

ОЧИЩЕННЯ СТИЧНИХ ВОД ВІД ІОНІВ ХРОМУ ПРИРОДНИМИ СОРБЕНТАМИ. ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ

Робота присвячена розробці технології очищення стічних вод шкіряно-хутрового виробництва від іонів хрому шляхом адсорбції бентонітом Черкаського родовища в статичних умовах. Перспективність та ефективність бентонітових глин для очищення стічних вод підтверджена їх перевагами перед іншими сорбентами, а саме вони виграють в доступності, собівартості та можливості регенерації і багаторазовому використанні. Проведені дослідження підтвердили доцільність використання бентонітових глин для очищення хромовмісних стічних вод. Процеси адсорбції адаптовані до відомих технологічних схем очищення стічних та поверхневих вод, що забруднені іонами важких металів; досліджені технологічні аспекти очищення стічних вод шляхом адсорбції на природних дисперсних сорбентах. Як найбільш оптимальний метод відділення відпрацьованого сорбенту обрано його осадження під дією сили тяжіння. Дозування флокулянта дозволяє прискорити процес і збільшити ступінь осадження. Визначено основні параметри процесу осадження використаного сорбенту. Представлені основні варіанти регенерації відпрацьованих сорбентів. Розроблено технологічні схеми очищення стічних вод від іонів важких металів з подальшою регенерацією та осадженням відпрацьованих сорбентів. Одержав подальший розвиток метод послідовної адсорбції, згідно з яким на першій стадії відбувається поглинання хрому (одинарна сорбція чи хроматографічне розділення), а на другій – послідовно адсорбція аніонів.

Ключові слова: природні дисперсні сорбенти, стічні води, іони важких металів, осадження, регенерація.

H.V. SAKALOVA

Vinnytsia State Pedagogical University named after Mykhailo Kotsiubynsky

CLEANING STEEL WATER FROM CHROME IONS WITH NATURAL SORBENTS. TECHNOLOGICAL ASPECTS

This work is dedicated to development of scientific technologies of sewage water clarification of production of leather and fur enterprises from chrome ions by the way of adsorption by bentonite from Cherkasy field in static conditions. Perspective and efficiency of application of bentonite clays for clarification of sewage water are confirmed by their advantages before other sorbents, that is: they win in accessibility, cost, and possibility of regeneration and multiple usages. The researches proved expediency of usage the bentonite clays for clarification of sewage water from chrome (III) ion. The adsorption processes were adapted to known technological schemes of sewage and polluted surface water purification that was heavy metal ions. There were measured the technological aspects of water purification by using adsorption on natural dispersed sorbents. As the most optimal method for separating the spent sorbent, its precipitation under the action of gravity was chosen. Dosing flocculants allows you to speed up the process and increase the degree of sedimentation. The main parameters of the deposition process used sorbent. The main options for regeneration of spent sorbents are presented. The technological schemes of drain water purification from heavy metal ions contamination were developed; as well as the following sedimentation and regeneration of sorbents. The method of sequential adsorption has been further developed, according to which absorption of chrome (single sorption or chromatographic separation) occurs at the first stage, and consecutive adsorption of anions occurs at the second stage.

Key words: natures dispersed sorbents, sewage, ions of heavy metals, sedimentation, regeneration.

Вступ

Важкі метали утворюють групу найнебезпечніших забруднювачів навколишнього середовища. У поверхневі природні водойми (моря, озера, річки, водосховища) з промисловими стічними водами надходить значна кількість іонів важких металів, які стають істотною перешкодою в життєдіяльності мікробіонтів. Стічні води шкіряної промисловості містять велику кількість розчинних і нерозчинних сполук, мають неприємний запах, темний колір, піняться і є токсичними. Ступінь забруднення і кількість стічних вод, які утворюються в процесі переробки шкіряної і хутрової сировини, залежать від видів шкіри та хутра, які виробляють, технології виробництва і, перш за все, підготовчих процесів і дублення. Вміст іонів хрому(III) у стоках шкіряних виробництв може досягати 3000 та більше мг/дм³ [1]. Враховуючи токсичність даного металу, стоки, що містять його сполуки, підлягають обов'язковій очистці перед їх викидом у природні водойми.

