

Вінницький національний технічний університет

(повне найменування вищого навчального закладу)

Факультет будівництва, цивільної та екологічної інженерії

(повне найменування інституту, назва факультету (відділення))

Кафедра екології, хімії та технологій захисту довкілля

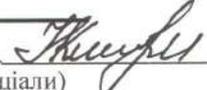
(повна назва кафедри (предметної, циклової комісії))

МАГІСТЕРСЬКА КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА

на тему:

«ВДОСКОНАЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ОЧИЩЕННЯ КОМУНАЛЬНИХ СТОКІВ»

Виконала: студент групи ТЗД-23мз
спеціальності 183 – «Технології захисту
навколишнього середовища»
(шифр і назва напряму підготовки, спеціальності)

«10» червне 25 Негода К. К. 
(прізвище та ініціали)

Керівник: професор кафедри ЕХТЗД, д.т.н., проф.

«10» червне 25 Сакалова Г.В. 
(прізвище та ініціали)

Рецензент: к.т.н., доцент кафедри ЕХТЗД

«10» червне 25 Гордієнко О.А. 
(прізвище та ініціали)

Допущено до захисту

Завідувач кафедри ЕХТЗД

к.т.н., доц. Іщенко В.А. 

(прізвище та ініціали)

«10» червня 2025 р.

Вінниця – 2025 року

Вінницький національний технічний університет
Факультет Будівництва, цивільної та екологічної інженерії
Кафедра Екології, хімії та технологій захисту довкілля
Рівень вищої освіти II-й (магістерський)
Галузь знань – 18 «Виробництво та технології»
Спеціальність – 183 «Технології захисту навколишнього середовища»
Освітньо-професійна програма – «Технології захисту навколишнього середовища»


ЗАТВЕРДЖУЮ
Завідувач кафедри ЕХТЗД
Іщенко В.А.
« 25 » березня 2025 р.

ЗАВДАННЯ НА МАГІСТЕРСЬКУ КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ СТУДЕНТУ

Негоді Катерині Костянтинівні
(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи «Вдосконалення технології очищення комунальних стоків»

керівник роботи Сакалова Галина Володимирівна, д.т.н., професор
затверджені наказом по ВНТУ від « 20 » березня 2025 року № 97

2. Термін подання студентом роботи «10» червня 2025 року

3. Вихідні дані до роботи: середні витрати реагентів і матеріалів для очищення 1м³ комунальний стоків

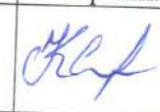
4. Зміст текстової частини:

1. Аналіз технологій очищення комунікаційних стоків
2. Характеристика матеріалів, методи та методики досліджень.
3. Дослідження іонообмінних процесів
4. Перспективи інтеграції технології іонообмінної екстракції амонію із системи очищення міських стічних вод.
5. Оцінювання еколого-економічної ефективності очищення стоків

5. Перелік ілюстративного матеріалу:

1. Схема механічної очистки
2. Схема та фото лабораторної установки.
3. Технологічна схема очищення стічних вод, що містять амоній, від іонів амонію методом іонного обміну
4. Принципова технологічна схема очищення аміаковмісних стічних вод від іонів амонію з використанням природних дисперсних сорбент

6. Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	виконання прийняв
5 Оцінювання еколого-економічної ефективності очищення ставків	декан ФМІБ, к.е.н., доц. Краєвська Алла Станіславівна		

7. Дата видачі завдання «25» березня 2025 року

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

з/п	Назва та зміст етапу	Термін виконання		Прим
		початок	закінчення	
1	Розробка плану досліджень.	25.03.2025	07.04.2025	
2	Пошук літературних джерел за темою роботи. Підготовка літературного огляду	07.04.2025	27.04.2025	
3	Оформлення вихідних даних. Оформлення основних таблиць і рисунків	27.04.2025	12.05.2025	
4	Аналіз забруднення водних ресурсів та нормування забруднень	12.05.2025	26.05.2025	
5	Підготовка висновків, додатків і переліку літератури. Оформлення пояснювальної записки та графічної частини.	26.05.2025	05.06.2025	
6	Підготовка презентації та доповіді на захист МКР	05.06.2025	10.06.2025	

Студент  Негода К.К.

Керівник роботи  Сакалова Г.В.

ВІДГУК

наукового керівника на магістерську кваліфікаційну роботу Негоди К.К. «Вдосконалення технології очищення комунальних стоків»

Магістерська кваліфікаційна робота присвячена вирішенню важливого та актуального питання забруднення стічних вод комунальних підприємств та пошуків способів повторного використання відпрацьованих сорбентів, є надзвичайно цікавою та заслуговує уваги.

З огляду на вищевказане, магістерська робота характеризується актуальністю та своєчасністю. Позитивними рисами роботи є системність та послідовність викладення матеріалу, а також застосування прогресивного досвіду в сфері дослідження використання сорбентів в очищенні стічних вод, можливість ефективної утилізації відпрацьованих матеріалів. Студенткою було проведено аналіз та порівняння можливих методів розв'язання поставленої задачі та обрано оптимальний варіант технології очищення комунальних стоків. Крім того, було досліджено існуючі приклади реалізації розв'язання подібних задач.

Під час виконання магістерської роботи Негода Катерина проявила себе грамотним, кваліфікованим спеціалістом здатним приймати самостійно складні технічні рішення. Вважаю, що магістерська кваліфікаційна робота на тему: «Вдосконалення технологій очищення комунальних стоків» заслуговує на високу позитивну оцінку.

д.т.н., проф. кафедри екології,
хімії та технологій захисту довкілля
Вінницького національного
технічного університету



Галина САКАЛОВА

ВІДГУК

опонента на магістерську кваліфікаційну роботу студента II курсу, групи ТЗД 23мз, спеціальності 183 «Технології захисту навколишнього середовища» Негоди Катерини Костянтинівни на тему: «Вдосконалення технології очищення комунальних стоків»

Магістерська кваліфікаційна робота присвячена вирішенню важливого питання вдосконалення технології очищення комунальних стоків. Стічні води, які надходять до очисних споруд, у багатьох випадках значно перевищують нормативи скиду забруднюючих речовин, що погіршує ефективність їх очищення. Скидання недостатньо очищених стічних вод у водойми значно погіршує екологічний стан поверхневих вод. Тому актуальність теми магістерської кваліфікаційної роботи не викликає сумнівів.

В першому розділі роботи проаналізовано існуючі технології очищення комунальних стоків. Автором відзначено, що сорбційні методи очищення є ефективним і надійним засобом видалення специфічних забруднень з комунальних стоків. У другому розділі наведена характеристика матеріалів, методи та методики досліджень. Третій розділ містить результати дослідження процесу вилучення іонів амонію на катіоніті КУ-2-8, природному та синтетичному цеолітах. В четвертому розділі розглянуті перспективи інтеграції технології іонообмінної екстракції амонію із системи, запропоновано принципову технологічну схему технології іонообмінного вилучення амонію з міських стічних вод,

Робота має практичне значення, виконана на належному науково-методичному рівні і заслуговує позитивної оцінки.

Опонент

к.т.н., доцент каф. ЕХТЗД



Ольга ГОРДІЄНКО

ЗМІСТ

ВСТУП.....	4
1 АНАЛІЗ ТЕХНОЛОГІЙ ОЧИЩЕННЯ КОМУНАЛЬНИХ СТОКІВ...	6
1.1 Методи очищення комунальних стоків	6
1.2 Порівняльна ефективність методів очищення.....	9
1.3 Сорбційні методи очищення комунальних стоків.....	9
1.4 Умови скидання комунальних стоків.....	13
1.5 Умови скидання поллютантів у різні середовища.....	14
1.6 Схема контролю якості стічних вод перед скиданням.....	14
2 ХАРАКТЕРИСТИКА МАТЕРІАЛІВ, МЕТОДИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	16
2.1 Загальна характеристика об'єкту та предмету дослідження....	16
2.2 Характеристики іонообмінних матеріалів.....	17
2.3 Методика та експериментальна установка з дослідження іонообмінних процесів.....	20
2.4 Методики вимірювання та аналізу фізико-хімічних показників об'єкту дослідження.....	24
3 ДОСЛІДЖЕННЯ ІОНООБМІННИХ ПРОЦЕСІВ.....	26
3.1 Порівняння ємності іонообмінних матеріалів, які застосовувались для очищення синтетичних стоків різного складу.....	26
3.2 Дослідження впливу швидкості прокачування на ємність катіоніту КУ-2-8.....	34
3.3 Порівняння ефективності застосування катіонітів КУ-2-8 та Purolite C104 з метою концентрування амонію зі стоків.....	35
3.4 Порівняння селективності іонообмінних матеріалів до вилучення іонів амонію.....	37

3.5 До висновків та узагальнення третього розділу.....	41
4 ПЕРСПЕКТИВИ ІНТЕГРАЦІЇ ТЕХНОЛОГІЇ ІОНООБМІННОЇ ЕКСТРАКЦІЇ АМОНІЮ ІЗ СИСТЕМИ ОЧИЩЕННЯ МІСЬКИХ СТІЧНИХ ВОД.....	42
4.1 Джерела викидів амонію в природне середовище.....	42
4.2 Методи та матеріали вилучення амонію з природнього середовища.....	45
4.3 Результати дослідження.....	46
5 ЕКОНОМІЧНА ЕФЕКТИВНІСТЬ ЗАХОДІВ ВДОСКОНАЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ОЧИЩЕННЯ КОМУНАЛЬНИХ СТОКІ	51
5.1 Порівняльна характеристика технологій очищення стічних вод від іонів амонію.....	51
5.2 Розрахунок зниження собівартості технології очищення стічних вод за рахунок запропонованих вдосконалень.....	52
ВИСНОВКИ.....	53
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	55
Додаток А. Протокол перевірки кваліфікаційної роботи на наявність текстових запозичень.....	60
Додаток Б. Ілюстративна частина.....	61

ВСТУП

Актуальність забезпечення екологічної безпеки та раціонального використання водних ресурсів є одним із ключових завдань сталого розвитку в Україні. В умовах зростання урбанізації, збільшення обсягів водоспоживання та інтенсивного впливу людини на природне середовище особливої актуальності набуває проблема ефективного очищення комунальних стічних вод.

Забруднення водних об'єктів стічними водами є серйозною загрозою як для довкілля, так і для здоров'я населення, що зумовлює необхідність впровадження сучасних технологічних рішень у сфері водоочищення.

Зв'язок роботи з науковими програма, планами, темами. Традиційні методи очищення, що використовуються на більшості каналізаційних очисних споруд України, зокрема й у місті Вінниця, часто не відповідають сучасним вимогам щодо якості очищення стічних вод, енергоефективності та екологічної доцільності. З огляду на це, актуальним є вдосконалення існуючих технологій з метою підвищення їх ефективності, зменшення експлуатаційних витрат і впровадження новітніх підходів на основі використання біотехнологій, мембранних процесів, сорбційних матеріалів та інших інноваційних методів.

Метою магістерської роботи є розробка та обґрунтування шляхів вдосконалення технології очищення комунальних стічних вод із врахуванням сучасних технічних та екологічних вимог. У процесі виконання роботи проаналізовано існуючі технологічні схеми очищення, виявлено їх основні недоліки, а також запропоновано шляхи модернізації з урахуванням умов регіону та ресурсних можливостей.

Основні завдання роботи наступні:

1.Провести аналіз нормативно-правових актів та екологічних стандартів, що регламентують очищення комунальних стічних вод.

2.Дослідити існуючі технологічні схеми очищення комунальних стічних вод, які використовуються в сучасній практиці.

3. Виявити технічні, економічні та екологічні недоліки функціонування чинних систем очищення.

4. Визначити сучасні технічні та екологічні вимоги до систем очищення стічних вод відповідно до умов конкретного регіону.

5. Обґрунтувати доцільність удосконалення технології очищення з урахуванням ресурсних можливостей та місцевої інфраструктури.

6. Розробити техніко-технологічні рішення щодо модернізації системи очищення комунальних стічних вод.

Об'єктом дослідження є процеси очищення комунальних стічних вод, а предметом – технологічні рішення щодо їх вдосконалення.

Предмет дослідження:

Практична цінність роботи полягає у можливості впровадження запропонованих рішень на об'єктах водовідведення вітчизняних населених пунктів, зокрема в системі очищення стічних вод м. Вінниця, з метою поліпшення якості скиду та зниження навантаження на навколишнє середовище.

Новизна одержаних результатів. Вперше використано Апаттох сорбенту для очищення комунальних стоків від іонів амонію.

Окремі результати досліджень були представлені на конференції з публікацією цих результатів у тезах доповіді:

Маріїн Д.В., Негода К.К., Сакалова Г.В. Перспективні напрямки використання відходів у біоенергетиці. *Сталий розвиток: захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування. X Міжнародний молодіжний конгрес, 27-28 березня 2025: Збірник матеріалів.* Київ. 2025. 291 с. С.185

1 АНАЛІЗ ТЕХНОЛОГІЙ ОЧИЩЕННЯ КОМУНАЛЬНИХ СТОКІВ

1.1 Методи очищення комунальні стоків

Комунальні стоки, що утворюються внаслідок діяльності житлових, адміністративних та виробничих об'єктів, містять широкий спектр забруднень: зважені речовини, органічні сполуки, іони важких металів, мікроорганізми та інші. Ефективне очищення цих стоків є необхідною умовою для забезпечення екологічної безпеки населених пунктів і збереження водних ресурсів.

Класифікація методів очищення

Методи очищення комунальних стоків поділяються на чотири основні групи:

Таблиця 1.1 – Методи очищення

Тип методу	Суть методу	Основні забруднення, що видаляються
Механічні	Вилучення твердих частинок	Пісок, сміття, зважені речовини
Біологічні	Окислення органіки мікроорганізмами	БПК, ХСК, органічні сполуки
Хімічні	Осадження, окислення, нейтралізація	Фосфати, важкі метали, амоній
Фізико-хімічні	Адсорбція, фільтрація, флотація	Дрібні зависі, колоїди, нафтопродукти

Основні методи очищення

а) Механічне очищення

Цей етап є первинним і включає застосування ґраток, пісколовок та відстійників. Він дозволяє видалити до 60% нерозчинних домішок.



Рисунок 1.1 – Схема механічного очищення

б) Біологічне очищення

Здійснюється за допомогою аеробних або анаеробних мікроорганізмів у біореакторах або біофільтрах. Найпоширеніші об'єкти: аеротенки, біофільтри, біологічні ставки.

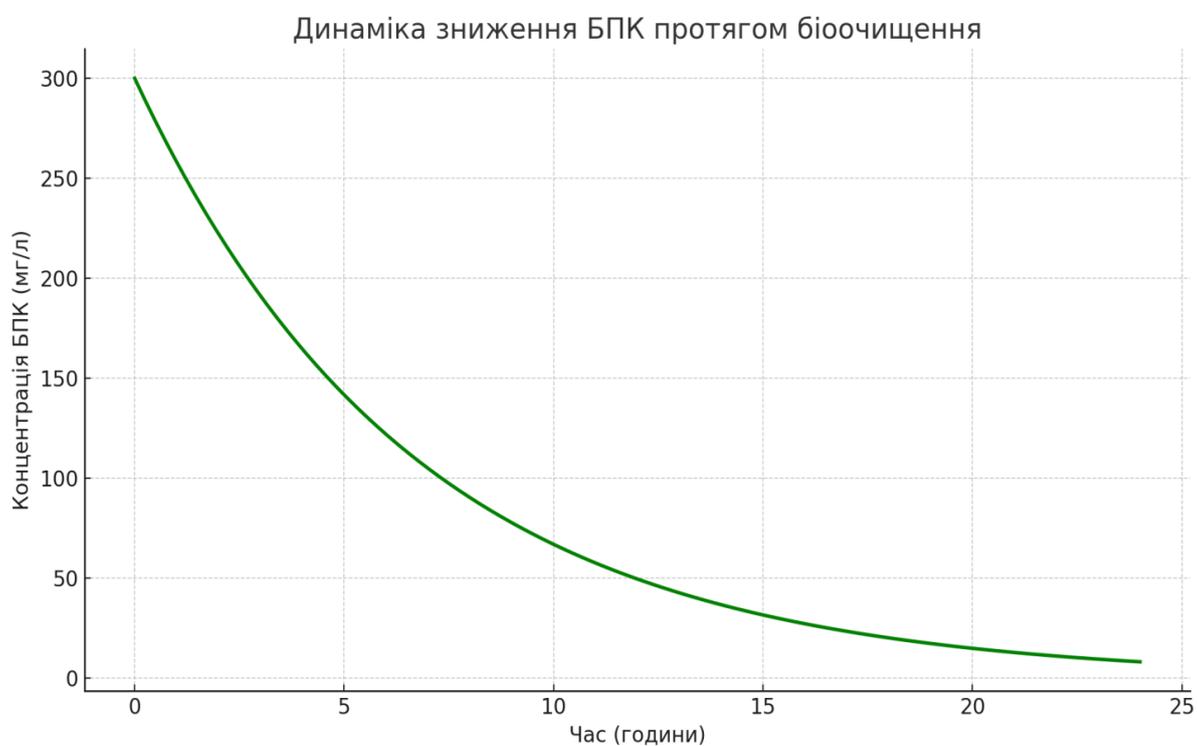


Рисунок 1.2 – Динаміка зниження БПК (біохімічне споживання кисню) протягом біоочищення

в) Хімічне очищення

Включає коагуляцію, нейтралізацію, хлорування. Застосовується для видалення фосфатів, важких металів, патогенних мікроорганізмів.

