнт Стьюдента	<i>t-статистика</i>	<i>P-Значення</i>
	Y-перетин 4,306252998 Перемінна x_1 3,328560672	0,007669822 0,020811797

Рисунок 5.5 — Регресійний аналіз розв'язку математичної моделі для каолінітової групи сорбентів

Звернувши увагу на той факт, що найбільше співпадіння розрахункових даних та отриманих у ході експерименту спостерігається в зоні низьких концентрацій (відповідно рис. 5.4), повторили регресійний аналіз математичної моделі в діапазоні вмісту сполук Феруму в модельному розчині ($C_{сп}$) 0,035 – 0,1259 кг/м^3 . Зауважимо, що такі концентрації в десятки і сотні разів перевищують встановлені ГДК для

сполук Феруму загального ($0,1 \text{ мг/дм}^3$), і тому термін «низькі концентрації» вживається суто відносно умов конкретного експерименту.

Аналіз регресійної статистики для зони низьких концентрацій (рис. 5.6) показав високий довірчий рівень математичної моделі за всіма коефіцієнтами: перевірка взаємозв'язку даних на наявність кореляції на рівні 99%, коефіцієнт $R^2 = 0,98$, незначна похибка, критерії Фішера і Стьюдента приймають задовільні значення.

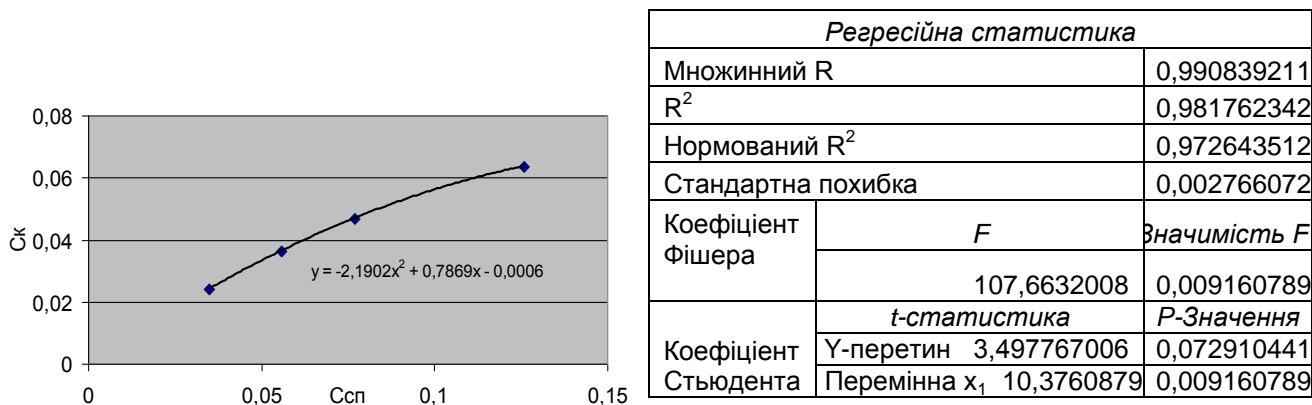


Рисунок 5.6 — Регресійний аналіз розв'язку математичної моделі для каолінітової групи сорбентів в умовах низьких концентрацій модельного розчину

Отже, проведена перевірка адекватності запропонованої математичної моделі результатам експериментальних досліджень на прикладі адсорбції іонів Феруму показала високий рівень достовірності для зразків глинистих сорбентів №№ 1,2,3,5, до складу яких входив мінерал монтморилоніт, в діапазоні всіх використовуваних в експерименті концентрацій модельних розчинів. Для групи сорбентів №№ 4,6, основною глинистою складовою яких є каолініт, наявність тісного кореляційного зв'язку між даними рішення математичної моделі та одержаними в ході експерименту спостерігаються в межах концентрацій Феруму $0,035 - 0,1259 \text{ кг/м}^3$.

Отримані розбіжності можна пояснити відмінностями механізмів сорбції досліджуваних адсорбентів, зумовленими полімінеральним складом використовуваних порід. Граничні умови дії математичної моделі для глинистого адсорбенту слід визначати в кожному окремому випадку дослідним шляхом. Загалом можна зазначити, що математична модель дозволяє з високою вірогідністю

прогнозувати ефективність процесу адсорбційного очищення розчинів з використанням глинистих сорбентів.

Висновки до п'ятого розділу

В розділі досліджено механізм масоперенесення при конвективній дифузії речовини в умовах періодичного процесу адсорбції та розроблено математичну модель на стадіях масоперенесення в системі «одинична частинка – розчин», масоперенесення речовини в зовнішній фазі та масоперенесення в апараті ідеального перемішування. Отримані рівняння дозволили вивести та проаналізувати залежності для визначення зміни середньооб'ємної концентрації розподіленого іона в частинці адсорбенту протягом тривалості процесу адсорбції; зміну концентрації розподіленого компонента в зовнішньому середовищі по висоті апарату під час адсорбції; поточну концентрацію розподіленого компонента в твердому адсорбенті в процесі адсорбції.

Наведена методика розрахунку масоперенесення між рідким середовищем і твердим адсорбентом в масообмінному апараті перемішування дозволяє за заданими фізико-хімічними параметрами рідкого середовища і твердого адсорбента розрахувати робочий об'єм адсорбційного реактора, насипну масу адсорбента та габаритні розміри апарата. Розв'язок математичної моделі та статистичний аналіз даних засвідчив тісний кореляційний взаємозв'язок між величинами, отриманими дослідним шляхом, та результатами рішення математичної моделі. Більш успішно розроблена модель реалізується для сорбентів з переважанням монтморилонітової складової, а для групи каоліновмісних сорбентів є достовірною в межах концентрацій Феруму в модельному розчині 0,035 – 0,1259 кг/м³.

Основні результати досліджень, описаних у п'ятому розділі дисертаційної роботи, відображено в публікації [146].

РОЗДІЛ 6

АСПЕКТИ ПРОМИСЛОВОГО ВПРОВАДЖЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ

ОЧИЩЕННЯ ВОДИ ВІД СПОЛУК ФЕРУМУ ТА АМОНІЮ ІЗ

ВИКОРИСТАННЯМ ГЛИНИСТИХ СОРБЕНТІВ СУМСЬКОЇ ОБЛАСТІ

6.1 Апробація технології адсорбційного очищення води від сполук Феруму в промислових умовах

Апробація технології адсорбційного очищення води від сполук Феруму з використанням глинистого сорбенту проводилась на дослідному виробництві Сумського державного науково-дослідного інституту мінеральних добрив і пігментів (Додаток Д). Для проведення процесу водоочищення була змонтована апаратурно-технологічна схема, яка зображена на рис. 6.1.

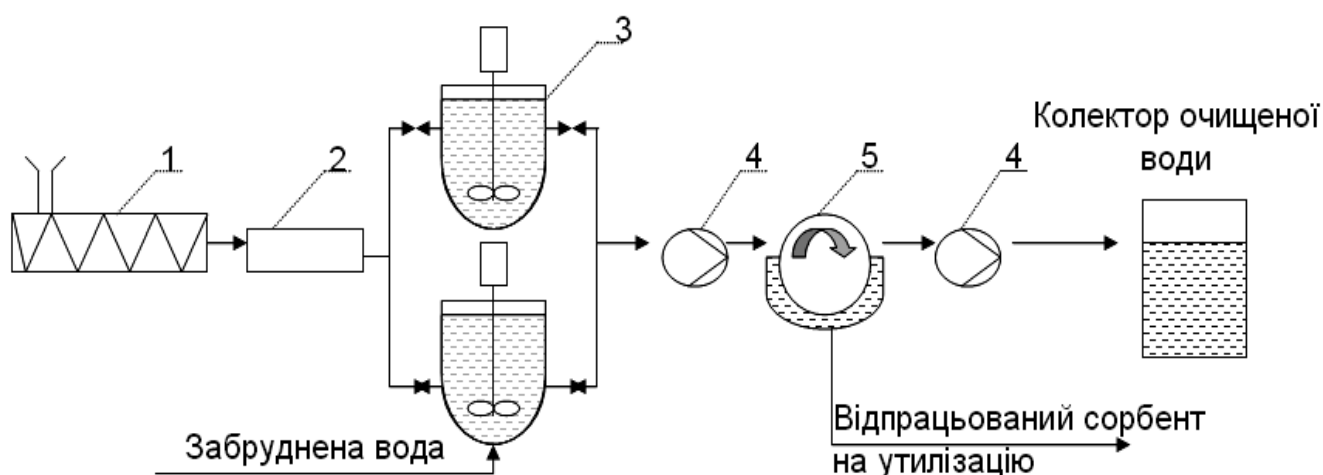


Рисунок 6.1 — Апаратурно-технологічна схема очищення води від сполук Феруму із застосуванням глинистих сорбентів:

- 1 – транспортер шнековий;
- 2 – дозатор ваговий;
- 3 – каскад адсорбційних реакторів ідеального перемішування;
- 4 – насос;
- 5 – барабанний вакуум-фільтр

З метою адсорбційного очищення від сполук Феруму використовувалися суглинки Вільшанського родовища, які згідно класифікації ДСТУ БВ.2.7-60-97 відносяться до групи кислої сировини з вмістом Al_2O_3 від 5,33 до 9,18 %, за вмістом забарвлюючих оксидів: Fe_2O_3 - до групи з високим вмістом (4,40 – 5,03%); TiO_2 – до групи з низьким вмістом (0,72 – 1,00%). В мінеральному складі сорбенту переважав α -кварц (не менше 60%), а серед глинистих мінералів – монтморилоніт (близько 15%). Аналіз фракційного складу показав переважання дрібних включень, розміром менше 1 мм (83,8%).

Відповідно до апаратурно–технологічної схеми, забруднені стоки із початковою концентрацією іонів Феруму (II) 35 мг/дм^3 потрапляли в реактор з мішалкою (3) з робочим об'ємом 1 м^3 при температурі розчину – 20°C . Через шнековий транспортер (1) та ваговий дозатор (2) в реактор завантажували сорбент масою 20 кг. Суміш перемішували протягом 20 хв і насосом (4) подавали на вакуум–фільтр (5). Очищені від твердої фази стоки насосом (4') відпомповувалися у колектор очищеної води, звідки їх спрямовували в систему зворотного водопостачання. Відпрацьований адсорбент направляли на доосушування із наступним вторинним і третинним використанням в циклі адсорбційного очищення.

Фільтрат аналізували на залишковий вміст іонів Феруму фотоколориметричним методом за методикою, наведеною у розділі 2. Аналіз вмісту іонів Феруму у фільтраті після кожного повторного досліду складав: $0,072 \text{ мг/дм}^3$, $0,076 \text{ мг/дм}^3$ та $0,086 \text{ мг/дм}^3$, що відповідає технічним вимогам щодо вмісту сполук Феруму (не більше $0,2 \text{ мг/дм}^3$) у воді, використовуваній для промивки пасти гідрату диоксиду титану.

Проведені випробовування апаратурно–технологічної схеми очищення води від сполук Феруму і отримані результати узгоджувалися з результатами лабораторних досліджень і дозволили рекомендувати технологію очищення води глинистими адсорбентами до промислового впровадження. Тому подальшим кроком досліджень було впровадження даної технології в промисловість.

6.2 Розроблення промислової апаратурно-технологічної схеми адсорбційного очищення води глинистими сорбентами

6.2.1 Використання адсорбційної очистки води від сполук Феруму в технології виробництва диоксиду титану пігментного

Технологія отримання диоксиду титану пігментного сульфатним способом висуває високі вимоги до якості очищення вод, які використовуються на різних етапах циклу виробництва [147-150]. Починаючи з стадії гідролізу і до конденсаторів мікропомелу продуктів, вода безпосередньо контактує з двоокисом титану, тому її хімічний склад відчутно впливає на якість кінцевого продукту.

Для пігментної промисловості особливо небажані домішки, які після прокалювання залишаються в готовому продукті і негативно впливають на його білизну. Наявність навіть в незначних кількостях FeO і Fe_2O_3 надають пігменту червонуватого, кремового забарвлення. Тому постає необхідність максимального очищення від сполук Феруму. Основна маса цих домішок відділяється у вигляді залізного купоросу після стадії вакуум-кристалізації. Після етапу гідролізу утворюється суспензія гідратованого диоксиду титану (ГДТ), в якій розчинено сульфат феруму та гідролізну сульфатну кислоту. Адсорбція зазначених домішок на поверхні ГДТ знижує якість пігменту. З метою максимального відмивання пасти ГДТ від солей Феруму проводиться «біла» фільтрація, яка включає стадію барабанної фільтрації, I та II стадії прес-фільтрації з проміжною стадією відбілювання (рис. 6.2). Якість використовуваної на цьому етапі води має відповідати ряду вимог, зокрема вміст Феруму не повинен перевищувати 0,2 мг/кг, рН – в межах 6,5 – 7,5.

На першу стадію фільтрації надходить суспензія ГДТ, що містить трьохвалентний Титан і гідролізну сульфатну кислоту. Для відмивки ГДТ використовуються барабанний вакуумний фільтр, поверхня якого зрошується водою. В ході процесу відділяються стоки, що містять гідролізну сульфатну кислоту, яка подається на упарювання.

Після стадії барабанної фільтрації, паста ГДТ репульпується очищеною водою і подається на I стадію прес-фільтрації, в ході якої на промивку витрачається 12957,9 кг води на 1 т готової продукції. Після чого паста ГДТ репульпується (витрати води – 938,7 кг на 1 т продукції) і спрямовується на відбілювання, де проходить відновлення трьохвалентного Феруму до двохвалентного для спрощення його відмивання в наступній стадії фільтрації. В ході II стадії прес-фільтрації на відмивку витрачається 16205,4 кг води, а для розведення і репульпації після фільтрації – 1919,5 кг води в перерахунку на 1 т готового пігменту.

Промивні фільтрати I – II стадій прес-фільтрації направляють у відстійник, з якого згущена частина повертається в холодильник ГДТ, а освітлена самопливом надходить у кислу каналізацію. Далі кислі стоки транспортуються в цех нейтралізації, де надлишок сульфатної кислоти обробляють вапняковим молоком. Тут змішуються стоки від різних цехів і надалі направляються у відстійники ВАТ «Сумихімпром», з яких в паводковий період скидаються у води р. Псел.

Таким чином на стадії «білої» фільтрації пасти ГДТ від сполук Феруму утворюються стоки (в перерахунку на 1 т готової продукції):

1. Фільтрат I стадії барабанних вакуумних фільтрів (гідролізна кислота) – 7724,7 кг (повертається у виробництво).
2. Фільтрат I стадії прес-фільтрації, що відкачується у відстійник – 11083,6 кг.
3. Фільтрат I стадії прес фільтрації, що скидається в кислу каналізацію – 9476,4 кг.
4. Фільтрат II стадії прес-фільтрації (4273,5 кг), який відкачується у відстійник.
5. Фільтрат II стадії прес фільтрації, який скидається у кислу каналізацію- 13640,5 кг.
6. Фільтрат після солеобробітку, що відкачується у відстійник – 2707,9 кг.
7. Втрати при намивках, перекачуванні, замивках на стадії фільтрації і солеобробітку – 1411,8 кг.

Загалом, безпосередньо в кислу каналізацію скидаються 24528,7 кг на 1 т готової продукції, а 18063 кг стоків відкачується у відстійник.

Виконані нами дослідження адсорбційного очищення води від сполук Феруму з використанням глинистих сорбентів дозволяють повторно використовувати

частину води, що скидається у відстійник в циклі «білої» фільтрації. Аналіз хімічного складу стоків, які надходять у відстійник після прес-фільтрації, показав, що найбільш придатними для адсорбційного очищення є фільтрат II стадії (таблиця 6.1). На користь такого вибору свідчать два аргументи. Перший - відсутність у вибраних стоках, на відміну від фільтрату I стадії, твердого залишку, який потребує повернення у виробництво після відстоювання. Другий - помірний вміст зв'язаної сульфатної кислоти, тоді як у фільтраті I стадії прес-фільтрації рівень вмісту останньої потребує проведення процесу нейтралізації.

Таблиця 6.1 — Характеристика стоків «білого» відділення виробництва пасти гідрату диоксида титану, отриманих на етапі фільтрації

Стадія	H ₂ SO ₄ зв, г/дм ³	TiO ₂ , г/дм ³	Fe ²⁺ , г/дм ³	Твердий залишок, %	T, °C
Фільтрат прес-фільтрів I стадії	220,7	4,9	52,6	0,92	42
Фільтрат прес-фільтрів II стадії	26,9	0,41	1,7	-	35
Перелив відстійника	70,6	0,8	14,4	0,64	28

Згідно запропонованої нами апаратурно-технологічної схеми (рис. 6.2), фільтрат, отриманий на II стадії прес-фільтрації насосом подається до блоку споруд адсорбційного очищення. Після відстоювання, рідка фракція надходить у адсорбційний реактор з мішалкою, де відбувається сорбційне очищення води від сполук Феруму глинистим адсорбентом. Після закінчення стадії очищення, пульпа насосом подається на вакуум-фільтр.

Очищені від твердої фази стоки насосом подаються у колектор очищеної води, звідки їх спрямовують у систему зворотного водопостачання. Відпрацьований сорбент може в подальшому використовуватися для виробництва керамзиту, для якого основну роль при спучуванні під час випалювання відіграють оксиди Феруму, а за мінеральним складом сприятливою ознакою є присутність монтморилоніту.