Сполуки три- та шестивалентного хрому виявляють протилежну фізіологічну дію. Якщо мікрокількості сполук Cr(III) відіграють важливу роль у метаболізмі ссавців, то сполуки Cr(VI) виявляють токсичну дію на біологічні системи та канцерогенну – на людей. Порівняно зі сполуками Cr(III) сполуки хрому(VI) є розчинними в широкому інтервалі рН, мають більшу мобільність, а тому є більш небезпечними для живих організмів. Крім того, шкідливий вплив шестивалентного хрому посилюється внаслідок того, що негативно заряджені йони HCrO_4^- , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ обмежено зазнають сорбування глинами, що сприяє підвищенню їхньої мобільності та посиленню небезпечної дії [2]. У річкових незабруднених і слабо забруднених водах вміст хрому коливається від декількох десятків часток мікрограма у літрі до декількох мікрограмів в літрі, у забруднених водоймах вона досягає декількох десятків і сотень мікрограмів в літрі. Середня концентрація в морських водах – 0,05 мкг/дм³, в підземних водах – зазвичай у межах $n \cdot 10 - n \cdot 10^2$

мкг/дм³ [3]. Вміст хрому у водоймах господарсько-питного використання не повинен перевищувати ГДК для Cr (VI) 0,05 г/м³.

Стічні води шкіряно-хутрових підприємств представляють складні багатокомпонентні системи, однак традиційні методи їх очищення не можуть забезпечити достатню повноту видалення домішок шкідливих речовин та одночасне концентрування речовин для їх повторного використання. Отже, вилучення сполук хрому являє собою складне, але водночас важливе науково-технічне та екологічне завдання [4].

Одним із найбільш перспективних методів вилучення радіоактивних, токсичних і цінних домішок із водних розчинів є сорбційне розділення. Особливі переваги йонообмінні методи мають у тих випадках, коли вихідна концентрація небажаних домішок відносно мала, а ступінь їх вилучення повинен бути високим.

Аналіз останніх публікацій [5–8] свідчить про доцільність застосування адсорбційних методів для очищення стічних вод від забруднювачів з використанням природних дисперсних мінералів як адсорбентів. Очищення водних розчинів за допомогою дисперсних сорбентів відповідає багатьом вимогам екологічно чистого та енергоощадного виробництва. Потужні геологічні запаси, дешеве видобування породи, проста підготовка до транспортування та використання, можливість використання відпрацьованих сорбентів у інших технологіях – основні переваги використання природних мінералів.

Метою роботи є дослідження ефективності адсорбційного методу очищення стічних вод шкіряно-хутрового виробництва від іонів хрому(III) з використанням природного бентоніту Черкаського родовища.

Експериментальна частина

Опис методики проведення досліджень. Обраний метод адсорбції іонів Cr³⁺ шляхом дозування сорбенту у розчин і періодичного перемішування забезпечує максимальну площу контакту між фазами, що дозволяє в повній мірі використати поглинальну ємність сорбенту. Недоліком цього методу є необхідність очищення обробленої води від відпрацьованого сорбенту. Найбільш доцільним в даному випадку є розділення сорбенту і води під дією сили тяжіння.