Таблиця 1.2 – Реагенти для хімічного очищення

Реагент	Призначення	Побічний ефект
Сульфат алюмінію	Коагуляція	Утворення осаду
Хлор	Дезінфекція	Утворення хлорорганіки
Кальцій гідроксид	Нейтралізація кислотності	Підвищення жорсткості

г) Фізико-хімічні методи

Використовуються для доочищення або у випадках нестандартного складу стоків:

- Флотація
- Сорбція активованим вугіллям
- Мембранні технології (нанофільтрація, зворотний осмос)

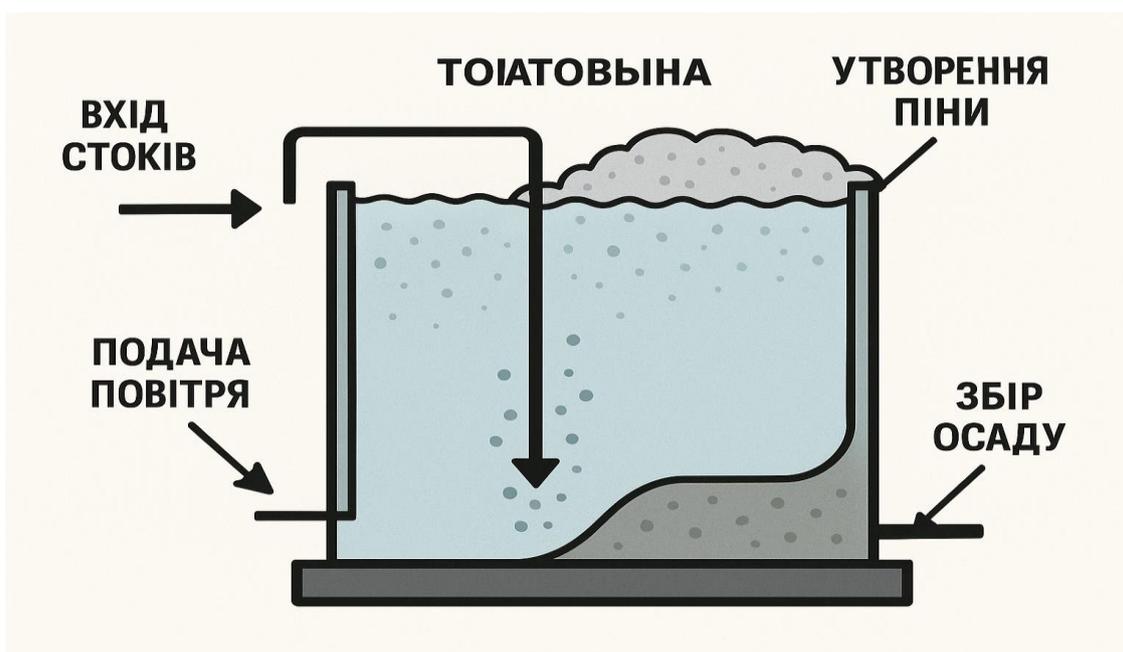


Рисунок 1.3 – Схема флотаційної установки

1.2 Порівняльна ефективність методів очищення

Таблиця 1.3 – Порівняння ефективності видалення забруднень різними методами

Метод	Видалення БПК (%)	Видалення фосфатів (%)	Видалення зависей (%)
Механічний	20-30	05/10/25	40-60
Біологічний	80-90	20-40	50-70
Хімічний	40-60	80-90	40-60
Фізико-хімічний	60-80	60-80	80-95

Висновки

Методи очищення комунікаційних стоків повинні підбиратися з урахуванням складу забруднень, об'єму стоків та екологічних вимог. Комбіновані системи, що поєднують механічні, біологічні та хімічні етапи, забезпечують найвищу ефективність очищення. Розвиток технологій дає змогу застосовувати високоефективні та енергоощадні системи очищення, зокрема мембранні технології та автоматизовані біореактори.

1.3 Сорбційні методи очищення комунальних стоків

Комунальні стоки, що утворюються внаслідок житлової, адміністративної та виробничої діяльності, містять значну кількість органічних і неорганічних забруднень. Одним із перспективних напрямів очищення таких стоків є сорбція - процес поглинання речовин із рідкого середовища на поверхні або в об'ємі твердих речовин (сорбентів).

а) Принцип дії сорбційних методів

Сорбція базується на здатності деяких матеріалів притягувати й утримувати на своїй поверхні іони, молекули або тверді частинки з рідких середовищ. Вона поділяється на два основних типи:

- **Фізична сорбція** — за рахунок ван дер Ваальсових сил.
- **Хімічна сорбція (хемосорбція)** — з утворенням хімічних зв'язків між сорбентом і речовиною.

б) Основні типи сорбентів

Таблиця 1.4 – Основні типи сорбентів

Тип сорбенту	Походження	Основні цілі застосування
Активоване вугілля	Промислове	Органіка, пестициди, феноли
Цеоліти	Природне/синтетичне	Іони амонію, важкі метали
Іонообмінні смоли	Синтетичне	Катіони й аніони
Кремнезем, глина	Природне	Органічні речовини, нафтопродукти

в) Переваги та недоліки методу

Переваги:

- Висока ефективність видалення навіть слідових кількостей забруднень
- Можливість регенерації деяких сорбентів
- Простота конструкції та експлуатації систем сорбції

Недоліки:

- Потреба в регулярній заміні або відновленні сорбенту
- Чутливість до якості попереднього очищення (сорбенти швидко забиваються)
- Вартість якісних сорбентів

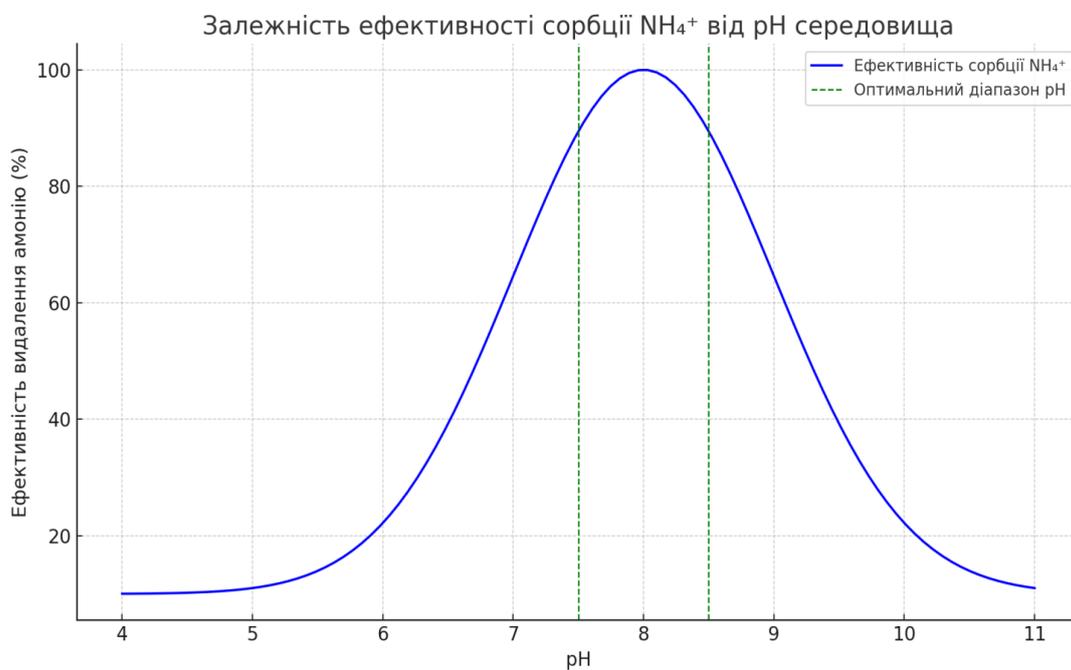
г) Вплив параметрів середовища

Ефективність сорбції значною мірою залежить від умов процесу:

Таблиця 1.5 – Умови процесів очищення

Параметр	Вплив на сорбцію
pH	Визначає заряд поверхні та ступінь іонізації
Температура	Впливає на швидкість сорбції
Концентрація	Впливає на ступінь насичення сорбенту
Наявність інших іонів	Може знижувати ефективність (конкуренція)

Приклад: Сорбція іонів амонію цеолітом

Рисунок 1.4 – Залежність ефективності сорбції NH_4^+ від pH середовища

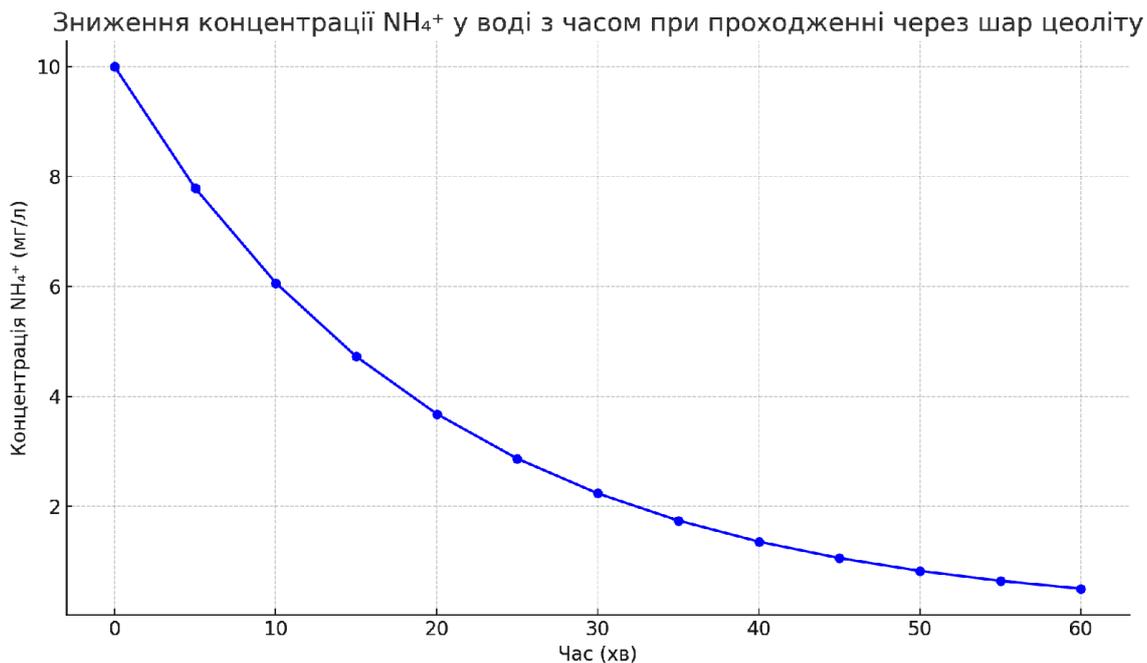


Рисунок 1.5 – Зниження концентрації NH_4^+ у воді з часом при проходженні через шар цеоліту

д) Застосування в комунальних системах

- Доочищення після біологічних або механічних етапів
- Локальні системи фільтрації на станціях знезалізнення чи демінералізації
- Очищення стоків від іонів амонію, нітратів, важких металів

Висновки

Сорбційні методи очищення є ефективним і надійним засобом видалення специфічних забруднень з комунальних стоків. При правильному виборі сорбенту та технологічних умов вони можуть забезпечити очищення до нормативних рівнів навіть при нестабільному складі стічних вод.

1.4 Умови скидання комунальних стоків

Скидання комунальних стоків у навколишнє середовище (природні водойми, ґрунтові горизонти або каналізаційні системи) потребує суворого дотримання екологічних та санітарно-технічних норм. Порушення цих вимог може призвести до забруднення джерел водопостачання, загибелі біоценозів та погіршення умов проживання населення.

Таблиця 1.6 – Нормативна база скидання стічних вод

Документ/норма	Основні положення
ДБН В.2.5-75:2013	Встановлює вимоги до систем водовідведення
ДСТУ 4277:2004	Містить нормативи ГДК для вод, що скидаються у водні об'єкти
Водний кодекс України	Регулює правила спеціального водокористування
Наказ Мінприроди №39 (2021)	Методика нормування допустимого скидання стоків

Таблиця 1.7 – Основні показники, які контролюються при скиданні

Показник	Одиниця виміру	Гранично допустимі значення (ГДК)*
БПК ₅	мг/дм ³	≤ 15
Завислі речовини	мг/дм ³	≤ 35
Азот амонійний (NH ₄ ⁺)	мг/дм ³	≤ 2,0
Фосфати	мг/дм ³	≤ 1,0
Хлор залишковий	мг/дм ³	≤ 0,3
Кількість коліформних бактерій	КУО/100 мл	≤ 500

*Значення можуть змінюватися відповідно до типу водойми або призначення води.

1.5 Умови скидання поллютантів у різні середовища

а) У поверхневій воді:

- Попереднє біологічне та хімічне очищення є обов'язковим.
- Скидання дозволене лише після досягнення нормативів якості води.
- У зонах водозабору скидання заборонене або обмежене.

б) У ґрунт (через фільтраційні поля або дренаж):

- Додатковий контроль за наявністю нітратів, важких металів.
- Заборонено у зонах санітарної охорони.

в) У централізовану каналізаційну систему: а)

- Скидання допускається з урахуванням пропускної здатності очисних споруд.

- Установлюються вимоги до рН, температури та наявності токсичних речовин.

1.6 Схема контролю якості стоків перед скиданням

Типова схема контролю параметрів стічних вод:

- Відбір проб
- Лабораторний аналіз
- Порівняння з нормативами
- Прийняття рішення щодо скидання/доочищення

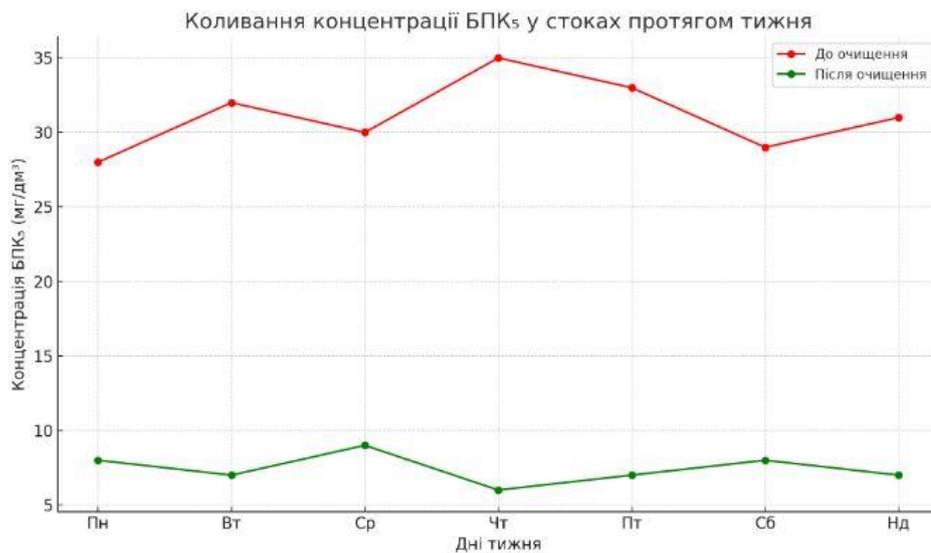


Рисунок 1.6 – Коливання концентрації БПК₅ у стоках протягом тижня

Висновки

Умови скидання комунальних стоків мають визначальне значення для збереження якості водних ресурсів та екологічної рівноваги. Дотримання нормативів і правильна організація очищення дозволяє зменшити ризики забруднення і забезпечити безпечне поводження з водними ресурсами в межах населених пунктів.

2 ХАРАКТЕРИСТИКА МАТЕРІАЛІВ, МЕТОДИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Загальна характеристика об'єкту та предмету дослідження

Об'єктом дослідження є очищення міських стоків від амонійного азоту. В результаті огляду літератури, приведеному у 1 розділі, встановлено, що основним методом вилучення азоту з муніципальних стоків є комбінація біологічних методів нітрифікації та денітрифікації, проте різні конфігурації застосування цих методів вимагають або значної витрати хімікатів для забезпечення потреби джерела вуглецю або підвищеної витрати електроенергії для перекачування стоків.

