

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

ЗАСІДКО ІРИНА БОГДАНІВНА



УДК 628.1.033:628.336

**ЗМЕНШЕННЯ ТЕХНОГЕННОГО НАВАНТАЖЕННЯ ПРИ ОЧИЩЕННІ
СТІЧНИХ ВОД ТА УТИЛІЗАЦІЇ ОСАДУ**

Спеціальність 21.06.01 – Екологічна безпека

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Івано-Франківськ 2021

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Івано-Франківському національному технічному університеті нафти і газу Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник:

доктор технічних наук, професор
Полутренко Мирослава Степанівна,
Івано-Франківський національний
технічний університет нафти і газу,
завідувач кафедри хімії

Офіційні опоненти:

доктор технічних наук, професор
Мальований Мирослав Степанович,
Національний університет «Львівська
політехніка», завідувач кафедри екології
та збалансованого природокористування

доктор технічних наук, професор
Волошкіна Олена Семенівна,
Київський національний університет
будівництва і архітектури, завідувач
кафедри охорони праці та
навколишнього середовища

Захист відбудеться «26» березня 2021 року об 11-00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д20.052.05 Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу за адресою: 76019, м. Івано-Франківськ, вул. Карпатська, 15.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу за адресою: 76019, м. Івано-Франківськ, вул. Карпатська, 15 та на сайті спеціалізованої вченої ради Д20.052.05 за електронною адресою:

<https://nung.edu.ua/department/specializovana-vchena-rada-d2005205>

Автореферат розісланий « 18 » лютого 2021 року

Учений секретар спеціалізованої
вченої ради Д20.052.05
доктор технічних наук, професор



Л.М. Архипова

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Однією з надзвичайно важливих проблем в комплексі питань захисту довкілля є проблема забруднення природних вод важкими металами, які є небезпечними, токсичними забруднювачами з кумулятивною дією. Однією з причин забруднення природних вод важкими металами є скид у водні об'єкти недостатньо очищених промислових і комунально-побутових стічних вод. Попадаючи із стічними водами комунальних підприємств у водні об'єкти, вони вступають у взаємодію з компонентами водного середовища і становлять загрозу для питного та рибогосподарського водопостачання. Крім того, важкі метали із недостатньо очищених стічних вод переходять в осади, що утворюються на каналізаційних очисних спорудах, кількість і накопичення їх з року в рік зростає. Утилізація осадів стічних вод (ОСВ) стає неможливою через високий вміст у них важких металів.

Для очищення природних і стічних вод широко використовуються адсорбенти різної хімічної структури. Однак, багато адсорбентів мають високу вартість, тому актуальним є пошук адсорбентів, які є доступними, недорогими та забезпечують високий ступінь очищення води. Одним із них є природний сорбент – цеоліт, який завдяки пористій структурі має високу адсорбційну здатність. Аналіз літературних джерел показує, що дослідження в основному стосуються загальних закономірностей процесу адсорбції. Комплексне вирішення питання очистки стічних вод та утилізації осадів мало висвітлене. Тому, актуальним є дослідження статички та динаміки поглинання окремих компонентів природним цеолітом структури кліноптилоліту на прикладі сполук купруму та мангану та розробка схеми утилізації осадів стічних вод.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота відповідає науковим напрямкам кафедр Інституту природничих наук і туризму Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу і виконувалась відповідно до науково-дослідницьких тематик та календарних планів тем: РК 0120U102284, 2020 рік «Оцінка впливу на довкілля будівництва мікро ГЕС на р. Білий Потік в межах с. Ділове Рахівського району Закарпатської області», Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу, м. Івано-Франківськ.

NCN 2014/15/B/ST10/03862, 2015-2020 роки «Rekonstrukcja i prognoza reakcji systemu rzecznoego zmienionego przez górnictwo rud Zn-Pb na zakończenie eksploatacji», Інститут охорони природи Польської академії наук, м. Краків.

Мета і завдання дослідження. Метою роботи є підвищення рівня екологічної безпеки гідроекосистем шляхом зменшення техногенного навантаження при очищенні стічних вод та утилізації осадів.

Для досягнення поставленої мети планувалося вирішення таких завдань:

- провести аналіз сучасного стану очищення стічних вод та обґрунтувати необхідність вибору природних сорбентів;
- провести експериментальні дослідження адсорбційних властивостей природних сорбентів та визначити оптимальні режимні параметри проведення

процесу адсорбційного очищення в умовах роботи очисних споруд комунальних підприємств;

- ідентифікувати експериментальні дані теоретичним моделям процесів адсорбції;

- дослідити можливість одержання біосорбенту піролізом ОСВ комунальних підприємств та провести порівняльний аналіз питомої адсорбційної здатності біосорбенту та цеоліту для іонів купруму і мангану, а також дослідити можливість використання ОСВ в якості модифікуючої добавки для керамічних виробів;

- провести математичне моделювання економіко-екологічної системи комунальних підприємств з метою оптимізації управлінських рішень по зменшенню екологічних ризиків при одночасному рості економічних показників.

Об'єкт дослідження – очищення стічних вод від важких металів та утилізація осадів стічних вод.

Предмет дослідження – процеси адсорбції важких металів із стічних вод природними сорбентами та утилізації осадів стічних вод.

Методи дослідження. Теоретичні аспекти роботи базуються на розробках та висновках відомих вчених в галузі адсорбції – Мальованого М.С., Гумницького Я.М., Сакалової Г.В., Василечко В.О., Василінич Т. М., Петрус Р., Одноріг З.С. та інших вчених. Під час проведення експериментальних досліджень для визначення показників якісного стану вод та вмісту в них важких металів, складу та властивостей осадів стічних вод були використані методи фотометричного, рентгенфлуоресцентного, атомно-абсорбційного, гравіметричного аналізів та рН-метрії. Обробка експериментальних даних виконана із застосуванням комп'ютерної програми MS Excel, математичне моделювання економіко-екологічної системи доведене до чисельної реалізації у вигляді програмних комплексів за методами Рунге-Кутта.

Наукова новизна отриманих результатів:

- вперше експериментально встановлено оптимальні режимні параметри сорбційного очищення цеолітом стічних вод комунальних підприємств від іонів купруму та мангану, визначено час сорбції, отримано залежності по впливу рН середовища та температури на ефективність сорбції;

- вперше отримано біосорбент на основі осадів стічних вод та проведено порівняльний аналіз питомої адсорбційної здатності біосорбенту та цеоліту для іонів купруму і мангану;

- вперше встановлено взаємозв'язок динаміки вкладення коштів на проведення заходів по контролю екологічної ситуації регіону та результатів цього вкладення на основі математичного моделювання економіко-екологічних систем з використанням апарату лінійних та нелінійних систем звичайних диференціальних рівнянь методом Рунге-Кутта;

- отримав подальший розвиток аналіз адсорбційних властивостей природного цеоліту стосовно важких металів на основі ідентифікації експериментальних даних теоретичним моделям процесів адсорбції, що

дозволило розрахувати рівняння ізотерм адсорбції цеолітом іонів купруму та мангану для визначення питомої адсорбційної здатності в діапазоні концентрацій цих іонів 0,05-10 мг/дм³.

Практичне значення отриманих результатів.

Аналіз експериментальних та дослідних випробувань дав змогу розробити оптимальний режим сорбційного очищення стічних вод комунальних підприємств від іонів купруму та мангану.

Термічним піролізом осадів стічних вод отримано біосорбент та встановлено його ефективність для очищення стічних вод комунальних підприємств від іонів купруму та мангану.

Розроблено та запропоновано для впровадження рецептуру керамічної композиції, в склад якої входять ОСВ, для виготовлення цегли повнотілої рядової (патент UA 117022). Результати проведених випробувань дослідних зразків отриманої цегли на Івано-Франківському ПАТ «Будівельні матеріали» (акт від 14.07.2016) підтвердили теоретичні та експериментальні показники.