Для встановлення діапазону режимних параметрів, за якими необхідно проводити детальне дослідження процесів адсорбції, була виконана серія попередніх експериментів, що дало можливість зробити такі висновки:

- 1) коливання температури від +10 до +30°C не виявляє помітного впливу на ступінь адсорбції іонів хрому бентонітом;
- 2) максимальне поглинання іонів хрому відбувається впродовж 30 хвилин, а практично повне – через 6–8 годин;
- 3) раціональною кількістю дозування є 5–8 г бентоніту на 1 дм³ забрудненої води (за умови, що вихідна концентрація поллютанту не перевищує 1000 мг/дм³).
- 4) в умовах постійного перемішування (при кількості обертів мішалки 70–80 за хвилину) максимальне поглинання іонів хрому становить 87,2%.

Природні сорбенти мають розвинену пористу структуру, що проявляється у значній розбіжності у густині різних частинок. В зв'язку з цим процес осадження сорбенту у воді під дією сили тяжіння досить тривалий [8]. Нами запропоновано підвищити інтенсивність осадження відпрацьованого сорбенту шляхом укрупнення частинок внаслідок їх агломеризації в результаті введення в систему флокулянта. Добре зарекомендував себе поліакриламід (ПАА) – полімерний коагулянт, хімічно інертний до бентоніту із досить високими флокуляційними властивостями. Для проведення флокуляції адсорбенту рекомендовано використовувати 2% робочі розчини коагулянтів. Для приготування цих розчинів 15-відсотковий розчин полімеру дозували в об'ємі 13,3 см³ і доводили у мірній колбі до мітки 100 см³ дистильованою водою.

В ході експерименту також визначали вплив флокулянту, а саме поліакриламід (ПАА) на ступінь адсорбції. Для дослідження впливу флокулянту на ступінь адсорбції у модельні розчини, що містили іони Cr³⁺ та адсорбент, дозували ПАА в різні часові проміжки проведення процесу. Дослідження проводили для модельних розчинів з досліджуванним іоном важкого металу для різних початкових концентрацій. Для того, щоб флокуляція відбувалась швидко і в усьому об'ємі розчину, систему інтенсивно перемішували за визначеним режимом у електромагнітних змішувачах. Розчин ПАА відповідно дозували на початку процесу (1), через 5(2) і 10 (3) годин. Отримані результати свідчать, що введення в систему розчину ПАА сприяло сповільненню процесу сорбції. Це могло бути викликано агломеризацією глинистих частинок в процесі флокуляції, внаслідок чого зменшувалась поверхня масообміну та їх поглинальна здатність. Також не виключений процес десорбції поллютантів внаслідок катіонного обміну, однак основною причиною сповільнення варто вважати колоїдним захистом глинистих частинок. Тому доцільно дозувати розчин ПАА наприкінці процесу.

Оцінити кінетику осадження процесу найбільш точно можна лише за допомогою експериментальних досліджень. Дослідження кінетики осадження проводили таким чином: після останнього перемішування дослідних зразків в систему додавали розчин ПАА; впродовж певного часового проміжку визначали мутність розчину – пробу відбирали у верхній частині розчину. Досліди проводили на фотоелектроколориметрі з зеленим світлофільтром ($\lambda=530$ нм). Для отримання стандартних розчинів, на основі яких будували калібрувальну криву, визначену кількість сорбенту змішували з водою і розчином ПАА до отримання однорідної суспензії. Оскільки доза ПАА в розчині незначна (2-5мл 2%-го розчину), його концентрацією нехтували. Питомий показник поглинання визначали експериментальним методом і

отримали відповідні значення (таблиця 1):

Таблиця 1

Значення питомого показника поглинання E		
	Без забруднювача	З наявним іоном Cr^{3+}
Бентоніт	0,0193	0,0219
Бентоніт +ПАА	0,0208	0,0223

Результати експериментальних досліджень кінетики осадження сорбентів у водному середовищі, яке очищалося в умовах різного їх початкового вмісту представлені у вигляді графічних залежностей концентрації сорбенту у воді від часу процесу (рис. 1).