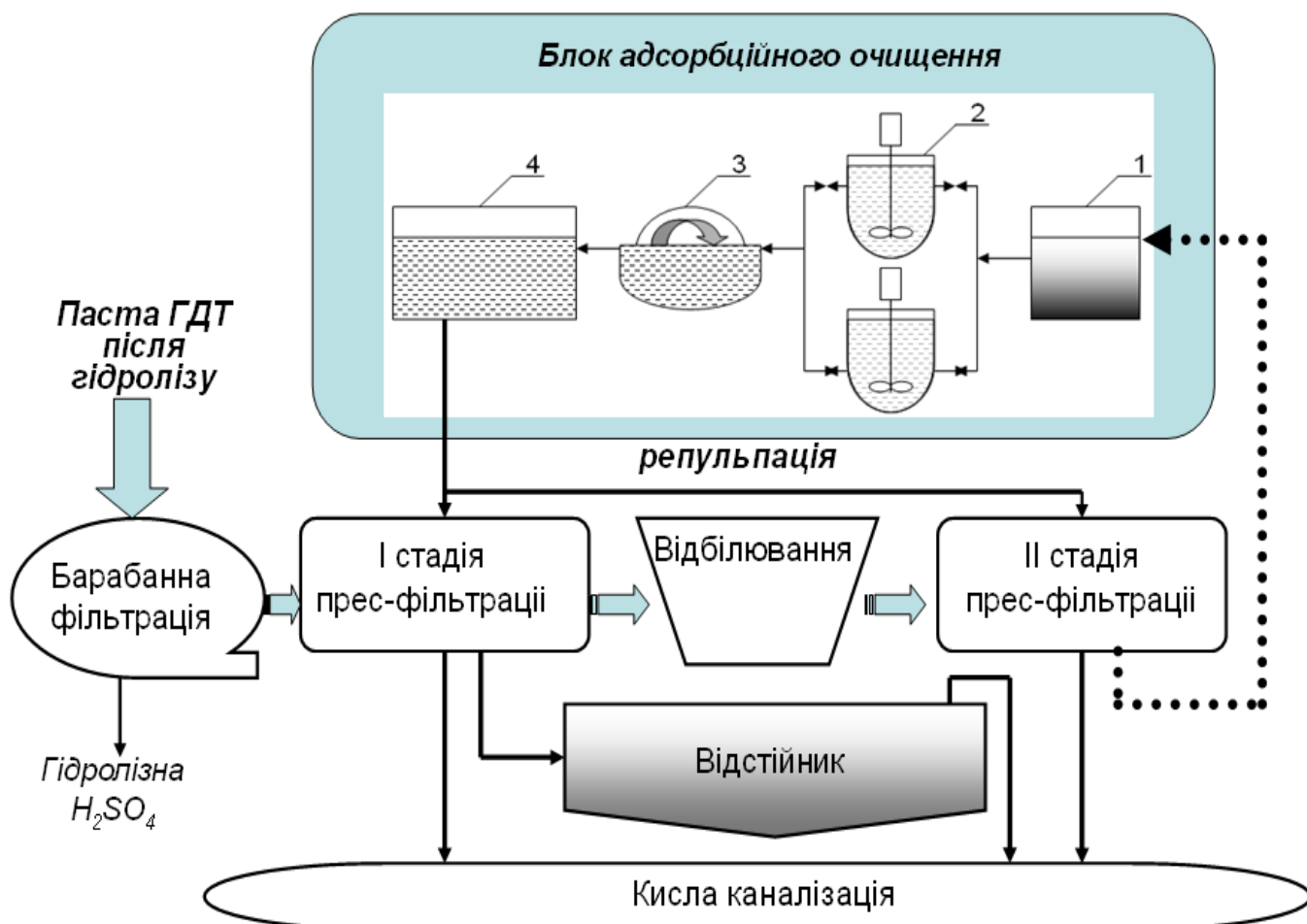


Рисунок 6.2 — Принципова блок-схема очищення від сполук Феруму води, використовуваної на стадії «білої» фільтрації при виробництві диоксиду титану пігментного:

- 1-відстійник адсорбційного блоку;
- 2- каскад адсорберів;
- 3- барабанний вакуум-фільтр;
- 4- колектор очищеної води

Представлена технологія адсорбційного очищення води з використанням глинистих сорбентів дозволяє повторно використовувати 4 273,5 кг води в перерахунку на 1 т виробленого титанового пігменту, що дозволить знизити навантаження на відстійник «білого» відділення титанового виробництва на 20%.

6.2.2 Розрахунок економічної ефективності впровадження адсорбційної очистки води від сполук Феруму в технології виробництва диоксиду титану пігментного

6.2.2.1 Затрати при існуючій технології підготовки хімічно очищеної води

Технологія виробництва диоксиду титану пігментного передбачає використання хімічно очищеної води, якість підготовки якої повинна відповідати ряду вимог, зокрема:

- солевміст - не більш, ніж 140 мг/кг;
- рН в межах 6,5 – 7,5;
- масова частка Феруму – не більш, ніж 0,2 мг/кг.

Процес отримання хімічно очищеної води складається з наступних технологічних стадій:

- очищення води методом вапнування розчином вапнякового молока (CaO) та коагуляцією залізним купоросом ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) в освітлювачах;
- освітлення вапняково-коагульованої води на механічних фільтрах, завантажених кварцовим піском;
- пом'якшення освітленої вапняково-коагульованої води на Na -катіонітових фільтрах КУ-2-8 у два ступені.

Для отримання 1 м^3 хімічно очищеної води згідно технологічного регламенту використовується $1,4 \text{ м}^3$ технічної води, вартість якої складає:

$$1,4 \text{ м}^3 * 0,74 \text{ грн/м}^3 = 1,04 \text{ грн.}$$

При вапнуванні 1 м^3 вихідної води використовується вапнякове молоко з масовою концентрацією 60-80 г/дм³ CaO в кількості $0,002 \text{ м}^3$, вартість якого:

$$0,002 \text{ м}^3 * 259,6 \text{ грн/м}^3 = 0,52 \text{ грн.}$$

Для більш повного видалення природних мінеральних домішок одночасно з вапнування проводиться коагуляція залізним купоросом $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, витрати якого на 1 м^3 води складають 0,07 кг, вартість процесу:

$$0,07 \text{ кг} * 350 \text{ грн/т} = 0,025 \text{ грн.}$$

Доочищення вапняково-коагульованої води від зважених дрібнодисперсних частинок і продуктів коагуляції здійснюється на механічних фільтрах, завантажених кварцовим піском з розрахунку 0,0035 кг на виробництво 1 м³ хімоочищеної води, вартість стадії:

$$0,0035 \text{ кг} * 1550 \text{ грн/т} = 0,005 \text{ грн.}$$

Стічні води після розпушування механічних фільтрів скидаються у каналізацію в кількості 68,93 кг, за скид яких необхідно сплатити:

$$68,93 \text{ кг} * 3,71 \text{ грн/м}^3 = 0,256 \text{ грн.}$$

Освітлена вода після фільтрів подається на Na-катіонітові фільтри 1 та 2 ступеню, завантажені катіонітом КУ-2-8 з розрахунку 0,002 кг на 1 м³ хімоочищеної води, що коштує:

$$0,002 \text{ кг} * 18 \text{ грн/кг} = 0,036 \text{ грн.}$$

Для відновлення іонообмінної здатності катіоніту проводиться регенерація розчином NaCl з масовою часткою для фільтрів 1 ступеню - 6-8%, для фільтрів 2 ступеню – 8-12 %. Загальна витрата NaCl при отриманні 1 м³ хімоочищеної води складає 0,941 кг, що має вартість:

$$0,941 \text{ кг} * 400 \text{ грн/т} = 0,376 \text{ грн.}$$

Стічні води після регенерації Na-катіонітових фільтрів скидаються в каналізацію, кількістю 222,62 кг на 1 м³ очищеної води, що коштує:

$$222,62 \text{ кг} * 3,71 \text{ грн/м}^3 = 0,826 \text{ грн.}$$

Сумарні затрати на виробництво 1 м³ хімічно очищеної води складають:

$$1,04 + 0,52 + 0,025 + 0,005 + 0,256 + 0,036 + 0,376 + 0,826 = 3,08 \text{ грн.}$$

6.2.2.2 Затрати на водопідготовку при використанні адсорбційного очищення від сполук Феруму глинистими сорбентами

Серед досліджуваних шести видів сорбентів найбільш оптимально за територіальним розташуванням родовища та високими адсорбційними властивостями щодо іонів Феруму використовувати зразок № 3 з родовища с. Руднівка Сумського району.

При вказаній концентрації іонів Феруму у фільтраті II стадії ($1,7 \text{ кг/м}^3$) для очищення 1 м^3 стоків необхідно використати наважку глинистого сорбенту в розрахунку співвідношення фаз Т : Р не більш, ніж 1 : 20, що складатиме 50 кг глинистого сорбенту на 1 м^3 розчину. Вартість такої кількості сорбенту (при середній ціні на глинисту сировину 40 грн/т) складатиме:

$$50 \text{ кг} * 40 \text{ грн/т} = 2 \text{ грн.}$$

Затрати на транспортування сировини з родовища, при середній ціні вантажоперевезень 0,5 грн за тонокілометр, складають:

$$15 \text{ км} * 50 \text{ кг} * 0,5 \text{ грн/т км} = 0,38 \text{ грн.}$$

Сумарні витрати на придбання та транспортування глинистого сорбенту, необхідного для очищення 1 м^3 стоків, становлять:

$$2 \text{ грн} + 0,38 \text{ грн} = 2,38 \text{ грн.}$$

Отже собівартість 1 м^3 очищеної води при застосуванні адсорбції глинистими сорбентами знижується майже на 23 %, в порівнянні з вартістю традиційної водопідготовки.

Зниження затрат при виробництві 1 т готового титанового пігменту за рахунок замкненого використання $4\,273,5 \text{ кг}$ води, очищеної шляхом адсорбції глинистими сорбентами, на стадії «білої» фільтрації пасти ГДТ складатиме:

$$4,2735 \text{ м}^3 * (3,08 \text{ грн/м}^3 - 2,38 \text{ грн/м}^3) = 2,99 \text{ грн.}$$

Економічний ефект від впровадження технології адсорбційного очищення при середніх обсягах річного виробництва титанового пігменту в 40 тис. т складе:

$$40\,000 \text{ т} * 2,99 \text{ грн} = 119\,600 \text{ грн.}$$

6.2.3 Використання адсорбційної доочищення господарсько-побутових стічних вод від сполук амонію на очисних спорудах населених пунктів

Проведений огляд стану поверхневих вод Сумської області в останні роки показує стабільне перевищення вмісту іонів амонію у водозабірних пробах, взятих нижче скидів очисних споруд більшості крупних населених пунктів області. Це вказує на незадовільну якість роботи очисних споруд і необхідність їх

реконструкції. Враховуючи складну економічну ситуацію, запропоновано вдосконалити технологію очищення господарсько-побутових вод, шляхом застосування на етапі доочищення дешеві глинисті сорбенти з місцевих родовищ. Для цього в типову схему споруд для очищення стічних вод додати блок адсорбційного доочищення (рис. 6.3).

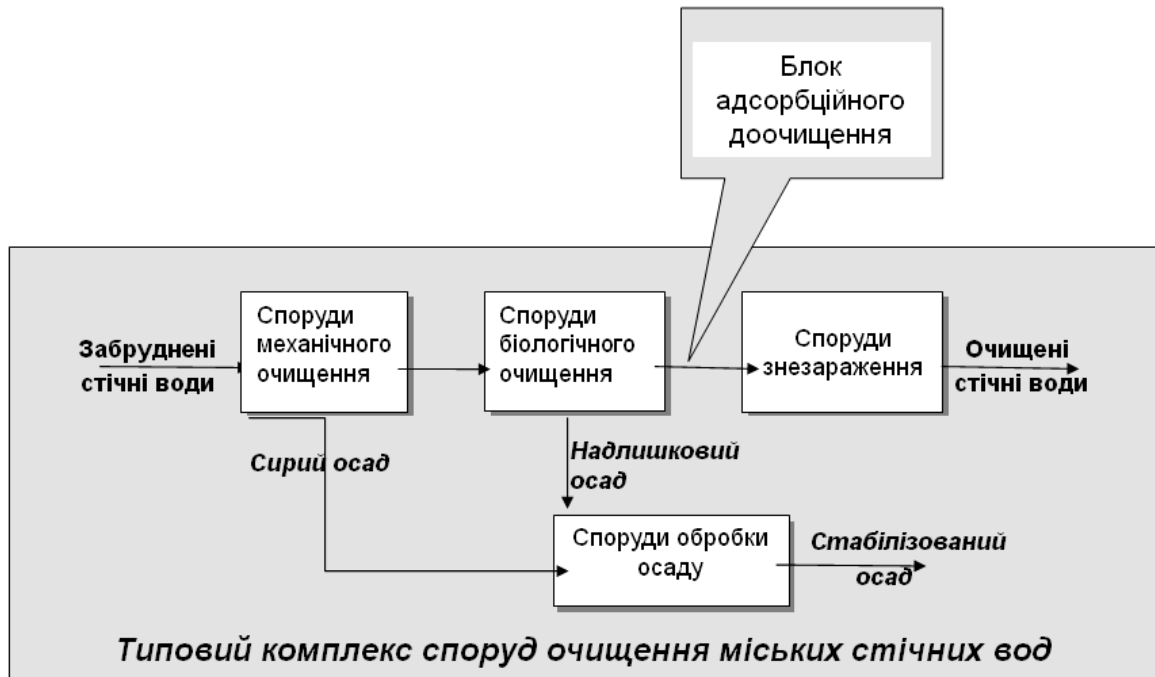


Рисунок 6.3 — Запропонована блок-схема очищення господарсько-побутових стічних вод населених пунктів

В типовому комплексі для очищення господарсько-побутових стічних вод застосовується ряд споруд, в яких по ходу руху стічна вода послідовно очищується від забруднень. На першому етапі проводиться механічне очищення від крупних забруднень шляхом проціджування через решітки. Завислі речовини, переважно мінерального походження, видаляють у пісковловлювачах. Отриманий осад зневоднюють на піскових майданчиках. Далі стічна вода насосами подається у первинний відстійник. Забрудники, густина яких більше густини води, відділяються у вигляді осаду у первинних відстійниках, який направляють на спеціальні споруди обробки осаду, схильного до гниття. Механічно очищена вода подається на біологічне очищення.

Основний етап біологічного очищення проходить в аеротенках з системою аерації. Тут за участю спеціалізованого біоценозу активного мулу відбувається мінералізація азотовмісних органічних речовин. Складні органічні сполуки, завдяки біохімічним процесам, що проходять за допомогою ферментів активного мулу, піддаються розпаду. При аеробних процесах (у присутності кисню повітря) відбувається окислення органічних речовин, що містять вуглець, азот, сірку, фосфор до мінеральних солей, вуглекислого газу і води. Відокремлення біомаси від очищеної води здійснюється у вторинних відстійниках. Активний мул з відстійної зони за допомогою ерліфта повертається в аеротенки. Надлишковий активний мул періодично відводиться з вторинного відстійника на утилізацію.

Зазвичай якість води, отриманої після етапу біологічного очищення, не задовільняє екологічні вимоги нормування вмісту забруднюючих речовин, зокрема по амонійному Нітрогену. Тому ми пропонуємо застосовувати для очищення від залишкових кількостей амонію технологію адсорбції на природних сорбентах – місцевих глинистих мінералах (рис. 6.4).

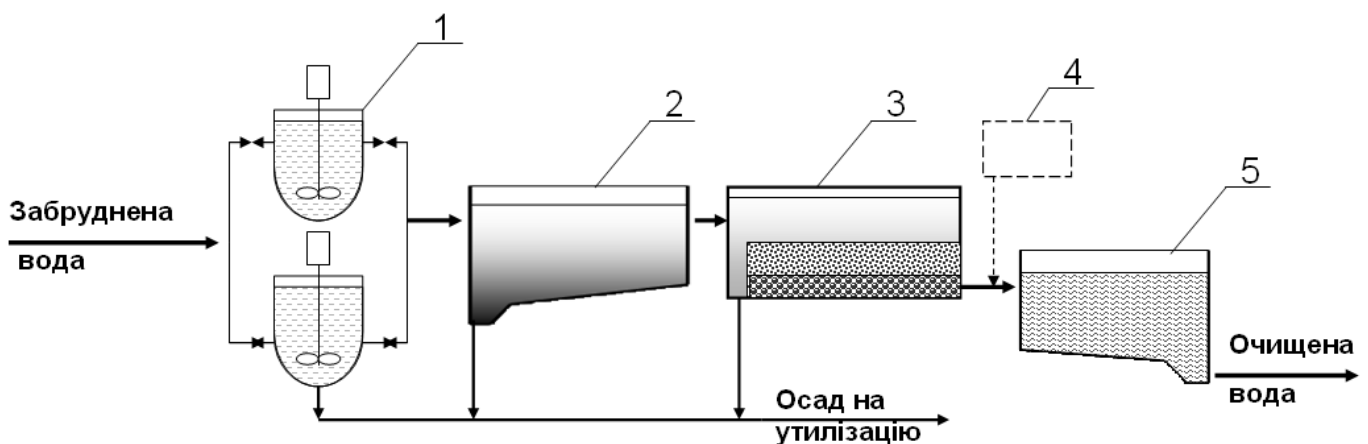


Рисунок 6.4 — Апаратурно-технологічна схема очищення господарсько-побутових стічних вод від сполук амонію: 1 – каскад адсорбційних реакторів з мішалкою; 2 – горизонтальний відстійник; 3 – повільний фільтр; 4 – етап знезаражування води (при необхідності); 5 – резервуар чистої води

Наведена в розділі 5 методика розрахунку дозволяє визначити робочий об'єм адсорбційного реактора (1), масу завантаженого адсорбенту та час контакту, виходячи з показників реальної забрудненості стічної води по вказаному іону. Після

проходження процесу адсорбції вода подається у відстійник (2), де осаджуються крупні частинки адсорбенту.