Наукові та практичні результати дисертаційної роботи впроваджено у навчальний процес підготовки фахівців за спеціальностями 101 – «Екологія» та 183 – «Технології захисту навколишнього середовища» при вивченні дисциплін «Екологічна безпека», «Моніторинг довкілля», «Нормування антропогенного навантаження на природне середовище», що викладаються кафедрою екології Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу (акт від 23.11.2020).

Особистий внесок здобувача.

При виконанні дисертаційної роботи автором самостійно проаналізовано значний обсяг літератури за темою досліджень, а саме: проблеми забруднення стічних вод важкими металами, відомі технології очищення стічних вод від важких металів, проблеми утворення, накопичення і утилізації осадів стічних вод комунальних підприємств. Адаптовано відомі методики до умов проведення лабораторних досліджень і дослідних випробувань. Здобувачем досліджено сорбційне очищення стічних вод комунальних підприємств цеолітом та антрацитом від іонів купруму і мангану. Встановлено оптимальні режимні параметри сорбційного очищення, а саме вплив температури та рН середовища. Здобувачем отримано біосорбент на основі осадів стічних вод та проведено порівняльну характеристику питомої адсорбційної здатності біосорбенту та цеоліту. Автором проведено математичне моделювання економіко-екологічних систем для встановлення взаємозв'язку динаміки вкладення коштів на проведення заходів по контролю екологічної ситуації регіону та результатів цього вкладення.

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

Апробація результатів дисертації. Основні наукові та практичні результати роботи доповідалися і обговорювалися на міжнародній науково-практичній конференції «ЕКОГЕОФОРУМ-2017», Актуальні проблеми та інновації», м. Івано-Франківськ, 2017 р.; на III Міжнародній науково-технічній

конференції водопостачання і водовідведення: проектування, будівництво, експлуатація, моніторинг, м. Львів, 23-25.10.2019 р.; на IV Всеукраїнській науково-практичній конференції студентів, аспірантів та молодих науковців «Актуальні проблеми сучасної хімії» м. Миколаїв, 2020; на VI Міжнародному конгресі «Сталий розвиток: захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування», м. Львів, 23-25.09.2020 р.

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 13 наукових праць: з них 5 статей – у наукових фахових виданнях, 1 стаття – у виданні, що входить у науково-метричну базу Scopus, 1 стаття в спеціалізованому зарубіжному виданні, 5 тез доповідей у збірниках праць конференцій, 1 патент України на корисну модель.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, п'яти розділів, списку використаних джерел, 9 додатків. Загальний обсяг роботи становить 187 сторінок. Дисертаційна робота містить 44 рисунки та 35 таблиць по тексту. Список використаних джерел у кількості 203 найменувань на 21 сторінці. Додатки розміщені на 9 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність дисертаційної роботи, сформульовано мету та завдання досліджень, представлено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, відомості про їх апробацію, особистий внесок здобувача, наведено дані про обсяг та структуру дисертації.

У **першому розділі** охарактеризовано сучасний стан природних вод, проаналізовано рівень їх забруднення важкими металами в результаті скиду підприємствами-водокористувачами недостатньо очищених стічних вод, описано проблеми накопичення на каналізаційних очисних спорудах осадів стічних вод та їх утилізації.

Аналіз літературних джерел показує, що найбільш ефективним методом очищення стічних вод від іонів важких металів є сорбційний метод із застосуванням природних сорбентів, зокрема природного цеоліту. Не дивлячись на широке використання природних цеолітів для поглинання важких металів з промислових стічних вод, у літературних джерелах практично відсутні дані про дослідження сорбції в реальних умовах роботи очисних споруд комунальних підприємств - при сезонних температурах та в діапазоні концентрацій важких металів в стічних водах, які спостерігаються при роботі очисних споруд комунальних підприємств. Також, літературним оглядом встановлено, що найбільш поширеним методом утилізації осадів стічних вод є їх використання в сільському господарстві, проте наявність в осадах важких металів обмежує їх використання в якості добрив.

Виникає системна екологічна проблема забруднення компонентів гідросфери, атмосфери і літосфери для вирішення якої необхідно розробити комплекс заходів, що включають контроль за якістю стічних вод, в нашому

випадку за вмістом важких металів, та запропонувати актуальне рішення утилізації осадів стічних вод.

В другому розділі описано об'єкт, методики та схему експериментальних досліджень. Наведено методики визначення адсорбційної ємності сорбентів щодо іонів купруму та мангану в статичних умовах – методику проведення фракційного аналізу природного цеоліту, методику приготування стандартних розчинів та визначення рН досліджуваних розчинів, визначення іонів купруму і мангану у розчині, методику визначення ізотерми адсорбції та описано атомно-абсорбційний метод дослідження стічних вод та ОСВ, що проводився на спектрометрі ААС Contr AA 300 з полум'яним атомізатором.

В розділі також описано методику отримання біосорбенту термічним піролізом осадів стічних вод при температурі 600°C . Для його отримання відбирали свіжі осади стічних вод масою 50 г. Відібрані зразки поміщали у фарфорову чашку та висушували у сушильній шафі до відносної вологості 30 %. Підготовлений висушений осад поміщали у реактор піролізу. Герметично закритий реактор поміщали в спеціально обладнану муфельну піч та нагрівали до температури 600°C . Під час нагріву здійснювався постійний контроль тиску та температури в реакторі. Час піролізу складав 2 години.

Узагальнено схему теоретичних і експериментальних досліджень, яка полягає в адсорбційному очищенні стічних вод від іонів важких металів та утилізації осадів (рис. 1).



Рис. 1. Схема теоретичних і експериментальних досліджень

В третьому розділі описані результати проведених експериментальних досліджень кінетики сорбції цеолітом іонів купруму та мангану. Для досліджень використовували природний цеоліт Сокирницького родовища з розмірами зерен 0,125-1 мм. Проведено розділення цеоліту за фракціями та встановлено, що основою цеоліту є фракція з діаметром зерен 0,125-0,5 мм.

Визначено адсорбційну здатність цеоліту зернами цеоліту різного діаметру на приготовлених із стандартних зразків розчинах Cu^{2+} та Mn^{2+} концентрацій 0,05, 0,1, 1,0, 5,0 та 10,0 мг/дм³, використовуючи для кожного дослідження 1 г сорбенту (табл.1).

Таблиця 1 – Адсорбція цеолітом іонів купруму та мангану в залежності від діаметру зерен цеоліту

№ п/п	Концентрація іонів Cu^{2+} , Mn^{2+} у вихідному розчині, мг/дм ³	Залишкова концентрація іонів в розчині, мг/дм ³							
		Cu^{2+}	Mn^{2+}	Cu^{2+}	Mn^{2+}	Cu^{2+}	Mn^{2+}	Cu^{2+}	Mn^{2+}
		вихідна фракція, 0,125-1 мм		діаметр зерен цеоліту 0,125-0,5 мм		діаметр зерен цеоліту 0,5-1 мм		діаметр зерен більше 1 мм	
1	0,05	0	0	0	0	0	0	0	0
2	0,1	0	0	0	0	0	0	0	0
3	1,0	0,093	0,56	0,025	0,41	0,22	0,71	0,36	0,79
4	5,0	2,69	3,70	2,54	3,58	2,73	3,79	2,91	3,88
5	10,0	7,37	8,54	7,24	8,38	7,42	8,63	7,59	8,75

Експериментальними дослідженнями встановлено, що найефективніше адсорбуються іони купруму та мангану фракцією цеоліту з розміром зерен від 0,125 до 0,5 мм, яку використовували для подальших досліджень. З'ясовано, що в області малих концентрацій (0,05-0,1 мг/дм³) за 48 годин цеоліт повністю адсорбує іони купруму та мангану незалежно від розміру зерен сорбенту. Зі збільшенням концентрації іонів у розчині, ефективність сорбції знижується. Для іонів купруму концентрацією 1,0 мг/дм³ ступінь сорбції складає 97,5%; у випадку концентрації 5,0 мг/дм³ - 49,2% і для концентрації 10,0 мг/дм³ - 27,6% відповідно. Дещо інша картина спостерігається для іонів мангану. Зокрема, для іонів мангану концентрацією 1,0 мг/дм³ ступінь сорбції - 59,0 %, для 5,0 мг/дм³ - 28,4 %, а для 10,0 мг/дм³ - 16,2 % відповідно.