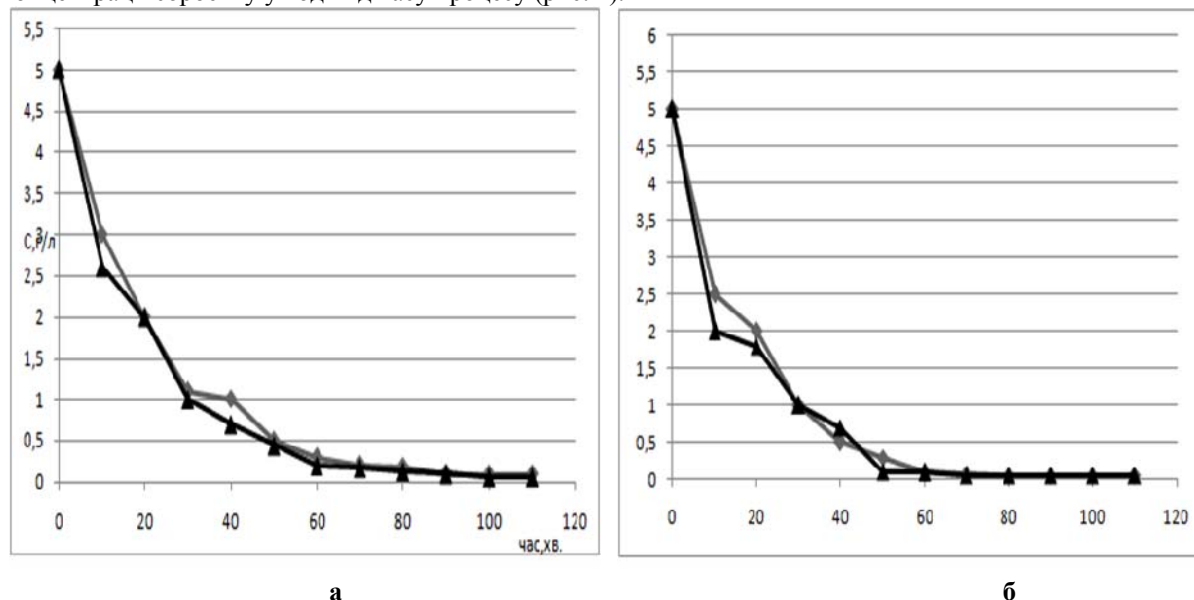


Рис. 1. Кінетика осадження бентоніту, г/л, а) без дозування ПАА; б) з дозуванням ПАА. (Наявні іони в розчині: \blacktriangle - Cr^{3+} ; \blacklozenge -без іонів важких металів)

Результати досліджень свідчать, що у початковий момент часу проходить найбільш інтенсивне осадження частинок крупних фракцій (40 хвилин). Цей період відповідає стрімкому зниженню концентрації сорбенту у воді. Далі інтенсивність очищення значно знижується і визначається швидкістю осадження частинок найдрібнішої фракції. Порівняння приведених вище графічних залежностей дає можливість стверджувати, що дозування розчину ПАА дозволяє знизити час осадження на 20 хвилин та збільшити ступінь осадження в середньому на 30%. В межах кожного графіка спостерігається краще осадження адсорбенту, насиченого іоном хрому в порівнянні з системою глина-вода, що найбільш імовірно пов'язано зі збільшенням розмірів насичених глинистих частинок.

Для реалізації практичних задач очищення води від завислих речовин важливим є визначення швидкості осадження частинок сорбенту. Тому нами для досліджуваних систем розраховані такі показники, як середня та фіктивна швидкості, а також відносна кількість осаду, що утворюється. Експериментальні дані свідчать, що лімітуючою стадією процесу очищення є осідання найдрібніших фракцій, тому оцінку швидкості осадження частинок адсорбенту проводили саме для цього періоду. За значення початого масового вмісту сорбенту у воді приймали його значення для моменту переходу процесу постійної низької інтенсивності осадження. Для бентоніту цей період наступив за 25÷30 хвилин. Починаючи із вказаного часу процес осадження характеризується лінійною залежністю. Результати розрахунків приведені у таблиці 2. Отримані величини можна використовувати для розрахунку та вибору очисного обладнання. Узагальнюючи отримані результати можна стверджувати, що дозування ПАА збільшує середню та відсоткову швидкість осадження. Це в свою чергу дозволяє рекомендувати флокуляційне осадження для інтенсифікації інтегрованої технології очищення стоків від важких металів адсорбцією природними дисперсними сорбентами в цілому.