Остаточне освітлення розчину відбувається на етапі фільтрування з використанням повільного фільтра (3), для завантажування якого використовують кварцовий пісок та гравій. В робочому режимі в повільному фільтрі шар води над завантаженням складає 1,5 м, шар завантаження – 1,3 м (в тому числі 0,85 м - пісок крупністю 0,3 – 2 мм і 0,45 м – гравій крупністю 2-40 мм). Відпрацьований адсорбент подається на утилізацію, а вода надходить на кінцеву стадію оброблення – дезінфекцію (4), де відбувається знищення патогенних мікроорганізмів, шляхом обробки хлором, озоном або опромінюванням бактерицидними ультрафіолетовими променями. Стічні води, що пройшли механічне, біологічне, сорбційне очищення та знезараження потрапляють у резервуар чистої води (5), а далі скидаються у водойми. Осад з використаним сорбентом відправляється на утилізацію.

Наведені результати теоретичних та експериментальних досліджень адсорбційного очищення стічних вод від сполук амонію передано Охтирському державному підприємству «Водоочистка» ТОВ «Водоторгприлад» для використання при розробці проектів промислових установок доочищення стоків (додаток Е).

6.3 Шляхи утилізації відпрацьованих сорбентів

Зважаючи на невисоку собівартість і широку розповсюдженість природних глинистих мінералів, вважаємо економічно недоцільним витрачати кошти на регенерацію відпрацьованих сорбентів на їх основі. Тому напрямком утилізації відпрацьованих сорбентів після очищення стічних вод від сполук амонію та Феруму може бути їх використання в якості сировини при виробництві керамзиту.

Сутність технологічного процесу виготовлення керамзиту полягає в випалюванні глинистих гранул, в процесі якого формується пориста структура з виділенням газоподібної фази, без якої неможливо пороутворення і спучування. Хімічний склад глинистих порід значно впливає на процес спучування головним

чином тому, що він обумовлює утворення піропластичної маси при випалюванні з оптимальною для пороутворення в'язкістю в межах певного, досить широкого інтервалу температур. При виборі сировини істотне значення має ступінь дисперсності, ганулометричний та мінералогічний склад породи, що визначається її хімічним складом. В Сумській області найбільш широко розповсюдженими є суглинки слабого спучування. Під впливом залізистих і органічних добавок велика частина порід цієї групи підвищує свою здатність спучуватися і може бути переведена в групу глинистих порід, що добре спучуються. Отже підвищений вміст Феруму у складі породи розцінюється як сприятливий фактор при виробництві керамзиту. Додаткове спучування забезпечується при розкладанні адсорбованих на породи іонів амонію до амоніаку з наступним згорянням до газоподібного азоту, що виділяється в атмосферу, не наносячи шкоди довкіллю: $2\text{NH}_3 + 1,5\text{O}_2 = \text{N}_2\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$.

При цьому може бути отриманий керамзитовий гравій щільністю 350 – 400 кг/м³, придатний для виробництва ефективного конструкційно-теплоізоляційного керамзитобетону класу В3, 5 щільністю 800 - 900 кг/м³. Ця закономірність підтверджена результатами численних досліджень з штучного облагороджування середньо- і слабого спучування глинистих порід, видаленням з них шляхом відмулювання або центрифугування великих інертних фракцій, що складаються переважно з неглинистих мінералів [99, 151].

Наведені факти свідчать про доцільність використання в якості вторинної сировини при виробництві керамзиту відпрацьованих глинистих сорбентів, які після процесу водоочищення насичуються іонами Феруму та амонію.

Висновки до шостого розділу дисертаційної роботи

У шостому розділі представлені результати напівпромислового впровадження технології адсорбційного очищення від сполук Феруму технічних вод, використовуваних при виробництві диоксиду титану пігментного. Отримані дані сприяли розробці технологічної схеми повторного використання очищених від сполук Феруму вод для промивання пасти гідрату диоксиду титану на етапі «білого»

фільтрування. Розроблена технологія дозволяє повторно використовувати 4 273,5 кг води та запобігати скиданню 7,3 кг Феруму в перерахунку на 1 т виробленого титанового пігменту.

Обчислено економічний ефект від впровадження вказаної технології з розрахунку на підготовку 1 м³ очищеної води, економія склала 23 % в порівнянні з вартістю традиційної водо підготовки. При середніх обсягах річного виробництва титанового пігменту на підприємстві в 40 тис. т економічний ефект від впровадження технології адсорбційного очищення складе 119 600 грн.

Удосконалено технологію доочищення господарсько-побутових стічних вод від амонійного Нітрогену, шляхом впровадження стадії адсорбційного очищення води місцевими глинистими мінералами. Запропонована технологія має наступні переваги:

- дешевизна використовуваних адсорбентів за рахунок їх місцевого походження;
- висока адсорбційна здатність досліджуваних мінералів щодо іонів Феруму та амонію;
- охорона навколишнього середовища за рахунок вилучення шкідливих іонів із стоків;
- можливість утилізації відпрацьованих сорбентів, шляхом використання у виробництві керамзиту.

Запропоновано шляхи утилізації використовуваних сорбентів.

Головні результати досліджень, викладені в п'ятому розділі дисертаційної роботи, відображені в публікації [152].

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

Базуючись на одній з основних природоохоронних задач захисту гідросфери шляхом зниження екологічної небезпеки від скидання недостатньо очищених стічних вод, що містять понаднормові кількості сполук амонію та Феруму, в дисертаційній роботі виконано наступне:

1. Визначено джерела надходження сполук амонію та Феруму в поверхневій воді Сумської області. Проведено аналіз потенційної можливості завдання шкоди вказаними сполуками водним екосистемам та аналіз загроз виникнення аварійних ситуацій у випадку використання поверхневих водозаборів, забруднених сполуками амонію та Феруму для технологічних цілей. В результаті аналізу літературних джерел визначено основні недоліки існуючих технологій очищення стічних вод від сполук амонію та Феруму.

2. Проведено оцінку екологічних загроз від забруднення іонами амонію та Феруму поверхневих вод басейнів рік Сула, Псел, Ворскла та Десна, що протікають територією Сумської області, за період 2002 – 2010 рр. Визначено межі перевищення ГДК за вказаними забрудниками та встановлено, стоки яких підприємств наносять найбільшу екологічну шкоду. Розраховано річний іонний стік в поверхневій воді з території Сумської області амонію та Феруму, що який відповідно склав 7,4 тис. т та 885 т понад фоновий вміст. Розраховано розмір збитків від скидання понаднормових кількостей досліджуваних іонів у поверхневій воді Сумської області, які сумарно склали 518 284 грн. на рік.

3. Досліджено характеристики гранулометричного складу, мікроструктури, мінерального та хімічного складу глинистих порід родовищ с. Вільшана Недригайлівського району, с. Степанівка, с. Руднівка, с. Стецьківка Сумського району, с. Вошилиха Роменського району, с. Полошки Путивльського району Сумської області, на основі чого спрогнозовано доцільність їх застосування як сорбентів в процесах водоочищення.

4. На основі вивчення ізотерм встановлено механізм адсорбції іонів амонію та Феруму та виявлено вплив якісного та кількісного мінерального складу

досліджуваних порід на ефективність процесу адсорбції. Розраховані коефіцієнти в рівняннях Ленгмюра та Фрейндліха. Встановлено, що найкращими адсорбційними властивостями відносно іонів амонію та Феруму володіють суглинки з вмістом монтморилонітового глинистого компонента не менше 10 – 15%, тоді як переважання каолінітової мінеральної складової негативно позначається на адсорбції іону амонію при достатньо задовільній здатності до адсорбції іонів Феруму, що може бути використано для підбору адсорбенту з метою вирішення конкретних задач промислового чи комунального водоочищення.

5. Розроблено математичну модель масоперенесення в системі «рідина-тверде тіло» в статичних умовах. На її основі запропоновано інженерну методику розрахунку масоперенесення, яка дозволяє встановити конструктивні та режимні параметри адсорбційного реактора. Перевірено модель на адекватність.

6. Розроблено апаратурно-технологічну схему процесу адсорбційного водоочищення з використанням глинистих сорбентів. Проведено дослідно-промислове випробування технології адсорбційного очищення від сполук Феруму промивних вод, які використовуються у виробництві диоксиду титану пігментного. Розроблену технологію передано в Сумський державний науково-дослідний інститут мінеральних добрив і пігментів з метою створення замкненої системи промивних вод на стадії «білої» фільтрації пасти гідрату диоксиду титану.

7. Розрахований економічний ефект впровадження технології адсорбційного очищення у виробництві диоксиду титану пігментного на підприємстві продуктивністю 40 тис. т/рік складе 119 600 грн. Для підготовки 1 м³ очищеної води, економія складає 23 %, в порівнянні з вартістю традиційної водопідготовки.

8. Розроблено та передано Охтирському державному підприємству «Водоочистка» ТОВ «Водоторгприлад» засади технології процесу очищення стічних вод від наднормових кількостей амонію для створення проектів промислових установок доочищення стоків.

9. Рекомендовано екологічно безпечний шлях використання відпрацьованих сорбентів як вторинної сировини у виробництві керамзиту.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Постанова Верховної Ради України "Про концепцію розвитку водного господарства України" від 14 січня 2000 р. № 1390-ХТВ // ВВР, 2000. — № 8.
2. Справочник по водным ресурсам / [под. ред Б. И. Стрельца; ред.-сост. А. В. Яцик, О. З. Ревера, В. Д. Дупляк]. — К. : Урожай, 1987. — 304 с.
3. Паламарчук М. М. Водний фонд України: довідковий посібник / М. М. Паламарчук, Н. Б. Закорчевна. — [2-ге вид, доп.]. — К. : Ніка-Центр, 2006. — 320 с.
4. Вредные вещества в окружающей среде. Элементы V - VIII групп ПСЭ и их неорганические соединения / [Л. А. Аликбаева и др.]. — С.-П. : НПО "Профессионал", 2005. — 452 с.
5. Остроумов С. А. Загрязнение, самоочищение и восстановление водных экосистем / С. А. Остроумов. - М. : МАКС Пресс, 2005. — 100 с.
6. Яцик А.В. Екологічна ситуація в Україні і шляхи її поліпшення / А. В. Яцик. — К. : Оріяни, 2003. — 84 с.
7. Яцик А. В. Водогосподарська екологія : у 4 т., 7кн. / А. В. Яцик. — К. : Генеза, 2004 — .— Т. 4, кн. 6 — 7. — 2004. — 680 с.
8. Національна доповідь про стан навколишнього природного середовища в Україні: за даними Міністерства охорони навколишнього природного середовища України за 2006-2009 рр. [Електронний ресурс] / матеріали з сайту Міністерства охорони навколишнього природного середовища України. Режим доступу: <http://www.menr.gov.ua/content/article/6004>.
9. Інформація стосовно поводження з відходами та небезпечними хімічними речовинами [Електронний ресурс] / матеріали з сайту Міністерства охорони навколишнього природного середовища України. Режим доступу: <http://www.menr.gov.ua/content/article/7995>.
10. Маляревская А. Я. Обмен веществ у рыб в условиях антропогенного эвтрофицирования водоемов / А. Я. Маляревская. — К. : Наук. думка, 1979. — 256 с.
11. Биргер Т. И. Метаболизм водных беспозвоночных в токсической среде / Т. И. Биргер. — К. : Наук. думка, 1979. — 190 с.

12. Брагинский Л. П. Персистентные пестициды в экологии пресных вод / Л. П. Брагинский, Ф. Я. Комаровский, А. И. Мережко. — К. : Наук. думка, 1979. — 144 с.

13. Юдина Д. И. Влияние животноводческих ферм на качество природных водоемов : на примере Южной Карелии : автореф. дис. на соискание научн. степени канд. биол. наук : спец. 03.00.16 “Экология” / Д. С. Юдина. - Петрозаводск, 2002. — 20 с.

14. Ксенофонтова О. В. Стабилизация работы очистных сооружений канализации свинокомплексов : автореф. дис. на соискание научн. степени канд. техн. наук : спец. 05.23.04 – “Водоснабжение, канализация, строительные системы охраны водных ресурсов” / О. В. Ксенофонтова. - Новосибирск, 2004. — 20 с.

15. Демидов О.В. Очистка сточных вод свинооткормочных комплексов / О. В. Демидов. - М. : Стройиздат, 1992. — 75 с.

16. Остроумов С. А. Влияние синтетических поверхностно-активных веществ на гидробиологические механизмы самоочищения водной среды / С. А. Остроумов // Водные ресурсы. — 2004. — Т. 31, № 5. — С. 546—555.

17. Остроумов С. А. Биологические эффекты поверхностно-активных веществ в связи с антропогенными воздействиями на биосферу / С. А. Остроумов. — М. : МАКС Пресс, 2000. — 166 с.

18. Пляцук Л. Д. Вплив техногенних об'єктів на гідросферу як фактор екологічного ризику / Л. Д. Пляцук, О. А. Бурла // Екологічна безпека. — 2008. — № 2. — С. 40—43.

19. Вишневський В. І. Річки і водойми України. Стан і використання / В. І. Вишневський. — К. : Віпол, 2000. — 376 с.

20. Доповідь про стан Доповідь про стан навколишнього природного середовища у Сумській області за 2002- 2009 рр. [Електронний ресурс] / матеріал з сайту Державного управління охорони навколишнього природного середовища у Сумській області. Режим доступу:

<http://www.eco.sumy.ua/environment.html>.

21. Кульский Л. А. Справочник по свойствам, методам и очистки воды. Ч.1 / Л. А. Кульский, И. Т. Гороновский, А. М. Когановский, М. А. Шевченко. — К. : Наукова думка, 1980. — 1206 с.

22. Козлова Т. В. Видовой состав фитопланктона выростных прудов при различных методах интенсификации рыбоводства (Часть I. Сине-зеленые водоросли) / Т.В. Козлова // Вестник БГСХА. – Горки, 2006. – № 1. – С. 57–61.

23. Маляревская А. Я. Влияние синезеленых водорослей на обмен веществ у рыб / А. Я. Маляревская, Т. И. Биргер, О. М. Арсан, В. Д. Соломатина. — К. : Наук. думка, 1973. — 312 с.

24. Козлова Т. В. Видовой состав фитопланктона выростных прудов при различных методах интенсификации рыбоводства (Часть I. Сине-зеленые водоросли) / Т.В. Козлова // Вестник БГСХА. – Горки, 2006. – № 1. – С. 57–61.

25. Зиньковский О. Г. Влияние аллохтонного азота на некоторые физиолого-биохимические показатели рыб / О. Г. Зиньковский, В. Д. Соломатина, А. С. Потрохов [и др.] // Гидробиологический журнал — 2006. — Т. 42, № 5. — С. 93—103.

26. Красюк Ю. Н. Токсикорезистентность карпа при разной нагрузке соединениями неорганического азота / Ю. Н. Красюк // Гидробиологический журнал, 2009. — Т. 45, № 5. — С. 89-97.

27. Красюк Ю. Н. Влияние высоких концентраций аммонийного азота на морфофизиологические показатели молоди карпа / Ю. Н. Красюк, Ю. Г. Крот, А. С. Потрохов [и др.] // Гидробиологический журнал — 2009. — Т. 45, № 1. — С. 95—98.

28. Потрохов А. С. Изменение ряда морфологических показателей карпов под воздействием повышенной концентрации минерального азота в воде / А. С. Потрохов, О. Г. Зиньковский, Т. Я. Киризий, Ю. Н. Худяш // Гидробиологический журнал. — 2006. — Т.42, № 6. — С. 81-90.

29. Романенко В. Д. Физиолого-биохимические особенности регуляции содержания аммиака у карпа // В. Д. Романенко, А. С. Потрохов, О. Г. Зиньковский // Гидробиологический журнал, 2009. — Т. 45, № 5. — С. 61 — 69.

30. Лукьяненко В. И. Экологические аспекты ихтиотоксикологии / В. И. Лукьяненко. — М. : Агропромиздат, 1987. — 240 с.
31. Садовська І. В. Аналіз і розрахунок процесу нітрифікації при очистці стічних вод / І. В. Садовська // Екологічна безпека та природокористування : зб. наук. Праць, 2010. — Вип. 6. — С. 129 – 139.
32. Руссо Р. Токсичность аммиака и нитритов для рыб / Руссо Р., Турстон Р. // Влияние загрязняющих веществ на гидробионтов и экосистемы водоемов. — Л. : Наука, 1979. — С. 276—285.
33. Буц Ю. В. Динаміка забруднення важкими металами вододільних ландшафтів малих річок Лісостепу Сумщини : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : спец.11.00.11. "Конструктивна географія і раціональне використання природних ресурсів" / Ю. В. Буц. — Харків, 2001. — 20 с.
34. Химия промышленных сточных вод / под ред. А. Рубина. — М. : Химия, 1983. — 360 с.
35. Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод / Ю. Ю. Лурье. — М. : Химия, 1982. — 448 с.
36. Кляшторин Л. Б. Водное дыхание и кислородные потребности рыб / Л. Б. Кляшторин. — М. : Легкая и пищевая пром-сть, 1982. — 168 с.
37. Колупаев Б. Н. Дыхание гидробионтов в токсической среде / Б. Н. Колупаев. — Казань : Из-во Казанского ун-та, 1992. — 128 с.
38. Мягкова Ю. А. Железобактерии в системах питьевого водоснабжения из подземных источников / Ю. А. Мягкова // Успехи современного естествознания. — 2010. - № 7. — С. 13 — 14.
39. Менча, М.Н. Микробный состав обрастаний оборудования коммунальной системы питьевого водоснабжения / М.Н. Менча // Вестник Брестского гос. техн. ун-та. Сер. Водохозяйственное стр-во и теплоэнергетика. – 2006. – №2(38). – С. 46 — 49.
40. Менча М. Н. Биообрастание: формирование, состав, свойства и роль в эксплуатации систем питьевого водоснабжения / М. Н. Менча // Вода и экология: проблемы и решения. – 2006. – №2. – С. 43 — 54.