Енергоефективним методом очищення таких стоків може бути процес Анаптох, який проте характеризується низьким приростом біомаси та довгим часом подвоєння бактерій, що обумовлює складність його застосування для очищення низько концентрованих стоків. Тому попередньою стадією перед застосуванням цього процесу повинно бути концентрування стоків.

Предметом досліджень в роботі є розробка комплексної технологія іонообмінно-біологічного очищення амонійних міських стоків. Для реалізації першої стадії технології – іонообмінного концентрування іонів амонію доцільно застосовувати іонообмінні матеріали (синтетичні катіонообмінні смоли, природні та синтетичні цеоліти). Але оскільки в складі регенераційних розчинів іонообмінних апаратів поряд з концентрованим амонієм присутні і хлорид-аніони в значних концентраціях, для очищення цих стоків від іонів амонію із використанням процесу Анаптох необхідно адаптувати бактерії до підвищеного солевмісту.

Заключним етапом повинно стати розроблення та апробація на основі даних проведених досліджень комплексної іонообмінно-біологічної технології очищення амонійних міських стоків.

2.2 Характеристики іонообмінних матеріалів

Як іонообмінний матеріал використовувався природний цеоліт Сокирницького родовища, синтетичний цеоліт типу NaA, катіоніт КУ-2-8 та катіоніт Purolite C104.

2.2.1 Природний цеоліт

Для досліджень використовувався природний цеоліт Сокирницького родовища (Закарпаття).

Нижче наведені основні фізико-хімічні властивості цеолітів цього родовища.

1 мольне відношення $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ - 9,2;

2 склад катіонів: $\text{K}+\text{Na}>\text{Ca}+\text{Mg}$;

3 максимальна ємність H_2O у відношенні до пари води, - 5,8 ммоль/г;

4 те ж після активізації - 5,6 ммоль/г;

5 границя термостабільності - 800°C.

Оптимальний режим прожарювання клиноптилоліту 250-300°C впродовж 2-3 годин.

Сокирницьке родовище природних цеолітів є одним із найбільших у світі. Цеолітові породи представлені двома туфовими горизонтами висотою 70-80 м, розділені пластом туфоартилітів висотою біля 20 м. Продукти продуктивної товщі заглиблюються в західному напрямку під кутом 7-11°. Покриваючі породи представлені суглинками, глинами, галечниками, аргілітами.

Мінеральний склад цеолітової породи представлений клиноптилолітом 60-90%, кварцом та польовим шпатом 6-7%, глинистими мінералами - 2-6%, плагіоклазом - до 2%.

Оксидний склад цеоліту Сокирницького родовища (масова частка, %) представлено в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 – Оксидний вміст цеоліту Сокирницького родовища

Оксид	Вміст, %	Оксид	Вміст, %
SiO ₂	70,21	TiO ₂	0,14
Al ₂ O ₃	12,27	MnO	0,073
Fe ₂ O ₃	1,2	P ₂ O ₅	0,033
FeO	0,55	Na ₂ O	1,77
K ₂ O	3,05	SO ₃	0,10
CaO+MgO	10,09		

Клиноптилоліт зберігає структуру і не змінює дифрактометричних характеристик після прожарювання до температури 550°C впродовж 3-х годин.

Природний цеоліт перемелювався після чого відсіювалась фракція +0,71 - 1,00 мм, яка використовувалась у експериментах з іонообміну.

2.2.2 Синтетичний цеоліт NaA типу

Цеоліт цього типу має діаметри пор 4 Å, що пояснює комерційну назву цього цеоліту «4A». Цей цеоліт має брутто формулу Na₁₂[Al₁₂Si₂₂O₄₈]x27H₂O. З хімічної точки зору, контакт з водою не приводить до порушення структури цеоліту, зберігається стабільність в розведених лужних розчинах. З іншої сторони, кристалічний каркас руйнується під дією сильних кислот. Синтетичні цеоліти - це дрібні кристали з розміром частинок 1-6 мкм. У зв'язку з цим цеоліти гранулюють з використанням зв'язуючих речовин. Деякі характеристики синтетичного цеоліту подані у таблиці 2.2.

Цеоліт, що використовувався у цій роботі, поставлявся у формі екструдату діаметром 4 мм. Екструдат перемелювався після чого відсіювалась фракція +0,71 -1,00 мм, яка використовувалась у експериментах з іонообміну.

Таблиця 2.2 – Характеристики цеоліту NaA

Параметр	Значення
Діаметр екструдату, мм	40
Насипна густина, г/см ³	0,7
Механічна міцність, кг/мм ²	0,7
Динамічна ємність за водяною парою, мг/см ³	97

2.2.3 Катіоніт КУ-2-8

Гелевий катіоніт полімеризаційного типу, що містить тільки один вид іоногенної групи – сульфогрупу SO₃H. Має високу хімічну стійкість до кислот, лугів та окисників. Застосовується для пом'якшення води, очищення стічних вод, в гідрометалургії для розділення та виділення кольорових та рідкісноземельних металів. Поставляється в Н формі. Іноземні аналоги: Amberlite IR-120, Diaion SK-1A, Dowex 50, Duolite C-20, Імас С-12, Kastel С-300Р, Lewatit S-100, Varion KS, Wofatit KPS-200. Деякі характеристики катіоніту подані у таблиці 2.3.

Таблиця 2.3 – Характеристики катіоніта КУ-2-8

Параметр	Значення
Розмір зерен, мм	0,315-1,25
Вміст робочої фракції, %	не менше 96
Ефективний розмір зерен	0,40-0,55
Коефіцієнт однорідності	не більше 1,6
Масова частка вологи, %	48-58
Питомий об'єм у Н формі, см ³ /г	не більше 2,8
Повна статична обмінна ємність, ммоль/см ³	не менше 1,8
Динамічна обмінна ємність з заданою	не менше 526

витратою регенеруючого розчину, моль/м ³	
Осмотична стабільність, %	не менше 94,5
Вміст дивенілбензолу, %	8

2.2.4 Катіоніт Purolite C104

Purolite C104 - це гелевий катіоніт у виді сферичних частинок з карбоксильними функціональними групами, що характеризуються високою обмінною ємністю і готові до використання як в побутових, так і в промислових системах водо підготовки. Основне застосування – вилучення тимчасової твердості та основності. Деякі характеристики катіоніту подані у таблиці 2.4.

Таблиця 2.4 – Характеристики катіоніта Purolite C104

Параметр	Значення
Розмір зерен, мм	0,3-1,19
Кількість цілих частинок, %	не менше 95
Ефективний розмір зерен, мм	0,55
Коефіцієнт однорідності	1,8
Середня насипна густина, г/дм ³	735-770
Питома густина, г/см ³	1,19
Масова частка вологи, %	45-52
Повна обмінна ємність, моль/дм ³	не менше 4,5
Зворотнє набрякання, Н ⁺ →Na ⁺	не більше 70%

2.3 Методика та експериментальна установка з дослідження іонообмінних процесів.

Основу лабораторної установка (рис. 2.1) складає скляна колона діаметром 10 мм заповнена іонообмінним матеріалом.

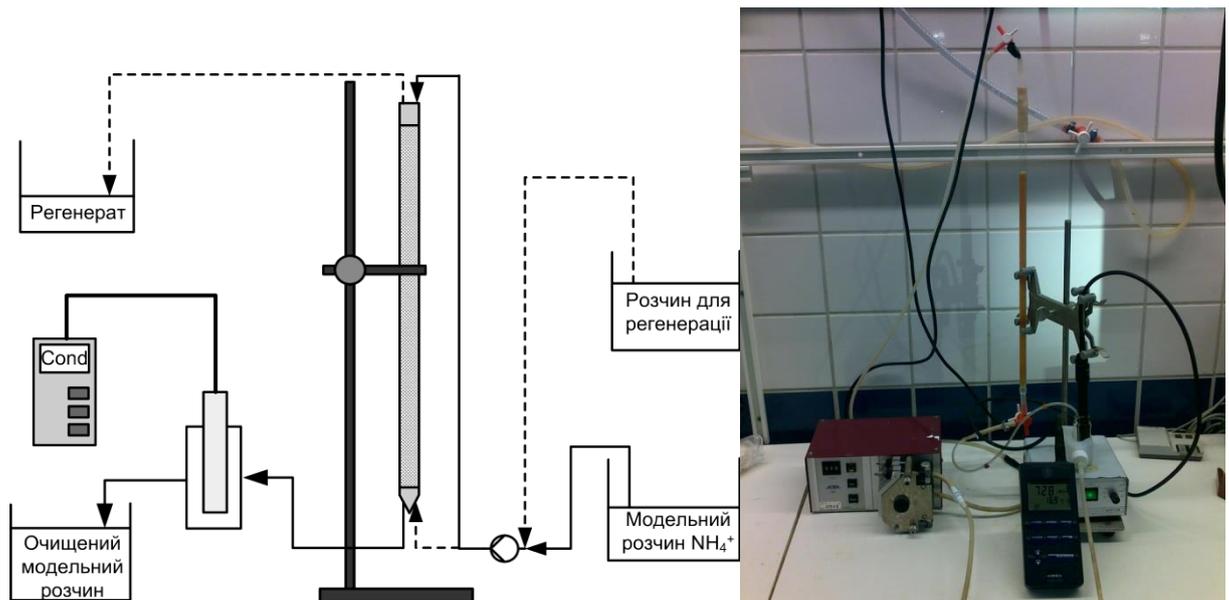


Рисунок 2.1 – Схема та фото лабораторної установки.

Для стабілізації положення іонообмінного матеріалу знизу та зверху він заземлений ватними тампонами. Під час фази насичення розчин подавався перистальтичним насосом зверху, а під час фази регенерації - знизу колони. З розчину на виході з колони регулярно відбирались проби, у яких визначалась концентрація амонію. В окремих експериментах, описаних в розділі 3, вимірювалась також електропровідність проб, а також аналізувався вміст іонів твердості. Насичення іонообмінного матеріалу іонами амонію, у експериментах описаних у підрозділах 3.1-3.8, проводилось з використанням трьох модельних розчинів (табл. 2.5).

Таблица 2.5 – Склад модельних розчинів

мг/дм ³ (NH ₄ Cl)	Na ⁺ , мг/дм ³	K ⁺ , мг/дм ³ (KCl)	Mg ²⁺ , мг/дм ³ (MgCl ₂)	Ca ²⁺ , мг/дм ³ (CaCl ₂)	Основ- ність, ммоль/д м ³	Вміст катионів, мекв/дм ³	pH
40	-	-	-	-	0	2,46	5,9
40	95 (Na ₂ CO ₃)	6,5	18	21	4,13	9,7	9,12
40	95 (NaCl)	6,5	18	21	0	9,7	6,2

Примітка: В дужках вказана сіль, яка використовувалась для отримання необхідної концентрації катионів

Вміст іонів амонію в цих розчинах є однаковим і відповідає середньому вмісту амонію у міських стоках. Перший розчин не містить інших компонентів окрім хлориду амонію. Другий розчин є наближеним до того, що використовувався у праці [112], де стверджувалось, що склад розчину відповідає складу реальних стоків. Результати наших досліджень показали, що вилучення амонію з такого розчину було практично неможливим, тому як альтернатива використовувався модельний розчин №3. У розділі 3.9 використовувались реальні міські стоки СОСВ Хенріксдал (м. Стокгольм, Швеція), які попередньо проходили стадію осадження та анаеробного розкладу органічних речовин у UASB реакторі. Стоки перед подачею у іонообмінну колону фільтрувались через паперовий фільтр.

Як іонообмінний матеріал використовувався природний цеоліт Сокирницького родовища, синтетичний цеоліт типу NaA, катіоніт КУ-2-8 та катіоніт Purolite C104, як регенераційний розчин – розчин NaCl у дистильованій воді з концентрацією 10-30 г/дм³, або розчин HCl з концентрацією 6,24 г/дм³. Регенерація іонообмінних матеріалів проходила за приблизно однакової об'ємної витрати регенеруючого розчину, яка вибиралась таким чином, щоб запобігти псевдозрідженню іонообмінного матеріалу і перемішуванню шарів іоніту.

Висота шару катіоніту КУ-2-8, укомпактненого після декількох циклів насичення-регенерації становила 0,403 м у експериментах описаних у підрозділах 3.1-3.3, 3.5-3.8, 0,43 м у експериментах описаних у підрозділі 3.9 (цикл 19 та 20) та 0,378 м у експериментах описаних у підрозділі 3.9 (цикли 21-23). Після уточнення вологості катіоніту (який є вологою масою) визначили масу сухого катіоніту, яким заповнювали колону, яка складала 11,1 г (для експериментів описаних у розділах 3.1-3.3, 3.5-3.8), та 11,9 г у експериментах описаних у підрозділі 3.9 (цикл 19 та 20) та 10,4 г у експериментах описаних у підрозділі 3.9 (цикли 21-23). Висота укомпактненого шару катіоніту Purolite C104 в H формі становила 0,23 м, а після переведення у Na форму складала 0,321

м. Після уточнення вологості катіоніту (який є вологою масою) визначили масу сухого катіоніту, яким заповнювали колону (складала 7,0 г). Маса сухого природного та синтетичного цеоліту, що використовувався у експерименті, складала відповідно 27,3 г та 17,4 г відповідно, висота заповнення колон з природним та синтетичним цеолітом (яка істотно не змінювалась з ходом експерименту) – 0,378 м. Для дослідження іонообмінних процесів застосовують колони різних об'ємів з різною кількістю іонообмінного матеріалу. У наукових працях швидкість прокачування рідини, а також її об'єм прийнято відносити до об'єму іонообмінного матеріалу, що дає можливість порівнювати результати, отримані з використанням колон різного розміру а також з різним об'ємом завантаження. Тому у цій роботі об'єм рідини буде вказуватись у розмірності «об'єм колони (ОК)» і розраховуватись як відношення об'єму у дм^3 до об'єму завантаження колони іонообмінним матеріалом.

Оскільки катіоніт КУ-2-8 поставляється у Н - формі, а багаторазова регенерація розчином NaCl передбачає основне його використання у Na-формі, після завантаження катіоніту він промивався регенераційним розчином з витратою $4,2 \times 10^{-4} \text{ дм}^3/\text{с}$, що еквівалентно 0,0125 ОК/с. Велось спостереження за зміною рН і катіоніт вважався переведеним у Na-форму після того, як показник рН переставав зростати. Природний та синтетичний цеоліт перед використанням також промивався еквівалентною кількістю регенераційного розчину. Катіоніт Purolite C104 постачається у Н-формі і його використанню у якості іонообмінного матеріалу повинен передувати процес нейтралізації. Катіоніт нейтралізувався шляхом промивки 0,01 М розчином NaOH у дистильованій воді і процес переведення відслідковувався шляхом вимірювання рН розчину на виході з колони. Завдяки промиванню іонообмінних колон перед використанням, з них вилучались бульбашки повітря, що покращувало контакт іонообмінного матеріалу з рідиною. Усі експерименти проводились за кімнатної температури, рівної 22-25°C.

Динамічна обмінна ємність матеріалів визначалась як кількість поглинутого амонію до моменту детектування перших слідів амонію на виході із колони віднесена до маси іонообмінного матеріалу. Коефіцієнт селективності T для експериментів, описаних у розділі 3.6, розраховувався для моменту кінця фази насичення за формулою: (2.1) де t_a відповідно кількості поглинутого амонію та іонів твердості (у ммоль-екв), а t_b відповідно концентрації іонів твердості та амонію на виході з колони (у ммоль-екв/дм³).

2.4 Методики вимірювання та аналізу фізико-хімічних показників об'єкту дослідження

Азот у стоках може знаходитись у органічно зв'язаній формі, у амонійній формі (як іон NH_4^+ та розчинений NH_3), у нітритній та нітратній формах. У цій роботі у різних її частинах визначались усі форми азоту, окрім органічно зв'язаної, спектрофотометричними методами. Для проведення усіх аналізів реальних стоків проби попередньо фільтрувались через целюлозо-ацетатний фільтр, що має пори розміром 0,45 мкм.

Визначення амонійного азоту проводилось одним з методів:

- Згідно КНД 211.1.4.030-95 «Методика фотометричного визначення амоній іонів реактивом Неслера в стічних водах» з використанням фотометра ФЕК-56М.

- Згідно методу LCK 303 Ammonium-Nitrogen з використанням спектрофотометра Hach Lange Xion 500.

- З використанням проточно-інжекційного методу аналізу з використанням аналізатора Tecator Aquatec-5400 analyzer разом з автоматичним пробовідбірником Tecator Aquatec-5027 sampler згідно з інструкцією до використання обладнання.

Визначення нітритного азоту проводилось одним з методів:

- Згідно методу LCK 341 Nitrite з використанням спектрофотометра Hach Lange Xion 500.

- З використанням проточно-інжекційного методу аналізу з використанням аналізатора Tecator Aquatec-5400 analyzer разом з автоматичним пробовідбірником Tecator Aquatec-5027 sampler згідно з інструкцією до використання обладнання.