Таблиця 2

Результати розрахунків фіктивної швидкості осадження сорбентів у воді

Сорбент	P	u_{cp} , см/с	$u_{фz}$, см/с
Бентоніт	2	0,0014	0,0027
Бентоніт +ПАА	1	0,0043	0,0053

На нашу думку, користуючись теоретичними розробками та даними експериментів, доцільніше використовувати технологічну схему очищення, що передбачає додаткове очищення води після реагентного осадження та видалення осаду. У випадку концентрації іонів важких металів у воді до 0,3÷0,5 г/л, адсорбційне очищення проводять без додаткового реагентного осадження (цикл 1–6). Спрощена схему

можна використовувати для очищення стічних вод після додублювання і протравного фарбування [9].

Запропоновано технологічну схему очищення стічної води на базі природного сорбенту – бентоніту за повним циклом (1–10). Така принципова схема очищення стічних вод після дублення шкіряного виробництва приводиться на рис. 2.

Стічні води через колектор (1), де відбувається вирівнювання складу СВ з різних технологічних операцій подаються у відстійник (6). У реактор (7) для хімічного осадження подають стічну воду з відстійника (6), розчин кальцій гідроксиду (8), а через годину інтенсивного перемішування – синтетичний флокулянт (9). Суміш відстоюють до повного відділення осаду. Стоки після реагентного очищення (7) відділяють від осаду за допомогою вакуум-фільтра (10), та направляють в реактор з мішалкою (2), одночасно проводять контрольне вимірювання концентрацій забрудненої води після осадження. В реактор з мішалкою (2) попередньо завантажено бентоніт у кількості 5 г/дм³ води. Реактор (2) представляє циліндричну ємність, можливо, зі з'ємною кришкою із встановленим на ній пристроєм для перемішування. Привід мішалки здійснюється від вертикального електродвигуна з редуктором (3). Апарат виконано із кислотостійкої сталі марки 08X18H10T, він має емалезахисне покриття. По закінченню перемішування в апарат дозують розчин ПАА в кількості 0,2% від маси бентоніту для прискорення осадження забруднювачів (4). Після повного осадження (до 1 год) продуктів обміну суспензію розділяють. Очищену воду можна повторно використовувати у виробничому циклі. Вологий відпрацьований сорбент подається у сушарку барабанного типу (5), де зневоднюється і розмелюється до фракції менше 0,5 мм, після чого направляється в ємність для зберігання (11). Температуру сушіння можна прийняти рівною 120⁰С.