Проаналізовано динаміку сорбції іонів Cu^{2+} та Mn^{2+} із розчинів концентрації 1,0 мг/дм³ (табл.2).

Таблиця 2 – Динаміка адсорбції цеолітом іонів купруму та мангану з розчину концентрації 1,0 мг/дм³

Час адсорбції іонів Cu^{2+} , Mn^{2+} , год	Залишкова концентрація іонів, мг/дм ³	
	Cu^{2+}	Mn^{2+}
1	0,310	0,990
2	0,290	0,990
4	0,275	0,980
6	0,260	0,802
24	0,200	0,650
48	0,025	0,410

Аналіз отриманих результатів (рис.2) показує, що найактивніше сорбція Cu^{2+} проходить в першу годину, коли цеолітом сорбується 69,0 % іонів Cu^{2+} . Далі швидкість сорбції знижується. Проте, за 48 годин досягається практично повна сорбція іонів Cu^{2+} (97,5 %). Сорбція іонів мангану проходить дещо повільніше. В перші дві години сорбується всього 1 % Mn^{2+} , через 24 години сорбується тільки 35 % іонів мангану, а через 48 годин – всього 59 %.

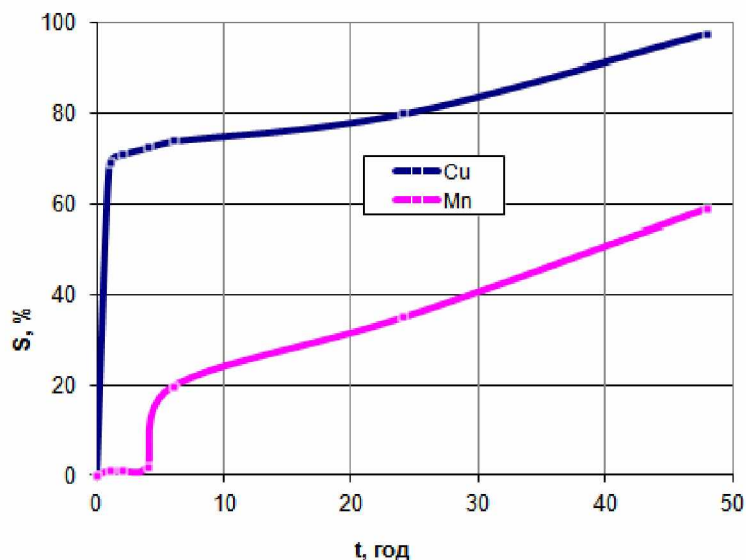


Рис. 2. Динаміка ступеня сорбції іонів купруму та мангану з розчину концентрації 1,0 мг/дм³

Проведено порівняння сорбційної здатності цеоліту і антрациту (табл.3). Аналіз отриманих результатів показав, що антрацит володіє нижчою сорбційною здатністю по відношенню до іонів купруму та мангану порівняно з цеолітом. В області малих концентрацій купруму та мангану 0,05-0,1 мг/дм³ через 48 годин ступінь сорбції антрацитом цих забруднень знаходиться в межах 64 – 53 %.

Таблиця 3 – Ступінь сорбції іонів купруму і мангану цеолітом та антрацитом

№ п/п	Концентрація іонів Cu^{2+} , Mn^{2+} у вихідному розчині, мг/дм ³	Ступінь сорбції, S,%			
		Сорбція цеолітом		Сорбція антрацитом	
		Cu^{2+}	Mn^{2+}	Cu^{2+}	Mn^{2+}
1	0,05	100	100	64	56
2	0,1	100	100	60	53
3	1,0	97,5	59	63	50
4	5,0	49,2	28,4	40,4	26
5	10,0	27,6	16,2	23,3	13,4

При збільшенні початкової концентрації іонів купруму та мангану у розчині ефективність їх сорбції антрацитом знижується. Так, за початкової концентрації іонів купруму та мангану 1,0 мг/дм³ через 48 годин концентрації

іонів зменшуються на 63 % та 50 %, а за початкової концентрації іонів $5,0 \text{ мг/дм}^3$ - зменшуються на 40,4 % та 26 % відповідно.

Аналіз залежності ступеня сорбції іонів купруму та мангану (рис.3, рис.4) цеолітом і антрацитом показує, що цеоліт є перспективнішим адсорбентом для сорбції важких металів, оскільки в області малих початкових концентрацій важких металів ($0,05\text{-}0,1$) мг/дм^3 ступінь сорбції іонів Cu^{2+} та Mn^{2+} цеолітом становить 100 %, антрацитом – тільки (60-64) % для іонів Cu^{2+} та (53-56) % для іонів Mn^{2+} . Для початкової концентрації іонів важких металів $1,0\text{-}10,0$ мг/дм^3 ступінь сорбції іонів цеолітом вищий в 1,5-1,2 рази для іонів Cu^{2+} та в 1,2-1,1 рази для іонів Mn^{2+} .

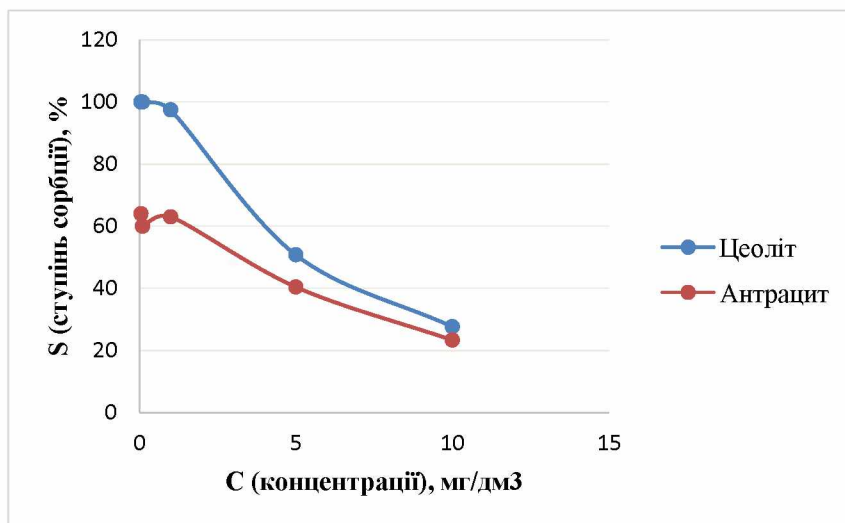


Рис. 3. Залежність ступеня сорбції іонів купруму природними сорбентами

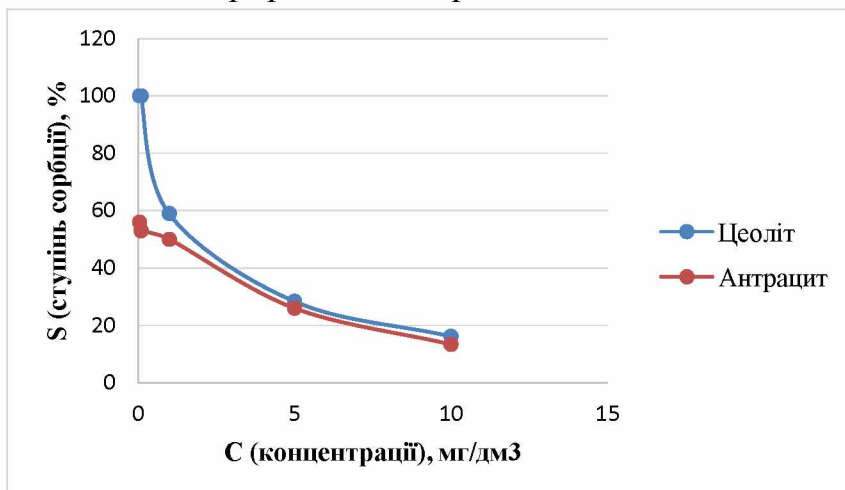


Рис. 4. Залежність ступеня сорбції іонів мангану природними сорбентами

За експериментальними даними побудовані ізотерми адсорбції, які відносяться до ізотерм I типу і описуються рівняннями Ленгмюра, розрахунок яких дає можливість знайти питому адсорбційну здатність цеоліту для концентрації іонів купруму та мангану в діапазоні $0,05\text{-}10$ мг/дм^3 .