41. Чернышев Д. В. Прогнозирование накипеобразования в пластинчатых водонагревателях для повышения надежности их работы : дисс. ... канд. техн. наук : 05.23.03 / Чернышев Дмитрий Владимирович.— Тула, 2002. — 199 с.

42. Гомеля И. Н. Натрий-катионное умягчение воды в присутствии ионов железа / И. Н. Гомеля, Ю. А. Омельчук, В. М. Радовенчик // Вісник національного технічного університету України «КПІ», Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. — 2008. — №1(1). - С. 67—70.

43. Авраменко Н. Л. Еколого-економічна оцінка ефективності технології промислового водоочищення (на прикладі ЦПВ) : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : спец. 21.06.01 "Екологічна безпека" / Н. Л. Авраменко. — К., 2005. — 20 с.

44. Рябчиков Б. Е. Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования / Б. Е. Рябчиков. — М. : ДеЛипринт, 2004. — 301 с.

45. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел : пер. с англ. / под ред. Г. Парфита, К. Рочестера. — М. : Мир, 1986. — 488 с.

46. Терновцев В. Е. Очистка промышленных сточных вод / В. Е. Терновцев, В. М. Пухачев. — К. : Будівельник, 1986. — 120 с.

47. Очистка и использование сточных вод в промышленном водоснабжении / [А. М. Когановский, Н. А. Клименко, Т. М. Левченко и др.]. — М. : Химия, 1983. — 288 с.

48. Терентьев В. И. Биотехнология очистки воды : в 2-х ч. Ч. 1 / В. И. Терентьев, Н. М. Павловец. — СПб. : Гуманистика, 2003. - 270 с.

49. Очистка хозяйственно-бытовых сточных вод и обработка осадков / А. Ф. Афанасьева, М. Н. Сирота, Л. С. Савельева, А. Н. Эпов. — М. : Изограф, 1997. — 96 с.

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

51. Святенко А. І Дослідження зміни ефективності очищення стічних вод в аеротенках під впливом різних чинників / А. І. Святенко, Н. М. Дяденко,

Т. Г. Нечипоренко-Шабуніна // Екологічна безпека. — 2011. — № 1 (11). — С. 64 — 66.

52. Ружинська Л. І. Дослідження процесів очищення стічних вод в анаеробних біореакторах / Л. І. Ружинська, І. Г. Баранова // Комунальне господарство міст. Серія «Технічні науки» : зб. наук. праць, 2009. — Вип. 88. — С. 106 — 110.

53. Козятник І. П. Перетворення природних органічних речовин в процесах водоочистки та водопідготовки : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. хім. наук : спец. 21.06.01 "Екологічна безпека" / І. П. Козятник. — К., 2009. - 20 с.

54. Гаркавий С. І. Гігієнічні аспекти методів знезаражування господарсько-побутових стічних вод, альтернативних хлоруванню / С. І. Гаркавий, Н. І. Музичук // Вода і водоочисні технології. — 2003. — № 1 (5). — С. 34—41.

55. Якименко А. В. Опыт эксплуатации систем УФ обеззараживания воды / А. В. Якименко, С. В. Костюченко, С. А. Васильев // Водоснабжение и санитарная техника. — 1998. — № 11. — С. 17—20.

56. Орлов В. А. Озонирование воды / В. А. Орлов. — М. : Стройиздат, 1984. — 88 с.

57. Драгинский В. Л. Озонирование в процессах очистки воды / В. Л. Драгинский, Л. П. Алексеева, В. П. Самойлович; под общ. ред. В. Л. Драгинского. — М. : ДеЛи принт, 2007. — 400 с.

58. Радовенчик В. М. Видалення іонів амонію із стічних вод хімічним осадженням / В. М. Радовенчик, Д. В. Коломицев, О. В. Глушко // "Экотехнология и ресурсосбережение". — 2004. — № 5. — С. 55—58.

59. Максін В. І. Очищення стічних вод від сполук, що містять іони амонію та міді / В. І. Максін // Науковий вісник Національного університету біоресурсів і природокористування України. — 2009. — Вип.137. — С. 116—120.

60. Максін В. И. Осаждение гидроксидов и гидроксокарбонатов железа, никеля и меди из сточных вод и технологических растворов / В. И. Максін, Е. А. Валуйская // Химия и технология воды. — 1989. — Т. 11, № 1. — С. 12—25.

61. Удаление металлов из сточных вод. Нейтрализация и осаждение / под ред. Дж. Кушни ; пер. с англ. С. А. Маслова. — М. : Металлургия, 1987. — 175 с.

62. Драгинский В. Л. Коагуляция в технологии очистки природных вод / В. Л. Драгинский, Л. П. Алексеева, С. В. Гетманцев. — М. : Научное издание, 2005. — 576 с.

63. Гомеля М. Д. Створення нових ресурсозберігаючих технологій кондиціонування та очищення води для промислових систем водокористування : дис. ... доктора техн. наук : 21.06.01 / Гомеля Микола Дмитрович. — К., 2003. — 446 с.

64. Филипчук В. Л. Природоохоронні системи очистки та використання багатокомпонентних стічних вод із важкими металами : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня докт. техн. наук : спец. 21.06.01 “Екологічна безпека” / В. Л. Филипчук. - Донецьк, 2008. — 35 с.

65. Лукиных Н. А. Методы доочистки сточных вод / Н. А. Лукиных, Б. П. Липман, В. П. Криштул. — М. : Стройиздат, 1978. — 156 с.

66. Запольский А. К. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды / А. К. Запольский, А. А. Баран. — Ленинград: Химия, 1987.— 202 с.

67. Смирнов А. Д. Методы физико-химической очистки воды. Обзор. / А. Д. Смирнов. — М. : ВНИИЦентр, 1985. — 112 с.

68. Луценко Г. Н. Физико-химическая очистка городских сточных вод / Г. Н. Луценко, А. И. Цветкова, И. М. Свердлов. — М. : Стройиздат, 1984. — 89 с.

69. Борисов Б. М. Интенсификация водоочистки в осветлительно-сорбционных фильтровальных сооружениях / Б. М. Борисов // Екологічна безпека та природокористування : зб. наук. праць, 2009. — Вип. 3. — С. 159 – 167.

70. Царенко Д. А. Особенности процесса очистки сточных вод в погруженных мембранных биореакторах / Д. А. Царенко // Вода і водоочисні технології. — 2007. — № 4 (24). — С. 73—76.

71. Melin T. Membrane bioreactor technology for wastewater treatment and reuse / T. Melin, V. Jefferson, D. Vixio, C. Thoeue // Desalination. — 2006. — Т.187.— РР. 271—282.

72. Дульнева Т. Ю. Модифікування неорганічних мікрофільтраційних мембран для очищення води від екологічно небезпечних забруднень : автореф. дис. на

здобуття наук. ступеня канд. хім. наук : спец. 21.06.01 “Екологічна безпека” / Т. Ю. Дульнева. — К., 2009. — 20 с.

73. Тарасевич Ю. И. Природные сорбенты в процессах очистки воды / Ю. И. Тарасевич. — К. : Наук. думка, 1981. — 206 с.

74. Мітченко А. О. Вдосконалення сорбційних технологій видалення гумінових речовин із води для раціонального використання водних ресурсів : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : спец. 21.06.01 “Екологічна безпека” / А. О. Мітченко. — К., 2004. — 20 с.

75. Адсорбционная технология очистки сточных вод / А. М. Когановский, Т. М. Левченко, И. Г. Рода, Р. М. Марутовский. — К. : Техника, 1981. — 175 с.

76. Смирнов А. Д. Сорбционная очистка воды / А. Д. Смирнов. — Л. : Химия, 1982. — 168 с.

77. Аюкаев Р. И. Производство и применение фильтрующих материалов для очистки воды / Р. И. Аюкаев, В. З. Мельцер. — Л. : Стройиздат, 1985. — 120 с.

78. Наконечний А. Й. Моніторинг навколишнього середовища ряду регіонів України та застосування природних сорбентів для покращання екологічної ситуації : дис. ... канд. хім. наук : 21.06.01 / Наконечний Йосип Йосипович. — Чернівці, 2000. — 213 с.

79. Бутенко Э. О. Адсорбционная очистка загрязненных вод модифицированными сорбентами / Э. О. Бутенко, А. Е. Капустин // Экология и промышленность, 2009. — № 3. — С. 45—48.

80. Яновська Е. С. Наукові основи безвідходної технології доочищення промислових стічних вод від сумішей іонів важких металів / Е. С. Яновська, І. В. Затовський, М. С. Слободяник // Екологія довкілля та безпека життєдіяльності, 2008. — № 5. — С. 50—54.

81. Мацієвська О. О. Використання цеолітів Карпатських родовищ у процесах очищення питної води від амонійного азоту : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : спец. 21.00.08 "Техногенна безпека України" / О. О. Мацієвська. — Ів. Фр., 1998. — 20 с.

82. Ammonium sorption from aqueous solutions by the natural zeolite Transcarpathian clinoptilolite studied under dynamic conditions / Myroslav Sprynskyu, Mariya Lebedynets, Artur P. Terzyk, Piotr Kowalczyk, Jacek Namiesnik, Bogusław Buszewski // *Journal of Colloid and Interface Science*. — 2005.— Number 284. — PP. 408—415.

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

84. Adsorption of Pb 2+ and Ni 2+ Ions by Montmorillonite: Isotherm, Kinetic and Thermodynamic Studies / Deren Miao, Fei Liu, Yulong Liu, Honghan Chen // *Adsorption Science & Technology*. — October 2009. — Volume 27, Number 8. — PP. 785—795.

85. A Comparative Study of the Sorption of Cd(II) and Pb(II) Ions from Aqueous Solution by Local Bentonite and Clinoptilolite / H. Faghihian, M. Nejati—Yazdinejad // *Adsorption Science & Technology*. — February 2009. — Volume 27, Number 1. — PP. 107—115.

86. Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto Na—bentonite and DTMA—bentonite / A. Safa Özcan, Bilge Erdem, Adnan Özcan // *J. Colloid Interface Sci.*— Volume 280, Issue 1, 1 December 2004, PP. 44—54.

87. Свительский В.П. Применение бентонитовых глин для очистки сточных вод /Свительский В.П., Омецинский Б.Ф., Тарасевич Ю.И., и др./ *Химия и технология воды*, 1981. — Т. 3, №4. — С.374—377.

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

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

90. Одноріг З. С. Сорбція йонів міді хімічно модифікованим природним клиноптилолітом : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : спец.

05.17.08 "Процеси та обладнання хімічної технології" / З. С. Одноріг. — Львів, 2002. — 19 с.

91. Франчук Г. М. Оцінка ефективності очищення нікельвмісних стічних вод із застосуванням суглинку темно-бурого / Г. М. Франчук, Є. О. Бовсуновський, О. В. Рябчевський // Екологічна безпека. — 2010. — № 2 (10). — С. 12 — 15.

92. Кичкирук О. Ю. Залежність сорбційних властивостей кремнеземних адсорбентів щодо катіонів металів від рН розчинів / О. Ю. Кичкирук, Н. В. Кусяк, В. А. Тьортих // Магістеріум. Хімічні науки. — 2008. — вип. 33. — С. 16—18.

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

94. Мальований М. С. Адсорбційні технології забезпечення техногенної безпеки шляхом використання природних дисперсних сорбентів / М. С. Мальований, М. І. Санніков, З. С. Одноріг та ін. // Проблеми економії енергії : III між нар. наук.-практ. конф., 10 - 14 жовт. 2001 р. : зб. наук. праць.— Львів., 2001. — С. 246—247.

95. Леськів Г. З. Очищення стічних вод від барвників шляхом адсорбції на природних сорбентах : дис. ... канд. техн. наук : 21.06.01 / Леськів Галина Зіновіївна. — Львів, 2008. — 126 с.

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

97. Сумська область: Географічний атлас: Моя мала Батьківщина / [за ред. Т.В.Погурельської]. — К. : ТОВ «Видавництво «Мапа», 2006. — 20 с.

98. Атлас Сумської області / [за ред. Л. М. Веклич]. — К. : ГУГ картографії та кадастру, 1995. — 40 с.

99. Перспективы развития минерально-сырьевой базы промышленности строительных материалов УССР / [под ред. Н. П. Симоненко]. — К. : Наукова думка, 1976. — 423 с.

100. Геологическое строение Сумской области. — Харьков : Фонды ХарГРЭ, 1969. — 75 с.
101. Геологический очерк Сумской области / [под ред. Д. Н. Соболева, Л. И. Карякина, И. П. Чернецкого]. — Сумы : «Більшовицька зброя», 1947. — 340 с.
102. Дриц В. А. Глинистые минералы / В. А. Дриц, А. Г. Косовская. — М. : Мир, 1980. — 204 с.
103. Bergaya F. Handbook of Clay Science / F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly. — Elsevier Ltd., 2006 . — 1246 p.
104. Handbook of Surface and Colloid Chemistry, Third Edition / Editor by K. S. Birdi. — Charlottenlund, Denmark, 2008. — 756 p.
105. Bergna H. E. Colloidal Silica. Fundamentals and Applications / H. E. Bergna, W. O. Roberts. — Wilmington, Delaware, USA : Taylor and Francis, 2006. — 944 p.
106. Rossman F. Colloid And Surface Properties Of Clays And Related Minerals / Rossman F. Giese; Carel J. Van Oss. — New York : School of Medicine, State University of New York at Buffalo, USA, 2002. — 312 p.
107. Гольдберг В. М. Проницаемость и фильтрация в глинах / В. М. Гольдберг, Н. П. Скворцов. — М. : Недра, 1986. — 160 с.
108. Васильев Н. Г. Природные силикаты. Строение, свойства и реакционная способность / Н. Г. Васильев, В. В. Гончарук. — К. : Наук. думка, 1992. — 176 с.
109. Дистанов У. Г. Природные сорбенты СССР / [У. Г. Дистанов, А. С. Михайлов, Т. П. Конюхова и др.]. — М. : Недра, 1990. — 208 с.
110. Arthur W. Adamson Physical chemistry of surfaces / Arthur W. Adamson, Alice P. Gast — New York : John Wiley & Sons, 1997.— 784 p.
111. Тарасевич Ю. И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов / Ю. И. Тарасевич. — К. : Наук. думка, 1988. — 248 с.
112. Осипов В. И. Микроструктура глинистых пород / В. И. Осипов, В. Н. Соколов, Н. А. Румянцева. — М. : Недра, 1989. — 211 с.
113. Соколов В. Н. Микромир глинистых пород / В. Н. Соколов // Соросовский образовательный журнал. — 1996. — № 3. — С. 56—64.

114. Электронная микроскопия в минералогии / [под ред. Г. Р. Венка]. — М. : Мир, 1979. — 311 с.

115. Экологические аспекты современных технологий охраны водной среды / [под ред. В. В. Гончарук]. — К. : Наукова думка, 2006. — 399 с.

116. Обобщенный перечень предельно допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно безопасных уровней воздействия (ОБУВ) (см.) вредных веществ для воды рыбохозяйственных водоемов. — М. : Минрыбхоз СССР, 1990. — 49 с.

117. Яцик А. В. Водогосподарська екологія : у 4 т., 7кн. / А. В. Яцик. — К. : Генеза, 2004 — . — Т. 1, кн. 1 — 2. — 2004. — 398 с.

118. Будівельні матеріали. Сровина глиниста для виробництва керамічних будівельних матеріалів : ДСТУ БВ.2.7—60:97 — [Чиний від 1997-07-01]. — К. : Держкоммістобудування України, 1997. — 18 с. — (Державний стандарт України).

119. Zhigang R. Li Industrial applications of electron microscopy / Zhigang R. Li. — New York : Marcel Dekker, 2003. — 648 p.

120. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ: [в 2-х кн.]. Кн. 1 / [Дж. Гоулдстейн, Д. Ньюбери, П. Эчлин и др.] ; пер. с англ. Р. С. Гвоздовер, Л. Ф. Комоловой ; под ред. В. И. Петрова. — М. : Мир, 1984. — 303 с.

121. Справочник химика : [в 7 т.]. / под ред. Б. П. Никольского. — [2-е изд., перераб. и дополн.]. — Л. : Химия, 1968— . — Т. 5 : Сырье и продукты промышленности неорганических веществ. Процессы и аппараты. Коррозия. Гальванотехника. Химические источники тока . — 1968. — 976 с.

122. Крутова Г. И. Методические указания по исследованию глинистых минералов методом дифрактометрии / Г. И. Крутова , В. И. Казаков. — М. : УДН, 1984. — 52 с.

123. Пушаровский Д. Ю. Рентгенография минералов / Д. Ю. Пушаровский. — М. : ЗАО "Геоинформмарк", 2000. — 288 с.

124. Ковба Л. М. Рентгенофазовый анализ / Л. М. Ковба, В. К. Трунов. — М. : МГУ, 1976. — 231 с.

125. Вода питьевая. Методы измерения массовой концентрации общего железа : ГОСТ 4011 – 72 – [действующий от 01.01.74]. – М. : ИПК Издательство стандартов, 2010. – 6 с. – (Межгосударственный стандарт).

126. Вода питьевая. Методы определения минеральных азотсодержащих веществ : ГОСТ 4192 – 82 – [действующий от 07.09.1982]. – М. : ИПК Издательство стандартов, 2010. – 8 с. – (Межгосударственный стандарт).

