

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Рябчевський Олег Володимирович



УДК 574.63:628.33

ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ВІД ІОНІВ ХРОМУ ТА НІКЕЛЮ
ГЛИНИСТИМИ СОРБЕНТАМИ

21.06.01 – екологічна безпека

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Київ – 2019

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі екології Національного авіаційного університету Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник кандидат технічних наук, доцент
Матвєєва Олена Львівна,
Національний авіаційний університет,
професор кафедри хімії і хімічної технології

**Офіційні
опоненти:** доктор технічних наук, професор
Радовенчик Вячеслав Михайлович,
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут»
ім. Ігоря Сікорського,
професор кафедри екології та технології рослинних
полімерів

кандидат технічних наук, доцент
Мельник Олена Сергіївна,
Глухівський національний педагогічний університет
імені Олександра Довженка,
доцент кафедри безпеки життєдіяльності, фізичного
виховання та здоров'я людини

Захист відбудеться «12» грудня 2019 р. об 11 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.062.09 у Національному авіаційному університеті за адресою: 03058, м. Київ, просп. Космонавта Комарова, 1, корп. 12, ауд. 211.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного авіаційного університету за адресою: 03058, м. Київ, просп. Космонавта Комарова, 1, корп. 8., і на сайті: www.nau.edu.ua.

Автореферат розіслано «___» _____ 2019 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради
Д 26.062.09, кандидат
технічних наук, доцент



Л.М. Черняк

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Загальний об'єм стічних вод в Україні щороку сягає 700 млн. тонн. Майже третину з них становлять неочищені або недостатньо очищені стічні води, забруднені, у тому числі, і важкими металами. Ці компоненти негативно впливають на живі організми, оскільки мають кумулятивні та токсичні властивості, ускладнюють роботу станцій очищення природних та стічних вод населених пунктів. Джерелами надходження небезпечних компонентів виступають великі та середні промислові об'єкти, у тому числі авіаційна галузь.

Стічні води гальванічного виробництва є одним з найбільш поширених різновидів промислових стічних вод як в Україні, так і за кордоном. Виробничі стічні води, які забруднені кислотами, лугами і солями важких металів, утворюються при хімічній і електрохімічній обробці металів та їх сплавів, а також при нанесенні гальванічних покриттів. Існуючі системи очистки стоків гальванічних виробництв більшості промислових підприємств України, як правило, представлені застарілими технологіями та обладнанням, і не відповідають вимогам міжнародних стандартів. Середньозважені концентрації окремих забруднень, таких як сполуки хрому та нікелю, нерідко перевищують гранично допустимі в десятки та сотні разів.

З метою попередження забруднення навколишнього середовища стічними водами промислових підприємств найбільш перспективним способом їх очищення є сорбційна технологія, яка широко застосовується у промислово розвинених країнах. У даний час накопичений значний досвід з використання природних глин та їх модифікованих форм для очищення стічних вод від іонів важких металів. Однак, нерівномірність розповсюдження, складність доступу та висока вартість більшості з них обмежує їх практичне застосування.

Тому пошук нових ефективних та безпечних природних сорбентів, які б забезпечили зниження ресурсо- та енерговитрати, дозволили попередити вторинне забруднення навколишнього середовища на всіх етапах їх застосування та утилізації є актуальною науково-практичною задачею екологічної безпеки.

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

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

Для досягнення мети були поставлені такі завдання:

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

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

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

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

Наукова новизна отриманих результатів досліджень:

- вперше теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено можливість застосування глинистих сорбентів на основі глини спонділової зеленої та суглинку темно-бурого для очищення стічних вод від іонів хрому (III) та нікелю;
- вперше встановлено зниження рівнів екологічного ризику в процесах очищення стічних вод від іонів хрому (III) та нікелю за допомогою глини спонділової зеленої та суглинку темно-бурого до прийняттого рівня ($R < 10^{-3}$), що корелюється з отриманими результатами біотестування;
- отримали подальший розвиток знання щодо динаміки сорбції іонів хрому (III) та нікелю на глині спонділовій зеленій та суглинку темно-бурому в

залежності від модифікації сорбенту, що дозволило визначити витрати сорбенту та час очищення стічної води.

Практичне значення отриманих результатів:

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

2. Розроблено спосіб утилізації відпрацьованих глинистих сорбентів шляхом депонування у будівельних сумішах.

Новизна та корисність отриманих результатів досліджень підтверджені патентами України на корисну модель (патент України №64836 «Спосіб очистки стічних вод від сполук хрому (III)»; патент України, №70874 «Спосіб очистки стічних вод від сполук нікелю»); основні результати дисертаційної роботи включено до курсу дисципліни «Природоохоронні технології авіапідприємств», що викладається студентам Національного авіаційного університету (акт від 14.11.2016 року); результати дисертаційної роботи впроваджено у систему очищення охолоджувальної рідини дільниці плазмової різки металів ТОВ НВП «БілоцерківМАЗ» (акт від 04.12.2016 року).

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

Апробація результатів роботи. Основні положення та результати дисертаційної роботи були представлені та обговорювались на конференціях: Всеукраїнській конференції молодих вчених і студентів «Екологічна безпека держави» (м. Київ, 2011, 2012, 2014, 2019 рр.), Міжнародній науково-практичній конференції молодих вчених та студентів «Сучасні екологічно безпечні та енергозберігаючі технології в природокористуванні» (м. Київ, 2010), Міжнародній науково-практичній конференції молодих вчених та студентів «Екологічні проблеми природокористування та ефективне енергозбереження» (м. Київ, 2010); X міжнародній науково-технічній конференції «Авіа-2011» (м. Київ, 2011); XI міжнародній науково-технічній конференції «Авіа-2013» (м. Київ, 2013); Всеукраїнській науково-практичній конференції з міжнародною участю «Екологічні проблеми природокористування та охорона навколишнього середовища» (м. Рівне, 2015); Міжнародна науково-практична конференція студентів, аспірантів та молодих науковців «Регіон – 2018: суспільно-географічні аспекти» (м. Харків, 2018).

Публікації результатів досліджень. За матеріалами дисертаційних досліджень опубліковано 20 роботи, у тому числі 7 статей у фахових виданнях (з них 1 індексується у міжнародних наукометричних базах даних), 11 тез доповідей на наукових конференціях різного рівня. Отримано 2 патенти України.

Структура і об'єм дисертації. Дисертація складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел зі 143 найменувань та 5 додатків, містить 31 рисунок, 28 таблиць. Загальний обсяг роботи складає 156 сторінки, у тому числі 128 сторінок основного тексту.

Основний зміст роботи

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано її мету, поставлено основні завдання дослідження, визначено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, встановлено її зв'язок з науковими програмами та роботами, представлено основну інформацію щодо публікації та апробації результатів роботи.

Перший розділ присвячено визначенню основних джерел забруднення стічних вод промислових підприємств, умовам їх формування та обробки на локальних очисних спорудах. Розглянуто процес формування хромвмісних та кислотолужних потоків стічних вод забруднених іонами важких металів, у тому числі іонами хрому та нікелю, проведено критичний огляд науково-технічної та патентної інформації щодо існуючих технологій очищення виробничих стоків від важких металів, показано їх переваги та недоліки.

Аналіз наукових джерел показав, що на сьогодні питанню застосування сорбційних технологій в процесах очищення стічних вод від іонів важких металів приділяється велика увага вітчизняних та закордонних вчених. В роботах Гомелі М.Д., Мальованого М.С., Филипчука В.Л., Тарасовича Ю.І., Радовенчика В.М., Смирнова О.Д., Бутенка Е.О., Одноріг З.С., Максіна В.І., К. Рочестера та інших обґрунтовано перспективність застосування сорбційної технології очищення виробничих стоків з використанням природних сорбентів різного походження, однак, широка номенклатура мінеральних сорбентів зумовлює труднощі при обрані високоефективних сорбційних матеріалів в кожному конкретному випадку, а нерівномірність їх розподілу на території України значно ускладнює застосування в промислових масштабах через високу собівартість сировини.