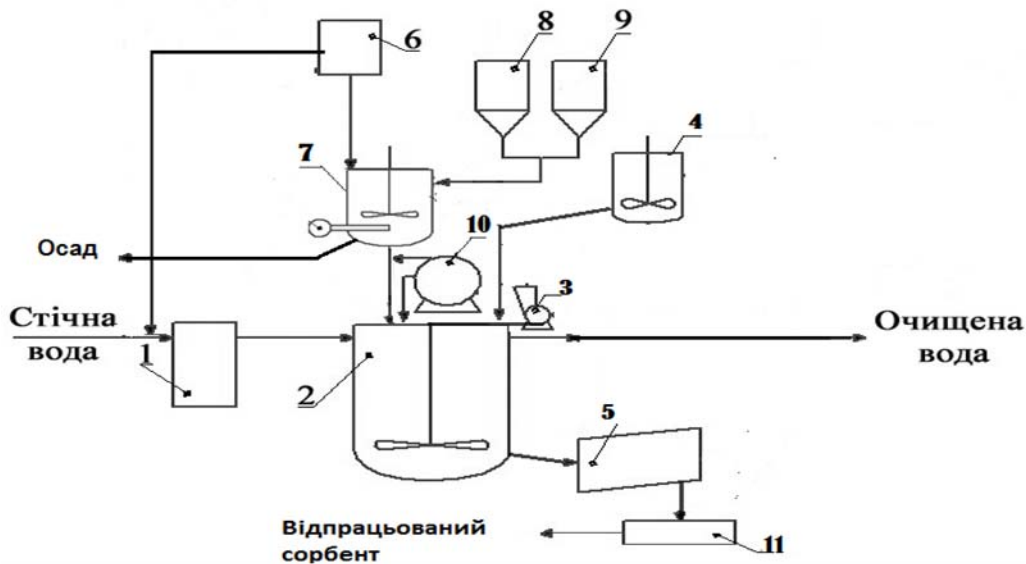


Рис. 2. Принципова технологічна схема очищення гальванічних стоків від іонів важких металів із застосуванням природного дисперсного сорбенту

Відпрацьований бентоніт, може бути регенований методом десорбції. У колону подається розчин солі або кислоти, який витіснить хром з бентоніту, згідно з реакцією:



Вартість природних дисперсних сорбентів невелика, недоцільно планувати регенерацію відпрацьованих сорбентів, оскільки вартість регенування буде на порядок вищою від вартості нового сорбенту. Одним із перспективних напрямків використання відпрацьованого цеоліту є застосування його у послідовній сорбції (рис. 3) [10]. Адсорбція Cr³⁺ є першою стадією послідовного процесу сорбції. Таким чином даний метод не лише забезпечує очищення стічних вод від іонів хрому на виробництвах, але й дає змогу модифікувати бентонітову структуру.

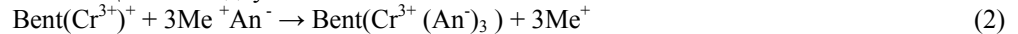


Рис. 3. Схема послідовної адсорбції

Вдало підібраний модифікатор дозволить послідовно провести другу стадію сорбції, що забезпечує

утилізацію сорбенту після першої стадії сорбції. Очевидно, що відпрацьований сорбент можливо використати для очищення стічних вод, що мають кислу реакцію, а таких рідин близько 10 % від загального обсягу стічних вод виробництва. Наприклад, адсорбційне очищення можливо провести для відпрацьованих пікельних розчинів, у випадку, коли на них не проводять подальше дублення, як це можливо в технологічних схемах виробництва хутра [11].

Встановлено, що поглинання сульфатів, ацетатів і форміатів відбувається за механізмом хемосорбції після співосадження вивільнених за рахунок іонного обміну катіону відповідної солі на обмінні катіони, що містить бентоніт. Це може відбуватись за схемою:



При цьому необхідно врахувати наступні особливості складу та способів очищення стічних вод шкіряно-хутрового виробництва:

- відпрацьовані пікельні розчини містять значну кількість завислих речовин, що сприяють «злипання» глинистих частинок та значно зменшують ефективність очищення, тому перед адсорбцією потрібно провести попереднє механічне очищення відпрацьованої рідини.

- за умови повторного використання адсорбенту, на стадії осадження розчин ППА з метою прискорення осадження дозувати не рекомендовано, оскільки зменшується поверхня масообміну та поглинальна здатність сорбенту.

- нами також розглянута можливість повторного використання сорбенту для очищення відмочувально-зольних і знезольовальних рідин від завислих білкових речовин. Відпрацьований сорбент з поліакриламідом сприяє агломерації завислих речовин і їх швидкому осіданню [11].

Висновки.