127. Дудченко В. Д. Моніторинг вмісту Феруму загального в поверхневих водах Сумської області за 2002—2004 роки / В. Д. Дудченко // XIII междунар. научно-технич. конф. [“Экология и здоровье человека. Охрана водного и воздушного бассейнов, утилизация отходов”], (Алушта, 13 - 17 июня 2005 г.) : сб. научн. трудов / под ред. С. В. Разметаева : в 2-х т., Т. 2. — Х. : УкрВОДГЕО, 2005.— С. 528 — 531.

128. Большанина С. Б. Аналіз екологічного стану поверхневих вод Сумської області / С. Б. Большанина, В. Д. Дудченко // Вісник Сумського національного аграрного університету, Серія «Механізація та автоматизація вироб. процесів».— 2004. — вип. 11.— С. 116-119.

129. Дудченко В. Д. Вплив біогенних елементів на процеси евтрофікації водойм басейну р. Ворскла у 2002—2006 роках / В. Д. Дудченко // Екологічна безпека: моніторинг, оцінка ризику, перспективні природоохоронні технології : наук.-практ. конф., 21-23 травня 2007 р. : тези доп. — Львів, 2007. — С.45.

130. Большанина С. Б. Деякі аспекти використання природних мінералів України та Сумської області / С. Б. Большанина, В. Д. Дудченко // Вісник Сумського національного аграрного університету, Серія «Ветеринарна медицина». — 2004. — вип. 7 (12).— С. 20—22.

131. Большанина С. Б. Вплив структурних особливостей глин та суглинків Сумщини на їх адсорбційні властивості стосовно іонів Феруму / С. Б. Большанина, В. Д. Дудченко // XV междунар. научно-техн. конф. [“Экологическая и техногенная безопасность. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов ”], (Бердянск, 11 – 15 июня 2007 г.) : сб. науч. трудов : в 2-х т., Т. 2. — Бердянск, 2007. — С. 141 — 144.

132. Дудченко В.Д. Прогнозування адсорбційної здатності глинистих порід Сумщини за їх мінеральним складом та мікроструктурою / В. Д. Дудченко // Вісник Сумського національного аграрного університету, Серія “Механізація та автоматизація вироб. процесів”. — 2008. — вип. 3 (19).— С. 144—150.

133. Дудченко В.Д. Використання растрової електронної мікроскопії в дослідженні структури та властивостей глинистих порід / В. Д. Дудченко // матеріали наук.-практ. конф. викладачів, аспірантів та студентів Сумського НАУ, 8-25 квітня 2008 р.: [в 3-х т.], Т.3. — Суми : Довкілля, 2008. — С. 67.

134. Дудченко В.Д. Вплив фазового складу та мікроструктури глинистих мінералів на їх реологічні властивості / В. Д. Дудченко // Вплив руйнівних повеней, паводків, небезпечних геологічних процесів на функціонування інженерних мереж та безпеку життєдіяльності : V наук.-практ. конф., 23-27 лютого 2009 р. м. Яремча : тези доп. — К. : НПП «Екологія наука техніка», 2009. — С. 145.

135. Захарко Я. М. Аналіз мікроструктури глинистих мінералів Сумської області / Я. М. Захарко, В. Д. Дудченко, С. Б. Большаніна // Вісник національного університету Львівська політехніка. — 2008. — № 609. — С.239—242.

136. Дудченко В. Д. Растровая электронная микроскопия в исследовании параметра «структура—химический состав—адсорбционные свойства» глинистых минералов / В. Д. Дудченко, В. Д. Чиванов , А. Ф. Дербенев // XVI Российский симпозиум по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел (РЭМ—2009), 31 мая - 3 июня 2009 г. : тезисы докл. — Черноголовка, 2009. — С.192.

137. Мальований М. С. Дослідження ізотерми адсорбції іонів Fe^{2+} на природних глинистих мінералах Сумської області / М. С. Мальований , С. Б. Большаніна, В. Д. Дудченко // Екологія довкілля та безпека життєдіяльності. — 2006. — № 6.— С. 17—21.

138. Большаніна С. Б. Дослідження адсорбційних здатностей глинистих мінералів Сумської області в процесах очищення води від сполук заліза / С. Б. Большаніна , В. Д. Дудченко // XIII междунар. научно-технич. конф. [“Экология и здоровье человека. Охрана водного и воздушного бассейнов, утилизация отходов”], (Алушта,

13 - 17 июня 2005 г.) : сб. научн. трудов / под ред. С. В. Разметаева: в 2—х т., Т. 2 — Х. : УкрВОДГЕО, 2005.— С. 513 — 514.

139. Кафаров В. В. Системный анализ процессов химической технологии / В. В. Кафаров, И. Н. Дорохов. — М. : Наука, 1976. — 500 с.

140. Рудобашта С. П. Массоперенос в системах с твердой фазой / С. П. Рудобашта. — М. : Химия, 1980. — 248 с.

141. Романков П. Г. Массообменные процессы химической технологии / П. Г. Романков, В. Ф. Фролов. — Л. : Химия, 1990. — 384 с.

142. Лыков А. В. Теплообмен : Справочник / А. В. Лыков. — М. : Энергия, 1972. — 560 с.

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

144. Бояринов А. И. Методы оптимизации в химической технологии / А. И. Бояринов, В. В. Кафаров. — М. : Химия, 1969. — 564 с.

145. Гельперин Н. И. Основы техники псевдооживления / Н. И. Гельперин, В. Г. Айнштейн, В. Б. Кваша. — М. : Химия, 1967. — 664 с.

146. Дудченко В. Д. Встановлення технологічних параметрів знезалізування промивних вод при виробництві двоокису титану / В. Д. Дудченко // матеріали наук.-практ. конф. викладачів, аспірантів та студентів Сумського НАУ, 20 - 29 квітня 2011 р. — 2011.— С. 62.

147. Скомороха В. Н. Производство двуокиси титана пигментной сульфатным способом / [В. Н. Скомороха, В. Г. Заречный, И. П. Воробьева, С. В. Вакал]; под ред. В. М. Скоморохи. — Сумы : АТЗТ "Арсенал— Пресс", 2002. — 204 с.

148. Беленький Е. Ф. Химия и технология пигментов / Е. Ф. Беленький, И. В. Рискин. — М. : Госхимиздат, 1960. — 748 с.

149. Горощенко Я. Г. Химия титана / Я. Г. Горощенко. — К. : Наук. думка, 1970. — 415 с.

150. Добровольский И. П. Основы технологии получения диоксида титана различного назначения : Уч. пособ. для рабочих профессий / И. П. Добровольский. — М. : НИИТЭХИМ, 1986. — 78 с.

151. Онацкий С.П. Производство керамзита / С.П. Онацкий. — [3-е изд., перераб. и доп.]. — М. : Стройиздат, 1987. — 333 с.

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

ДОДАТКИ

Додаток А.

Таблиця А.1 — Результати аналітичного контролю якості поверхневих вод Сумської області за 2010 рік

Таблиця А.2 — Результати аналітичного контролю якості поверхневих вод Сумської області за 2010 рік

Додаток Б.

Таблиця Б.1 — Результати аналітичного контролю якості поверхневих вод Сумської області щодо вмісту амонію у 2002 - 2010 роках

№	Найменування об'єкта	Фактична концентрація амонію (С), мг/дм ³									Кратність перевищення ГДК, С/ГДК									
		2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	
р. СУЛА																				
191	Вище скиду КП "Недригайлівводосервіс"	0,27	0,89	0,52	0,33	0,3	0,26	0,29	0,31	0,41										
2	Нижче скиду КП "Недригайлівводосервіс"	0,39	1,34	1,18	0,43	0,33	0,3	0,34	0,4	0,43		1,78								
3	Вище скиду зливових Недригайлівського сирцеху філії "РМК" ПП"Рось"					0,27	0,26													
4	Нижче скиду зливових Недригайлівського сирцеху філії "РМК" ПП"Рось"					0,29	0,28													
5	Вище м. Ромни	0,38	0,38	0,28	0,39	0,3	0,32	0,3	0,43	0,36										
6	Нижче м. Ромни	0,44	0,54	0,41	0,42	0,34	1,18	1,3	1,6	0,43		1,08				2,36	2,6	3,2		
7	Вище скиду очисних споруд ВАТ „Слобожанська будкераміка”	0,56	0,47	0,41	0,47	1,04	2,6	0,62	1,4	0,58	1,12					2,08	5,2	1,2	2,8	1,16
8	Нижче скиду очисних споруд ВАТ „Слобожанська будкераміка”	1,03	0,81	0,53	1,25	1,1	2,8	0,75	1,32	0,78	2	1,62	1,06	2,5	2,2	5,6	1,5	2,64	1,56	
9	Вище очисних споруд ДП „Стоксервіс” ПП “Еліпс”, м. Ромни	0,39	0,53	0,31	0,52	0,32	0,23													
10	Нижче очисних споруд ДП „Стоксервіс” ПП “Еліпс”, м. Ромни	0,6	0,88	0,59	0,64	0,35	3,2				1,2	1,76	1,2	1,28						

Продовження таблиці Б.1

№	Найменування об'єкта	Фактична концентрація амонію (С), мг/дм ³										Кратність перевищення ГДК, С/ГДК									
		2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010		
40	Нижче с. Низи							0,78		0,3						1,56					
41	Нижче Ворожбянської ГЕС Лебединського району							0,23		0,41											
42	Нижче Бобровської ГЕС Лебединського району							0,23													
43	На кордоні з Полтавською областю (с. Бобрик)	0,28	0,04	0,69	0,31	0,55	0,28	0,43	0,36	0,31					1,1						
р. Стрілка – притока р. Псел I порядку																					
44	С. Єлісеєнково	0,1	2,15	1,16	0,65	1,05	0,39	0,58	0,58	0,34		4,3	2,3	1,3	2,1		1,16	1,16			
р. Сумка – притока р. Псел I порядку																					
45	Вище скиду ДП „Новосуханівський спиртзавод”			0,32	0,4																
46	Вище скиду з трубопроводу м. Суми						1,46									2,9					
47	Нижче скиду з трубопроводу м. Суми						1,42									2,8					
48	Нижче скиду ДП „Новосуханівський спиртзавод”			0,32	0,63									1,26							
49	В місці скиду ВАТ „Степанівського цукрозаводу”		0,76									1,52									
50	Вище скиду ВАТ „Степанівського цукрозаводу”		0,38	0,28																	
51	Нижче скиду ВАТ „Степанівського цукрозаводу”		0,71	0,28								1,42									
52	Вище скиду зливових вод на вул. Холодногірській м. Суми		0,74	0,2								1,48									

Продовження таблиці Б.1

№	Найменування об'єкта	Фактична концентрація амонію (С), мг/дм ³									Кратність перевищення ГДК, С/ГДК										
		2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010		
р. Хорол притока 1 порядку р. Псел																					
75	Вище скиду ОС "ЖКГ Липоводолинське", м Л-Долина				0,54	0,26	0,56		1,42	1,41								1,08	1,12	2,84	2,82
76	Нижче скиду ОС "ЖКГ Липоводолинське", м Л-Долина				0,73	0,27	0,98		1,51	2,2						1,46	1,96		3	4,4	
Рівчак Безіменний – притока р. Псел 3 порядку																					
77	Вище скиду ОС ТОВ "Вітам" с. Ясени, Сум рну	-	За мчм	-	0,53	0,27	0,51							1,06							
78	Вище скиду ОС ТОВ "Вітам" с. Ясени	-	2,7	-	7,6	1,93	1,29							15,2	3,86		2,58				
р. Бездрик – притока р. Псел I порядку																					
79	Вище скиду очисних споруд КРЕП „Мрія”, Сумський район		0,39	0,34	0,44			0,2													
80	Нижче скиду очисних споруд КРЕП „Мрія”, Сумський район		2,04	0,68	0,49			0,37					4,08	1,4							
р. Хорол – притока р. Псел I порядку																					
81	Вище скиду очисних споруд КП „Водоканал”, м. Л.-Долина	0,07	0,1	0,99	0,54		0,56	0,79						2	1,08			1,58			
82	Нижче скиду очисних споруд КП „Водоканал”, м. Л.-Долина	0,07	0,33	1,07	0,73		0,98	0,88						2,14	1,46						
р. Ільмень – притока р. Псел II порядку																					
83	Верхів'я С. Москалівщина (фонова)	0,36	3,3	1,87	0,77		0,61	0,36	0,97	0,82			6,6	3,7	1,54		1,22		1,94	1,64	
84	Вище скиду очисних споруд ТОВ "Вітам" с. Ясени						0,51	0,37	3,9	35,6										7,8	71,2
85	Нижче скиду очисних споруд ТО "Вітам"ст. Ясени						1,29	1,44	7,11	34,8								2,88	14,2	69,6	

Продовження таблиці Б.1

№	Найменування об'єкта	Фактична концентрація амонію (С), мг/дм ³									Кратність перевищення ГДК, С/ГДК									
		2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	
86	Вище скиду очисних споруд ТОВ "Вітам" с. Сад	0,77	за мчм		3,3	2,44	2,2	0,81	1,99	0,7	1,54				6,6	4,88	4,4	1,62	4	1,4
87	Нижче скиду очисних споруд ТО "Вітам"ст. Сад	2,68	4,96		6,9	3,2	3,98	3,25	3,75	7,32	5,36	9,92		13,8	6,4	7,96	6,5	7,5	14,6	
р. Грунь-Ташань – притока р. Псел II порядку																				
88	На кордоні з Полтавською обл.			0,24																
р. Будилка – притока р. Псел III порядку																				
89	Вище скиду ЗАТ "Еко-Енергія", Лебед р-н							0,15	0,33	0,33										
90	Нижче скиду ЗАТ "Еко-Енергія"							0,15	0,39	0,33										
Косовщинське водосховище																				
91	Косовщинське водосх, м.Суми									0,26										
р. ВОРСКЛА																				
92	На кордоні з Білгородською областю, с. Н. Олександрівка	0,37	0,28	0,27	0,2	0,27	0,5	0,29	0,36	0,48										
93	Вища смт. В. Писарівна	0,34	0,34																	
94	На кордоні з Полтавською обл., с. Куземин	0,2	0,72	0,19	0,28	0,3	0,34	0,29	0,36	0,43		1,44								
95	Вище впадіння р. Охтирка, м.Охтирка						0,87									1,74				
96	Біля с. Климентове									0,25										
97	Вище скиду „Правекс Брок”	0,27	0,27	0,3	0,29	0,24		0,51												
98	Нижче скиду „Правекс Брок”	0,3	0,3	0,33	0,32	0,25		0,54									1,1			
р. Охтирка – пр. р. Ворскли I порядку																				
99	Вище скиду спецпсихлікарні №2 с. Високе, Охтирського р.				0,33	1	1,7	0,29	1,1	1,76						2	3,4		2,2	3,5

Продовження таблиці Б.1

№	Найменування об'єкта	Фактична концентрація амонію (С), мг/дм ³									Кратність перевищення ГДК, С/ГДК								
		2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010
100	Нижче скиду спец-психлікарні №2 с. Високе,				0,45	1,34	2,05	0,3	1,05	3,9					2,7	4,1		2,1	7,8
101	р.Охтирка - гирло, м.Охтирка						1,1									2,2			
102	Вище скиду зливових вод ВАТ "Нафтопромаш", м. Охтирка				0,33	0,74	0,7	0,37							1,5	1,4			
103	Нижче скиду зливових вод ВАТ "Нафтопромаш", м. Охтирка				0,35	1,44	0,59	0,38							2,88	1,18			
р. Боромля – притока р. Ворскла I порядку																			
104	Вище скиду зливових вод ЗАТ «КРАФТ ФУДЗ Україна», м. Тростянець					0,42	0,49	0,69	0,49	0,39							1,4		
105	Нижче скиду зливових вод ЗАТ «КРАФТ ФУДЗ Україна», м. Тростянець					0,55	0,52	0,74	0,5	0,41					1,1	1,04	1,5		
106	Вище скиду «Боромлянської лозово-меблевої фабрики», с. Боромля					1,91									3,8				
107	Нижче скиду «Боромлянської лозово-меблевої фабрики», с. Боромля					2,14				0,35					4,28				
108	Вище скиду очисних споруд заводу „Електрообутприлад”	0,42	0,38	0,47	0,31		0,82			0,51									1,64
109	Нижче скиду очисних споруд заводу „Електрообутприлад”	0,56	0,46	0,61	0,41		3,3			0,51	1,12		1,22						6,6
Оз. Ігнатенкове 2,63																			
110	Вище скиду очисних споруд Охтирського сиркомбінату ПП «Рось» м. Охтирка	1,7	2,63	0,96	0,9	4,05	1,03	2	3,81	1,3									
											3,4	5,26	1,9	1,8	8,1	2,06	4	7,62	2,6