Рівняння ізотерми адсорбції для іонів Cu^{2+} :

$$a = 0.690 \times \frac{0.5497 \cdot c}{1 + 0.5497 \cdot c} \quad (1)$$

де c - концентрація забруднюючої речовини, мг/дм^3 .

Рівняння ізотерми адсорбції для іонів Mn^{2+} :

$$a = 0.405 \times \frac{0.7935 \cdot c}{1 + 0.7935 \cdot c} \quad (2)$$

де c - концентрація забруднюючої речовини, мг/дм^3 .

Вплив рН на сорбційну здатність цеоліту та антрациту до іонів купруму та мангану проводили на модельних розчинах з концентрацією цих іонів $1,0 \text{ мг/дм}^3$.

Для цього заміряли рН вихідного розчину, що містить 1 г сорбенту і 250 см^3 розчину з іонами Cu^{2+} та Mn^{2+} , рН розчину після фільтрації через 48 годин контакту з сорбентом та залишкову концентрацію іонів Cu^{2+} та Mn^{2+} . Такі дослідження проводили при рН $3,05$, рН $6,8$, рН $7,0$ і рН $10,4$ для іонів купруму та при рН $2,98$, рН $6,8$, рН $7,0$ та рН $10,1$ для іонів мангану, використовуючи для зміщення рН в лужну область 1 н розчин NaOH . Результатами експериментів встановлено, що максимальна сорбція іонів купруму і мангану досягається в кислому середовищі, але за тих самих умов цеолітом адсорбується більша кількість іонів.

Досліджено вплив температури на ефективність сорбції іонів купруму і мангану з модельних розчинів концентрації цих іонів $1,0 \text{ мг/дм}^3$ при температурі 2°C , 10°C , 20°C , 30°C . Встановлено, що адсорбція цеолітом іонів Cu^{2+} та Mn^{2+} найефективніше проходить при температурі 20°C з цеолітом та при температурі 10°C з антрацитом.

Проведено визначення адсорбційної здатності цеоліту по відношенню до зворотних (стічних) вод КП «Івано-Франківськводокотехпром» (табл.4).

Таблиця 4 – Вплив клиноптилоліту на склад стічних вод КП «Івано-Франківськводокотехпром»

Показники складу стічних вод, що контролюються	До контакту з клиноптилолітом, мг/дм^3	Після контакту з клиноптилолітом, мг/дм^3
рН, од рН	6,81	7,75
Амоній солевий, мг/дм^3	0,23	<0,05 (0,03)
Кальцій, мг/дм^3	49	58
Магній, мг/дм^3	12	10
Залізо загальне, мг/дм^3	0,19	<0,1(0,08)
Купрум, мг/дм^3	0,034	<0,002 (0,0)
Манган, мг/дм^3	0,021	<0,05(0,0)

Отримані результати досліджень показують, що цеоліт практично повністю сорбує іони купруму та мангану. Збільшення вмісту кальцію в розчині підтверджує механізм іонообмінної сорбції, згідно якого іони кальцію з

клинотилоліту переходять в розчин, їх місце в структурі сорбенту займають іони купруму та мангану.

В розділі описано ефективність сорбції купруму та мангану біосорбентом. Встановлено, що біосорбент з розчинів концентрацій $0,05 \text{ мг/дм}^3$, $0,1 \text{ мг/дм}^3$, $1,0 \text{ мг/дм}^3$ поглинає 100 % іонів купруму. Концентрація іонів мангану в розчинах цих концентрацій зменшилася на 42 %, 49 % та 24,9 % відповідно заданих значень. Порівняльна характеристика питомої адсорбційної здатності цеоліту і біосорбенту (табл.5) підтверджує, що адсорбційна здатність біосорбенту для іонів купруму вища, ніж в цеоліту. Іони купруму з розчинів концентрацій $0,05 \text{ мг/дм}^3$ та $0,1 \text{ мг/дм}^3$ однаково добре поглинаються, а от при концентрації $1,0 \text{ мг/дм}^3$ питома адсорбційна здатність вища в біосорбенту на 2,8 %. Проте, для іонів мангану адсорбційна здатність біосорбенту нижча у 2,3 рази, ніж в цеоліту.

Таблиця 5 – Питома адсорбційна здатність цеоліту та біосорбенту

№ п/п	Концентрація іонів Cu^{2+} , Mn^{2+} у вихідному розчині, мг/дм^3	Питома адсорбційна здатність, $\text{мг/Г}_{\text{адс}}$			
		Цеоліт		Біосорбент	
		Cu^{2+}	Mn^{2+}	Cu^{2+}	Mn^{2+}
1	0,05	0,0125	0,0125	0,0125	0,0053
2	0,1	0,0250	0,0250	0,0250	0,0123
3	1,0	0,2430	0,1475	0,2500	0,0623

В четвертому розділі проведено ідентифікацію параметрів сорбційного очищення цеолітом стічних вод. Діаграми (рис.5, рис.6) підтвердили ефективність процесу очистки стічних вод комунальних підприємств саме при встановлених оптимальних режимних параметрах сорбції цеолітом іонів важких металів – температура 20°C ; рН середовища: для іонів купруму 3,05 та для іонів мангану 2,98; фракція цеоліту 0,125-0,5 мм.

Шкала

ступеня сорбції

цеолітом іонів купруму

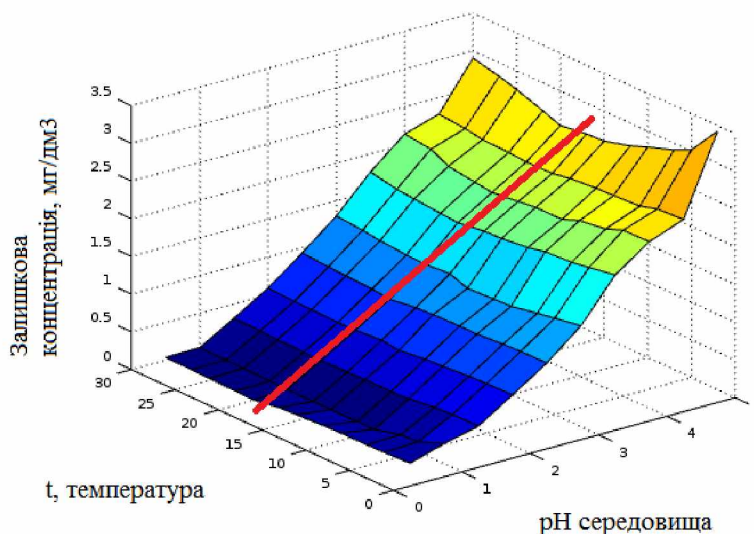
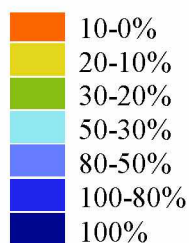


Рис. 5. Режимні параметри сорбційного очищення стічних вод цеолітом від іонів Cu^{2+}