Застосування методів хімічної та термічної модифікації природних глинистих сорбентів дозволяє значно збільшити їх ефективність при вилученні забруднення широкого діапазону концентрацій та можливість отримати сорбент із заданими параметрами. Аналіз існуючих методичних підходів до модифікування сорбентів свідчить про відсутність уніфікованих технологій їх обробки, а отже не дозволяють спрогнозувати сорбційні властивості адсорбентів різного мінералогічного та хімічного складу.

Спираючись на роботи вітчизняних вчених Овчаренка Ф.Д., Кириченко Л.П., Лебединського В.І., Соболевської М.Ф. в сфері дослідження адсорбційних властивостей бентонітових і палигорськітових глин, глауконіту і сапоніту (Грицик Е.В.), цеолітів (Федишин В.Є., Маслякевич Я.В., Байраков В.В.) та узагальнюючі роботи з кристалохімічних і фізико-хімічних основ природних адсорбентів (Мдівнішвілі О.М.) обґрунтовано можливість використання сорбційного методу для вирішення поставленої науково-практичної задачі з використанням природних та модифікованих сорбентів на основі глинистих матеріалів з метою підвищення рівня екологічної безпеки процесу очищення стічних вод від важких металів.

Другий розділ присвячено дослідженню структури та складу глинистих сорбентів – суглинку темно-бурого (СТБ) кар'єру «Роїще» Чернігівської області з хімічним складом, мас.‰: 60-80 (SiO₂); 9,5-10 (Al₂O₃); 3-5 (Fe₂O₃); 0,5-1,5 (TiO₂); 1-5 (CaO); >0,5 (MgO) та глини спонділової зеленої (ГСЗ) кар'єру «Мостище» Київської області з хімічним складом, мас.‰: 50-65 (SiO₂); 10-20 (CaO); 9-9,5 (Al₂O₃); 3-5 (Fe₂O₃); 0,5-1,5 (TiO₂); 0,5-0,75 (MgO). Наведено методики проведення структурних досліджень – рентгенографічного аналізу, газової адсорбції та гравіметричного методу.

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

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

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

Наведено методику дослідження депонування відпрацьованих сорбентів на основі ГСЗ та СТБ з вмістом важких металів у будівельних сумішах на основі цементу (ДСТУ Б В.2.7-46:2010) з метою запобігання десорбції іонів нікелю та хрому.

Третій розділ присвячено дослідженню процесу очищення стічних вод від іонів хрому (Cr³⁺) та нікелю (Ni²⁺) за допомогою глинистих сорбентів та встановленню можливості покращення їх сорбційних властивостей шляхом хімічної модифікації.

З метою отримання первинної інформації про перебіг адсорбційних процесів та встановлення параметрів і типу ізотерм адсорбції було проведено

інтерпретацію експериментальних даних в межах теоретичних моделей Ленгмюра та Фрейндліха згідно методик, наведених в розділі 2.

Отримані ізотерми адсорбції іонів Cr^{3+} та Ni^{2+} на глинистих сорбентах (рис.1-3) відносяться до I-го типу за класифікацією С. Брунауера, з характерним вигином відносно осі концентрацій на початковому етапі сорбції з наступним формуванням плато, що характеризує завершення періоду насичення поверхонь сорбентів.

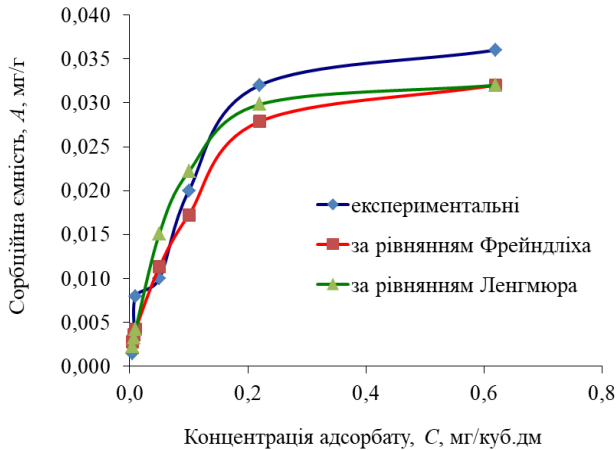


Рис.1. Ізотерми адсорбції Cr^{3+} ГСЗ за результатами експерименту, коефіцієнтами рівняння Фрейндліха та Ленгмюра

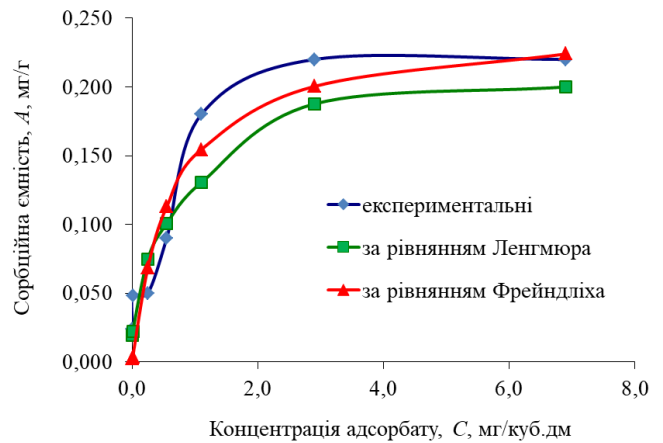


Рис. 2. Ізотерми адсорбції Ni^{2+} ГСЗ за результатами експерименту, коефіцієнтами рівняння Фрейндліха та Ленгмюра

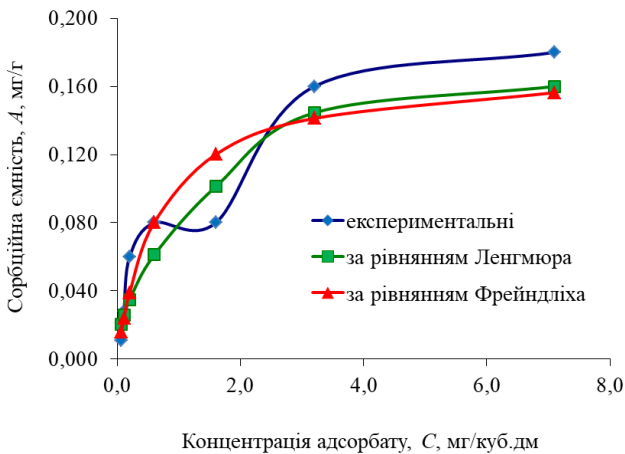


Рис. 3. Ізотерми адсорбції Ni^{2+} СТБ за результатами експерименту, коефіцієнтами рівняння Фрейндліха та Ленгмюра

ступінь заповнення адсорбційного шару.

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

На основі порівняння значень величини апроксимації (R^2) (табл.1) встановлено, що отримані експериментальні дані з достатньою точністю описуються рівнянням Фрейндліха, з меншою – Ленгмюра, що в обох випадках свідчить про те, що сорбція відбувається з утворенням мономолекулярного шару. Високі значення коефіцієнту детермінації ($1/n$) вказують на значну хімічну неоднорідність поверхні сорбентів, що спричиняє нерівномірність розподілу активних центрів на поверхні матеріалів і впливає на

Таблиця 1

Параметри ізотерм адсорбції іонів важких металів на ГСЗ та СТБ

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

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

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

У межах дослідження сорбційних властивостей глини спонділової зеленої щодо іонів хрому встановлено, що для досягнення максимального ступеню очищення при мінімальних затратах сорбційного матеріалу необхідне співвідношення «тверда речовина - рідина» складає 1:50. При цьому максимальне зниження концентрації спостерігається вже на 5 хв. процесу очищення і складає майже 96% від вихідної концентрації. Динаміку зміни початкової концентрації іонів Cr^{3+} ($C = 0,1$ мг/дм³) від часу взаємодії модельного розчину з глинистим сорбентом наведено на рис.4. Максимальний ступінь очистки становить 94,6 %, що підтверджує ефективність використання ГСЗ в якості сорбенту для очищення стічних вод від іонів Cr^{3+} .