Продовження таблиці Б.1

№	Найменування об'єкта	Фактична концентрація амонію (С), мг/дм ³									Кратність перевищення ГДК, С/ГДК								
		2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010
р. Івотка – притока р. Десни I порядку																			
120	Вище скиду ОС ЗАТ „Ямпільський мехзавод” (ОС „Аквасервіс”)	0,31	0,31	0,35	0,35	0,44	0,58	0,48											1,16
121	Нижче скиду ОС ЗАТ „Ямпільський мехзавод” (ОС „Аквасервіс”)	0,2	0,32	0,44	0,35	0,48	0,27	0,52											
122	Вище с. Ображіївка Шосткінського району	0,3	0,3	0,46	0,29	0,46	0,42	0,27	0,37	0,3									
123	Нижче с. Ображіївка Шосткінського району	0,33	0,34	0,49	0,32	0,39	0,38	0,37	0,45	0,3									
р. Шостка – притока р. Десни I порядку																			
124	Вище скиду очисних споруд ОС ШВК-66 (с. Гамаліївка)	0,2	0,1	0,26	0,29	0,49	0,24	3,2											1,6
125	Нижче скиду очисних споруд ОС ШВК-66 (с. Гамаліївка)	0,27	0,13	0,35	0,33	0,6	0,41	14,8							1,2			7,4	
126	Вище м. Шостка	0,21	0,18	0,29	0,31	0,33	0,46	0,16	0,39	0,25									
127	Вище скиду заводу „Зірка”	0,27	0,15	0,28	0,26	0,26	0,15	0,16											
128	Нижче скиду заводу „Зірка”	0,24	0,17	0,27	0,26	0,27	0,31	0,2	0,51	0,3									
129	Вище скиду ВАТ "ШЗХР", м.Шостка							0,53											1,1
130	Нижче скиду ВАТ "ШЗХР", м.Шостка							0,95											1,9
131	Вище скиду очисних споруд м. Шостка	0,29	0,19	0,65	0,88	0,57	0,57	0,46	0,52	0,39			1,3	1,8	1,14	1,14			1,1
132	Нижче скиду очисних споруд м. Шостка	2,17	0,34	1,08	1,2	0,59	0,75	0,6	1	0,3	4,34		2,16	2,4	1,18	1,4	1,2	2	
133	При впадінні в р. Десна Шосткинського р-ну					0,42	0,75	0,64	0,49	0,26								1,4	1,3

Продовження таблиці Б.1

№	Найменування об'єкта	Фактична концентрація амонію (С), мг/дм ³									Кратність перевищення ГДК, С/ГДК								
		2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010
146	Нижче скиду Свіського насосного заводу	0,57	0,2	0,45	3,1	2,37				2,4	1,14			6,2	4,74				4,8
р. Осота – притока р. Десни II порядку																			
147	Вище скиду Воронежського цукрозаводу	0,22	0,17																
148	Нижче скиду Воронежського цукрозаводу	0,36	0,23																
р. Вир – притока р. Десни II порядку																			
149	Вище скиду КП водоканал м. Білопілля	0,23	0,36	0,57	0,32	0,38	0,86	0,62	0,63	0,59			1,14			1,72	1,24	1,26	1,2
150	Нижче скиду КП водоканал м. Білопілля	0,5	1,8	0,55	1,74	0,6	1,03	4,56	0,88	0,81		3,6	1,1	3,48	1,2	2,06	9,12	1,76	1,6
р. Чаша – притока р. Десни II порядку																			
151	Вище скиду ОС ДП "Буринь-Аква", уч. №1, м. Буринь	1,4	1,05	0,52	0,54	1,57	7,5	0,36	0,53	1,35	2,8	2,1		1,08	3,14	15		1,1	2,7
152	Нижче скиду ОС ДП "Буринь-Аква", уч. 1, м. Буринь	1,6	2,8	2,33	0,72	1,95	7,8	0,38	0,72	1,1	3,2	5,6	4,7	1,44	3,9	!	15,6	1,44	2,2
153	Вище скиду ОС ДП "Буринь-Аква", уч. №2, м. Буринь	2,1	0,44	0,46	0,49	0,5	0,9	0,54	0,66	1,5	4,2					1,8	1,1	1,32	3
154	Нижче скиду ОС ДП "Буринь-Аква", уч. №2, м. Буринь	2,3	2,17	0,96	0,74	0,3	0,58	0,62	0,85	3,2	4,6	4,34	1,9	1,48		1,16	1,24	1,7	6,4
155	Вище скиду очисних споруд заводу сухого молока м. Буринь		0,65	0,63	0,33	0,35	0,48	0,55											
156	Нижче скиду очисних споруд заводу сухого молока м. Буринь		1,74	0,73	0,39	0,55	0,5	0,56	0,58	1,23		3,48			1,1	1,12	1,1	1,2	2,5
157	Вище скиду ОС ВАТ "Буринський цукрозавод", м. Буринь					2,5									5				

Продовження таблиці Б.1

№	Найменування об'єкта	Фактична концентрація амонію (С), мг/дм ³									Кратність перевищення ГДК, С/ГДК									
		2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	
158	Нижче скиду ОС ВАТ "Буринський цукрозавод", м. Буринь					2,6														5,2
р. Єзуч – притока р. Десни II порядку																				
159	Вище ставків рибецуху „Єзуч”	0,33	5,1	0,74	0,35	0,54	0,6	0,88	0,26	0,49			10,2	1,5		1,08	1,2	1,8		
160	Вище м. Конотоп	1,53	0,94	0,42	2,5	1,35	0,74	1,7	1,4	1,2	3,1	1,9		5	2,7	1,48	3,4	2,8	2,4	
161	Нижче м. Конотоп	3,1	3,9	3,9	4	2,79	1,64	2,51	6,6	3,8	6,2	7,8	7,8	8	5,58	3,28	5	13,2	7,6	
162	Вище очисних споруд м. Конотоп		2,05	0,25	2,1	0,94		2,8	4,8	0,98			4,1		4,2	1,88		5,6	9,6	2
163	Нижче очисних споруд м. Конотоп		5,67	1,64	4,7	3,5		13	8,2	9,6			11,3	3,3	9,4	7		26	1,64	1,92
164	Вище скиду зливових вод ТОВ "Мотордеталь-Конотоп"							7										14		
165	нижче скиду зливових вод ТОВ "Мотордеталь-Конотоп"							7										14		
166	Вище скиду заводу „Червоний металіст”		0,72										1,44							
167	Нижче скиду заводу „Червоний металіст”		1,17										2,34							
р. Крига – притока р. Десни III порядку																				
168	Вище скиду очисних споруд радгоспу „Перемога” м. Білопілля	0,74	0,36	0,29	0,42	0,44							1,5							
169	Нижче скиду очисних споруд радгоспу „Перемога” м. Білопілля	0,88	0,4	0,32	0,46	0,48							1,8							
р. Єсмань – притока р. Десни III порядку																				
170	Вище скиду очисних споруд ВУВКГ м. Глухів	0,18	0,08	0,2	0,23	0,54										1,08				
171	Нижче скиду очисних споруд ВУВКГ м. Глухів	0,21	0,95	0,24	0,71	0,93							1,9		1,4	1,86				

Додаток Б.

Таблиця Б.2 — Результати аналітичного контролю якості поверхневих вод Сумської області щодо вмісту Феруму загального у 2002 - 2010 роках

№	Найменування об'єкта	Фактична концентрація Феруму загального (С), мг/дм ³									Кратність перевищення ГДК, С/ГДК									
		2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	
р. Сула																				
1	Вище скиду Недригайлівського ОС КП "Недригайлівводосервіс"	0,27	0,22	0,22	0,13	0,12	0,11	0,1	0,11	0,11										
											2,7	2,2	2,2	1,3	1,2	1,1		1,1	1,1	
2	Нижче скиду Недригайлівського ОС КП "Недригайлівводосервіс"	0,31	0,32	0,26	0,22	0,11	0,11	0,11	0,12	0,11										
											3,1	3,2	2,6	2,2	1,1	1,1	1,1	1,2	1,1	
3	Вище скиду зливових Недригайлівського сирцеку філії "РМК" ПП"Рось"					0,2	0,18													
															2	1,8				
4	Нижче скиду зливових Недригайлівського сирцеку філії "РМК" ПП"Рось"					0,16	0,21													
															1,6	2,1				
5	Вище м. Ромни	0,15	0,22	0,22	0,13	0,19	0,14	0,1	0,1	0,11	1,5	2,2	2,2	1,3	1,9	1,4			1,1	
6	Нижче м. Ромни	0,23	0,19	0,2	0,18	0,15	0,16	0,12	0,18	0,11	2,3	1,9	2	1,8	1,5	1,6	1,2	1,8	1,1	
7	Вище скиду очисних споруд ВАТ "Слобожанська будкераміка"	0,18	0,96	0,17	0,23	0,1	0,26	0,21	0,33	0,11										
											1,8	9,6	1,7	2,3			2,6	2,1	3,3	1,1
8	Нижче скиду очисних споруд ВАТ "Слобожанська будкераміка"	0,25	0,82	0,35	0,32	0,19	0,34	0,26	0,32	0,44										
											2,5	8,2	3,5	3,2	1,9	3,4	2,6	3,2	4,4	
9	Вище очисних споруд ДП "Стоксервіс", м. Ромни ПП "Еліпс"	0,24	0,28	0,13	За мчм	За мчм	0,1													
											2,4	2,8	1,3							
10	Нижче очисних споруд ДП "Стоксервіс", м. Ромни ПП "Еліпс"	0,29	0,44	0,15	за мчм	0,1	0,18													
											2,9	4,4	1,5				1,8			

Продовження таблиці Б.2

№	Найменування об'єкта	Фактична концентрація Феруму загального (С), мг/дм ³									Кратність перевищення ГДК, С/ГДК								
		2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010
11	На кордоні з Полтавською обл., с. Білогорілка	0,17	0,1	0,19	0,15	0,14	0,13	0,1	0,11	0,1	1,7		1,9	1,5	1,4	1,3		1,1	
12	Вище очисних споруд ПП „Теплокомунсервіс”, с. Біловоди	0,65	0,6	0,2	0,23	0,26	0,23				6,5	6	2	2,3	2,6	2,3			
13	Нижче очисних споруд ПП „Теплокомунсервіс”, с. Біловоди	0,5	0,7	0,3	0,23	0,29	0,24				5	7	3	2,3	2,9	2,4			
р. Лозовка – притока р. Сула I порядку																			
14	Вище скиду очисних споруд м'ясокомбінату м. Ромни	0,23	0,35								2,3	3,5							
15	Нижче скиду очисних споруд м'ясокомбінату м. Ромни	0,17	0,4								1,7	4							
р. Бобрик – притока р. Сула I порядку																			
16	Вище ВК 56, с. Перехрестівка Роменського району	0,7	0,8	0,6	0,72	0,28	0,3				7	8	6	7,2	2,8	3			
17	Нижче ВК 56, с. Перехрестівка Роменського району	0,8	0,9	0,8	0,79	0,44	0,5				8	9	8	7,9	4,4	5			
Рівчак Безіменний – притока р. Сули 2 порядку																			
18	Нижче ОС В.Бубнівської с/р, Роменського району						0,23									2,3			
р. Псел																			
19	На кордоні з Курською областю, с. Миропілля	0,16	0,26	0,28	0,05	0,08	0,1	0,18	0,11	0,09	1,6	2,6	2,8				1,8	1,1	
20	Вище м. Суми	0,39	0,7	0,32	0,63	0,16	0,13	0,18	0,12	0,22	3,9	7	3,2	6,3	1,6	1,3	1,8	1,2	2,2
21	Вище впадіння р. Сумки		0,78	0,5								7,8	5						
22	Нижче впадіння р. Сумки	0,13	0,79								1,3	7,9							
23	Вище скиду очисних споруд вод ДКП „Міськводоканал”	0,2	0,11	0,51	0,07	0,1	0,1	0,15	0,14	0,1	2	1,1	5,1				1,5	1,4	
24	Нижче скиду очисних споруд вод ДКП „Міськводоканал”	0,52	0,48	0,65	0,08	0,14	0,1	0,15	0,13	0,09	5,2	4,8	6,5		1,4		1,5	1,3	

Продовження таблиці Б.2

№	Найменування об'єкта	Фактична концентрація Феруму загального (С), мг/дм ³										Кратність перевищення ГДК, С/ГДК									
		2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010		
25	Вище каналу №1 ВАТ „Сумхімпром”	0,45	0,27	0,74	0,04	0,09	0,11	0,42	0,15	0,27	4,5	2,7	7,4			1,1	4,2	1,5	2,7		
26	Нижче каналу ВАТ „Сумхімпром”	0,38	0,26	0,78	0,04	0,09	0,14	0,43	0,16	0,26	3,8	2,6	7,8			1,4	4,3	1,6	2,6		
27	Вище шламонакопичувача ВАТ „Сумхімпром”	0,36	1,67	0,37	0,21	0,32	0,3				3,6	16,7	3,7	2,1	3,2	3					
28	Нижче шламонакопичувача ВАТ „Сумхімпром”	0,37	1,56	0,45	0,25	0,35	0,27				3,7	15,6	4,5	2,5	3,5	2,7					
29	Нижче м. Суми, с. Червоне	0,36	0,77	0,72	0,16	0,18	0,16	0,44	0,26	0,2	3,6	7,7	7,2	1,6	1,8	1,6	4,4	2,6	2		
30	Вище скиду ТОВ «Сумітеплоенерго»	0,61	0,86	0,25	0,1	0,11	0,12	0,1	0,11	0,17	6,1	8,6	2,5		1,1	1,2		1,1	1,7		
31	Нижче скиду ТОВ «Сумітеплоенерго»	0,4	0,21	0,32	0,12	0,12	0,12	0,1	0,11	0,18	4	2,1	3,2	1,2	1,2	1,2		1,1	1,8		
32	З Барановського мосту					0,12				за мчм					1,2						
33	З мосту на вул. Харківській					0,19									1,9						
34	З Мосту На Прокоф'єва				0,12	0,12	0,14	0,14						1,2	1,2	1,4	1,4				
35	Нижче мосту на вул. Прокоф'єва						0,48									4,8					
36	Вище Михайлівської ГЕС, Лебединського району						0,1														
37	Нижче Низівської ГЕС, Сумського р-ну							0,1		0,54									5,4		
38	Нижче с. Низи							0,1		0,11									1,1		
39	Нижче Ворожбянської ГЕС, Лебединського р-ну							0,1		0,8									8		
40	Нижче Бобровської ГЕС, Лебединського р-ну							0,1													
41	На кордоні з Полтавською областю (с. Бобрик)	0,29	0,28	0,69	0,22	0,13	0,09	0,36	0,17	0,09	2,9	2,8	6,9	2,2	1,3		3,6	1,7			
р. Стрілка – притока р. Псел I порядку																					
42	С. Єлісеєнково	0,58	3	1,16	0,15	0,31	0,4				5,8	30	11,6	1,5	3,1	4					

Продовження таблиці Б.2

№	Найменування об'єкта	Фактична концентрація Феруму загального (С), мг/дм ³										Кратність перевищення ГДК, С/ГДК									
		2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010		
р. Сумка – притока р.Псел I порядку																					
43	Вище скиду ДП „Новосуханівський спиртзавод”			0,32	0,6																
44	Нижче скиду ДП „Новосуханівський спиртзавод”			0,32	0,6																
45	Вище скиду з трубопроводу, м. Суми							0,17										1,7			
46	Нижче скиду з трубопроводу, м. Суми							1,87										18,7			
47	В місці скиду ВАТ „Степанівського цукрозаводу”		1,1																		
48	Вище скиду ВАТ „Степанівського цукрозаводу”		0,3	0,28																	
49	Нижче скиду ВАТ „Степанівського цукрозаводу”		0,31	0,28																	
50	Вище скиду зливових вод на вул. Холодногірській м. Суми (ВАТ „Selmi”)		0,32	0,2																	
52	Нижче скиду зливових вод на вул. Холодногірській м. Суми (ВАТ „Selmi”)		0,5	0,2																	
53	Р. Сумка при впадінні в р. Псел (з мосту на вул. дзержинського)	0,39	3,89	0,74		0,42		0,26													
р. Сироватка – притока р. Псел I порядку																					
54	При впадінні в ставки рибецеху „Сироватка”	0,7	0,9	0,96	0,15			0,1	0,1												
55	На території садового кооперативу							0,1													
56	Вище скиду ТОВ “Теплоенерго” смт. Краснопілля					0,1	0,39	0,18	0,35	0,37								3,9	1,8	3,5	3,7

Продовження таблиці Б.2

№	Найменування об'єкта	Фактична концентрація Феруму загального (С), мг/дм ³									Кратність перевищення ГДК, С/ГДК										
		2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010		
57	Нижче скиду ТОВ "Теплоенерго" смт. Краснопілля					0,13	0,43	0,29	0,5	0,36					1,3	4,3	2,9	5	3,6		
р. Рибиця – притока р. Псел I порядку																					
58	Верхів'я			0,25	0,16								2,5	1,6							
59	Р. Рибиця – фонові для ЮВС «Угроїдського цукрозаводу»				0,13	0,15	0,14							1,3	1,45	1,4					
60	Став Наумівського спиртозаводу		0,21	0,94	0,2	0,18	0,22	0,19					2,1	9,4	2	1,8	2,2	1,9			
61	Став вище скиду Угроїдського цукрозаводу		0,11	1,9	0,28	За мчм	0,14						1,1	19	2,8		1,4				
62	Став нижче скиду Угроїдського цукрозаводу		0,1	1,9	0,33	За мчм	0,14						19	3,3		1,4					
р. Олешня – притока р. Псел I порядку																					
63	Вище скиду Стецьківського спиртозаводу			0,22										2,2							
64	Нижче скиду Стецьківського спиртозаводу			0,3										3							
65	Вище скиду о-с Хотінської с/р Сумського р-ну							0,22									2,2				
66	Нижче скиду о-с Хотінської с/р							0,38									3,8				
67	Гирло (с. Піщане)			0,22										2,2							
р. Вільшанка – притока р. Псел I порядку																					
68	Вище скиду ОС діл. № 2 ДКП "Водоканал", м. Лебедин		1,76		0,23	0,59		0,35	0,56	0,45				17,6		2,3	5,9		3,5	5,6	4,5
69	Вище скиду ОС діл. № 2 ДКП "Водоканал", м. Лебедин		1,91		0,36	0,6		0,41	0,55	0,44				19,1		3,6	6		4,1	5,5	4,4
70	Вище скиду ОС діл. № 1 ДКП «Водоканал», м. Лебедин		0,84		0,35	1,12	0,49	0,36	0,35	0,45				8,4		3,5	11,2	4,9	3,6	3,5	4,5
71	Нижче скиду ОС діл. № 1 ДКП Водоканал»		1,2		0,93	0,92	0,46	0,3	0,28	0,46				12		9,3	9,2	4,6	3	2,8	4,6