В роботі досліджено й науково обґрунтовано спроможність бентонітової глини як природного сорбенту поглинати іони хрому(III) з метою очищення стічної води та покращення її фізико-хімічних та органолептичних показників за рахунок високих адсорбційних, іонообмінних і фільтраційних властивостей, а також їх розповсюдженості на території України та відносно невисокої вартості.

Експериментально доведено, що максимальне поглинання іонів хрому відбувається впродовж 30 хвилин, а практично повне – через 6–8 години. Визначено ступінь очищення стічної води при різних концентраціях забруднювачів та кількостях дозованого сорбенту. Раціональною дозою є 5–8 г бентоніту на 1 дм³ забрудненої води (за умови, що вихідна концентрація поллютанту не перевищує 1000 мг/дм³).

Дозування розчину поліакриламіду наприкінці процесу дозволяє знизити час осадження відпрацьованого сорбенту на 20 хвилин та збільшити ступінь осадження в середньому на 30%. Для визначення швидкості осадження частинок сорбенту розраховано такі показники, як середня і фіктивна швидкості, а також відносна кількість осаду, що утворюється. За умови повторного використання сорбенту, дозування ППА не рекомендується.

Розроблена технологія очищення стічних вод від іонів хрому, яка передбачає очищення стічних вод з концентрацією Cr³⁺ 2-2,5 г/л та з концентрацією до 0,5 г/л адсорбцією бентонітом. Рекомендовано повторне використання відпрацьованого висушеного сорбенту для очищення стічних вод, що мають кислу реакцію, або для прискорення осадження завислих білкових речовин.

Література

1. Шалбуев Д. В. Практикум по оценке качества сточных вод на кожевенно-меховых предприятиях / Шалбуев Д. В. – Улан-Удэ : Изд-во ВСГТУ, 2006. – 77 с.
2. Розвиток і відтворення ресурсного потенціалу суб'єктів еколого-економічних, туристичних та екоінформаційних систем: монографія / колектив авторів ; за наук. ред. М.С. Мальованого. – Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2015. – С. 85–89.
3. Sabadash V. Concurrent sorption of copper and chromium cations by natural zeolite. / V. Sabadash, J. Gumniński, O. Mylanyk, L. Romaniuk // Environmental problems. – 2017. – Volume2, number1. – P. 159–162.
4. Большанина С. Б. Очищення стічних вод гальванічних виробництв сорбційними методами / С. Б. Большанина, Г.М. Гурець, Д.С. Балабуха, Д.В. Міляева // Екологічна безпека. – 2014. – № 1. – С. 114–118.
5. Petrushka I.M. Cesium sorption intensification by complex natural sorbents from liquid radioactive media / I.M. Petrushka, J.J. Jatczyshyn, K.I. Petrushka // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2014. –V. 5. 10(71). – P. 47.
6. Петрус Р. Технології очищення стоків із застосуванням природних дисперсних сорбентів / Р. Петрус, М. Мальований, Й. Варчол, З. Одноріг, І. Петрушка, Г. Леськів // Хімічна промисловість України. – 2003 – № 2 (55). – С. 20–22.
7. Гумницький Я.М. Сорбція іонів хрому із водних розчинів природним кліноптилолітом / Я.М. Гумницький, О.В. Сидорчук // Вісн. Нац. ун-ту Львівська політехніка: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2013. – № 761. – С. 303–305.
8. Sakalova G. Investigation of the Method of Chemical Desorption For Extraction of Nickel Ions (Ni) from Bentonite Clays / Galyna Sakalova, Tamara Vasylynych, Nataliya Koval, Viktoriia Kashchei // Environmental problems. – 2017. – Vol. 2, No. 4. – P. 187–190.