Динаміку зміни концентрації іонів Ni^{2+} ($C = 2,0$ мг/дм³) від часу взаємодії модельного розчину з глинистим сорбентом ГСЗ наведено на рис.5.

З отриманих результатів встановлено, що оптимальні умови сорбції спостерігаються при співвідношенні «тверда речовина - рідина» 1:50. Встановлено, що при збільшенні концентрації сорбенту в рази, ступінь вилучення зростає лише на 2-9% і не перевищує 90,5% вихідної концентрації.

З метою оцінки ефективності використання СТБ в якості природного сорбенту на основі вимірювань оптичної густини проб і рівняння градувальної кривої встановлено залежності залишкової концентрації іонів Ni^{2+} в розчинах від концентрації сорбенту та часу взаємодії.

Концентрація сорбенту становила 5, 10, 20 та 40 г/дм³. Динаміку зміни концентрації іонів Ni^{2+} ($C = 2,0$ мг/дм³) від часу взаємодії модельного розчину з глинистим сорбентом наведено на рис.6.

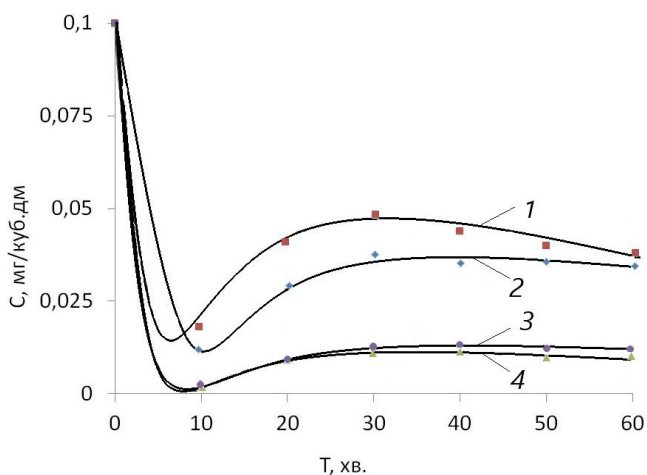


Рис. 4. Зміна концентрації C іонів Cr^{3+} в розчині з часом T при різних концентраціях ГСЗ: 1 – 5 г/дм³; 2 – 10 г/дм³; 3 – 20 г/дм³; 4 – 40 г/дм³.

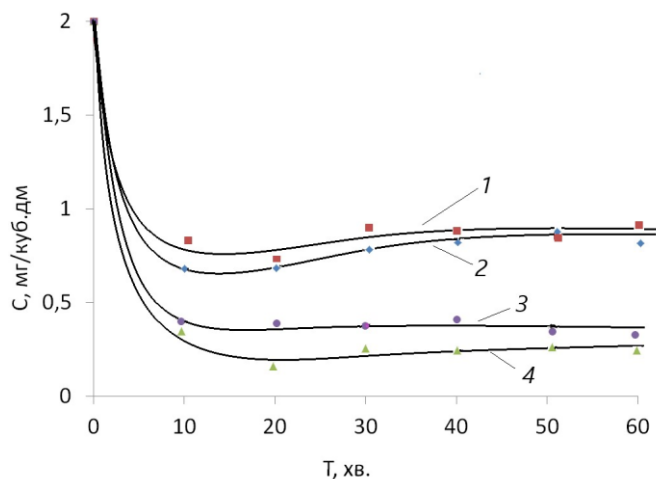


Рис. 5. Зміна концентрації C іонів Ni^{2+} в розчині з часом T при різних концентраціях ГСЗ: 1 – 5 г/дм³; 2 – 10 г/дм³; 3 – 20 г/дм³; 4 – 40 г/дм³.

Як показали досліди, концентрація сорбенту більше ніж 20 г/дм³ не призводить до істотного зниження концентрації іонів Ni^{2+} . Встановлено, що оптимальна кількість глинистого матеріалу 20 г/дм³ протягом 5 хв. знижує концентрацію нікелю з 2 мг/дм³ до $0,27 \pm 0,04$ мг/дм³. Як правило, на 30 хв. відбувається стабілізація процесу сорбції, після чого істотного зниження концентрації іонів Ni^{2+} не відбувається. Максимальний ступінь очистки при цьому становить 87%, що підтверджує ефективність використання СТБ в якості сорбенту для очищення стічних вод забруднених іонами Ni^{2+} .

З метою підвищення сорбційної ємності відносно іонів Cr^{3+} хімічна модифікація СТБ та ГСЗ проводилась шляхом переведення їх у H^+ -форму за допомогою обробки розчинами сірчаної кислоти з концентраціями 1%, 5%, 10%, 20% і 30%. Зростання сорбційної ємності відбулося за рахунок руйнування кристалічної структури мінералів з одночасним переходом у розчин іонообмінних катіонів Ca^{2+} та Mg^{2+} . Зміна сорбційної ємності активованих СТБ та ГСЗ наведена на рис.7-8.

Обробка досліджуваних сорбентів 10%-ним розчином H_2SO_4 призводить до найбільшого зростання сорбційної ємності зразків щодо іонів Cr^{3+} .

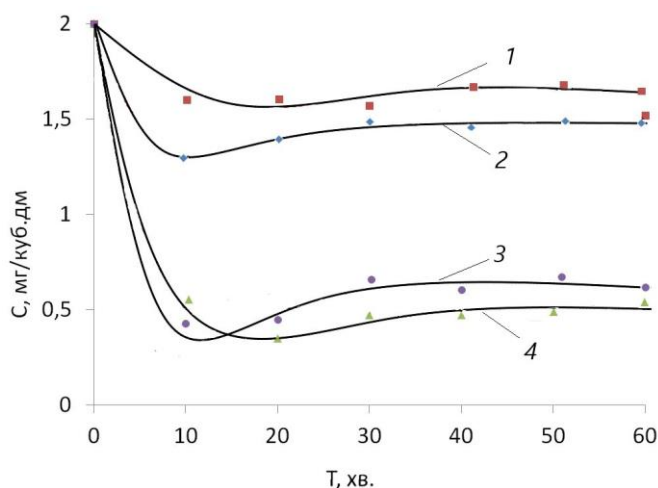


Рис. 6. Зміна концентрації C іонів Ni^{2+} в розчині з часом T при різних концентраціях СТБ: 1 – 5 г/дм³; 2 – 10 г/дм³; 3 – 20 г/дм³; 4 – 40 г/дм³.

Відхилення від цього процентного вмісту сірчаної кислоти в бік збільшення не призводить до істотного ефекту. У порівнянні з необробленим зразком сорбційна ємність кислотного-модифікованого ГСЗ (ГСЗ-КМ) щодо іонів Cr^{3+} збільшилась у майже 1,5 рази і склала 0,062 мг/г, ємність кислотного-модифікованого СТБ (СТБ-КМ) досягла 0,06 мг/г.