Продовження таблиці Б.2

№	Найменування об'єкта	Фактична концентрація Феруму загального (С), мг/дм ³									Кратність перевищення ГДК, С/ГДК								
		2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010
р. Грунь – притока р. Псел I порядку																			
72	Вище скиду очисних споруд Васи́лівського сирзаводу (Лебединський район)	0,34	0,43	0,34	0,12							3,4	4,3	3,4	1,2				
73	Нижче скиду очисних споруд Васи́лівського сирзаводу(Лебединський район)	0,35	0,48	0,38	0,22							3,5	4,8	3,8	2,2				
р. Бездрик – притока р. Псел I порядку																			
74	Вище скиду очисних споруд КРЕП „Мрія”, Сумський район		0,56	0,34	0,62			0,39					5,6	3,4	6,2			3,9	
75	Нижче скиду очисних споруд КРЕП „Мрія”, Сумський район		1,23	0,68	0,8			0,3					12,3	6,8	8			3	
р. Хорол – притока р. Псел I порядку																			
76	Вище скиду очисних споруд КП „Водоканал”, м. Л.-Долина	0,22	0,11	0,99	За мчм	0,09	0,06	0,11	0,1	0,26		2,2	1,1	9,9				1,1	2,6
77	Нижче скиду очисних споруд КП „Водоканал”, м. Л.-Долина	0,28	0,17	1,07	За мчм	0,1	0,09	0,11	0,11	0,25		2,8	1,7	10,7				1,1	1,1
р. Ільмень – притока р. Псел II порядку																			
78	Верхів'я С. Москалівщина	4,06	2	1,87	0,1	0,18					40,6	20	18,7		1,8				
79	Вище скиду о/с ТОВ "Вітам" с. Ясени							0,07	0,1	0,07	0,6								6
80	Нижче скиду о/с ТОВ "Вітам" с. Ясени							0,1	0,15	0,01	0,34							1,5	3,4
81	Вище скиду очисних споруд ст. Сад	0,6	0,11		0,62	0,3	0,4	0,27	0,09	0,14		6	1,1		6,2	3	4	2,7	1,4
82	Нижче скиду очисних споруд ст. Сад	1,76	0,61		0,65	0,49	0,83	0,47	0,18	змчм		17,6	6,1		6,5	4,9	8,3	4,7	1,8
р. Грунь-Ташань – притока р. Псел II порядку																			
83	На кордоні з Полтавською обл.			0,24										2,4					

Продовження таблиці Б.2

№	Найменування об'єкта	Фактична концентрація Феруму загального (С), мг/дм ³									Кратність перевищення ГДК, С/ГДК											
		2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010			
Річка Безіменний – притока р. Псел 3 порядку																						
84	Вище скиду ОС с. Ясени, Сумського р-ну				За мчм	0,07	0,07															
84	Нижче скиду ОС с. Ясени, Сумського р-ну				0,2	0,33	0,1							2	3,3							
Р. Будилка – притока р. Псел 3 порядку																						
86	Вище техставу ДП "Будильський експериментальний завод"							0,18	0,28	0,33								1,8	2,8	3,3		
87	Нижче техставу ДП "Будильський експериментальний завод"							0,2	0,28	0,34								2	2,8	3,4		
Косовщинське водосховище																						
88	Косовщинське водосховище									0,12										1,2		
р. Ворскла																						
89	На кордоні з Білгородською областю, с. Н. Олександрівка	0,3	0,47	0,16	0,14	0,23	0,09	0,1	0,15	0,18		3	4,7	1,6	1,4	2,3			1,5	1,8		
90	Вища смт. В. Писарівка	0,06	0,2										2									
91	На кордоні з Полтавською обл., с. Куземин	0,11	0,23	0,18	0,22	0,12	0,06		0,19	0,2			2,3	1,8	2,2	1,2			1,9	2		
92	біля с. Кліментово									0,12										1,2		
93	Вище скиду „Правекс Брок”		0,13	0,18	0,13	0,21		0,18					1,3	1,8	1,3	2,1			1,8			
94	Нижче скиду „Правекс Брок”		0,17	0,19	0,24	0,21	0,14	0,2					1,7	1,9	2,4	2,1	1,4	2				
р. Охтирка – пр. р. Ворскли I порядку																						
95	Вище скиду спецпсихлікарні №2 с. Високе, Охтирського р-ону				За мчм	0,22	0,29	0,21	0,22	0,2							2,2	2,9	2,1	2,2	2	
96	Нижче скиду спецпсихлікарні №2 с. Високе, Охтирського р-ону				За мчм	За мчм	0,3	0,21	0,16	0,52									3	2,1	1,6	5,2

Продовження таблиці Б.2

№	Найменування об'єкта	Фактична концентрація Феруму загального (С), мг/дм ³									Кратність перевищення ГДК, С/ГДК									
		2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	
97	Вище скиду зливових вод ВАР "Нафтопромаш", м. Охтирка				0,1	0,25	0,23	0,28							2,5	2,3	2,8			
98	Нижче скиду зливових вод ВАР "Нафтопромаш", м. Охтирка				0,1	0,2	0,24	0,28						2	2,4	2,8				
р. Боромля – притока р. Ворскла I порядку																				
99	Вище скиду зливових вод ЗАТ «КРАФТ ФУДЗ Україна», м. Тростянець					0,19	0,24	0,3	0,21	0,21					1,9	2,4	3	2,1	2,1	
100	Нижче скиду зливових вод ЗАТ «КРАФТ ФУДЗ Україна», м. Тростянець					0,17	0,23	0,36	0,21	0,21					1,7	2,3	3,6	2,1	2,1	
101	Вище скиду «Боромлянської лозовомеблевої фабрики», с. Боромля, Тростянецького р-ну					0,4									4					
102	Нижче скиду «Боромлянської лозовомеблевої фабрики», с. Боромля, Тростянецького р-ну					0,43				0,18					4,3				1,8	
103	Вище скиду очисних споруд заводу „Електрообутприлад”	0,58	0,27	0,29	0,25		0,43			0,23		5,8	2,7	2,9	2,5		4,3		2,3	
104	Нижче скиду очисних споруд заводу „Електрообутприлад”	0,58	0,51	0,29	0,23		0,58			0,21		5,8	5,1	2,9	2,3		5,8		2,1	
Оз Ігнатенкове																				
105	Вище скиду скиду ОС філія "Охтирський сиркомбінат" ПП «Рось» м Охтирка	0,37	0,33	0,1	0,23	За мчм	0,2	0,25	0,16	0,1		3,7	3,3		2,3		2	2,5	1,6	
106	Нижче скиду ОС філія ПП «Рось»	0,72	1,15	0,4	0,2	0,19	0,22	0,33	0,6	0,15		7,2	11,5	4	2	1,9	2,2	3,3	6	1,5

Продовження таблиці Б.2

№	Найменування об'єкта	Фактична концентрація Феруму загального (С), мг/дм ³									Кратність перевищення ГДК, С/ГДК									
		2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	
107	Вище скиду ДП "Водоочистка" ТОВ "Водоторгприлад", м. Охтирка	0,31	1,15		0,23	За мчм	0,2	0,22	0,16	0,1										
											3,1	11,5		2,3		2	2,2	1,6		
108	Нижче скиду ДП "Водоочистка" ТОВ "Водоторгприлад", м. Охтирка	0,5	1,15		0,38	0,19	0,19	0,24	0,6	0,15										
											5	11,5		3,8	1,9	1,9	2,4	6	1,5	
Рівчак Безіменний, – притока р. Ворскли 3 порядк																				
109	Вище скиду ОС Тростянецькомунсервіс", м. Тростянець			0,19	0,13	0,12	0,16	0,15	0,36	0,4										
													1,9	1,3	1,2	1,6	1,5	3,6	4	
110	Нижче скиду ОС "Тростянецькомунсервіс", м. Тростянець			0,15	0,22	0,15	0,18	0,16	0,31	0,42										
													1,5	2,2	1,5	1,8	1,6	3,1	4,2	
р. Кринична – притока р. Ворскла 1 порядку																				
111	З мостус. Гай Мошенкове, Охтирський р-он						0,12	0,28										1,2	2,8	
112	Вище скидного колектору Охтирський р-н									0,37										3,7
113	Нижче скидного колектору									0,22										2,2
р. Десна																				
114	Нижче впадіння р. Шостка	0,3	0,46	0,42	0,33	0,24	0,17	0,21	0,29	0,57	3	4,6	4,2	3,3	2,4	1,7	2,1	2,9	5,7	
р. Івотка – притока р. Десни I порядку																				
115	Вище скиду ОС «Аквасервіс», смп. Ямпіль	0,27	0,24	0,26	0,3	1,1	0,32	0,42												
											2,7	2,35	2,6	3	11	3,2	4,2			
116	Нижче скиду ОС «Аквасервіс», смп. Ямпіль	0,3	0,28	0,32	0,31	0,79	0,19	0,4												
											3	2,75	3,2	3,1	7,9	1,9	4			
117	Вище с. Ображіївка Шосткінського району	0,27	0,35	0,37	0,78	0,39	0,33	0,2	0,21	0,37										
											2,7	3,5	3,7	7,8	3,9	3,3	2	2,1	3,7	
118	Нижче с. Ображіївка Шосткінського району	0,29	0,37	0,39	0,79	0,4	0,25	0,31	0,21	0,35										
											2,9	3,7	3,9	7,9	4	2,5	3,1	2,1	3,5	
р. Шостка – притока р. Десни I порядку																				
119	Вище скиду очисних споруд ОС ШВК-66 (с. Гамаліївка)	0,21	0,26	0,35	0,27	0,47	0,1	0,11												
											2,1	2,6	3,5	2,7	4,7			1,1		

Продовження таблиці Б.2

№	Найменування об'єкта	Фактична концентрація Феруму загального (С), мг/дм ³									Кратність перевищення ГДК, С/ГДК									
		2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	
р. Сейм – притока р. Десни I порядку																				
136	На кордоні з Росією (с. Тьоткіно)	0,14	0,33	0,13	0,07	0,11	0,1	0,14	0,11	0,06	1,4	3,3	1,3		1,1		1,4	1,1		
137	Вище м. Путивль	0,2	0,13	0,11	0,23	0,09	0,06	0,11	0,29	0,07	2	1,3	1,1	2,3			1,1	2,9		
138	Нижче м. Путивль	0,23	0,16	0,12	0,25	0,09	0,07	0,11	0,1	0,07	2,3	1,6	1,2	2,5			1,1			
139	На кордоні з Чернігівською областю (с. Мельня)	0,13	0,26	0,16	0,15	0,2	0,12	0,16	0,1	0,14	1,3	2,6	1,6	1,5	2	1,2	1,6		1,4	
р. Свеса – притока р. Десни I порядку																				
140	Вище скиду Свіського насосного заводу	0,23	0,28	0,28	0,31	0,32				0,31	2,3	2,8	2,8	3,1	3,2					3,1
141	Нижче скиду Свіського насосного заводу	0,26	0,34	0,29	0,43	0,32				0,36	2,6	3,4	2,9	4,3	3,2					3,6
р. Осота – притока р. Десни II порядку																				
142	Вище скиду Воронежського цукрозаводу	0,22	0,3								2,2	3								
143	Нижче скиду Воронежського цукрозаводу	0,27	0,37								2,7	3,7								
р. Вир – притока р. Десни II порядку																				
144	Вище скиду КП водоканал м. Білопілля	0,25	0,23	0,15	0,07	0,1	0,14	0,12	0,17	0,15	2,5	2,3	1,5				1,4	1,2	1,7	1,5
145	Нижче скиду КП водоканал м. Білопілля	0,32	0,28	0,16	0,12	0,12	0,15	0,22	0,17	0,14	3,2	2,8	1,6	1,2	1,2		1,5	2,2	1,7	1,4
р. Чаша – притока р. Десни II порядку																				
146	Вище скиду ОС ДП “Буринь-Аква”, уч. №1, м. Буринь		0,27	0,35	0,1	0,41	0,38	0,28	0,22	0,51			2,7	3,5		4,1	3,8	2,8	2,2	5,1
147	Нижче скиду ОС ДП “Буринь-Аква”, уч. №1, м. Буринь	0,5	0,26	0,26	0,05	0,46	0,46	0,28	0,25	0,22	5	2,6	2,6		4,6	4,6	2,8	2,5		2,2
148	Вище скиду ОС ДП “Буринь-Аква”, уч. №2, м. Буринь	0,6	0,5	0,2	0,69	0,49	0,54	0,41	0,21	0,38	6	5	2	6,9	4,9	5,4	4,1	2,1		3,8
149	Нижче скиду ОС ДП “Буринь-Аква”, уч. №2, м. Буринь	0,7	0,86	0,35	0,1	0,67	0,62	0,41	0,22	0,48	7	8,6	3,5		6,7	6,2	4,1	2,2		4,8

Продовження таблиці Б.2

№	Найменування об'єкта	Фактична концентрація Феруму загального (С), мг/дм ³									Кратність перевищення ГДК, С/ГДК									
		2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	
150	Вище скиду очисних споруд заводу ВАТ "Буринський завод сухого молока"		0,25	0,16	0,16	0,1	0,13	0,11	0,15	0,43										
												2,5	1,6	1,6		1,3	1,1	1,5	4,3	
151	Нижче скиду очисних споруд заводу ВАТ "Буринський завод сухого молока"		0,35	0,24	0,2	0,15	0,13	0,11	0,15	0,36										
												3,5	2,4	2	1,5	1,3	1,1	1,5	3,6	
152	Вище скиду ОС ВАТ "Буринський цукрозавод", м. Буринь					0,3														
															3					
153	Нижче скиду ОС ВАТ "Буринський цукрозавод", м. Буринь					0,35														
															3,5					
р. Єзуч – притока р. Десни II порядку																				
154	Вище ставків рибецуху „Єзуч”	0,56	2,54	0,3	0,25		за мчм	0,3	0,3	0,3		5,6	25,4	3	2,5			3	3	3
155	Вище м. Конотоп	1,31	0,56	0,39	0,25	0,13	0,47	0,42	0,36	0,36	13,1	5,6	3,9	2,5	1,3	4,7	4,2	3,6	3,6	
156	Нижче м. Конотоп	1,13	0,72	0,56	0,37	0,17	0,28	0,41	0,46	0,42	11,3	7,2	5,6	3,7	1,7	2,8	4,1	4,6	4,2	
157	Вище очисних споруд м. Конотоп		0,77	0,6	0,16	0,24		0,4	0,4	1,03		7,7	6	1,6	2,4		4	4	10,3	
158	Нижче очисних споруд м. Конотоп		0,66	0,58	0,16	0,23		0,56	0,45	1,21		6,6	5,8	1,6	2,3		5,6	4,5	12,1	
159	Вище скиду зливових вод ТОВ "Мотордеталь-Конотоп"							0,47										4,7		
160	Нижче скиду зливових вод ТОВ "Мотордеталь-Конотоп"							0,41										4,1		
161	Вище скиду заводу „Червоний металіст”		0,71									7,1								
162	Нижче скиду заводу „Червоний металіст”		0,8									8								
163	Вище скиду очисних споруд радгоспу „Перемога” м. Білопілья	0,25	0,55	0,2	За мчм	0,05						2,5	5,5	2						
164	Нижче скиду радгоспу „Перемога” м. Білопілья	0,71	0,55	0,2	За мчм	0,1						7,1	5,5	2						

Продовження таблиці Б.2

№	Найменування об'єкта	Фактична концентрація Феруму загального (С), мг/дм ³									Кратність перевищення ГДК, С/ГДК								
		2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010
р. Єсмань – притока р. Десни III порядку																			
165	Вище скиду очисних споруд ВУВКГ м. Глухів	0,2	0,25	0,26	0,31	0,39						2	2,5	2,6	3,1	3,9			
166	Нижче скиду очисних споруд ВУВКГ м. Глухів	0,21	0,26	0,27	0,33	0,4						2,1	2,6	2,7	3,3	4			
167	Р. Єсмань (фонова)	3,1	0,78	0,25								31	7,8	2,5					
р. Куколка – притока р. Десни III порядку																			
168	Вище скиду Конотопської філії Полтавської КЕЧ, м. Конотоп		0,53	0,31		0,19							5,3	3,1		1,9			
169	Нижче скиду Конотопської філії Полтавської КЕЧ, м. Конотоп		0,5	0,34		0,27							5	3,4		2,7			
170	Вище скиду о-с ДП МОУ "Конотопский авіаремонтний "Авіакон"						0,34											3,4	
171	Нижче скиду о-с ДП МОУ "Конотопский авіаремонтний "Авіакон"						0,38											3,8	
р. Вербівка – притока р. Десни III порядку																			
172	Вище скиду о-с КП ВУВГК, м. Глухів						0,31											3,1	
173	Нижче скиду о-с КП ВУВГК, м. Глухів						0,3											3,0	
р. Липка – притока р. Десни III порядку																			
174	Виток (фонова)	0,3	0,3	0,22			за мчм					3	3	2,2					
175	Став Дубовязівського спиртзаводу			0,28										2,8					
оз. Галенківське, м. Шостка																			
176	Район дитячої купальні, південно-західна сторона						0,1												
177	Західна сторона						0,15										1,5		
178	Східна сторона						0,22										2,2		