Визначення нітратного азоту проводилось одним з методів:

- Згідно методу LCK 340 Nitrate з використанням спектрофотометра Hach Lange Xion 500.

- З використанням проточно-інжекційного методу аналізу з використанням аналізатора Tecator Aquatec-5400 analyzer разом з автоматичним пробовідбірником Tecator Aquatec-5027 sampler згідно з інструкцією до використання обладнання.

Загальна твердість (ЗТ) визначалась методом комплексометричного титрування.

Величина рН визначалась за методикою з використанням рН метра WTW рН 330і з електродом WTW SenTix 41 або за методикою з використанням рН метра Hach SensIon 2 з електродом 51935-00.

Електропровідність визначалась за методикою з використанням кондуктометра WTW Cond 330і з електродом WTW Tetra Con 325 або за методикою з використанням кондуктометра SensIon 5 з електродом 51975-00.

Концентрація розчиненого кисню визначалась за методикою з використанням киснеміра Hach HQ30d з електродом Hach Lange LDO 101 або за методикою з використанням киснеміра YSI Model 57 з електродом YSI 5905 BOD probe.

Температура визначалась за методикою з використанням кондуктометра WTW Cond 330і з електродом WTW Tetra Con 325 (з вбудованим термометром опору) або за методикою з використанням киснеміра Hach Lange HQ30d разом з електродом Hach Lange LDO 101 (з вбудованим термометром опору).

3 ДОСЛІДЖЕННЯ ІОНООБМІННИХ ПРОЦЕСІВ

3.1 Порівняння ємності іонообмінних матеріалів, які застосовувались для очищення синтетичних стоків різного складу

У цьому розділі подані результати виснаження обмінної ємності (насичення) катіоніту КУ-2-8, природного та синтетичного цеоліту амонієм з трьох модельних розчинів стоків, склад яких поданий у таблиці 2.5. Регенерацію цих матеріалів проводили розчином NaCl концентрацією 30 г/дм³.

Як показали криві насичення іонообмінних матеріалів амонієм, подані у формі залежності концентрації амонійного азоту очищених стоків (C_{eff}) від об'єму прокачаних стоків (V_{eff}) (рис.3.1-3.3), склад модельного розчину має суттєвий вплив на перебіг процесу насичення.

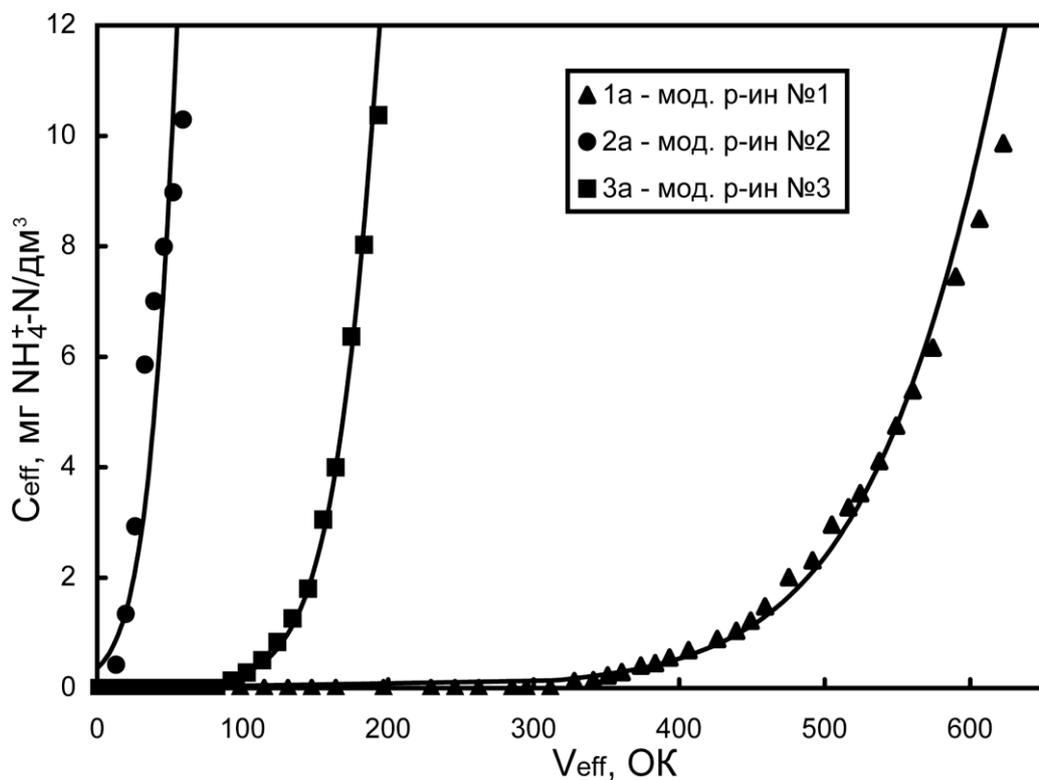


Рисунок 3.1 – Криві насичення катіоніту КУ-2-8 амонієм з 3 модельних розчинів (тут і надалі позначення кривої відповідає номеру циклу насичення (а) або регенерації (б))

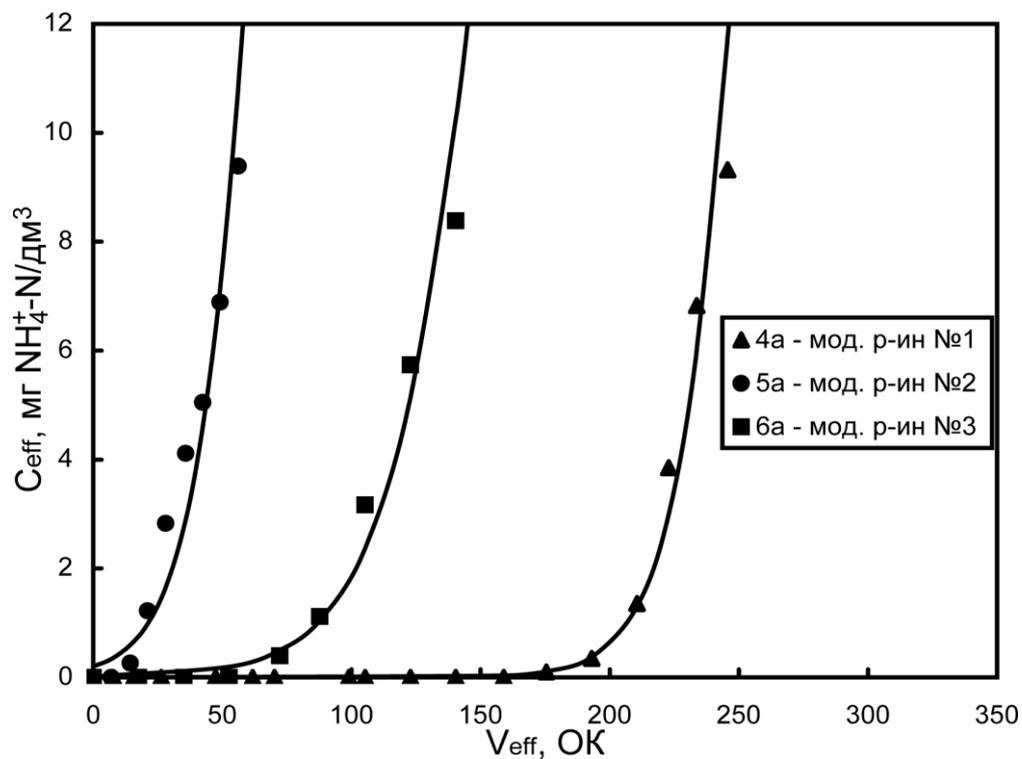


Рисунок 3.2 – Криві насичення природного цеоліту амонієм з 3 модельних розчинів

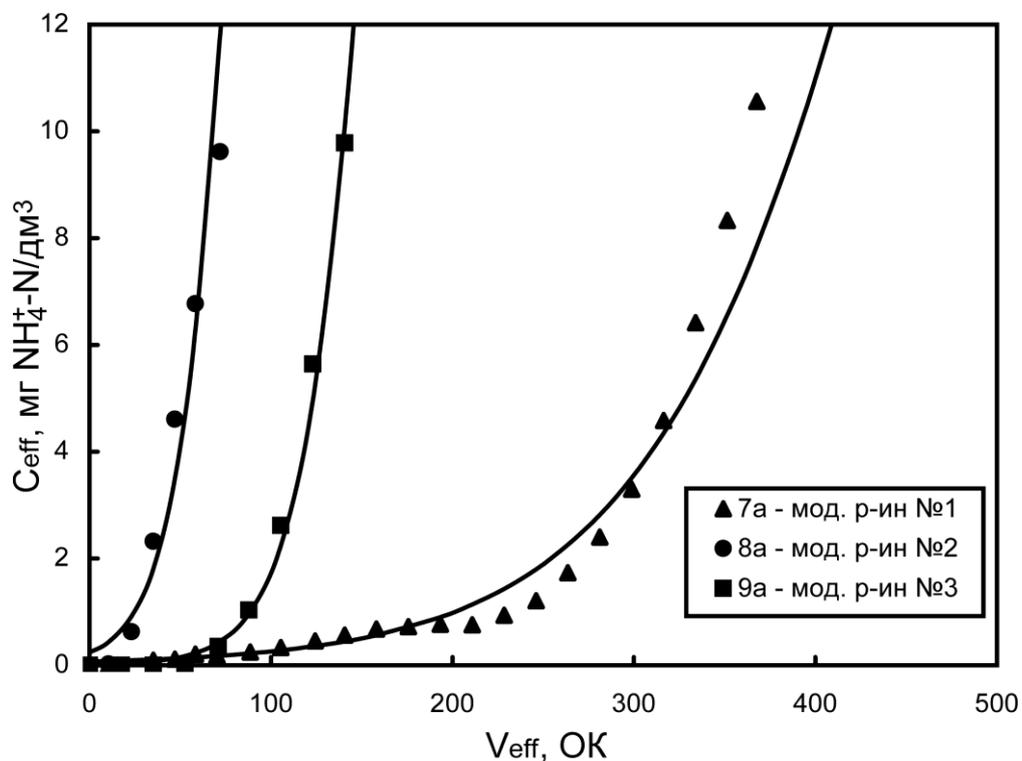


Рисунок 3.3 – Криві насичення синтетичного цеоліту амонієм з 3 модельних розчинів

Як видно, очищення модельного розчину №2 від іонів амонію практично не відбувалось. Імовірною причиною цього є високе значення рН такого розчину. Згідно теоретичних даних для рН=9,12 та температури 25 °С 43% азоту (17,1 мг/дм³) модельного розчину №2 знаходиться у формі розчиненого аміаку, а решта – у формі іону амонію. Оскільки в основному в колонному апараті відбуваються іонообмінні процеси, то розчинений аміак іонообмінними матеріалами практично не вилучається, що і спричинює високе значення амонійного азоту на виході з колони. Тому, було прийняте рішення про проведення експерименту ще і з модельним розчином №3, у якому як джерело іонів натрію виступала сіль NaCl а не Na₂CO₃ як у розчині №2. Такий розчин мав нижче рН і очищення від амонію з нього проходило набагато ефективніше.

Графіки регенерації катіоніту КУ-2-8, насиченого модельними розчинами 1-3 (рис. 3.4), мають подібну форму; кількість розчину, яка необхідна для повної регенерації, є приблизно однаковою. Матеріальний баланс іонів амонію, сорбованого катіонітом, та регенерованого збігаються у всіх циклах, що свідчить про повну регенерацію катіоніту. Максимальна концентрація амонію на виході з колони на стадії регенерації була різною і змінювалась в залежності від кількості амонію, насиченого у першій фазі циклу.

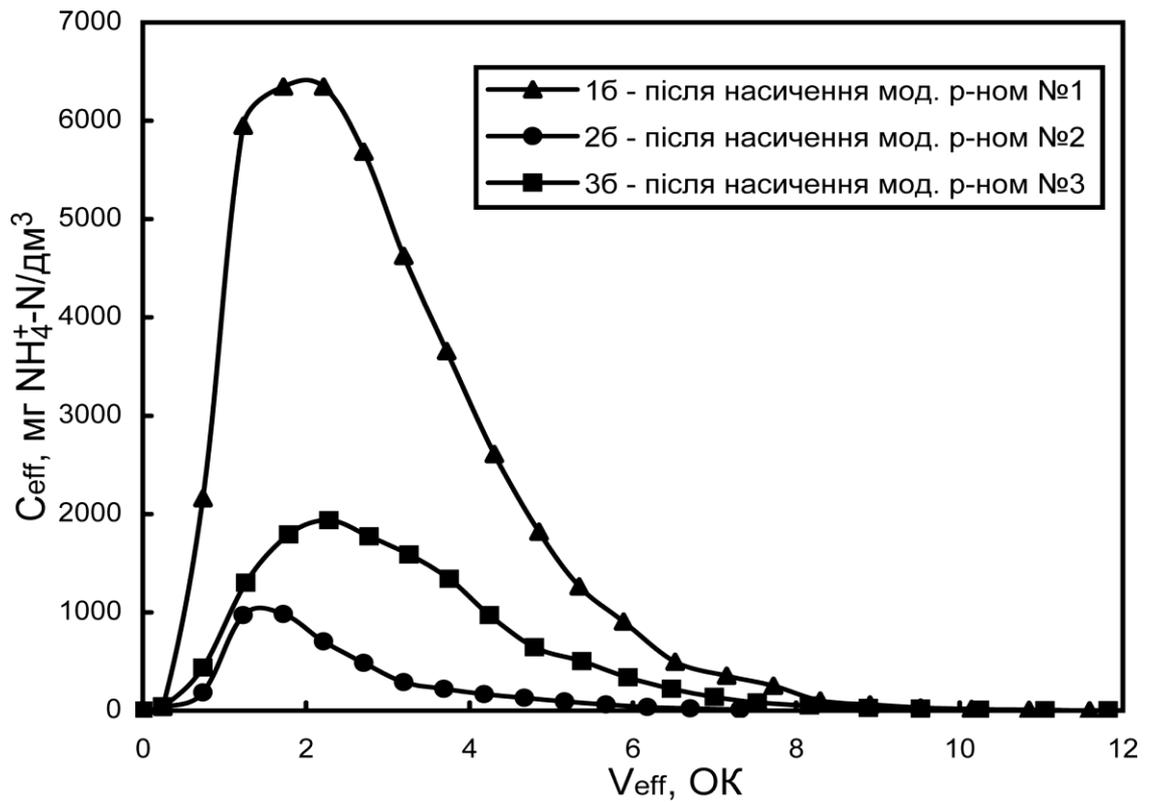


Рисунок 3.4 – Криві регенерації катіоніту після насичення амонієм з трьох модельних розчинів

Регенерація синтетичного та особливо природного цеоліту вимагали прокачування набагато більшої кількості розчину для регенерації, ніж у випадку регенерації катіоніту КУ-2-8 (рис. 3.5).

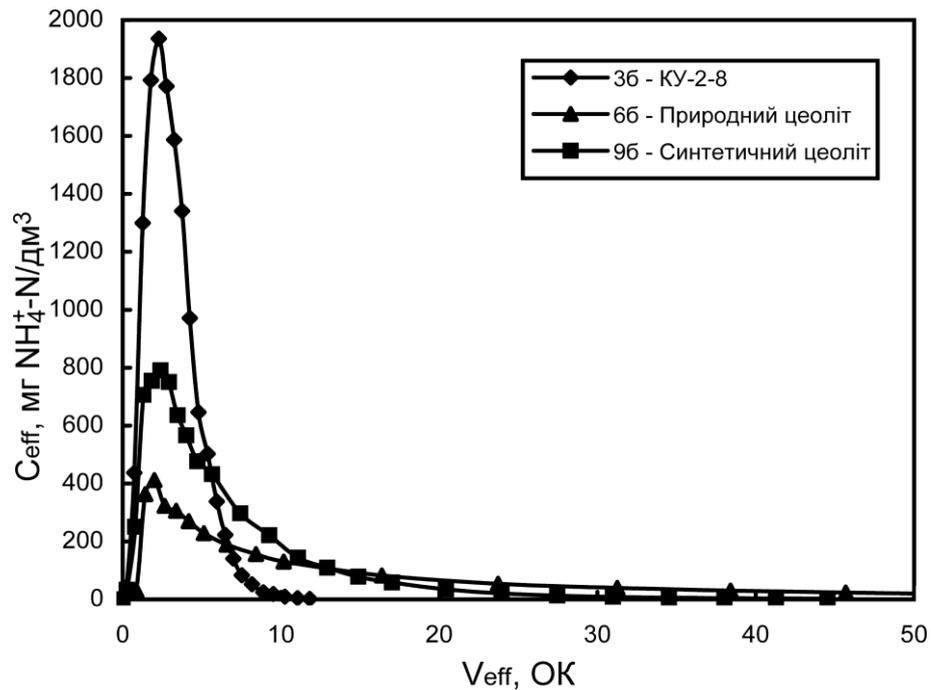


Рисунок 3.5 – Криві регенерації іонообмінних матеріалів після насичення модельним розчином №3

Початковий різкий стрибок концентрації змінюється дуже повільним спадом концентрації амонію в регенераті. Повної регенерації природного та синтетичного цеоліту не вдалося досягти навіть після довгої промивки його регенеруючим розчином, що краще видно на графіках, представлених у логарифмічній шкалі (рис. 3.6).