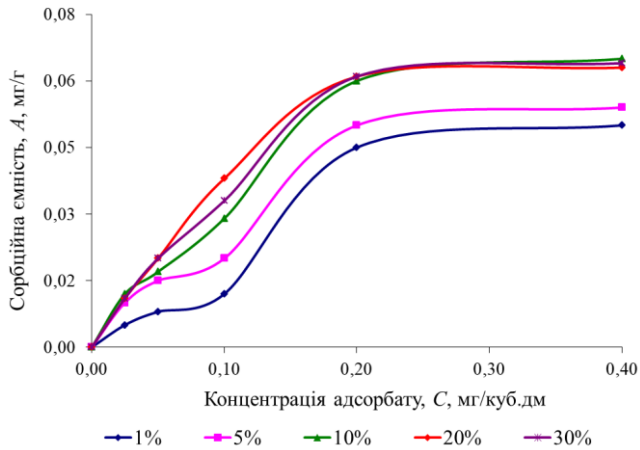


Рис. 7. Зміна сорбційної ємності A зразків СТБ, модифікованих розчинами H_2SO_4 щодо Cr^{3+} в залежності від концентрації адсорбату C

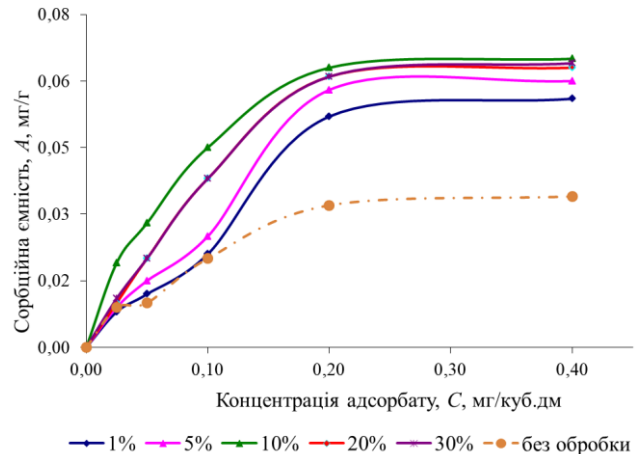


Рис. 8. Зміна сорбційної ємності A зразків ГСЗ, модифікованих розчинами H_2SO_4 щодо іонів Cr^{3+} в залежності від концентрації адсорбату C

Для підвищення сорбційних властивостей СТБ та ГСЗ щодо іонів Ni^{2+} застосовується метод лужної модифікації, оскільки він дозволяє збільшити активну поверхню глини і прискорити швидкість реакції іонного обміну, що дозволяє інтенсифікувати процес очищення. При цьому зменшується склеюваність частинок мінералу і сольватні оболонки іонів важких металів добре утримуються на його поверхні, забезпечуючи високий ефект очищення навіть при низьких концентраціях важких металів у стічних водах.

Модифікація глинистих сорбентів здійснювалась розчином NaHCO_3 у різних концентраціях. Як видно з графіків на рис. 9-10 лужна обробка глинистих сорбентів з метою переведення їх у Na^+ -форму спричиняє збільшення максимальної сорбційної ємності лужно-модифікованого зразка СТБ (СТБ-ЛМ) у 1,2 рази, у порівнянні з необробленим зразком, і складає 0,21 мг/г; у випадку лужно-модифікованого зразка ГСЗ (ГСЗ-ЛМ) – сорбційна ємність зросла на 8,3% до – 0,26 мг/г у порівнянні з необробленим зразком. При цьому слід зазначити, що подальше збільшення концентрації лугу при обробці зразків призводить до зниження їх сорбційної ємності, що пояснюється насиченням вихідних вікон міжмолекулярних каналів сорбентів іонами Na^+ в результаті збільшення кількості катіонів Ca^{2+} в процесі декатіонування.

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

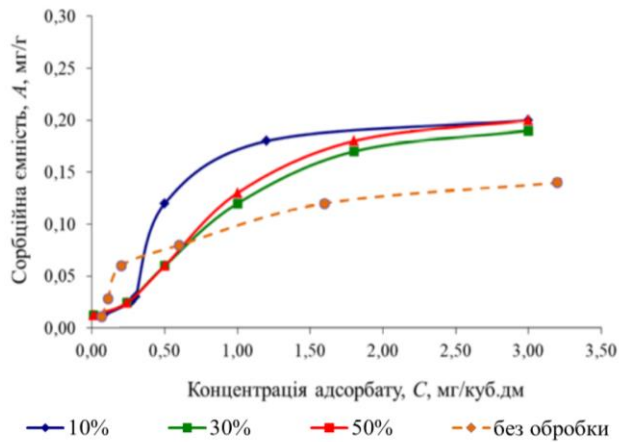


Рис.9. Зміна сорбційної ємності A зразків СТБ, модифікованих розчинами NaHCO_3 щодо Ni^{2+} в залежності від концентрації адсорбату C

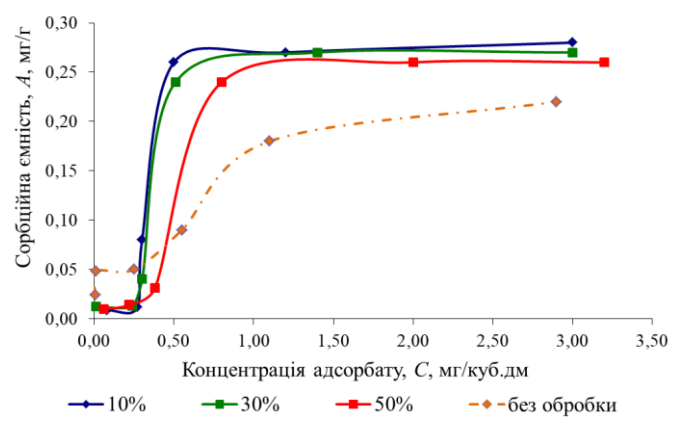


Рис.10. Зміна сорбційної ємності A зразків ГСЗ, модифікованих розчинами NaHCO_3 щодо Ni^{2+} в залежності від концентрації адсорбату C

Четвертий розділ присвячено визначенню екологічного ризику процесів очищення стічних вод від іонів Cr^{3+} та Ni^{2+} при застосуванні досліджуваних сорбентів та їх модифікованих форм, біотестуванню проб стічної води, очищених за допомогою ГСЗ та СТБ на тест-об'єктах *Allium cepa L.* та *Lactuca sativa L.*

Розрахунок ризику виникнення токсичного ефекту в процесі сорбції іонів Cr^{3+} та Ni^{2+} із стічної води за допомогою ГСЗ та СТБ-КМ проведено за формулою:

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

де R – ймовірність (у долях одиниці) виникнення ефекту від дії забруднюючої речовини при заданих початкових умовах; ГДК – гранична допустима концентрація мг/дм^3 ; K_3 – коефіцієнт запасу; C – концентрація речовини, мг/дм^3 .

Відносний екологічний ризик розраховувався за формулою:

$$R_{\text{відн}} = \frac{R_i}{R_0} \times 100\%, \quad (2)$$

де $R_{\text{відн}}$ – значення відносного ризику, R_i – значення ризику в i -тій точці, R_0 – значення початкового ризику.

При застосуванні ГСЗ в процесах очищення стічної води від іонів Ni^{2+} та Cr^{3+} зниження екологічного ризику відносно початкових умов в 6,5 та 20 разів відповідно (рис.11).

При застосуванні СТБ-КМ в процесах очищення стічної води від іонів Ni^{2+} та Cr^{3+} зниження екологічного ризику відносно початкових умов в 4 та 6 разів відповідно (рис.12).

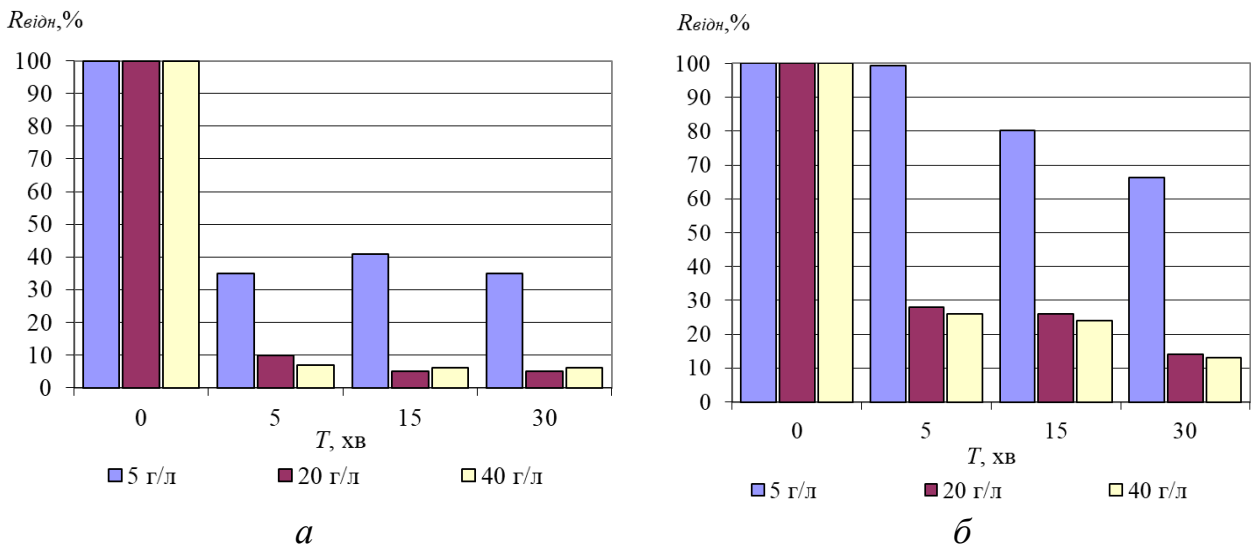


Рис. 11. Динаміка зміни відносного екологічного ризику $R_{\text{відн}}$ в часі T при сорбції іонів Cr^{3+} (а) та Ni^{2+} (б) за допомогою ГСЗ для різних концентрацій сорбенту