Додаток В

Таблиця В.1 — Дані математичної обробки результатів експериментів

Номер таблиці	Величина, що досліджується	Одиниці вимірювання	ΔX	$E_x, \%$
Табл. 4.1	Діаметр частинок (<3 -2 мм):			
Табл. 4.1	зразок 1	%	0,07	5,7
Табл. 4.1	зразок 2	%	0,1	5
Табл. 4.1	зразок 3	%	0,04	3,9
Табл. 4.1	зразок 4	%	0,08	4,8
Табл. 4.1	зразок 5	%	0,01	6,4
Табл. 4.1	зразок 6	%	0,015	6,1
Табл. 4.1	Діаметр частинок (2 -1 мм):			
Табл. 4.1	зразок 1	%	0,39	2,7
Табл. 4.1	зразок 2	%	0,43	3,9
Табл. 4.1	зразок 3	%	0,44	2,2
Табл. 4.1	зразок 4	%	0,32	4,2
Табл. 4.1	зразок 5	%	0,52	1,8
Табл. 4.1	зразок 6	%	0,33	5,6
Табл. 4.1	Діаметр частинок (1 -0,5 мм):			
Табл. 4.1	зразок 1	%	0,87	4,6
Табл. 4.1	зразок 2	%	0,4	4,2
Табл. 4.1	зразок 3	%	1,22	3,1
Табл. 4.1	зразок 4	%	0,95	4,2
Табл. 4.1	зразок 5	%	0,94	3,4
Табл. 4.1	зразок 6	%	0,83	5,1
Табл. 4.1	Діаметр частинок (0,5 – 0,25 мм):			
Табл. 4.1	зразок 1	%	0,87	4,6
Табл. 4.1	зразок 2	%	0,4	4,2

Продовження таблиці В.1

Номер таблиці	Величина, що досліджується	Одиниці вимірювання	ΔX	$E_x, \%$
Табл. 4.1	зразок 3	%	1,22	3,1
Табл. 4.1	зразок 4	%	0,95	4,2
Табл. 4.1	зразок 5	%	0,94	3,4
Табл. 4.1	зразок 6	%	0,83	5,1
Табл. 4.1	Діаметр частинок (<0,25 мм):			
Табл. 4.1	зразок 1	%	1,02	4,3
Табл. 4.1	зразок 2	%	1,33	3,8
Табл. 4.1	зразок 3	%	0,87	3,1
Табл. 4.1	зразок 4	%	0,92	1,8
Табл. 4.1	зразок 5	%	1,31	3,8
Табл. 4.1	зразок 6	%	1,82	4,2
Табл. 4.2	Розмір частинки			
Табл. 4.2	зразок 1	мкм	0,72	2
Табл. 4.2	зразок 2	мкм	0,71	2,1
Табл. 4.2	зразок 3	мкм	0,64	1,8
Табл. 4.2	зразок 4	мкм	0,86	2,5
Табл. 4.2	зразок 5	мкм	0,7	1,7
Табл. 4.2	зразок 6	мкм	0,64	2,7
Табл. 5.1	Вміст Fe в адсорбенті (C_K) при $C_{СП} 0,3165 \text{ кг/м}^3$			
Табл. 5.1	зразок 1	кг/м ³	$3,03 \cdot 10^{-3}$	1,3
Табл. 5.1	зразок 2	кг/м ³	$2,5 \cdot 10^{-3}$	1,5
Табл. 5.1	зразок 3	кг/м ³	$2,6 \cdot 10^{-3}$	1,3
Табл. 5.2	зразок 4	кг/м ³	$1 \cdot 10^{-3}$	1,7
Табл. 5.1	зразок 5	кг/м ³	$2,3 \cdot 10^{-3}$	1,6

Продовження таблиці В.1

Номер таблиці	Величина, що досліджується	Одиниці вимірювання	ΔX	$E_X, \%$
Табл. 5.2	зразок 6	кг/м ³	$1,6 \cdot 10^{-3}$	2,1
Табл. 5.1	Вміст Fe в адсорбенті (C_K) при $C_{СП} 0,2457$ кг/м ³			
Табл. 5.1	зразок 1	кг/м ³	$3,8 \cdot 10^{-3}$	1,8
Табл. 5.1	зразок 2	кг/м ³	$3,6 \cdot 10^{-3}$	2,3
Табл. 5.1	зразок 3	кг/м ³	$2,5 \cdot 10^{-3}$	1,4
Табл. 5.2	зразок 4	кг/м ³	$2,1 \cdot 10^{-3}$	3,1
Табл. 5.1	зразок 5	кг/м ³	$2,9 \cdot 10^{-3}$	2,2
Табл. 5.2	зразок 6	кг/м ³	$2,4 \cdot 10^{-3}$	3,3
Табл. 5.1	Вміст Fe в адсорбенті (C_K) при $C_{СП} 0,175$ кг/м ³			
Табл. 5.1	зразок 1	кг/м ³	$3,8 \cdot 10^{-3}$	2,3
Табл. 5.1	зразок 2	кг/м ³	$3,4 \cdot 10^{-3}$	2,7
Табл. 5.1	зразок 3	кг/м ³	$2,6 \cdot 10^{-3}$	1,8
Табл. 5.2	зразок 4	кг/м ³	$2,1 \cdot 10^{-3}$	3,3
Табл. 5.1	зразок 5	кг/м ³	$2,7 \cdot 10^{-3}$	2,4
Табл. 5.2	зразок 6	кг/м ³	$2,1 \cdot 10^{-3}$	2,9
Табл. 5.1	Вміст Fe в адсорбенті (C_K) при $C_{СП} 0,1259$ кг/м ³			
Табл. 5.1	зразок 1	кг/м ³	$3,3 \cdot 10^{-3}$	2,7
Табл. 5.1	зразок 2	кг/м ³	$3,6 \cdot 10^{-3}$	3,6
Табл. 5.1	зразок 3	кг/м ³	$3,5 \cdot 10^{-3}$	3,2
Табл. 5.2	зразок 4	кг/м ³	$2,4 \cdot 10^{-3}$	3,9
Табл. 5.1	зразок 5	кг/м ³	$3,6 \cdot 10^{-3}$	3,5
Табл. 5.2	зразок 6	кг/м ³	$2,7 \cdot 10^{-3}$	4,1
Табл. 5.1	Вміст Fe в адсорбенті (C_K) при $C_{СП} 0,0768$ кг/м ³			
Табл. 5.1	зразок 1	кг/м ³	$1,9 \cdot 10^{-3}$	2,5
Табл. 5.1	зразок 2	кг/м ³	$2,5 \cdot 10^{-3}$	3,8

Продовження таблиці В.1

Номер таблиці	Величина, що досліджується	Одиниці вимірювання	ΔX	$E_x, \%$
Табл. 5.1	зразок 3	кг/м ³	$2,4 \cdot 10^{-3}$	3,1
Табл. 5.2	зразок 4	кг/м ³	$2,2 \cdot 10^{-3}$	4,7
Табл. 5.1	зразок 5	кг/м ³	$3,3 \cdot 10^{-3}$	4,3
Табл. 5.2	зразок 6	кг/м ³	$2,4 \cdot 10^{-3}$	5
Табл. 5.1	Вміст Fe в адсорбенті (C_K) при $C_{СП} 0,0559$ кг/м ³			
Табл. 5.1	зразок 1	кг/м ³	$2,1 \cdot 10^{-3}$	3,8
Табл. 5.1	зразок 2	кг/м ³	$2,4 \cdot 10^{-3}$	4,3
Табл. 5.1	зразок 3	кг/м ³	$2,6 \cdot 10^{-3}$	4,6
Табл. 5.2	зразок 4	кг/м ³	$1,8 \cdot 10^{-3}$	5
Табл. 5.1	зразок 5	кг/м ³	$2,4 \cdot 10^{-3}$	4,3
Табл. 5.2	зразок 6	кг/м ³	$2 \cdot 10^{-3}$	5,2
Табл. 5.1	Вміст Fe в адсорбенті (C_K) при $C_{СП} 0,035$ кг/м ³			
Табл. 5.1	зразок 1	кг/м ³	$4,9 \cdot 10^{-4}$	1,4
Табл. 5.1	зразок 2	кг/м ³	$7 \cdot 10^{-4}$	2
Табл. 5.1	зразок 3	кг/м ³	$5,9 \cdot 10^{-4}$	1,7
Табл. 5.2	зразок 4	кг/м ³	$5,3 \cdot 10^{-4}$	2,3
Табл. 5.1	зразок 5	кг/м ³	$6,3 \cdot 10^{-4}$	1,8
Табл. 5.2	зразок 6	кг/м ³	$7,6 \cdot 10^{-4}$	3

Додаток Г

Таблиця Г. 1 — Математична обробка графічних даних

Рис.	Крива	Вид емпіричної формули	R ²
1	2	3	4
4.15	№ 1	$y = -6E-05x^4 + 0,002x^3 - 0,0191x^2 + 0,0406x + 1,3409$	1
4.15	№ 2	$y = -3E-06x^4 + 2E-05x^3 + 0,0021x^2 - 0,0272x + 1,5696$	1
4.15	№ 3	$y = -8E-05x^3 + 0,0029x^2 - 0,0332x + 1,5615$	0,9447
4.15	№ 4	$y = -8E-05x^3 + 0,0028x^2 - 0,0268x + 1,6105$	0,9962
4.15	№ 5	$y = -8E-05x^3 + 0,0028x^2 - 0,0285x + 1,5892$	0,9933
4.15	№ 6	$y = -8E-05x^3 + 0,003x^2 - 0,0308x + 1,6419$	0,9982
4.16	№ 1	$y = -6E-05x^4 + 0,002x^3 - 0,0191x^2 + 0,0406x + 1,3409$	1
4.16	№ 2	$y = -3E-06x^4 + 2E-05x^3 + 0,0021x^2 - 0,0272x + 1,5696$	1
4.16	№ 3	$y = -8E-05x^3 + 0,0029x^2 - 0,0332x + 1,5615$	0,9447
4.16	№ 4	$y = -8E-05x^3 + 0,0028x^2 - 0,0268x + 1,6105$	0,9962
4.16	№ 5	$y = -8E-05x^3 + 0,0028x^2 - 0,0285x + 1,5892$	0,9933
4.16	№ 6	$y = -8E-05x^3 + 0,003x^2 - 0,0308x + 1,6419$	0,9982
4.17	№ 1	$y = -5E-05x^3 + 0,0017x^2 - 0,019x + 1,4719$	0,9632
4.17	№ 2	$y = -7E-05x^3 + 0,0023x^2 - 0,0224x + 1,5703$	0,9479
4.17	№ 3	$y = -6E-05x^3 + 0,0024x^2 - 0,0279x + 1,6036$	0,9829
4.17	№ 4	$y = -5E-05x^4 + 0,0017x^3 - 0,0161x^2 + 0,0351x + 1,5993$	1
4.17	№ 5	$y = -0,0001x^3 + 0,0038x^2 - 0,0378x + 1,6334$	0,9749
4.17	№ 6	$y = -5E-05x^3 + 0,0017x^2 - 0,0193x + 1,6396$	0,9786
4.31	NaOH, 40° C	$y = -0,001x^3 + 0,0005x^2 + 0,0095x + 0,3404$	0,9698
4.31	NaOH, 20° C	$y = -0,0252x^4 + 0,0909x^3 - 0,0976x^2 + 0,036x + 0,3394$	1
4.31	HCl, 40° C	$y = 0,1594x^4 - 0,5782x^3 + 0,625x^2 - 0,2266x + 0,3394$	0,9987
4.31	HCl, 20° C	$y = 0,1978x^4 - 0,7099x^3 + 0,76x^2 - 0,2829x + 0,339$	0,9969
4.31	H ₂ SO ₄ , 20° C	$y = 0,3143x^4 - 1,1103x^3 + 1,1542x^2 - 0,4067x + 0,3394$	1
4.31	H ₂ SO ₄ , 40° C	$y = 0,3911x^4 - 1,4064x^3 + 1,5066x^2 - 0,551x + 0,3394$	1
4.32	HCl, 40° C	$y = -0,0106x^3 + 0,042x^2 - 0,0527x + 0,1177$	0,9689
4.32	HCl, 20° C	$y = -0,0172x^3 + 0,0615x^2 - 0,0673x + 0,1167$	0,9468
4.32	H ₂ SO ₄ , 20° C	$y = 0,1461x^4 - 0,5278x^3 + 0,5721x^2 - 0,2195x + 0,1196$	1
4.32	H ₂ SO ₄ , 40° C	$y = -0,0351x^3 + 0,1231x^2 - 0,1266x + 0,1155$	0,9596

Додаток Д

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Директор Сумського державного
науково-дослідного інституту
мінеральних добрив і пігментів,
к.т.н., ст.наук.співробітник
_____ **С.В.Вакал**

«__» _____ 2009 р.

АКТ

апробації технології адсорбційного очищення модельних розчинів від заліза загального із застосуванням природних дисперсних сорбентів на дослідному виробництві НДІ МІНДІП

Ми, комісія у складі:

Карпенко Т.В. – начальник відділу фізико-хімічних методів контролю НДІ
МІНДІП;

Большаніна С.Б., к.т.н., доцент кафедри хімії Сумського державного
університету;

Дудченко В.Д. – здобувач, ст. викладач кафедри хімії Сумського
національного аграрного університету;

стверджуємо, що протягом 8-10 вересня 2009 року на дослідно-промисловій установці Сумського державного науково-дослідного інституту мінеральних добрив і пігментів проведена апробація технології очищення модельних розчинів від заліза загального із застосуванням як адсорбентів глинистих мінералів Сумської області.

Технологія виробництва двоокису титану TiO_2 з ільменітового концентрату висуває особливі вимоги до вмісту заліза загального (не більше $0,2 \text{ мг/дм}^3$), у водах використовуваних на етапі промивки пасти гідрату двоокису титану від хромотворних домішок. У зв'язку з цим зменшення вмісту сполук заліза у водах різного призначення є актуальною задачею, що вимагає термінового її вирішення.

З метою адсорбційного очищення від заліза загального використовувалися суглинки, які згідно класифікації ДСТУ БВ.2.7-60-97 відносяться до групи кислої сировини з вмістом Al_2O_3 від 5,33 до 9,18 %, за вмістом забарвлюючих оксидів: Fe_2O_3 - до групи з високим вмістом (4,40 – 5,03%); TiO_2 – до групи з низьким вмістом (0,72 – 1,00%). В мінеральному складі сорбенту переважав α -кварц (не менше 60%), а серед глинистих мінералів – монтморилоніт (близько 15%). Аналіз фракційного складу показав переважання дрібних включень, розміром менше 1 мм (83,8%).

За час проведення апробації очищено 1 м³ розчину із початковою концентрацією іонів Феруму (II) 35 мг/дм³. Температура розчину складала 20°C, маса завантаженого сорбенту - 20 кг на 1 м³ модельного розчину, час перемішування сорбенту із розчином - 20 хв. Після закінчення стадії очищення, пульпа насосом подавалася на вакуум-фільтр. Очищені від твердої фази стоки насосом відпомповувалися у колектор очищеної води, звідки їх спрямовували в систему оборотного водопостачання.

Проба фільтрату аналізувалася на залишковий вміст заліза загального фотоколориметричним методом за стандартною методикою (ГОСТ 4011-72). Шлам після очищення направлявся на доосушування із наступним вторинним і третинним використанням в циклі адсорбційного очищення. Аналіз вмісту заліза загального у фільтраті після кожної повторності складав відповідно – 0,072 мг/дм³, 0,076 мг/дм³ та 0,086 мг/дм³, що задовольняє технічні вимоги щодо вмісту сполук заліза загального (не більше 0,2 мг/дм³) у воді, використовуваній для промивки пасти гідрату двоокису титану.

Отриманий шлам може в подальшому використовуватися для виробництва штучних пористих заповнювачів бетону, для яких основну роль при спучуванні під час випалювання відіграють оксиди Феруму, а за мінеральним складом сприятливою ознакою є присутність монтморилоніту.

На основі даних апробації технології комісія робить висновок про перспективність її застосування для очищення вод, використовуваних в системі оборотного водопостачання від сполук заліза загального в промислових умовах.

Запропонована технологія має наступні переваги:

- Дешевизна використовуваних адсорбентів за рахунок їх місцевого походження.
- Висока адсорбційна здатність щодо іонів Феруму.
- Можливість повторного ефективного використання сорбентів
- Охорона навколишнього середовища за рахунок вилучення шкідливих іонів із стоків.
- Можливість утилізації відпрацьованих сорбентів, шляхом використання у виробництві керамзиту.

Члени комісії:

_____ Т.В. Карпенко

_____ С.Б. Большаніна

_____ В.Д. Дудченко

Додаток Е

«ЗАТВЕРДЖУЮ»Керівник ДП «Водоочистка»
ТОВ «Водоторгприлад»
м. Охтирка

_____ О. С. Шейко

«__» _____ 2011 року

АКТ**передачі матеріалів дисертаційної роботи Дудченко В.Д.
для використання в процесі проектування установок
доочищення стоків від сполук амонію**

Цим актом стверджується, що Дудченко В.Д. передано Охтирському державному підприємству «Водоочистка» ТОВ «Водоторгприлад» результати її дисертаційної роботи по дослідженню доочищення стоків від сполук амонію та феруму адсорбційним методом із застосуванням природних глинистих сорбентів. Зміст переданих матеріалів у повній мірі відображає особливості процесу адсорбційного очищення стоків, на основі експериментальних досліджень встановлені оптимальні режимні параметри процесу. Матеріали дисертації будуть використані для розроблення проектів промислових установок доочищення стоків від сполук амонію.

Передала:

_____ В.Д. Дудченко

Прийняла:

Начальник лабораторії

_____ Ю.І.Здоровцева