Шкала
ступеня сорбції
цеолітом іонів мангану

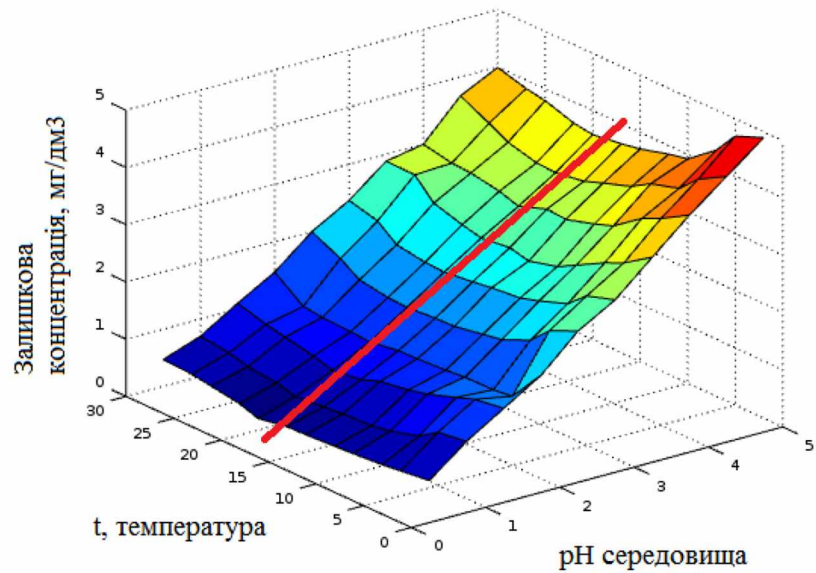
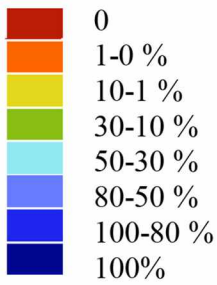


Рис. 6. Режимні параметри сорбційного очищення стічних вод цеолітом від іонів Mn^{2+}

В розділі проведено моделювання економіко-екологічних систем з використанням апарату лінійних та нелінійних систем звичайних диференціальних рівнянь. Модель розглядає ситуацію, для опису якої введено функції $x(t)$; $y(t)$; $z(t)$, що мають наступний зміст: $x(t)$ – кошти, що виділяються на проведення заходів по контролю екологічної ситуації; $y(t)$ – матеріальні збитки від негативних впливів на екологію регіону від виробничої діяльності; $z(t)$ – грошовий еквівалент, який характеризує рівень промислового виробництва.

Значення функцій доведені до чисельної реалізації у вигляді програмних комплексів за методами Рунге-Кутта. Отримано оптимальний варіант математичної моделі (рис.7). Встановлено, що при необхідному вкладенні коштів $x(t)$ у виробництво біосорбенту фіксується найбільший ріст $z(t)$ – грошового еквіваленту (прибуток від його збуту) та повна ліквідація матеріальних збитків від негативних впливів на навколишнє середовище регіону від виробничої діяльності (забруднення стічних вод важкими металами та накопичення ОСВ).

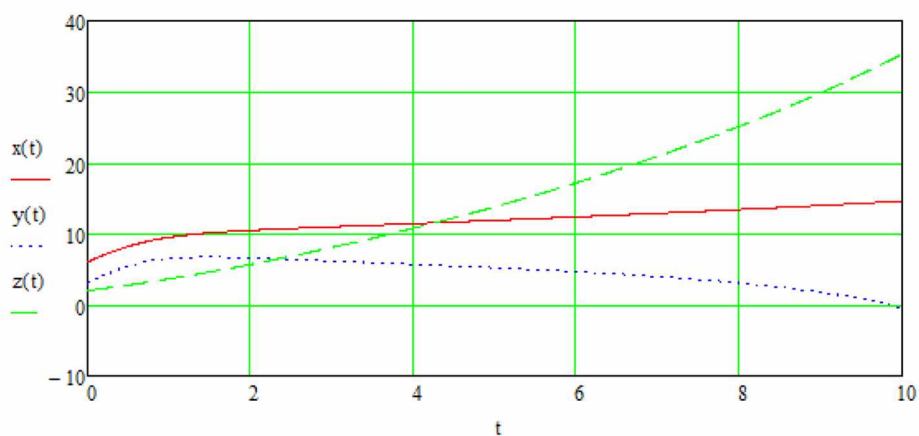


Рис. 7. Розрахунок функцій $x(t)$, $y(t)$, $z(t)$ при значеннях коефіцієнтів K_i рівних 0,2; 0,1; 0,4; 0,2; 0,1; 0,3; 0,4; 0,3

В п'ятому розділі досліджено можливість утилізації осадів стічних вод у виробництві цегли. Запропоновано використання ОСВ у виробництві цегли повнотілої рядової, після їх спалювання при температурі 400°C . Оксиди металів використовували як мінеральний наповнювач в якості модифікуючої добавки в складі керамічної композиції. В якості вихідної сировини для отримання зразків цегли використовували шихту з помірно пластичної жовтої глини, середньо пластичної сірої глини та аргіліту, в склад якої вводили ОСВ в кількості 1-10 % від маси цегли (рис.8).

Встановлено, що найбільш ефективним було введення 5 % ОСВ. Порівняльні дослідження фізико-механічних властивостей отриманих зразків із властивостями цегли, виготовленої за технологічним регламентом підприємства Івано-Франківське ПАТ «Будівельні матеріали» підтверджують, що пористість цегли збільшилася на 4 %, щільність зменшилася на 5 %, теплопровідність знизилася на 3,2 %, а міцність цегли не змінилася (табл.6).



Рис. 8. Зразки цегли повнотілої рядової з модифікуючою добавкою

Таблиця 6 – Порівняльний аналіз зразків цегли

Показники	Стандартні зразки	Зразки з добавкою ОСВ
Пористість, %	8,00	8,30
Щільність, $\text{кг}/\text{м}^3$	1650	1570
Теплопровідність, $\text{Вт}/\text{м}\cdot\text{К}$	0,62	0,60
Марка міцності	125	125

Також в розділі досліджено на приладі EXPERT 3L склад біосорбенту (табл.7), отриманого термічним піролізом осадів стічних вод КП «Івано-Франківськводокотехпром» (рис.9).

Таблиця 7 – Склад біосорбенту, отриманого піролізом ОСВ, температура – 600°C

Оксид	Вміст, %	Оксид	Вміст, %
SiO_2	48,253	MnO_2	0,197
Al_2O_3	8,430	K_2O	3,857
Fe_2O_3	7,938	P_2O_5	7,302
CaO	15,270	TiO_2	1,252
MgO	1,087	SO_3	5,766
CuO	0,064	ZnO	0,311
Cr_2O_3	0,204	-	-

Встановлено, що продукти піролізу представлені оксидами металів, основними з яких, як і в клиноптилоліту, є SiO_2 – 48,253 %, Al_2O_3 – 8,430%, CaO – 15,270 %, K_2O – 3,857 %.

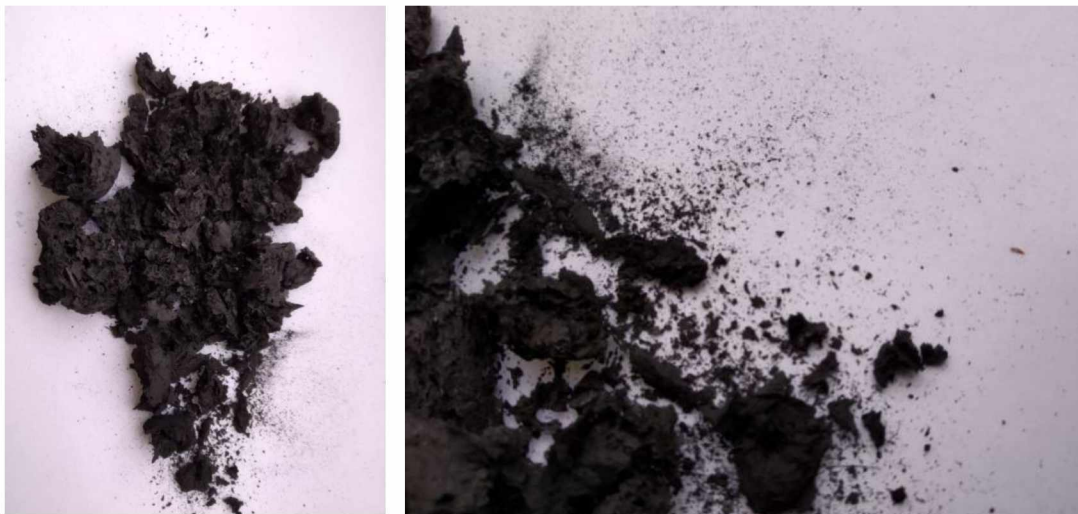


Рис. 9. Біосорбент, отриманий піролізом осадів стічних вод

Визначено питому площу поверхні ($S_{\text{пит}}$, $\text{м}^2/\text{г}$) біосорбента за допомогою аналізатора Quantachrome Autosorb NOVA 2200e за методом низькотемпературної адсорбції. Для цього визначено ємність моношару газу, що адсорбувався на поверхні даного матеріалу товщиною в одну молекулу. Для отримання величини ємності побудована та використана ізотерма адсорбції азоту на біосорбенті (рис.10). Час дегазації зразків на аналізаторі Quantachrome Autosorb NOVA 2200e склав 20 годин при температурі 180°C . Маса дослідного зразка становила 0.051 г.