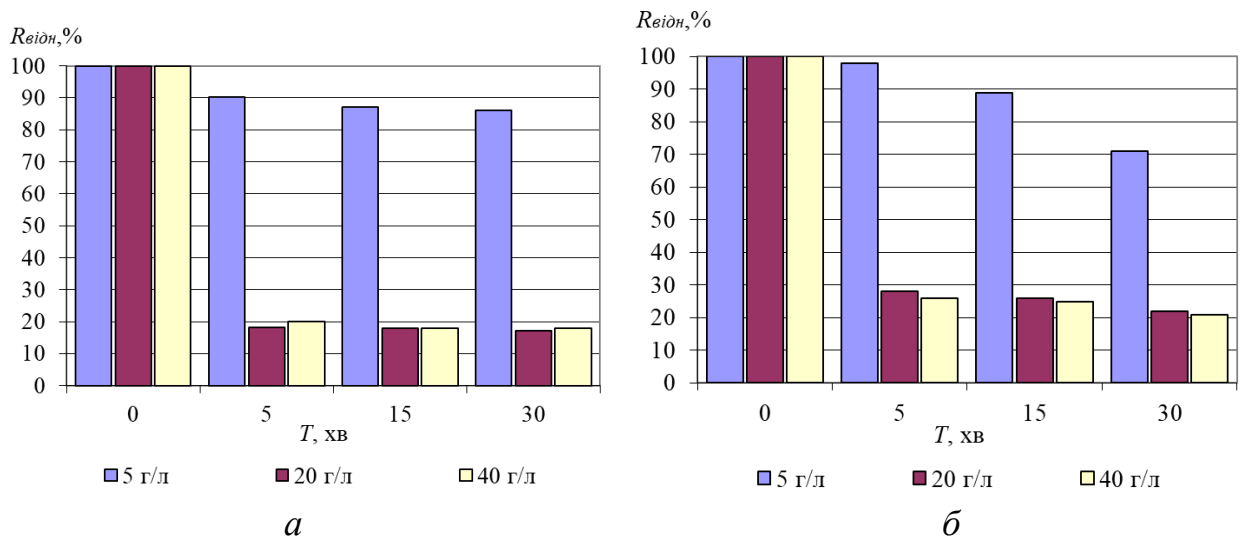


Рис. 12. Динаміка зміни відносного екологічного ризику $R_{\text{відн}}$ в часі T при сорбції іонів Cr^{3+} (а) та Ni^{2+} (б) за допомогою СТБ-КМ для різних концентрацій сорбенту

Отримані результати свідчать про зниження ризику виникнення токсичного ефекту при контакті чи споживанні стічної води, очищеної за допомогою досліджуваних сорбентів. Значення екологічного ризику досягає прийняттого рівня для: ГСЗ в процесі очищення стічної води від іонів Ni^{2+} ($R = 0,00074$); ГСЗ в процесі очищення стічної води від іонів Cr^{3+} ($R = 0,00042$); СТБ-КМ в процесі очищення стічної води від іонів Ni^{2+} ($R = 0,00077$); СТБ-КМ в процесі очищення стічної води від іонів Cr^{3+} ($R = 0,00080$). Таким чином, запропоновані методи очистки стічних вод дають можливість мінімізувати

загрозу для здоров'я людей, що свідчить про їх екологічну ефективність.

З метою оцінки токсичності стічних вод для біоценозів після очистки від іонів Cr^{3+} та Ni^{2+} за допомогою досліджуваних сорбентів було проведено біотестування зразків з використанням цибулі ріпчастої (*Allium cepa* L.) та салату посівного (*Lactuca sativa* L.). Подвійне тестування з використанням двох тест-організмів дозволяє підвищити достовірність отриманих результатів за рахунок аналізу різних тест-функцій (пригнічення росту стебла і пригнічення росту кореня) та уніфікації умов дослідження для обох видів сорбентів.

Максимальні значення середньої довжини корінців *A. cepa* L. відповідають мінімальним залишковим концентраціям іонів Ni^{2+} та Cr^{3+} при застосуванні ГСЗ і за своєю довжиною відповідають значенням довжини корінців в контрольних зразках: середнє відхилення Δ відповідно, складає 12,5 та 8,4% (максимальне допустиме відхилення не токсичного середовища до 25%) (рис.13-14).

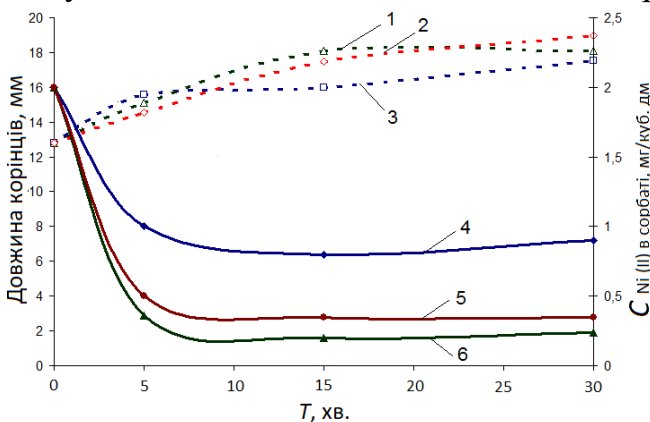


Рис.13. Зміна довжини корінців (1-3) тест-об'єкту *A. cepa* L. зі зміною концентрації іонів Ni^{2+} (4-6) в процесі сорбції на ГСЗ при різних концентраціях сорбенту:

1, 6 – 20 г/дм³; 2, 5 – 40 г/дм³; 3, 4 – 5 г/дм³

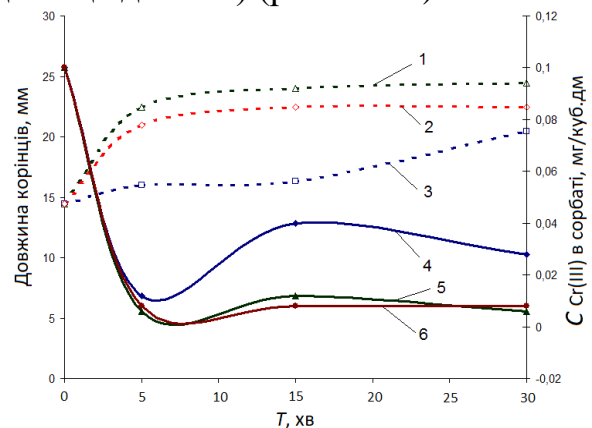


Рис.14. Зміна довжини корінців (1-3) тест-об'єкту *A. cepa* L. зі зміною концентрації іонів Cr^{3+} (4-6) в процесі сорбції на ГСЗ при різних концентраціях сорбенту:

1, 5 – 20 г/дм³; 2, 6 – 40 г/дм³; 3, 4 – 5 г/дм³

Встановлено, що максимальні значення середньої довжини корінців та стебел *Lactuca sativa* L. відповідають мінімальним залишковим концентраціям іонів Ni^{2+} та Cr^{3+} при застосуванні ГСЗ і за своєю довжиною відповідають значенням довжин корінців та стебел в контрольних зразках: середнє відхилення Δ відповідно, для корінців складає 12% (максимальне допустиме відхилення не токсичного середовища до 25%), для стебел складає 9% (максимальне допустиме відхилення не токсичного середовища до 25%) (рис.15-16).