Імовірною причиною цього є структура цеоліту. Амоній, який сорбований на зовнішній поверхні цеоліту, обмінюється з іонами Na^+ досить швидко, проте вилучення його з внутрішніх пор проходить дуже повільно. Аналогічні результати були отримані також у інших працях.

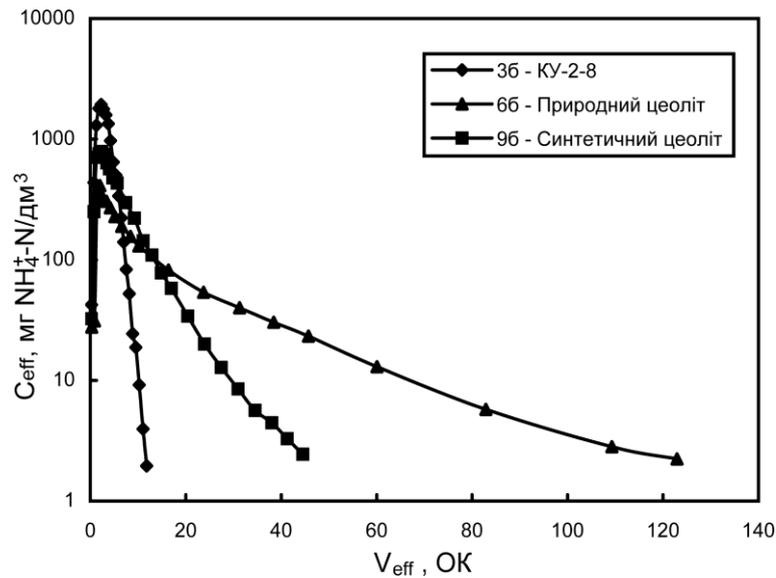


Рисунок 3.6 – Криві регенерації іонообмінних матеріалів після насичення модельним розчином №3 в логарифмічній шкалі

Динамічна обмінна ємність визначалась як кількість поглинутого амонію до моменту детектування перших слідів амонію на виході із колони віднесена до маси іонообмінного матеріалу. Якщо порівнювати динамічну обмінну ємність трьох іонообмінних матеріалів за умови насичення модельним розчином №3, що має катіонний склад та рН найбільш наближені до реальних міських стоків, то можна відзначити, що природний та синтетичний цеоліт показали майже однакову ємність, яка є нижчою за ємність катіоніту КУ-2-8 (рис. 3.7).

Як видно з рис. 3.1-3.3, обмінна ємність зменшується у випадку збільшення солевмісту модельного розчину і є найменшим для природного цеоліту. Імовірною причиною цього є більша селективність природного цеоліту до обміну іонів амонію. Обмінна ємність клиноптилоліту, визначена у цій роботі, узгоджується з даними, отриманими вченими для клиноптилоліту з інших родовищ.

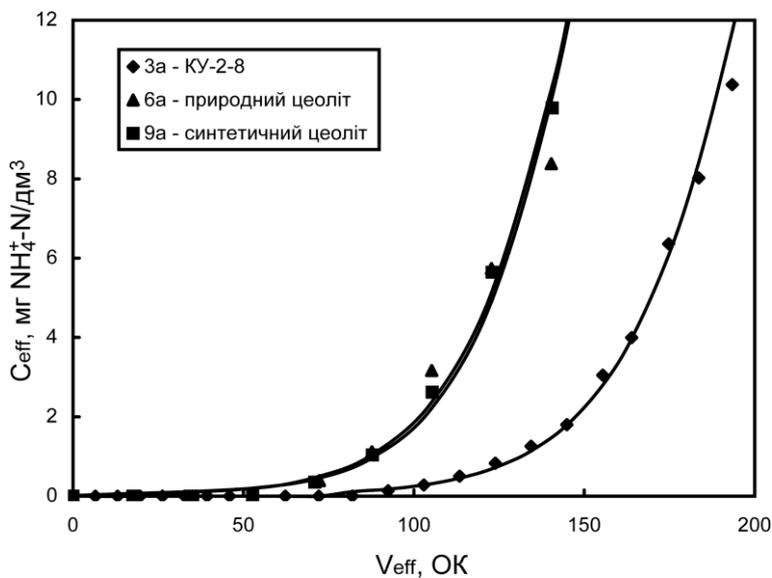


Рисунок 3.7 – Криві насичення іонообмінних матеріалів модельним розчином № 3

Результати усіх циклів насичення-регенерації іонообмінних матеріалів подано у таблицях 3.1 та 3.2.

Таблиця 3.1 – Результати насичення іонообмінних матеріалів амонієм

№ циклу	№ модельного р-ну	Об'ємна витрата модельного р-ну		Перші сліди NH_4^+ в очищеній воді, ОК	Досягнення концентрації 10 мг -N/дм^3 , ОК	Динамічна обмінна ємність, мг -N/г
		10^{-4} дм ³ /с	10^{-3} ОК/с			
Катіоніт КУ-2-8						
1a	1	3,47	11,4	328	623	36,1
2a	2	2,78	9,11	13	57	1,4
3a	3	3,65	12,0	92	192	10,1
Природний цеоліт						
4a	1	2,3	8,1	193	249	8,1
5a	2	2,28	8,0	14	58	0,6

6a	3	2,47	8,7	72	149	3,0
----	---	------	-----	----	-----	-----

Синтетичний цеоліт

7a	1	2,45	8,6	35	361	2,3
8a	2	2,52	8,8	23	74	1,5
9a	3	2,37	8,3	71	141	4,7

Таблиця 3.2 – Результати регенерації іонообмінних матеріалів

№ циклу	Об'ємна витрата р-ну для регенерації		Максимальна концентрація регенерату, мг - N/дм ³	Об'єм розчину для регенерації, ОК	Ступінь регенерації, %	Середня розрахункова концентрація регенерату, мг - N/дм ³
	10 ⁻⁴ дм ³ /с	10 ⁻³ ОК/с				
Катіоніт КУ-2-8						
16	0,58	1,9	6350	13,0	100	1860
26	0,55	1,8	990	9,5	100	220
36	0,57	1,9	1950	12,8	100	580
Природний цеоліт						
46	0,6	2,1	1840	122,9	95	74
56	0,57	2,0	340	129,3	92	19
66	0,6	2,1	410	122,9	88	38
Синтетичний цеоліт						
76	0,48	1,7	3800	42,5	92,5	305
86	0,53	1,9	390	42,7	92	57
96	0,67	2,3	800	46,2	95	118

3.2 Дослідження впливу швидкості прокачування на ємність катіоніту КУ-2-8

У цій частині дослідження катіоніт КУ-2-8 насичувався амонієм з модельного розчину стоків №1 (розчин NH_4Cl у дистильованій воді) за швидкостей прокачування $11,4 \times 10^{-3}$, $17,1 \times 10^{-3}$ та $30,6 \times 10^{-3}$ ОК/с. Як показали криві насичення катіоніту амонієм (Рис. 3.8) більш повного використання іонообмінної ємності матеріалу можна досягти за менших об'ємних швидкостей прокачування. Проте, вигрaш у більшій динамічній обмінній ємності є невеликий у порівнянні з різницею між об'ємними швидкостями прокачування. Перші сліди амонію на виході з колони були детектовані після прокачування 296-328 ОК модельного розчину, що відповідає динамічній обмінній ємності 32,4-36,1 мг -N/г.

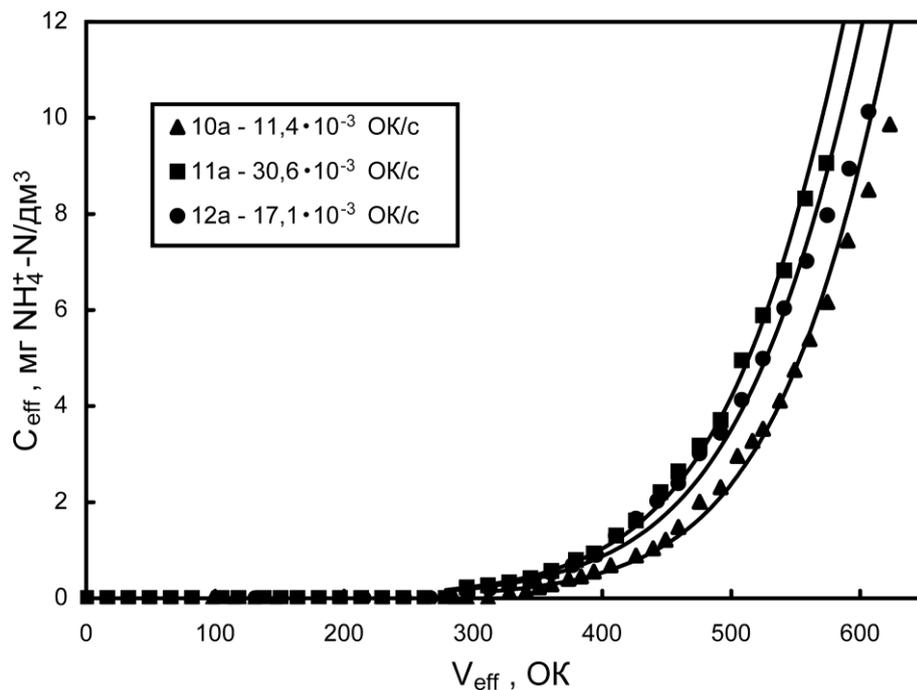


Рисунок 3.8 – Криві насичення катіоніту КУ-2-8 за різних швидкостей прокачування

Колона була регенована розчином NaCl концентрацією $30 \text{ г}/\text{дм}^3$ (рис. 3.9) з приблизно однаковою об'ємною витратою ($1,7\text{-}1,9 \times 10^{-3}$ ОК/с). Графіки

регенерації мають однакову форму, що пояснюється однаковими умовами регенерації та однаковою кількістю амонію, який міститься у катіоніті.

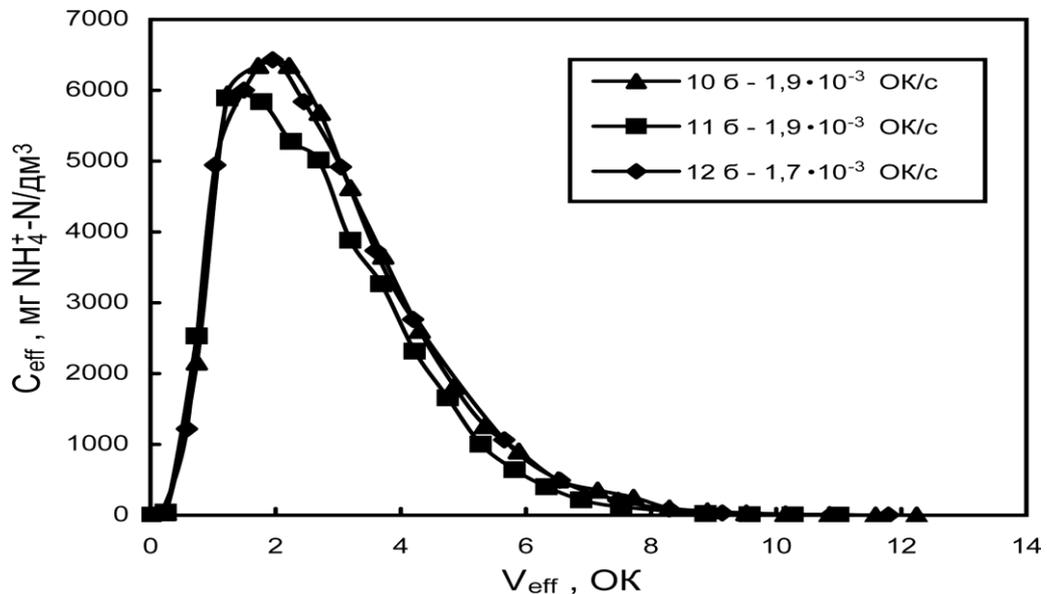


Рисунок 3.9 – Криві регенерації катіоніту КУ-2-8 після насичення амонієм з модельного розчину №1

3.3 Порівняння ефективності застосування катіонітів КУ-2-8 та Purolite C104 з метою концентрування амонію зі стоків

У цій частині дослідження було проведено порівняння 2 циклів насичення регенерації сильно кислотного катіоніту КУ-2-8 з 1 циклом з використанням слабо кислотного катіоніту Purolite C104. Як стоки використовували модельний розчин №3, як регенерат – розчин NaCl концентрацією 10 г/дм³ та розчин HCl концентрацією 6,24 г/дм³.

Незважаючи на свою високу обмінну ємність [125] Purolite C104 показав гірші результати очищення у порівнянні з катіонітом КУ-2-8 (Рис. 3.10). Проскок іонів амонію починається практично одразу після початку подачі стоків. Це пояснюється низькою селективністю цього типу катіоніту до іонів амонію (див. рівняння 1.10).

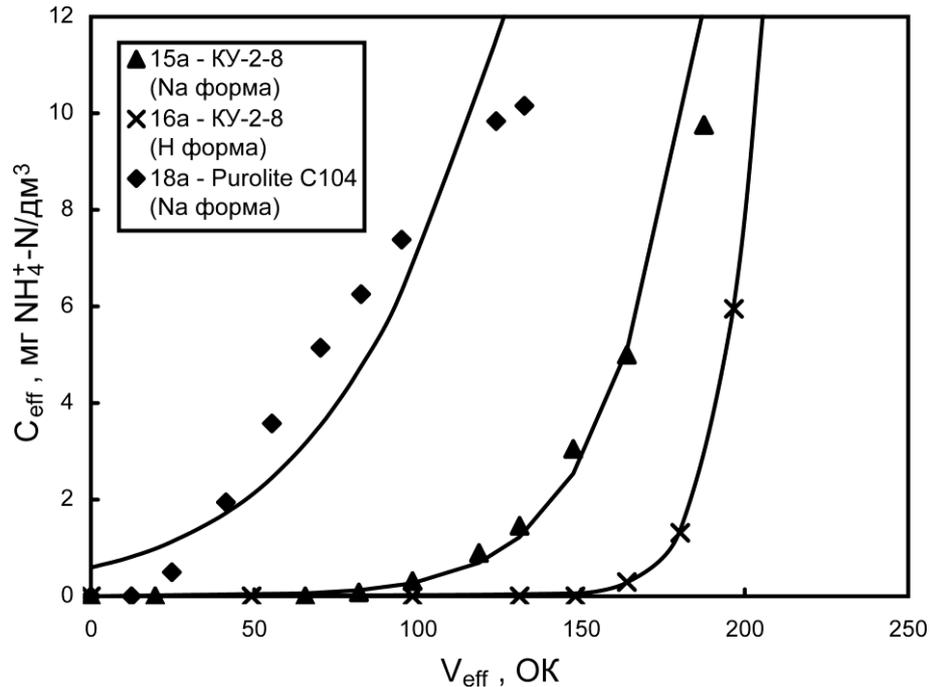


Рисунок 3.10 – Насичення сильно- та слабокислотних катіонітів амонієм з модельного розчину №3

Швидкість регенерації катіоніту Purolite C104 (рис. 3.11) можна порівняти з відповідною швидкістю регенерації катіоніту КУ-2-8 з використанням розчину NaCl концентрацією 10 г NaCl/дм³. Так, кількість регенераційного розчину, необхідна для повної регенерації, є приблизно однаковою. Проте, оскільки у фазі насичення катіонітом Purolite C104 було затримано набагато менше амонію, то і середня концентрація амонію у регенераті є нижчою. Так, розрахунок показав, що середня концентрація амонію в регенераті становить 178 мг -N/дм³. Отже доцільність застосування катіоніту Purolite C104 для концентрування амонію з стоків є низькою.