9. Абрамов С.И. Сточные воды кожевенного производства / Абрамов С.И. – М. : Стройиздат, 1982. – 245 с.
10. Сидорчук О.В. Технологічна схема очищення стічних вод від фосфатів модифікованими цеолітами типу Z-Cu²⁺ / О.В. Сидорчук // Вісн. Нац. ун-ту Львівська політехніка: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – Львів, 2014. – № 787. – С. 297–300.
11. Касьян Е.Є. Розрахунки у шкіряно-хутровому виробництві : навчальний посібник / Е.Є. Касьян. – К. : КНУТД, 2002. – 308 с.

References

1. Shalbuev D. V. Praktikum po otsenke kachestva stochnykh vod na kozhevenno-mekhovykh predpriyatiyakh / Shalbuev D. V. – Ulan-Ude : Yzd-vo VSHTU, 2006. – 77 s.
2. Rozvytok i vidtvorennia resursnoho potentsialu subiektiv ekolohe-ekonomichnykh, turystychnykh ta ekoinformatsiinykh system: monohrafiia / kolektyv avtoriv ; za nauk. red. M.S. Malovanoho. – Lviv : Vydavnytstvo Lvivskoi politekhniki, 2015. – S. 85–89.
3. Sabadash V. Concurrent sorption of copper and chromium cations by natural zeolite. / V. Sabadash, J. Gumnitsky, O. Mylanyk, L. Romaniuk // Environmental problems. – 2017. – Volume2, number1. – P. 159–162.
4. Bolshanina S. B. Ochyshchennia stichnykh vod halvanichnykh vyrobnytstv sorbtsiinymy metodamy / S. B. Bolshanina, H.M. Hurets, D.S. Balabukha, D.V. Miliiaeva // Ekolohichna bezpeka. – 2014. – № 1. – S. 114–118.
5. Petrushka I.M. Cesium sorption intensification by complex natural sorbents from liquid radioactive media / I.M. Petrushka, J.J. Jatczyshyn, K.I. Petrushka // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2014. –V. 5. 10(71). – R. 47.
6. Petrus R. Tekhnolohii ochyshchennia stokiv iz zastosuvanniam pryrodnykh dyspersnykh sorbentiv / R. Petrus, M. Malovanyi, Y. Varchol, Z. Odnorih, I. Petrushka, H. Leskiv // Khimichna promyslovist Ukrainy. – 2003 – № 2 (55). – S. 20–22.
7. Humnytskyi Ya.M. Sorbtsiia ioniv khromu iz vodnykh rozchyniv pryrodnym klynoptylitolim / Ya.M. Humnytskyi, O.V. Sydorчук // Visn. Nats. un-tu Lvivska politekhnika: Khimii, tekhnolohiia rehovyn ta yikh zastosuvannia. – 2013. – № 761. – S. 303–305.
8. Sakalova G. Investigation of the Method of Chemical Desorption For Extraction of Nickel Ions (Ii) from Bentonite Clays / Galyna Sakalova, Tamara Vasylynych, Nataliya Koval, Viktoriia Kashchei // Environmental problems. – 2017. – Vol. 2, No. 4. – R. 187–190.
9. Abramov S.Y. Stochnye vody kozhevennoho proyzvodstva / Abramov S.Y. – M. : Stroyzdat, 1982. – 245 s.
10. Sydorчук O.V. Tekhnolohichna skhema ochyshchennia stichnykh vod vid fosfativ modyfikovanymy tseolitamy typu Z-Cu²⁺ / O.V. Sydorчук // Visn. Nats. un-tu Lvivska politekhnika: Khimii, tekhnolohiia rehovyn ta yikh zastosuvannia. – Lviv, 2014. – № 787. – S. 297–300.
11. Kasian E.Ie. Rozrakhunky u shkiriano-khutrovomu vyrobnytstvi : navchalnyi posibnyk / E.Ie. Kasian. – K. : KNUVD, 2002. – 308 s.

Рецензія/Peer review : 24.11.2018 р.

Надрукована/Printed :18.12.2018 р.
Рецензент: к.т.н., доц. Василінич Т.М.