Максимальні значення середньої довжини корінців *A. cepa* L. відповідають мінімальним залишковим концентраціям іонів Ni^{2+} та Cr^{3+} при застосуванні СТБ-КМ і за своєю довжиною відповідають значенням довжини корінців в контрольних зразках: середнє відхилення Δ відповідно, складає 6,8 та 9,5% (максимальне допустиме відхилення не токсичного середовища до 25%) (рис.17-18).

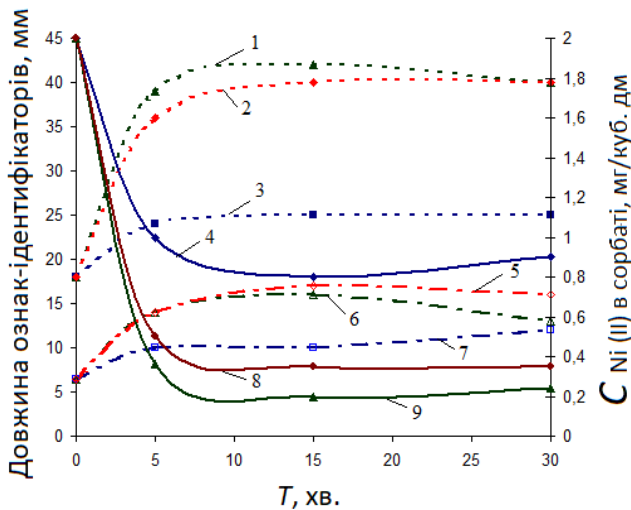


Рис.15. Зміна довжини корінців (1, 2, 3) та стебел (5, 6, 7) тест-об'єкту *Lactuca sativa* зі зміною концентрації іонів Ni^{2+} в процесі сорбції на ГСЗ при різних концентраціях сорбенту:
1, 6, 9 – 20 г/дм³; 2, 5, 8 – 40 г/дм³;
3, 4, 7 – 5 г/дм³

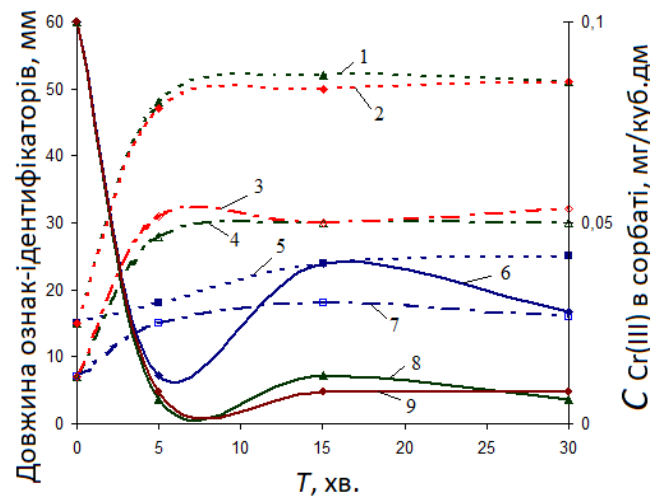


Рис.16. Зміна довжини корінців (1, 2, 5) та стебел (3, 4, 7) тест-об'єкту *Lactuca sativa* зі зміною концентрації іонів Cr^{3+} в процесі сорбції на ГСЗ при різних концентраціях сорбенту:
1, 4, 8 – 20 г/дм³; 2, 3, 9 – 40 г/дм³;
5, 6, 7 – 5 г/дм³

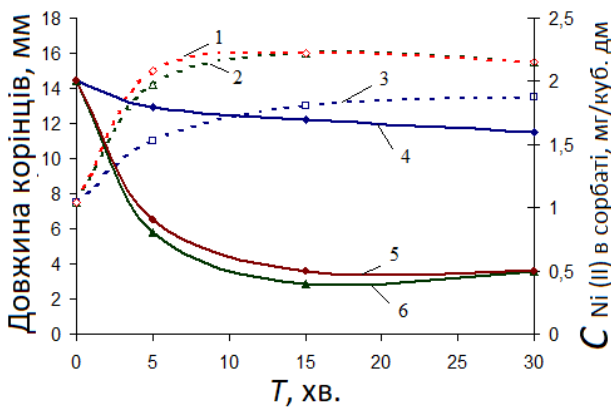


Рис.17. Зміна довжини корінців (1-3) тест-об'єкту *A. sera L.* зі зміною концентрації іонів Ni^{2+} (4-6) в процесі сорбції на СТБ-КМ при різних концентраціях сорбенту:
1, 5 – 40 г/дм³; 2, 6 – 20 г/дм³; 3, 4 – 5 г/дм³

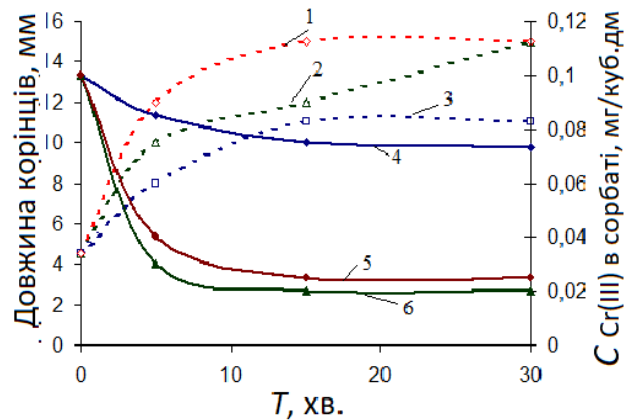


Рис.18. Зміна довжини корінців (1-3) тест-об'єкту *A. sera L.* зі зміною концентрації іонів Cr^{3+} (4-6) в процесі сорбції на СТБ-КМ при різних концентраціях сорбенту:
1, 5 – 40 г/дм³; 2, 6 – 20 г/дм³; 3, 4 – 5 г/дм³

На рис.19 та рис.20 наведено результати біотестування стічної води, очищеної від іонів Ni^{2+} та Cr^{3+} за допомогою СТБ-КМ на тест-об'єкті *Lactuca sativa L.* Максимальні значення середньої довжини корінців та стебел *Lactuca sativa L.* відповідають мінімальним залишковим концентраціям іонів Ni^{2+} та Cr^{3+} і за своєю довжиною відповідають значенням довжин корінців та стебел в контрольних зразках: середнє відхилення Δ відповідно, для корінців складає

12,5% (максимальне допустиме відхилення не токсичного середовища до 25%), для стебел складає 9,4% (максимальне допустиме відхилення не токсичного середовища до 25%).