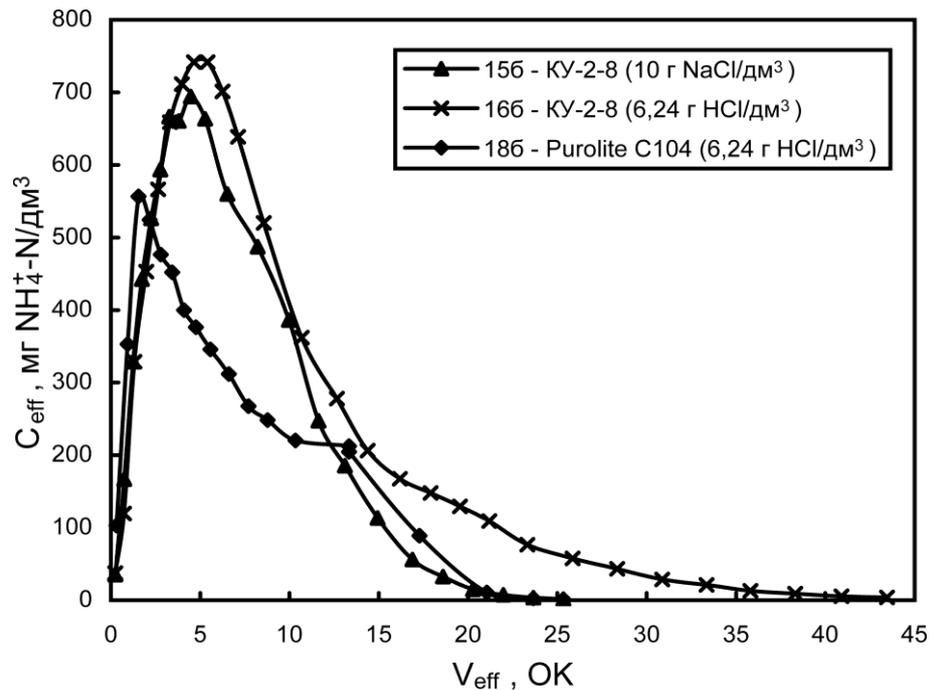


Рисунок 3.11 – Регенерація сильно- та слабо кислотного катіоніту

3.4 Порівняння селективності іонообмінних матеріалів до вилучення іонів амонію

У міських стоках окрім іонів амонію містяться інші іони, основними з яких є іони Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} . У підрозділі 3.1 було показано, що підвищення солемісту стоків негативно відображається на процесі концентрування амонію. Проте ще одним недоліком підвищеного солемісту є те, що не тільки амоній, але й інші іони можуть затримуватись іонообмінним матеріалом і концентруватись у регенераті. Концентрування іонів кальцію та магнію може призводити до випадання відповідних карбонатів у осад в процесі біологічного очищення, що може приводити до надмірної витрати джерела основності. Тому важливим є дослідження селективності іонообмінних матеріалів до поглинання амонію. У цій частині роботи іонообмінні матеріали насичувались амонієм з модельного розчину стоків №3. Окрім аналізу очищених стоків на амоній проводились аналізи на визначення загальної твердості стоків.

Як видно з графіків зміни концентрацій амонію та іонів твердості для вхідних та очищених стоків (рис. 3.12-3.15), усі матеріали окрім природного цеоліту є більш селективними до поглинання іонів твердості. Для них ЗТ практично не змінюється впродовж усього експерименту і залишається на низькому рівні. Для природного цеоліту ЗТ очищених стоків стрімко зростає на початку експерименту і до його кінця майже досягає значень ЗТ для вхідних стоків.

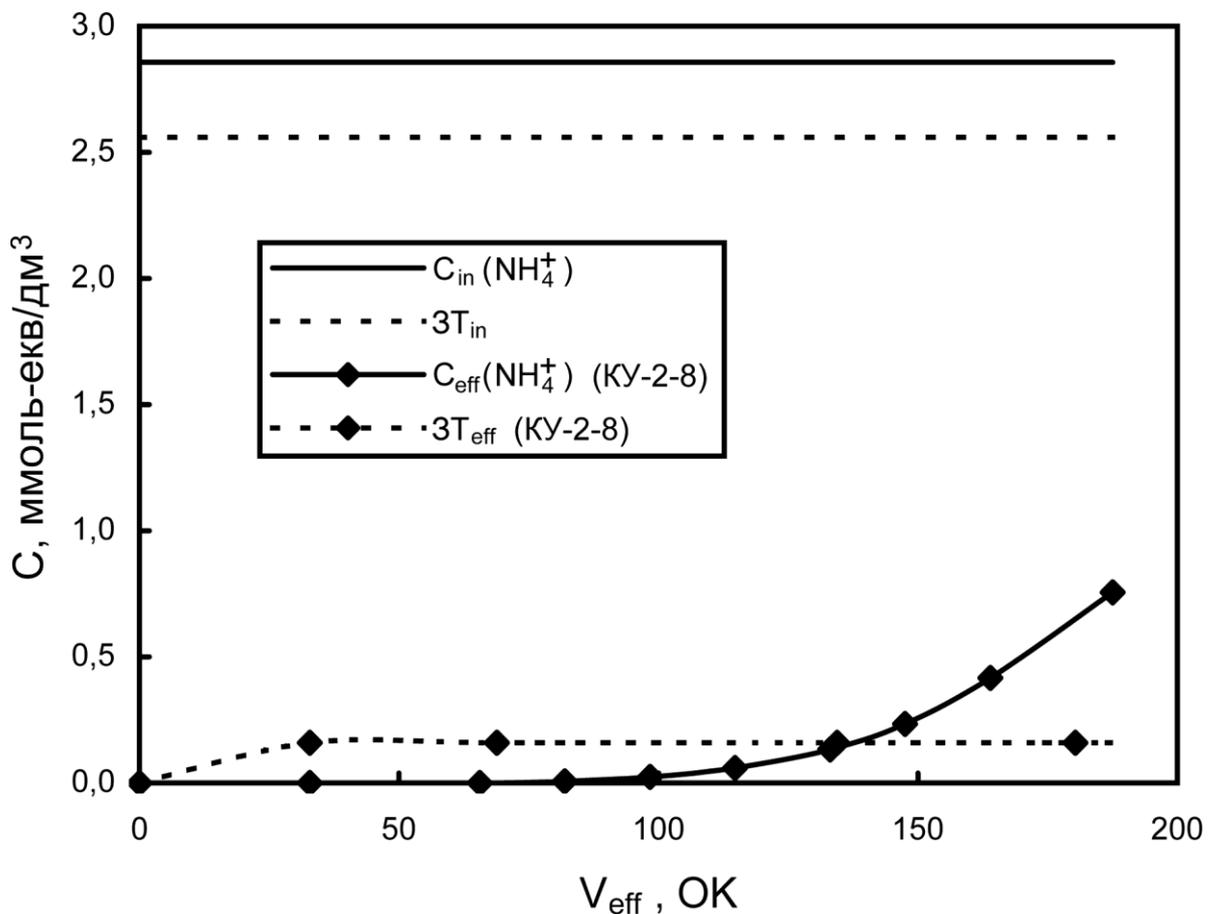


Рисунок 3.12 – Поглинання амонію та іонів твердості катіонітом КУ-2-8 (цикл 13а)

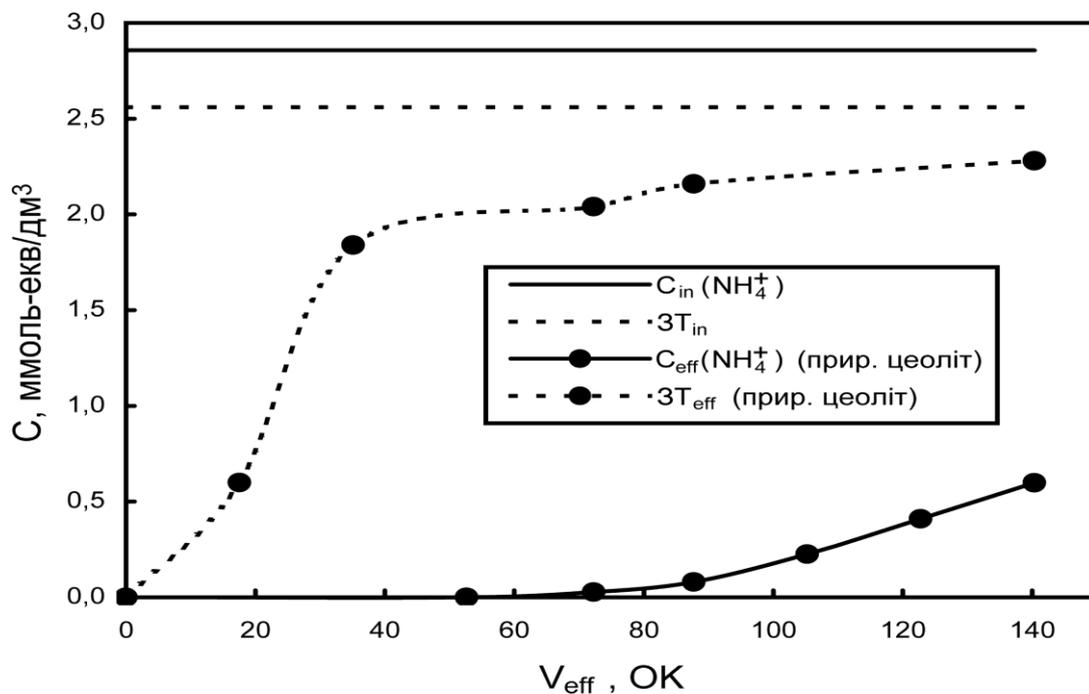


Рисунок 3.13 – Поглинання амонію та іонів твердості природним цеолітом
(цикл 6а)

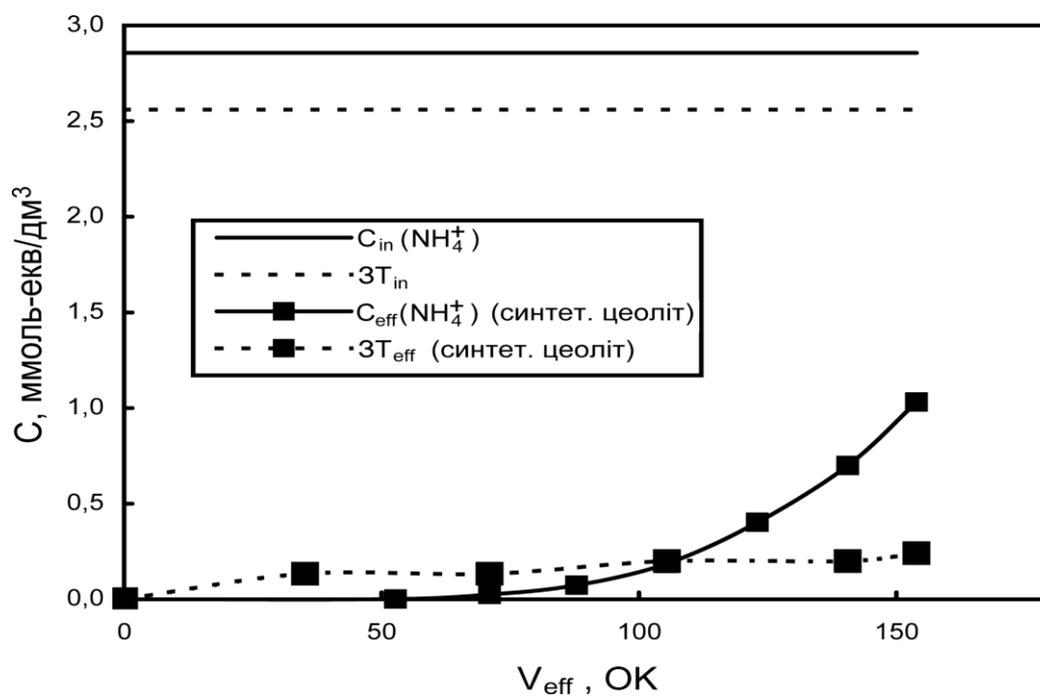


Рисунок 3.14 – Поглинання амонію та іонів твердості синтетичним цеолітом
(цикл 9а)

Ці результати можна пояснити рядами селективності для сильно- та слабо кислотних катіонітів та природного цеоліту (рівняння 1.9, 1.10 та 1.8 відповідно). Кількісно селективність поглинання амонію можна оцінити за допомогою коефіцієнтів селективності, розрахованих згідно рівняння (2.1). Цей коефіцієнт складає 13,1 для природного цеоліту, 0,3 для синтетичного цеоліту, 0,2 для катіоніту КУ-2-8, та 0,1 для катіоніту Purolite C104. Після проведення фази насичення природного цеоліту, лише менше $\frac{1}{4}$ центрів обміну зайняті іонами кальцію та магнію. Отже у відношенні до селективності вилучення амонію зі стоків, найкращих результатів можна досягнути з використанням природного цеоліту, тоді як інші іонообмінні матеріали є більш селективними до іонів твердості.

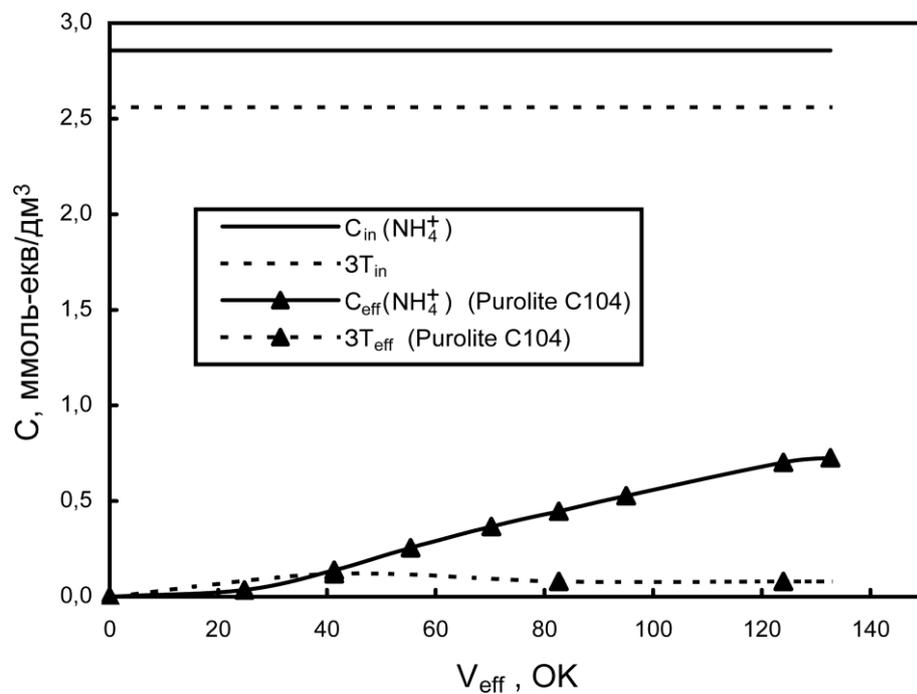


Рисунок 3.15 – Поглинання амонію та іонів твердості катіонітом Purolite C104 (цикл 18а)

3.5 До висновків та узагальнення третього розділу

- Ємність катіоніту КУ-2-8, природного та синтетичного цеоліту до іонів амонію зменшується за умови зростання рН та підвищення солемісту стоків.
- Зменшення швидкості прокачування з $30,6 \times 10^{-3}$ ОК/с до $11,4 \times 10^{-3}$ ОК/с приводить до незначного зростання обмінної ємності катіоніту КУ-2-8.
- Застосовувати катіоніт Purolite C104 з метою концентрування амонію зі стоків є недоцільно через низьку ємність цього катіоніту до іонів амонію.
- Катіоніт КУ-2-8 та синтетичний цеоліт є більш селективними до поглинання іонів твердості, тоді як природний цеоліт є більш селективним до поглинання іонів амонію. Тому катіоніт КУ-2-8 рекомендується для використання з метою концентрування амонію за високого молярного відношення амонію до іонів твердості, тоді як для стоків з низьким значенням цього відношення рекомендується застосовувати природний цеоліт.

4 ПЕРСПЕКТИВИ ІНТЕГРАЦІЇ ТЕХНОЛОГІЇ ІОНООБМІННОЇ ЕКСТРАКЦІЇ АМОНІЮ ІЗ СИСТЕМИ ОЧИЩЕННЯ МІСЬКИХ СТІЧНИХ ВОД

Було виміряно обмінну ємність та селективність різних продуктів іонного обміну щодо іонів амонію в процесах очищення; вивчено вплив сполук регенеративних препаратів на ефективність проведення регенерації продуктів іонного обміну. Процеси адсорбції були адаптовані до відомих технологічних схем очищення стічних вод та забруднених поверхневих вод, забруднених іонами амонію. Було виміряно технологічні аспекти очищення води за допомогою адсорбції на природних дисперсних сорбентах. Було розроблено технологічні схеми очищення стічних вод від іонів амонію

Забруднення природних водойм в результаті господарської діяльності людини є однією з найгостріших проблем сучасності. Розвиток промислового виробництва, енергетичної галузі, збільшення територій, що використовуються в сільському господарстві, та розвиток міської інфраструктури вимагають інтенсивної експлуатації водних ресурсів, що не зворотно пов'язано зі збільшенням навантаження на водні об'єкти через скидання туди стічних вод.