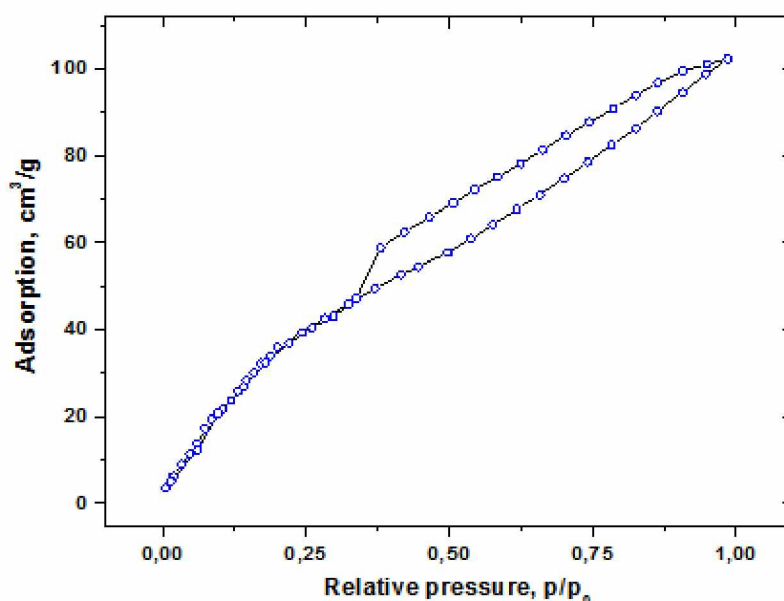


Рис. 10. Ізотерма адсорбції азоту на біосорбенті

В результаті досліджень було встановлено, що питома площа поверхні біосорбента складає $90,4 \text{ м}^2/\text{г}$ (рис.11).

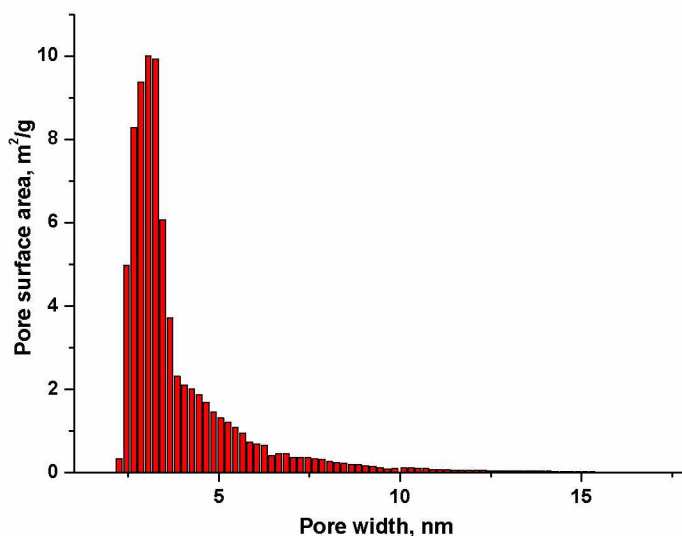


Рис. 11. Зв'язок між розміром пор та площею їх поверхні

Встановлено залежність об'єму пор біосорбенту від їх розміру. Спостерігається, що більшість пор у біосорбенті, розмір яких менше 5 нанометрів мають об'єм $0,006 - 0,016 \text{ см}^3/\text{г}$. При цьому середнє значення розміру пор складає 3.169 нм .

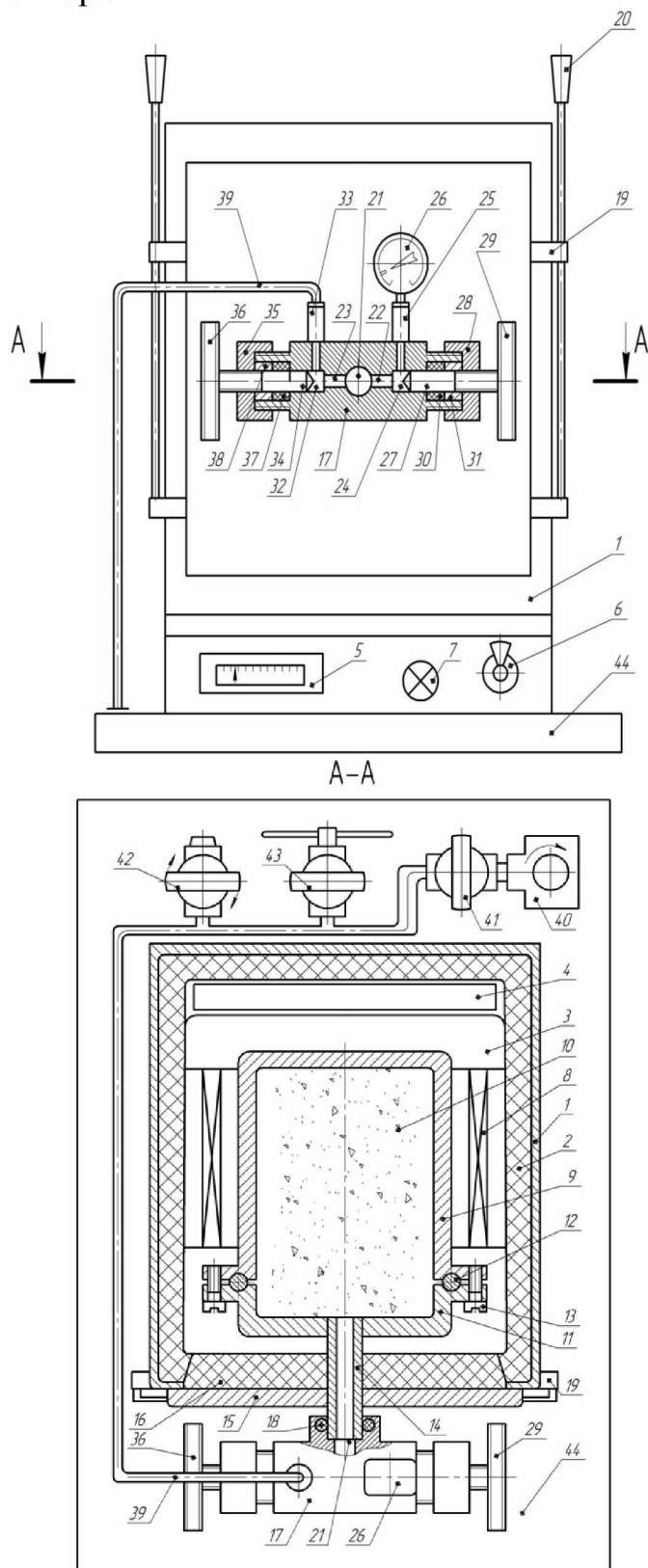
Наведено конструктивну схему установки для одержання біосорбенту з осадів стічних вод та описано принцип її роботи (рис.12).

Установка включає муфельну піч із нагрівальною камерою, що встановлена у корпусі печі, нагрівач з термоелектричним перетворювачем та системою керування, герметичний контейнер із кришкою, встановлений в середині камери печі на центраторі. У кришці контейнера виконаний отвір, в якому встановлено патрубок, що проходить через отвір у дверцятах муфельної печі назовні та з'єднаний із блоком управління процесом піролізу через вхідний отвір маніпулятора, і далі сполучений через вихідний отвір маніпулятора, трубопровід і вентиль із вакуумним насосом. Трубопровід оснащений двома штуцерами із вентилями для відбору газоподібних продуктів процесу піролізу та сполучення з атмосферою, при цьому маніпулятор виконаний у виді трійника із наскрізним каналом та нарізами на кінцях, а з правої та лівої сторін маніпулятор оснащений клапанами, при чому в трійнику для приєднання мановакууметра додатково виконаний різьбовий отвір, перпендикулярний до наскрізного каналу.