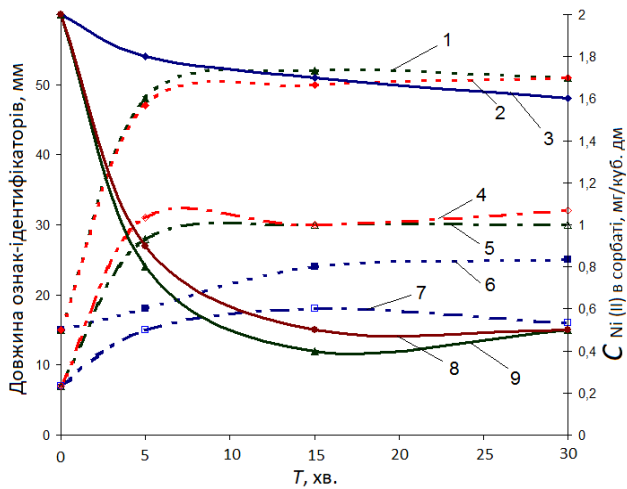


Рис.19. Зміна довжини корінців (1, 2, 6) та стебел (4, 5, 7) тест-об'єкту *Lactuca sativa* зі зміною концентрації іонів Cr^{3+} в процесі сорбції на СТБ-КМ при різних концентраціях сорбенту:
1, 5, 9 – 20 г/дм³; 2, 4, 8 – 40 г/дм³;
3, 6, 7 – 5 г/дм³

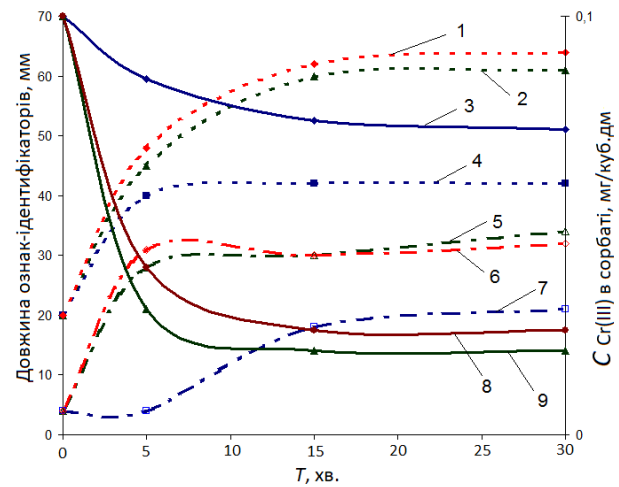


Рис.20. Зміна довжини корінців (1, 2, 4) та стебел (5, 6, 7) тест-об'єкту *Lactuca sativa* зі зміною концентрації іонів Ni^{2+} в процесі сорбції на СТБ-КМ при різних концентраціях сорбенту:
1, 6, 8 – 40 г/дм³; 2, 5, 9 – 20 г/дм³;
3, 4, 7 – 5 г/дм³

Якісна оцінка токсичності на основі біотестування за допомогою тест-об'єктів *Allium cepa L.* та *Lactuca sativa L.* підтверджує безпечність використання ГСЗ та СТБ як сорбентів іонів Ni^{2+} та Cr^{3+} в процесах сорбційного очищення виробничих стічних вод.

На основі кореляційно-регресійного аналізу встановлено тісноту зв'язку між зміною відносного екологічного ризику застосування глини спонділової зеленої і суглинку темно-бурого для очищення стічних вод та змінами індикаційних ознак у тест-об'єктів *Allium cepa L.* та *Lactuca sativa L.* (табл. 2).

Таблиця 2

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

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

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

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

П'ятий розділ присвячено обґрунтуванню способу утилізації відпрацьованих глинистих сорбентів після очищення стічних вод від іонів Cr^{3+} та Ni^{2+} шляхом депонування їх у будівельних сумішах. Для дослідження використовувався портландцемент марки М400Д та пісок стандартний для випробування цементу відповідно до ГОСТ 6139-91 «Песок стандартный для испытаний цемента. Технические условия». Для збереження технологічних властивостей будівельної суміші відповідно до ДСТУ Б В.2.7-46:2010 5 % заповнювача були замінені на відпрацьовані сорбенти ГСЗ та СТБ, а також їх модифіковані зразки ГСЗ-КМ та СТБ-КМ. З метою виключення похибок вимірювань при десорбції іонів Cr^{3+} та Ni^{2+} у водні розчини були виготовлені контрольні зразки без додавання глинистих сорбентів. Результати експериментальних досліджень на контрольних зразках наведені у таблиці 3.

Таблиця 3

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

№ зразка	Компонент	Умови досліджу	Примітки	Концентрація в дистильованій воді після десорбції, мг/дм	
				Cr^{3+}	Ni^{2+}
1	Пісок + цемент	Десорбція з будівельної суміші, після 24 годин витримки в дистильованій воді у співвідношенні цемент:пісок:сорбент – 1:20 (зразок:вода)	Будівельна суміш у співвідношенні компонентів цемент:пісок - 1:3	$\leq 0,03$	-
2	СТБ		Будівельна суміш компонентів цемент:пісок:сорбент – 7:20:1	-	-
3	ГСЗ			$\leq 0,02$	-
4	СТБ-КМ			$\leq 0,03$	-
5	ГСЗ-КМ			$\leq 0,02$	-

Отримані результати свідчать про присутність сторонніх домішок в будівельних матеріалах, а отже подальші дослідження мають похибку, яку враховано при наступних вимірюваннях концентрацій іонів Cr^{3+} та Ni^{2+} .

Для приготування заповнювачів для бетону використовувались відпрацьовані зразки глинистих сорбентів після очищення хром- та нікельвмісних стічних вод з промивних ванн гальванічного цеху ДП «Завод 410 ЦА». Результати експерименту наведені в таблиці 4.

Встановлено, що десорбція іонів Cr^{3+} та Ni^{2+} з будівельної суміші з відпрацьованими сорбентами не відбувається, що свідчить про можливість

утилізації відпрацьованих глинистих сорбентів у будівельних сумішах на основі цементу.

Таблиця 4

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

№ зразка	Характеристика зразка	Компонент	Концентрація компонента в дистильованій воді після десорбції, мг/дм
1	Цемент + пісок + ГСЗ (5%)	Ni^{2+}	-
2	Цемент + пісок + СТБ (5%)		-
3	Цемент + пісок + СТБ-КМ (5%)		-
4	Цемент + пісок + ГСЗ-КМ (5%)		-
5	Цемент + пісок + ГСЗ (5%)	Cr^{3+}	$\leq 0,02$
6	Цемент + пісок + СТБ (5%)		$\leq 0,02$
7	Цемент + пісок + СТБ-КМ (5%)		$\leq 0,02$
8	Цемент + пісок + ГСЗ-КМ (5%)		$\leq 0,02$

З метою моделювання природних процесів, що відбуваються при експлуатації будівельних виробів на основі будівельних сумішей із введеними до них відпрацьованими глинистими сорбентами, були проведені експериментальні дослідження щодо десорбції іонів Cr^{3+} та Ni^{2+} у водних розчинах зі змінними температурами та водневим показником рН.

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

Крім того, досліджено вплив змінних температур водного середовища, що імітує теплу пору року, а саме $+5^\circ\text{C}$, $+20^\circ\text{C}$ та $+45^\circ\text{C}$ на ефект вимивання іонів важких металів із будівельних виробів (табл.5).

Таблиця 5

Десорбція іонів Cr^{3+} та Ni^{2+} з будівельної суміші при змінних рН та температурі середовища

№ зразка	Компонент	Характеристика зразка	Концентрація компонента при змінних значеннях рН, мг/дм		Концентрація компонента при змінних значеннях температури, мг/дм		
			рН = 4,0	рН = 8,0	+ 5 ⁰ С	+ 20 ⁰ С	+ 45 ⁰ С
1	Ni^{2+}	Цемент + пісок + ГСЗ (5%)	-	$\leq 0,02$	-	-	-
2		Цемент + пісок + СТБ (5%)	-	$\leq 0,02$	-	-	-
3		Цемент + пісок + 10% СТБ-КМ (5%)	-	$\leq 0,02$	-	-	-
4		Цемент + пісок + 10% ГСЗ-КМ (5%)	-	$\leq 0,02$	$\leq 0,02$	$\leq 0,02$	$\leq 0,02$
5	Cr^{3+}	Цемент + пісок + ГСЗ (5%)	$\leq 0,02$	$\leq 0,02$	$\leq 0,02$	$\leq 0,02$	$\leq 0,02$
6		Цемент + пісок + СТБ (5%)	$\leq 0,02$	$\leq 0,02$	$\leq 0,02$	$\leq 0,02$	$\leq 0,02$
7		Цемент + пісок + 10% СТБ-КМ (5%)	$\leq 0,02$	$\leq 0,02$	$\leq 0,02$	$\leq 0,02$	$\leq 0,02$
8		Цемент + пісок + 10% ГСЗ-КМ (5%)	$\leq 0,02$	$\leq 0,02$	$\leq 0,02$	$\leq 0,02$	$\leq 0,02$

З отриманих даних очевидно, що в різних середовищах і при різних температурних умовах десорбція іонів Cr^{3+} та Ni^{2+} з будівельних сумішей на основі цементу не відбувається.