Антропогенне навантаження на водні джерела в Україні близьке до рівня ризику, незважаючи на загальне зменшення водокористування. Слід зазначити, що найкритичніша ситуація спостерігається в регіонах, де зосереджені сільськогосподарські та промислові потужності.

Забруднювачі, що потрапляють у водойму, становлять загрозу для життя екосистеми загалом та гідробіонтів зокрема. Забруднення води можна розділити на такі типи: промислове, агрохімічне та побутове, що ґрунтується на природі речовин, які людина штучно вносить у воду.

Промислове забруднення спричинене стічними водами з об'єктів, які викидають різні токсичні та шкідливі речовини, до яких зазвичай важко дістатися

4.1 Джерела викидів амонію в природне середовище

Основними промисловими джерелами викидів амонію є заводи, де виробляються аміак, добрива та азотна кислота. Загальний обсяг викидів аміаку в Європі, спричинений промисловими процесами, удобреннями та виробничими відходами, оцінюється приблизно в 6 434 106 тонн на рік.

Амоній розчинний у воді, розчин має лужну реакцію через утворення гідроксиду амонію. Його смак у воді відчувається при концентрації 5-10 мг/л, а запах – при 0,037 мг/л.

Через надмірну кількість сполук амонію у водосховищах підвищується первинна продуктивність ціанофітових та планктонних водоростей, наприклад, *Microcystis*, *Merismopedia*, *Oscillatoria*, *Anabaena*, *Peranema*, *Euglena*, *Chlamydomonas*. Ці водорості є індикаторами евтрофікації (збагачення водойми поживними речовинами, зазвичай надмірною їх кількістю). Таким чином, концентрація ціанофітових може перевищувати 1 мільйон клітин на кубічний сантиметр води. В результаті на поверхні води з'являється плівка спор та мертвих ціанофіт товщиною до 2 см. Цей процес суттєво впливає на зменшення чисельності зоопланктону.

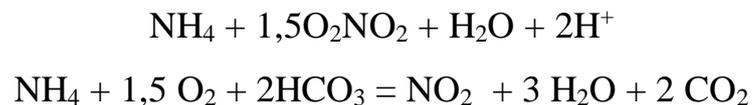
Здебільшого стійкість риб до токсикантів визначається екологічними характеристиками виду, ніж їх систематична ситуація. Такі види риб, як *Misgurnus*, короп, карасіус, що мешкають у щілинних водах, належать до екологічної групи риб з високою стійкістю до вмісту сполук амонію у воді. Група середньо стійких видів включають траншейного окуня, плотву звичайного, ляща звичайного, гамбузію, в'юна, скрадініуса. Види, що мешкають у проточних водах, досить вразливі до сполук амонію (бичок, окунь, скваліус, гобіо).

Прояв токсичної дії сполук амонію проявляється у зниженій здатності гемоглобіну риб зв'язувати кисень. Встановлено, що токсична концентрація становить (мг/л): для молодшої форелі 0,2; дорослої райдужної форелі 0,6;

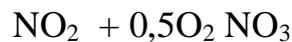
струмкової форелі 0,8, лина та коропа 2,0. Токсичні концентрації аміаку 10 мг/л і більше здатні затримувати ембріональний розвиток, зокрема для плотви.

Ознаками сп'яніння риб є: судоми, збудження, метушня та оранка на узбережжі; загибель з широко відкритими зябрами та ротом; зябра та тулуб вкриті слизом. Механізм дії токсичної дії сполук амонію полягає у збудженні центральної нервової системи, гемолізі еритроцитів та впливі на зябровий епітелій.

Слід зазначити, що сполуки амонію, що містяться в природних водах, у процесі кругообігу азоту поступово піддаються нітрифікації за участю мікроорганізмів. Так, бактерії *Nitrosomonas* окислюють аміак до нітратів:



За участю бактерій *Nitrobacter* відбувається подальше перетворення нітритів у нітрати:



На заключній стадії циклу нітрино- та нітратно-іони під дією бактерій-денітрифікаторів повинні перетворюватися на газоподібні сполуки N_2 або N_2O .

Стабільність природного життєвого циклу азоту порушується збільшенням обсягів азотовмісних відходів різних галузей промисловості та зростанням використання добрив. Наслідком цього порушення є накопичення нітратів та нітритів у водоймах, що може призвести до токсичного отруєння. Нітрити та нітрати, що потрапляють у кишечник риб, викликають подразнюючу дію на слизову оболонку та викликають кисневе голодування тканин після всмоктування в кров, внаслідок чого гемоглобін втрачає здатність зв'язувати та віддавати кисень. Порушується осморегуляція риб (іони Na^+ та K^+ не затримуються в організмі риб і виводяться назовні)

4.2 Методи та матеріали вилучення амонію з природнього середовища

Раціональними методами вилучення амонію зі стічних та поверхневих вод слід визнати сорбцію. Перевагами таких методів є висока ефективність та, за наявності національної сировинної бази, низька вартість. Аналіз відомих технологій очищення стічних вод від амонієвого забруднення підтверджує перспективність використання природних сорбентів для очищення води та доцільність сорбційних методів. Надзвичайно важливо визначити метод очищення від амонійного забруднення, джерело забруднення та подальший напрямок використання очищеної води. Так, комунальні та промислові стічні води мають середню концентрацію іонів амонію 40 мг/дм^3 , а агрохімічне забруднення спричиняє значно вищі концентрації у поверхневих водах (70 мг/дм^3), що призводить до змін параметрів основних етапів технології (витрата адсорбенту, час адсорбції, час седиментації тощо). Очищення питної води вимагає додаткового знезараження води. Як правило, такий процес (ультразвук, УФ-обробка) прискорює седиментацію використаного сорбенту

Раціональними методами вилучення амонію зі стічних та поверхневих вод слід визнати сорбцію. Перевагами таких методів є висока ефективність та, за наявності національної сировинної бази, низька вартість. Аналіз відомих технологій очищення стічних вод від амонієвого забруднення підтверджує перспективність використання природних сорбентів для очищення води та доцільність сорбційних методів.

Були проведені дослідження очищення міських стічних вод від амонійного забруднення за допомогою іонного обміну (концентрування іонів амонію глинистим сорбентом) та шляхом адсорбції іонів амонію природними сорбентами при постійному перемішуванні.

Найефективнішим іонообмінним природним матеріалом у процесі іонного обміну є цеоліт, який має досить високу динамічну об'ємну ємність ($3,0 \text{ мг NH}_4^+$

в останньому циклі). Крім того, цеоліт має більшу селективність до обміну іонів амонію при високій загальній мінералізації стічних вод. Так, при використанні тестових розчинів, які за вмістом катіонів близькі до реальних міських, коефіцієнт селективності природного цеоліту становить 13,1, для синтетичного цеоліту - 0,3. Після фази насичення природного цеоліту лише менше $\frac{1}{4}$ центрів обміну зайнято іонами кальцію та магнію. Тому, що стосується селективності секвестрації амонію, найкращих результатів можна досягти, використовуючи природний цеоліт, тоді як інші іонообмінні матеріали більш селективні до жорсткої води

4.3 Результати дослідження

Запропоновану базову технологічну схему іонообмінного вилучення амонію з міських стічних вод. Проаналізовано можливі варіанти інтеграції запропонованої технології в комплексну схему очищення міських стічних вод. У цьому випадку весь амоній може бути видалений за допомогою іонного обміну. Недоліком цієї схеми є те, що після її впровадження вода потребує подальшого знезараження та очищення від органічних домішок. Для цього слід використовувати біологічний метод. У цьому випадку стічна вода проходить через решітки, пісковловлювачі, первинні відстійники. Після проходження через первинний відстійник для стічних вод та фільтр, вилучення амонію здійснюється за допомогою іонообмінних процесів.

Коли іонообмінний матеріал регенерують розчином NaCl заданої концентрації, отриманий іонообмінний концентрат осаджують реагентним методом шляхом додавання до нього розчину магнієвої солі та ортофосфорної кислоти. Отриману суспензію осаджують протягом 1 години. Потім суспензію фільтрують. Осад з початковою вологістю 90,7% сушать, а потім упаковують як готове до використання добриво. Фільтрат можна використовувати для приготування регенеративного розчину

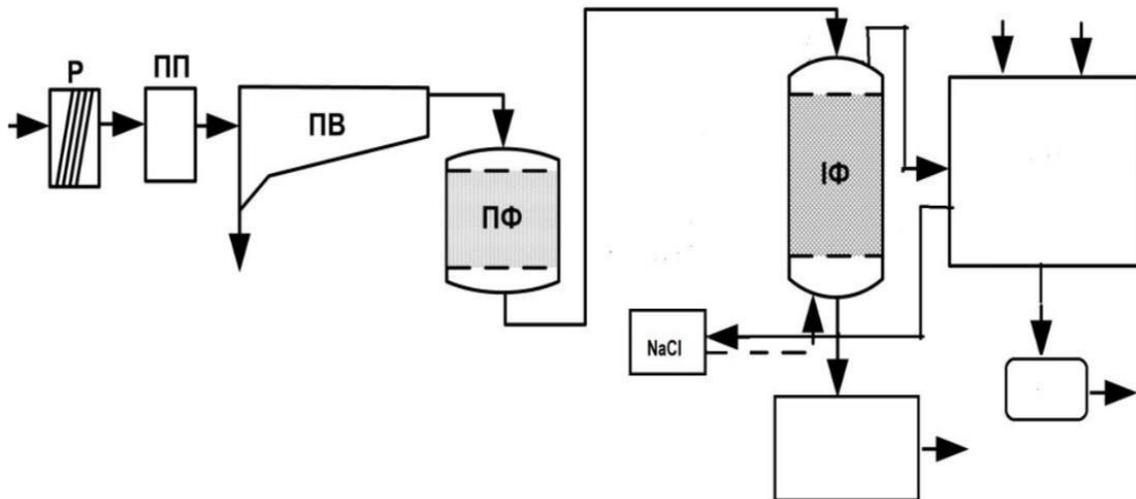


Рисунок 4.1 – Технологічна схема очищення стічних вод, що містять амоній, від іонів амонію методом іонного обміну: Р – решітка; ПП – піскоуловлювач; ПВ – первинний відстійник стічних вод; ПФ – піщаний фільтр; ІФ – іонообмінний фільтр; РО/К – реагентне осадження концентрату; С – сушарка; ПР – приймач очищеної води.

Мною запропонована технологія адсорбційного очищення промислових або комунальних стічних вод, забруднених амонієм. Вона складається з двох наступних етапів:

1. Адсорбція іонів амонію природними сорбентами в прилад із мішалкою.
2. Відділення використаних сорбентів від очищених рідин. Підвищення температури рідко може бути параметром інтенсифікації першого етапу, що є економічно не вигідним.

Крім того, у разі підвищення температури відбувається десорбція амонію із забрудненої рідини в газову фазу, що спричиняє вторинне забруднення атмосфери (герметизація технологічного обладнання не тільки складна у реалізації, але й економічно не вигідна). Ефективним параметром інтенсифікації процесу адсорбції є дисперсність сорбенту. Оскільки зі збільшенням дисперсності збільшується поверхня масо передачі та адсорбційна здатність застосованого природного сорбенту. Однак для другого етапу збільшення

дисперсності призводить до збільшення часу процесу, зниження ступеня очищення рідини від дрібнозернистих механічних забруднень.

Саме тому технологію очищення води від аміачного азоту шляхом адсорбції на природних дисперсних сорбентах необхідно розглядати як інтегровану, а висновок про оптимальні умови її реалізації робити на основі узгодженого аналізу обох етапів інтегрованого процесу. Що стосується порівняння адсорбційної здатності окремих сорбентів щодо іонів амонію, то експериментальні дані показують, що максимальна адсорбційна здатність спостерігається у цеоліту та палигорскіту.

Однак адсорбційна здатність глауконіту також досить висока, що дозволяє рекомендувати його для використання в технологіях очищення питної води від іонів амонію. Питання вибору конкретного адсорбенту в кожному випадку має вирішуватися шляхом техніко-економічного обґрунтування можливих варіантів, враховуючи ціну сорбенту, його адсорбційну здатність відносно забруднювача, характеристики очисного обладнання

На рис. 4.2 наведено технологічну схему періодичного процесу очищення промислових стічних вод від іонів амонію. Згідно з технологічною схемою, забруднені амонієм стічні води подаються з колекторної системи до колектора Зб-1, звідки насосом Н-1 перекачуються в реактор з мішалкою (М). Порція сорбенту завантажується через шнековий транспортер ШТ-1 та вагову партію (ВД). Розмір порції визначається за даними вищезазначених досліджень на основі концентрації іонів амонію в стічних водах. Для контролю співвідношення між сорбентом та стічними водами використовується регулювальний клапан БП2.

Після завантаження реагентів змішувач вмикають на певний час, який визначається за даними досліджень. Відбувається процес очищення стічних вод від іонів амонію за допомогою сорбенту. Після етапу очищення стічних вод (тривалість якого визначається на основі отриманих нами кінетичних залежностей), пульпа потрапляє до відстійника (В-1) через регулювальний

клапан (БПЗ). У цьому відстійнику суспензія освітлюється під дією сил тяжіння. Очищені стоки перекачуються у збірник (Зб-1) насосом Н-2. Поверхневі води відганяються через клапан ВР14 з збірника. Осад з використаним сорбентом з відстійника Б-1 потрапляє до шнекового транспортера ШТ-2.

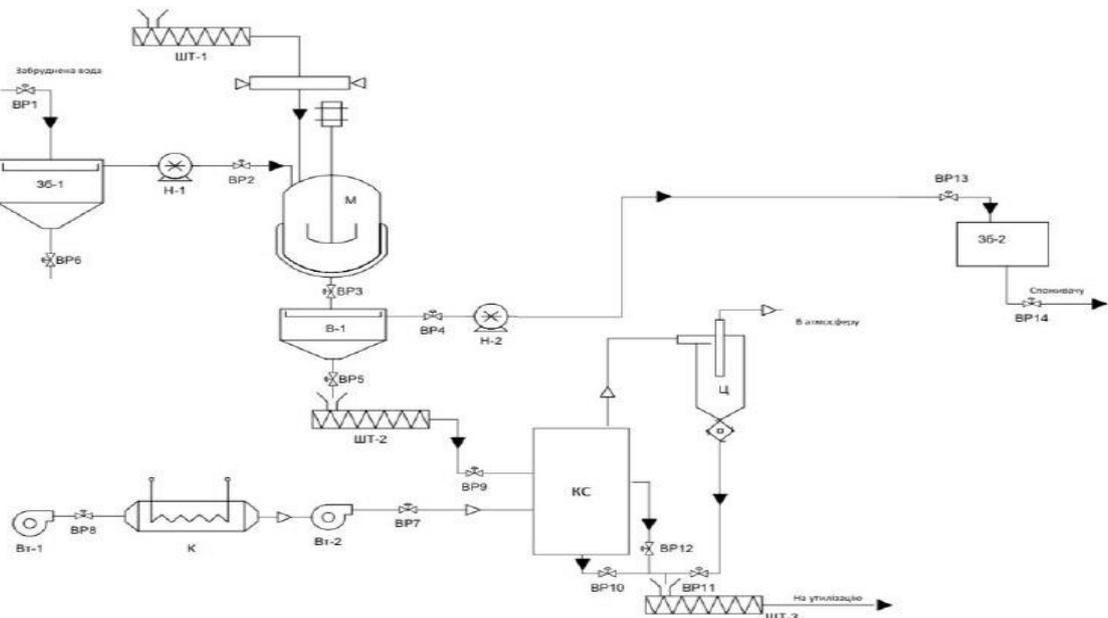


Рисунок 4.2 – Принципова технологічна схема очищення аміаковмісних стічних вод від іонів амонію з використанням природних дисперсних сорбентів:

В-1 - відстійник; ШТ-1, ШТ-2, ШТ-3 - шнековий транспортер; ВД – вагова шихта; М – реактор зізмішувачем; Н-1, Н-2 – пульпа; Зб-1, Зб-2 – колектор; Вт-1,2 – вентилятор; К – підігрівач; С – сушарка; Ц – відцентровий сепаратор; ВР-1-14 – регулювальний клапан

Для подальшого використання відпрацьованого сорбенту, наприклад, у складі добрив пролонгованої дії як носій іонів амонію (одного з елементів живлення рослин), ми запропонували сушити сорбент у сушарці(С). Подача повітря здійснюється вентиляторами Вт-1 та Вт-2 та регулюється клапанами ВР10, ВР12. Вологий сорбент із шнекового транспортера ШТ-2 подається з певною продуктивністю, яка підтримується клапанами ВР10 та ВР12. Висушений сорбент із сушарки потрапляє через шнековий транспортер ШТ-3 на

склад для подальшої експлуатації. В результаті процесу сушіння відбувається частковий вихід сорбенту в атмосферу. Тому ми пропонуємо додатково очищати повітря у відцентровому сепараторі та подавати видобутий сорбент до шнекового транспортера ШТ-3 через клапан ВР11.