Піроліз ОСВ проводили після їх попередньої обробки шляхом зневоднення та подрібнення. ОСВ поміщали в ізольований від атмосфери герметичний контейнер, який сполучений гідравлічно з блоком управління процесом піролізу.

В блоці управління здійснюються технологічні операції процесу піролізу, що включають вакуумування всієї гідравлічної системи – контейнера зі

зразками, маніпулятора і трубопроводу, дистанційно зв'язаного з вакуумним насосом, пробовідбірниками газової суміші і запобіжним вентилям сполучення з атмосферою, а також проведення виміру тиску і продуктивності газової суміші, яка продукується в результаті реакції піролізу зразків осаду в контейнері.



- 1 - корпус;
- 2 - теплоізоляційний матеріал; 3 - внутрішня порожнина корпусу;
- 4 - нагрівач з термоелектричним перетворювачем; 5 - прилад виміру температури;
- 6 - тумблер; 7 - світлодіод;
- 8 - центратор; 9 - контейнер;
- 10 - зразки осаду стічних вод;
- 11 - кришка; 12 - тороїдальне мідне кільце; 13 - гвинти;
- 14 - патрубок; 15 - дверцята;
- 16 - термоізоляція муфтової печі; 17 - маніпулятор;
- 18 - роз'ємний контакт з ущільненням; 19 - дверні завіси; 20 - рукоятки;
- 21 - канал;
- 22 - правосторонній канал;
- 23 - лівосторонній канал;
- 24 - циліндричний отвір;
- 25 - перехідник;
- 26 - мановакууметр;
- 27 - клапаном; 28 - гайка;
- 29 - мінірукоятка;
- 30 - ущільнення; 31 - втулка;
- 32 - циліндричний отвір;
- 33 - перехідник; 34 - клапан;
- 35 - гайка; 36 - мінірукоятка;
- 37 - ущільнення;
- 38 - втулка; 39 - трубопровід;
- 40 - вакуумний насос;
- 41 - вентиль; 42 - вентиль;
- 43 - вентиль; 44 - металічна основа

Рис. 12. Установа для отримання біосорбенту

ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі вирішено актуальну науково-прикладну проблему підвищення рівня екологічної безпеки – очищення стічних вод та способи утилізації осаду шляхом реалізації інтегрованої схеми очищення стічних вод комунальних підприємств від іонів важких металів, яка включає очищення стічних вод та утилізацію осаду.

1 Дослідженнями літературних джерел та дослідженнями автора встановлено значне перевищення гранично-допустимих концентрацій вмісту важких металів у поверхневих водах та в стічних водах комунальних підприємств регіону, максимальну завантаженість осадами стічних вод мулових майданчиків та низький рівень утилізації осадів. Для досліджень очищення стічних вод від важких металів обрано сорбційний метод, а в якості сорбенту – цеоліт Сокирницького родовища, оскільки цей сорбент має високу адсорбційну здатність, низьку вартість, запаси його в Україні є великі. Наведено характеристики природного цеоліту та встановлено його фракційний склад.

2 Вибрано та описано методики та методи експериментальних досліджень процесу сорбції. Досліджено динаміку сорбції іонів купруму і мангану та визначено оптимальні режимні параметри процесу сорбції для цеоліту і антрациту. Порівняльними дослідженнями сорбційних властивостей цеоліту і антрациту встановлено вищу адсорбційну здатність цеоліту. Підтверджено високу адсорбційну здатність цеоліту по відношенню до зворотних (стічних) вод КП «Івано-Франківськводокотехпром».

3 Проведено ідентифікацію експериментальних даних теоретичним моделям процесів адсорбції. Досліджено, що процес сорбційного вилучення купруму та мангану описується моделями Ленгмюра на основі теорії мономолекулярної адсорбції. Розраховано рівняння ізотерм адсорбції в діапазоні концентрацій 0,05-10 мг/дм³.

4 Розроблено методику одержання біосорбенту термічним піролізом осадів стічних вод на експериментальній установці, проведено дослідження його оксидного складу, питомої площі поверхні, розміру пор та встановлено високу адсорбційну здатність при очищенні зворотних (стічних) вод КП «Івано-Франківськводокотехпром». Розроблено рецептуру керамічної композиції, в склад якої входить модифікуюча добавка на основі осадів стічних вод, для виготовлення цегли повнотілої рядової та проведено випробування дослідних зразків отриманої цегли на Івано-Франківському ПАТ «Будівельні матеріали». Встановлено, що введення модифікуючої добавки приводить до збільшення пористості цегли, зменшення щільності та зниження теплопровідності.

5 Розраховано теоретичну модель економіко-екологічної системи комунальних підприємств на основі звичайних диференціальних рівнянь, яка доведена до чисельної реалізації у вигляді програмних комплексів за методами Рунге-Кутта. Модель економіко-екологічної системи дозволяє одержати картину розподілу величин функцій $x(t)$; $y(t)$; $z(t)$: при вкладенні коштів $x(t)$ у виробництво біосорбенту – фіксується найбільший ріст $z(t)$ – грошового

еквіваленту (прибуток від його збуту) та повна ліквідація матеріальних збитків у(t) від негативних впливів на навколишнє середовище регіону в результаті виробничої діяльності комунальних підприємств (забруднення стічних вод важкими металами та накопичення ОСВ).

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Патенти

1 Патент на корисну модель UA 117022; МПК С04В 33/04 (2006.01), С04В 33/16 (2006.01). Керамічна композиція для виготовлення цегли повнотілої рядової/ Мандрик О.М., Полутренко М.С., **Засідко І.Б.** – № 117022; заявл. 03.01.2017; опубл. 12.06.2017, Бюл. № 11. *Особистий внесок – розроблення складу керамічної композиції для виготовлення цегли повнотілої рядової та отримання дослідних зразків.*

Статті у науково-метричних виданнях України

2 **Zasidko I.** Complex technology of sewage purification from heavy-metal ions by natural adsorbents and utilization of sewage sludge / M.Polutrenko, O.Mandryk, Y.Stakhmych, N.Petroshchuk // JEE Journal of Ecological Engineering. – 2019. – Vol. 20, No. 5, pp. 209-216 (індексується в базі Scopus). *Особистий внесок – дослідження розподілу цеоліту за фракціями, визначення залишкової концентрації іонів купруму та мангану після їх адсорбції цеолітом.*

Статті в наукових зарубіжних виданнях

3 **Zasidko I.** Study of adsorption capacity of zeolite for natural and waste water purification from heavy-metal ions / M.Polutrenko, O.Mandryk // «Jntes» Journal of new technologies in environmental science. – 2017. – No. 3, pp. 131-139. *Особистий внесок – дослідження оптимальних режимних параметрів процесу сорбції важких металів цеолітом (рН середовища, температура та час).*

Статті в наукових фахових виданнях України

4 **Засідко І.Б.** Рівняння Ленгмюра в дослідженнях адсорбції цеолітом іонів купруму та мангану / І.Б. Засідко, М.С. Полутренко, О.М. Мандрик // Міжвузівський збірник «Наукові нотатки» Луцького національного технічного університету, Луцьк, 2017. – № 60. – С.117-121. *Особистий внесок – визначення питомої адсорбційної здатності цеоліту, побудова ізотерм адсорбції та розрахунок їх рівнянь.*

5 **Засідко І.Б.** Використання осадів стічних вод як структуроутворюючого компоненту у виробництві цегли / І.Б. Засідко, М.С. Полутренко, О.М. Мандрик // Міжвузівський збірник «Наукові нотатки» Луцького національного технічного університету, Луцьк, 2018. – № 61. – С.48-51. *Особистий внесок – встановлення можливості використання ОСВ як структуроутворюючого компоненту при виробництві цегли.*

6 **Засідко І.Б.** Дослідження цеоліту для очищення природних і стічних вод комунальних підприємств / І.Б. Засідко, М.С. Полутренко, О.М. Мандрик // «Науковий вісник» Національного лісотехнічного університету України, Львів, 2017. – № 27(5), С.63-66. *Особистий внесок – дослідження впливу розміру зерен*

сорбенту та концентрації іонів купруму та мангану на адсорбційну здатність цеоліту.