Отже, даний спосіб утилізації забезпечує надійне та екологічно безпечне депонування осадів після процесу сорбції без ризику забруднення навколишнього середовища.

ВИСНОВКИ

У дисертації вирішено актуальне науково-практичне завдання підвищення рівня екологічної безпеки очищення виробничих стічних вод від іонів хрому та нікелю шляхом застосування природних глинистих сорбентів.

Найбільш важливі наукові та практичні результати, висновки та рекомендації полягають у наступному:

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

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

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

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

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

4. Встановлено зростання сорбційної ємності зразків глинистих сорбентів в результаті їх модифікування шляхом обробки 10%-ою сірчаною кислотою.

Встановлено підвищення максимальної сорбційної ємності модифікованих зразків суглинку темно-бурого до 0,06 мг/г та глини спонділової зеленої до 0,062 мг/г по відношенню до іонів Cr^{3+} завдяки штучному розширенню пор та збільшенню питомої поверхні сорбенту. Отримані таким чином модифіковані сорбенти характеризуються більшою сорбційною ємністю по відношенню до іонів Cr^{3+} в порівнянні з природною формою.

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

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

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

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

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

Аналогічно встановлено відповідність ознак-ідентифікаторів для *Lactuca sativa* L. при застосуванні СТБ-КМ (середнє відхилення Δ відповідно, для корінців складає 12,5%, для стебел складає 9,4%).

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

Результати кореляційно-регресійного аналізу дозволяють прогнозувати зміну екологічного ризику процесу очищення стічних вод від іонів хрому (III) та нікелю глинистими сорбентами в залежності від типу сорбенту та результатів біотестування.

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

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

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

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

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

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

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

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

7. Radomska M., **Ryabchevsky O.**, Vologzhanina V., Kovalska V. The eia gap analysis for the project of dredging works at the southern bug riverю Екологічна безпека та природокористування. 2018. Т. 27. № 2. (Особистий внесок – формулювання методики експерименту).

Патенти на корисну модель

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

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

Тези доповідей на науково-практичних конференціях

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

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

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

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

14. **Рябчевський О.В.**, Бовсуновський Є.О. Екологічно безпечні природні матеріали у процесах відновлення елементів авіаційної техніки: збірник тез

доповідей Всеукр. наук. конф. студентів та аспірантів «Екологічна безпека держави». (м. Київ, 19-21 квітня 2011). Київ. 2011. С. 206–207.

15. **Рябчевський О.В.**, Франчук Г.М. Використання природних сорбентів у процесах очищення стічних вод від важких металів: збірник тез доповідей Всеукр. наук. конф. студентів та аспірантів «Екологічна безпека держави». (м. Київ, 15-17 квітня 2012). Київ. 2012. С. 229.

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

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

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

19. Radomska M., Vologzhanina V., **Ryabchevsky O.** The assessment of the dredging works impacts on the ecosystem of the Southern Bug: тези доп. Міжнарод. наук.-прак. конф. «Регіон-2018»: суспільно-географічні аспекти» (м. Харків, 3-4 квітня 2018). Харків, 2018. С. 197–199.

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

АНОТАЦІЯ

Рябчевський О.В. Очищення стічних вод від іонів хрому та нікелю глинистими сорбентами. – Рукопис.

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

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

За допомогою рентгенографічного аналізу, газової адсорбції та гравіметричного методу досліджено структуру та хімічний склад глинистих сорбентів. Досліджено сорбційні властивості природних глинистих матеріалів (глини спонділової зеленої та суглинку темно-бурого) щодо іонів хрому (III) та нікелю (II), визначено основні параметри протікання процесу адсорбції та

умови максимальної ефективності застосування сорбентів. Встановлено, що для досягнення максимального ступеня очищення при мінімальних витратах сорбційного матеріалу необхідне співвідношення «тверда речовина - рідина» складає 1:50.

Проведено інтерпретацію даних у межах моделей сорбції та обрано моделі, які найкраще описують процес. Встановлено, що максимальна адсорбційна ємність зразку глини спонділової зеленої щодо іонів Ni^{2+} у 1,5 рази вища ніж у зразка суглинку темно-бурого і складає 0,245 мг/г. Сорбційна ємність глини спонділової зеленої по відношенню до іонів Cr^{3+} - 0,042 мг/г, а при застосуванні СТБ – сорбція не спостерігається.

Отримано нові сорбційні глинисті матеріали на основі природних зразків шляхом їх хімічної модифікації з метою покращення сорбційних властивостей. Визначено основні умови процесу модифікації та встановлено зростання максимальної сорбційної ємності.

Встановлено екологічний ризик застосування глинистих сорбентів при очищенні води від іонів металів на основі результатів біотестування за допомогою тест-об'єктів *Allium cepa L.* та *Lactuca sativa L.* Методом кореляційно-регресійного аналізу встановлено тісноту зв'язку між зміною відносного екологічного ризику застосування глини спонділової зеленої і суглинку темно-бурого для очищення стічних вод та змінами індикаційних ознак у тест-об'єктів *Allium cepa L.* та *Lactuca sativa L.* Розраховані коефіцієнти кореляції вказують на сильний зв'язок при застосуванні *Lactuca sativa L.* та достатню тісноту зв'язку для тест-об'єкту *Allium cepa L.*

Досліджено та обґрунтовано напрям утилізації відпрацьованих сорбентів через їх депонування у будівельних сумішах на основі цементу, що дозволяє зменшити кількість шламу та забезпечує надійну фіксацію сорбату, запобігаючи міграції важких металів у системі «вода-грунт», у тому числі при змінах значень рН та температури навколишнього середовища.

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

ANNOTATION

Ryabchevsky O.V. The treatment of waste water for chromium and nickel ions removal by clay sorbents. - Manuscript.

PhD Thesis for the degree of the candidate of Engineering sciences in the specialty 21.06.01 - Environmental safety. – National Aviation University, Kyiv, 2019.

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

The structure and chemical composition of clay sorbents have been investigated by X-ray analysis, gas adsorption and gravimetric method. The sorption properties of natural clay materials (spondyl green clay and dark brown loam) have been studied

for chromium (III) and nickel (II) ions, the main parameters of the adsorption process and the maximum efficiency of the sorbents application have been determined. It has been established that in order to achieve the maximum level of pollutants removal with minimum consumption of sorption material, the ratio of “solid matter – liquid” should be 1:50.

The sorption data has been arranged into sorption models and the models that best describe the process are selected. It has been found that complete adsorption capacity of the sample on the spondyl green clay ions Ni^{2+} is 1.5 times higher than the standard dark brown loam and it reaches 0.245 mg/g. The adsorption capacity of spondyl green clay in relation to ions of Cr^{3+} is 0,042 mg/g, and when applying DBL - sorption is not observed.

New sorption clay materials have been obtained on the basis of natural samples by their chemical modification in order to improve the sorption properties. The basic conditions of the modification process and the growth of the maximum sorption capacity are also determined.

The ecological risk assessment of the clay sorbents application in water treatment from metal ions is based on the results of biotesting with the help of test objects *Allium cepa L.* and *lactuca sativa L.* The method of correlation-regression analysis has demonstrated the close dependence between the change in the relative ecological risk and waste water treatment with spondyl green clay and of dark brown loam, which is seen from the changes in the indicative parameters of the test objects *Allium cepa L.* and *Lactuca sativa L.* The calculated correlation coefficients indicate a strong correlation in the application of *Lactuca sativa L.* and the sufficient correlation for the *Allium cepa L.*

The method of the worked sorbents management through their deposit in constructional mixtures based on cement has been explored and discussed; it allows reducing the amount of sludge and provides reliable fixation of sorbate, preventing the migration of heavy metals in the water-soil system, including changes in ambient pH and temperature.

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