7 Засідко І.Б. Осади стічних вод як вторинна сировина у виробництві цегли / І.Б. Засідко, М.С. Полутренко, О.М. Мандрик // «Вісник» Технічні науки Національного університету водного господарства та природокористування, Рівне, 2017. – № 3(79) , С.104-113. *Особистий внесок – дослідження характеристик цегли повнотілої рядової після введення модифікуючої добавки.*

8 Засідко І.Б. Використання цеоліту і антрациту для очищення природних та стічних вод від іонів важких металів / І.Б. Засідко, М.С. Полутренко, О.М. Мандрик // Міжвузівський збірник «Наукові нотатки» Луцького національного технічного університету, Луцьк, 2019. – №65, С.80-86. *Особистий внесок – проведення порівняльного аналізу питомої адсорбційної здатності купруму і мангану цеолітом та антрацитом.*

Тези та матеріали наукових конференцій

9 Засідко І.Б. Використання цеоліту для очищення природних та стічних вод / М.С. Полутренко, О.М. Мандрик, І.Б. Засідко // Міжнародна науково-практична конференція «ЕКОГЕОФОРУМ-2017. Актуальні проблеми та інновації», Івано-Франківський національний технічний університет нафти та газу, Івано-Франківськ, 2017. – С.27-28. *Особистий внесок – дослідження можливості використання цеоліту для очищення стічних вод від іонів купруму та мангану.*

10 Засідко І.Б. Утилізація осадів міських стічних вод / І.Б. Засідко, М.С. Полутренко, О.М. Мандрик // III Міжнародна науково-технічна конференція водопостачання і водовідведення: проектування, будівництво, експлуатація, моніторинг, м. Львів, 2019. – С.148-149. *Особистий внесок – проведення порівняльної характеристики дослідних зразків цегли та зразків приготовлених за технологічних регламентом підприємства.*

11 Засідко І.Б. Технологія перетворення нафтошламу і шламів водоочищення/ М.Богословець, Л.Челядин, І.Засідко // III Міжнародна науково-технічна конференція водопостачання і водовідведення: проектування, будівництво, експлуатація, моніторинг, м. Львів, 2019. – С.233-234. *Особистий внесок – створення сировинної суміші на основі нафтошламу.*

12 Засідко І.Б. Зменшення техногенного навантаження при очищенні стічних вод / І.Б. Засідко, М.С. Полутренко, О.М. Мандрик // IV Всеукраїнська науково-практична конференція студентів, аспірантів та молодих науковців «Актуальні проблеми сучасної хімії» м. Миколаїв, 2020. – С.33-34. *Особистий внесок – дослідження адсорбційних властивостей антрациту.*

13 Засідко І.Б. Математична модель економіко-екологічних систем підприємств / І.Б. Засідко, М.С. Полутренко, О.М. Мандрик // VI Міжнародний конгрес «Сталий розвиток: захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування», м. Львів, 2020. – С.40. *Особистий внесок – дослідження взаємозв'язку динаміки вкладення коштів на проведення заходів по контролю екологічної ситуації регіону та результатів цього вкладення за методом Рунге-Кутта.*

АНОТАЦІЯ

Засідко І.Б. Зменшення техногенного навантаження при очищенні стічних вод та утилізації осаду. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису. Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 21.06.01 – Екологічна безпека. – Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу Міністерства освіти і науки України, Івано-Франківськ, 2021.

В дисертаційній роботі для зменшення техногенного навантаження на довкілля наведена інтегрована технологія очищення стічних вод комунальних підприємств від важких металів, що включає очищення стічних вод та утилізацію осаду.

Обґрунтовано, що найбільш ефективним з точки зору ступеня очистки стічних вод від іонів важких металів є сорбційний метод очистки стічних вод із застосуванням природного цеоліту Сокирницького родовища. При дослідженні сорбції іонів купруму та мангану встановлено високу адсорбційну здатність цеоліту в діапазоні їх концентрацій 0,05-10 мг/дм³. Проведено порівняння адсорбційної здатності двох сорбентів – цеоліту і антрациту та встановлено вищу сорбційну здатність цеоліту. Визначено оптимальні режимні параметри процесу сорбції.

Проведено ідентифікацію експериментальних даних для теоретичних моделей, що використовуються для системи вода-твердий сорбент. Встановлено, що процес сорбційного вилучення купруму та мангану описується моделями Ленгмюра на основі теорії мономолекулярної адсорбції.

Описано методику одержання біосорбенту піролізом осадів стічних вод та експериментально доведено його високу адсорбційну здатність.

Розроблено математичну модель економіко-екологічної системи комунальних підприємств з використанням апарату лінійних та нелінійних систем звичайних диференціальних рівнянь на основі методів Рунге-Кутта, що дозволить вивчити взаємозв'язок динаміки вкладення коштів на проведення заходів по контролю екологічної ситуації регіону та результатів цього вкладання. Встановлено, що потенційно можливим є оптимізаційний процес мінімізації коштів при максимальному ефекті від їх вкладання.

В роботі розроблено та запропоновано для впровадження рецептуру керамічної композиції для виготовлення цегли повнотілої рядової, в склад якої входять осади стічних вод. Проведені випробування дослідних зразків отриманої цегли на Івано-Франківському ПАТ «Будівельні матеріали» підтвердили теоретичні та експериментальні показники.

Ключові слова: важкі метали, осади стічних вод, адсорбція, цеоліт, біосорбент, питома адсорбційна здатність, утилізація

ABSTRACT

Zasidko I.B. Reduction of Anthropogenic Load During Wastewater Treatment and Sludge Disposal. - Qualifying scientific work. Manuscript. Thesis for the scientific degree of Candidate of Technical Sciences specializing in 21.06.01 - Ecological Safety. - Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas of Ministry of Education and Science of Ukraine, Ivano-Frankivsk, 2021.

The thesis is aimed at reduction of anthropogenic load on the environment and we present the integrated technology of municipal wastewater treatment from heavy metals, which includes wastewater treatment and sludge disposal.

We have substantiated that the most effective from the point of view of the degree of wastewater treatment from heavy metal ions is the sorption method of wastewater treatment using natural zeolite of the Sokyrnytsia deposit. When studying the sorption of copper and manganese ions, a high adsorption capacity of zeolite was found in the range of their concentrations (0.05 mg/dm^3 - 10 mg/dm^3). We have compared the adsorption capacity of two sorbents - zeolite and anthracite, and established that zeolite had higher sorption capacity. We also determined the optimal mode parameters of the sorption process.

There was carried out the identification of experimental data for theoretical models used for the system water-solid sorbent. It has been established that the process of sorption extraction of copper and manganese was described by Langmuir models based on the theory of monomolecular adsorption.

We have described the method of obtaining the biosorbent by pyrolysis of wastewater sediments and experimentally proved its high adsorption capacity.

We have elaborated a mathematical model of the economic-ecological system of public utility companies using linear and nonlinear systems of ordinary differential equations based on Runge-Kutta methods, which will make it possible to study the correlation between the dynamics of investment into the environmental situation controlling measures in the region and the results of this investment. Our work established that the optimization process of minimizing funds with the maximum investment effect is potentially possible.

In the thesis, we develop and present for implementation the recipe of a ceramic composition for production of solid bricks which includes wastewater sediments. Testing of prototypes of the obtained bricks at Ivano-Frankivsk PJSC "Construction Materials" confirmed the theoretical and experimental parameters.

Key words: heavy metals, wastewater sediments, adsorption, zeolite, biosorbent, specific adsorption capacity, disposal