Висновок

Додавання надмірної кількості амонійних сполук до водойм внаслідок промислових процесів, а також використання добрив та відходів тваринництва призводить до підвищення первинної продуктивності ціанофітових та планктонних водоростей, що призводить до зменшення чисельності зоопланктону та виникнення гіпотонічних умов, що спричиняють втрату гідробіонтів. У статті представлені технології адсорбційного очищення стічних та поверхневих вод у системах з природними дисперсними сорбентами, що забезпечують дотримання форм запобігання шкідливому впливу на довкілля та життя людини.

Запропоновано принципову технологічну схему технології іонообмінного вилучення амонію з міських стічних вод, проаналізовано можливі варіанти інтеграції запропонованої технології в комплексну схему очищення міських стічних вод. Розроблено принципову технологічну схему процесу адсорбційного очищення стічних вод або міських стічних вод від іонів амонію з подальшою утилізацією відходів для виробництва аміачної селітри.

Рисунок 5.1. – Принципова технологічна схема очищення води від іонів амонію із застосуванням природних дисперсних сорбентів: В-1 - відстійник; ШТ-1, ШТ-2, ШТ-3, - шнековий транспортер; ВД – ваговий дозатор; М – реактор з мішалкою; Н-1, Н-2 – насос; Зб-1, Зб-2 – збірники; Вт-1,2 – вентилятор; К – калорифер; СКШ – сушарка киплячого шару; Ц – циклон; ВР-1-14 – вентиль регулюючий.

При порівнянні з технологічною схемою очищення стічних вод реально діючого підприємства, можемо зазначити наступні елементи її вдосконалення.

1. На стадії іонного обміну, з метою видалення іонів амонію із стічних вод, запропоновано використовувати не катіоніт КУ-2, а цеоліт. Це дозволить значно зменшити витрати очищення стічних вод, оскільки на цій стадії використовувати досить вартісний катіоніт, а також вирішити проблему зберігання та вивезення відпрацьованих матеріалів.
2. Сорбент, насичений азотовмісними речовинами можна використовувати як добриво за його висушення і, таким чином, припинення процесів біорозкладу, по закінченню кожного процесу.
3. Додаткові витрати передбаченні лише на додатковій стадії сушіння сорбенту.

5.2 Розрахунок зниження собівартості технології очищення стічних вод за рахунок запропонованих вдосконалень

При розрахунку зниження собівартості потрібно врахувати наступне:

1. Вдосконалення не передбачають зміну технологічного процесу, технологічного обладнання.
2. Час проведення процесу очищення від іонів амонію залишається незмінним.
3. Ефективність процесу очищення стоків від іонів амонію залишається незмінною.

4. Початкові стадії технологічної схеми: фільтрація, реагентне осадження за технологічною схемою процесу очищення стічних вод залишена абсолютно без змін.

Вартість енергоресурсів, матеріалів і повернених відходів за технологією очищення стічних вод, що функціонує на підприємствах і запропонованої, представлено в таблиці 4.1:

Таблиця 4.1 – Вартість змінних ресурсів

Назва ресурсу	Типова технологія		Нова технологія	
	Назва	Ціна, грн/кг	Назва	Ціна, грн/кг
Вартість відходів, які можливо реалізувати			Мінеральне добриво пролонгованої дії	15
Іонообмінні/сорбційні матеріали	Катіоніт КУ-2	70	Цеоліт	18

З врахуванням витрат ресурсів на очищення 1 м³ стічної води, ціна матеріалів на водоочищення становить (таблиця 4.2):

Таблиця 4.2 – Вартість ресурсів для очищення стічних вод з врахуванням їх витрат

Стадія очищення	Типовий склад			Досліджуваний склад		
	Назва	Витрата/м ³	Ціна, грн/м ³	Назва	Витрата/м ³	Ціна, грн/м ³
Очищення від іонів амінію	Катіоніт КУ-2	0,1кг	7	Цеоліт	0,1кг	1,8
Сушіння сорбенту				Електроен	0,02КВт	0,11

				ергія		
Отримання додаткового продукту відходів	3			Мінерал ьне добриво	0,08	1,2

Загальна економія на матеріалах, що використовуються для очищення 1м^3 стічної води складе:

$$E_{\text{м/м}^3} = (7 - 1,8 - 0,11) = 5,09 \text{ (грн)}$$

Враховуючи, що можливо реалізувати додатковий продукт- мінеральне добриво пролонгованої дії- за ціною 15000грн/т, загальна економія при очищенні 1м^3 комунальних стоків внаслідок впровадження нового методу вилучення іонів амонію складатиме:

$$E_{\text{з/м}^3} = 5,09 + 1,2 = \underline{6,29 \text{ грн}}$$

Висновок

На основі проведених досліджень та аналізу літературних джерел [44, 45] була розроблена вдосконалена технологічна схема очищення стічних вод заданого складу.

Запропонована технологія передбачає поетапне очищення: на першому етапі здійснюється механічне видалення завислих речовин, що дозволяє зменшити навантаження на наступні стадії. Далі передбачено реагентне очищення із осадженням поліютантів, що сприяє зниженню концентрації розчинених забруднюючих речовин.

Особливістю схеми є впровадження процесу адсорбції з використанням шару цеоліту в реакторі з мішалкою. Такий підхід дозволяє ефективно видаляти залишкові забруднення до моменту появи проскоку, який контролюється за значенням рН адсорбтиву.

Запропонована адсорбційна стадія є альтернативою традиційному іонному

обміну з використанням катіоніту КУ-2 та демонструє потенціал до підвищення ефективності очищення з урахуванням сучасних екологічних та технологічних вимог.

ВИСНОВКИ

У ході даного дослідження дослідження з удосконалення технології очищення комунальних стічних вод із урахуванням сучасних технічних та екологічних вимог. На основі аналізу наукової літератури, нормативно-технічної документації та результатів власних досліджень були сформульовані основні висновки:

1. Проведено аналіз сучасного стану систем очищення комунальних стічних вод у Вінницькій області та за її межами. Виявлено основні технологічні та екологічні недоліки традиційних схем очищення, зокрема – обмежена ефективність у видаленні розчинених органічних та мінеральних забруднень, високе енергоспоживання та складність утилізації утворених осадів.

2. Обґрунтовано необхідність удосконалення технології очищення стічних вод шляхом поєднання класичних методів (механічного та реагентного очищення) з альтернативними підходами, зокрема з використанням адсорбційних процесів.

3. Запропоновано нову технологічну схему очищення стічних вод заданого складу, яка включає механічне очищення, реагентне осадження поліютантів та подальшу адсорбцію на цеолітах. Такий підхід дозволяє суттєво знизити вміст залишкових забруднень і забезпечує екологічно безпечне скидання або повторне використання очищених вод.

4. Запропонований метод адсорбції з використанням природних цеолітів виявився ефективною альтернативою традиційному іонному обміну, дозволяючи спростити експлуатацію обладнання та зменшити експлуатаційні витрати.

5. Проведено оцінку ефективності запропонованої схеми за критеріями екологічної безпеки, ресурсощадності та техніко-економічної доцільності. Результати підтверджують доцільність її впровадження в умовах комунального господарства.

Отримані результати мають практичне значення та можуть бути використані в проектуванні та модернізації очисних споруд малих та середніх населених пунктів, а також як основа для подальших наукових досліджень у сфері водоочищення.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Закон України «Про охорону навколишнього природного середовища» від 25 червня 1991 р. № 1264-ХІІ [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://zakon.rada.gov.ua>
2. ДБН В.2.5-75:2013. Каналізація. Зовнішні мережі та споруди. – К.: Мінрегіон України, 2013. – 90 с.
3. ДСТУ ISO 5667-10:2001. Якість води. Відбір проб. Частина 10. Настанови щодо відбору проб стічних вод. – К.: Держстандарт України, 2001. – 18 с.
4. Войтехович О.В. Технології очищення природних та стічних вод / О.В. Войтехович, Н.М. Кравчук. – К. : Вища школа, 2010. – 428 с.
5. Яцюк М.В. Технології водопідготовки та водоочищення / М.В. Яцюк. – Львів : Видавництво ЛНУ, 2018. – 312 с.
6. Тимченко Н.М. Екологічна безпека водних ресурсів / Н.М. Тимченко, О.В. Стельмах. – Харків : ХНАМГ, 2020. – 260 с.
7. Гулай В.Й. Адсорбційні методи очищення стічних вод / В.Й. Гулай, С.А. Лисенко. – К. : Техніка, 2020. – 180 с.
8. Чернишов Ф.Г. Очищення господарсько-побутових стічних вод: підручник / Ф.Г. Чернишов. – Одеса : ОДАБА, 2017. – 295 с.
9. Кравченко В.І. Модернізація очисних споруд: досвід і перспективи // Комунальне господарство України. – 2021. – № 5. – С. 22–28.
10. Левченко Л.М. Інноваційні технології у сфері водоочищення / Л.М. Левченко, Л.І. Савченко. – Суми : СумДУ, 2019. – 144 с.
11. Metcalf & Eddy. Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery. – 5th ed. – New York : McGraw-Hill, 2014. – 2048 p.
12. Tchobanoglous G., Burton F.L., Stensel H.D. Wastewater Engineering: Treatment and Reuse. – 4th ed. – McGraw-Hill, 2003. – 1819 p.

13. Droste R.L. Theory and Practice of Water and Wastewater Treatment. – New Jersey : Wiley, 1997. – 768 p.
14. Hlavinek P., Wintgens T., Melin T., Savic D. Sustainable Sanitation and Wastewater Management. – Springer, 2008. – 325 p.
15. ISO 14001:2015 Environmental management systems – Requirements with guidance for use. – Geneva : ISO, 2015. – 32 p.
16. Андрій Мальований, Ельжбета Плаза, Йозеф Трела, Мирослав Мальований (2014). Видалення амонію методом часткової нітризації та процесів Анаптох зістічних вод з підвищеною мінералізацією. Екологічні технології, 36(5), 595-604. doi:10.1080/09593330.2014.953601.
17. Аволусі, О., Наср, М., Кумарі, С. та ін. (2017). Аналіз головних компонентів для взаємодії нітрифікаторів та середовища стічних вод на повномасштабній установці активного мулу.
18. Міжнародний журнал екологічної науки та технологій. 1-14. doi:10.1007/s13762-017-1506-9
19. Бок Е., Вагнер М. (2013) Окислення неорганічних сполук азоту як джерело енергії. Прокаріоти. Springer, Берлін, Гейдельберг, 83-118. doi:10.1007/978-3-642-30141-4_64
20. Даді Д., Стельмахер Т., Сенбета Ф. та ін. (2017). Вплив стічних вод текстильної промисловості Ефіопії на навколишнє середовище та здоров'я: приклад Гелана та Дукема, штат Оромія.
21. Екологічний моніторинг та оцінка, 189(11). doi:10.1007/s10661-016-5694-4
22. Єлизавета Костенко, Людмила Мельник, Світлана Матко, Мирослав Мальований (2017). Використання сульфоталеїнових барвників, іммобілізованих на аніоніті АВ-17x8, для визначення вмісту Pb(II), Cu(II), Hg(II) та Zn(II) у рідкому середовищі.
23. Хімія та хімічна технологія, 11, 117-124. doi: 10.23939/chcht11.01.117. Езекве, К.І. та Едоготу, М.І. (2015). Якість води та показники

стану навколишнього середовища в естуарії річки Андоні, східна дельта Нігеру, Нігерія.

24. Екологічні науки про Землю. 74 (7), 6123–6136. doi:10.1007/s12665-015-4635-9. Farges, V., Roughon, L., Roriz, D. та ін. (2012).

25. Аксенічні культури *Nitrosomonas europaea* та *Nitrobacter winogradskyi* в автотрофних умовах: новий протокол для кінетичних досліджень. Прикладна біохімія та біотехнологія, 167(5), 1076-1091. doi:10.1007/s12010-012-9651-6

26. Гуццелла, Л.М., Новаті, С., Казатта, Н. та ін. (2018). Просторові та часові тенденції цільових органічних та неорганічних мікробруднювачів в озері Маджоре та озері Лугано (італо-швейцарські водойми): забруднення осаду та біоти.

27. Гідробіологія. Міжнародний журнал водних наук. 1-20. doi: 10.1007/s10750-017-3494-7. Harke, MJ & Gobler, CJ (2015).

28. Щоденні зміни транскриптома розкривають роль азоту в контролі синтезу мікроцистину та транспорту поживних речовин у токсичній ціанобактерії *Microcystis aeruginosa*.

29. BMC Genomics, 16. doi: 10.1186/s12864-015-2275-9. Кеннікутт, М.К. (2017)

30. Якість води Мексиканської затоки. Середовища існування та біота Мексиканської затоки: до розливу нафти на глибоководному горизонті, 55-164. doi: 10.1007/978-1-4939-3447-8_2. Кок, JWK, Yeo, DCJ та Leong, SCY Ocean Sci. J. (2015).

31. Ріст та фізіологічні реакції тропічної токсичної морської мікрогальги *Heterosigma akashiwo* (Heterokontophyta: Raphidophyceae) з вод Сінгапуру на різні джерела азоту та умови освітлення.

32. Ocean Science Journal, 50 (3), 491–508. doi:10.1007/ s12601-015-0045-x. Квок, К.В.Х., Бетлі, Г.Е., Веннінг, Р.Дж., Чжу, Л., Вангелуве, М., Лі, С. (2014). Керівні принципи якості осаду: проблеми та можливості для покращення управління осадом.

33. Наука про навколишнє середовище та дослідження забруднення. 21(1), 17-27, doi: 10.1007/s11356-013-1778-7
34. Логанатан, С., Муруган, Т. (2017). Токсичність, спричинена пестицидами, у сучасній сільськогосподарській практиці.
35. Стале сільське господарство для продовольчої безпеки. 19, 359-373. doi:10.1007/978-981-10-6647-4_19.
36. Мирослав Мальований, Володимир Нікіфоров, Олена Харламова, Олександр Синельников (2016). Виробництво відновлюваних джерел енергії шляхом комплексної переробки біомаси ціанобактерій.
37. Хімія та хімічна технологія, 10, 251-254. doi: 10.23939/chcht10.02.251. Нідер, Р., Бенбі, Д.К., Райхль, Ф.Х. (2018)
38. Реактивні водорозчинні форми азоту та фосфору та їхній вплив на навколишнє середовище та здоров'я людини. Компоненти ґрунту та здоров'я людини, Springer, Дордрехт, 223-255. doi: 10.1007/978-94-024 1222-2_5. Фам, Х.Г., Харада, Х., Фуджі, С. та ін. (2017).
39. Перехід до управління відходами людського та тваринницького житла в сільській місцевості Ханоя: аналіз матеріальних потоків азоту та фосфору протягом 1980–2010 років.
40. Журнал матеріальних циклів та управління відходами. 19(2), 827 839. doi: 10.1007/s10163-016-0484-1
41. Сукенік, А., Кесада, А. та Сальмасо, Н. (2015). Глобальне поширення токсичних та нетоксичних ціанобактерій: вплив на функціонування екосистеми.
42. Біорізноманіття та охорона природи. 24(4), 889–908. doi:10.1007/s10531-015-0905-9. Суомінен, С., Брауер, В.С., Рантала-Юлінен, А. та ін. (2017). Конкуренція між токсичним та нетоксичним штамом мікроцист за постійного та імпульсного надходження азоту та фосфору.
43. Водна екологія. 51(1), 117-133. doi:10.1007/s10452-016-9603-2. Ван, З.Й., Лі, Дж.Х.В., Мелчінг, К.С. (2015)

44. Управління якістю води. Динаміка річок та комплексне управління річками, 555-631. doi:10.1007/978-3-642-25652-3_10. Вакал, С.В., Мальований, М.С. (2016).

45. Концепція розробки екологічно чистих мінеральних та органічних добрив з використанням як відходів виробництва, так і місцевих природних ресурсів. Науковий вісник УНФУ, 26(3), 269-273. doi: 10.15421/40260344. Володимир Шмандій, Лілія Безденезнич, Олена Харламова, Анатолій Святенко, Мирослав Мальований, Катерина Петрушка, Ігор

46. Петрушка (2017). МЕТОДИ СТАБІЛІЗАЦІЇ ВМІСТУ СОЛЕЙ У СИСТЕМАХ ЦИРКУЛЯТОРНОГО ВОДОПОСТАЧАННЯ.

47. Хімія та хімічна технологія, 11, 242-246. doi: 10.23939/chcht11.02.242. Юрій Тулайдан, Мирослав Мальований, Вікторія Кочубей, Галина Сакалова (2017).

48. Очищення високоміцних стічних вод від іонів амонію та фосфату з отриманням струвіту. Хімія та хімічна технологія, 11, 463-468. doi: 10.23939/chcht11.04.463

49. Цитування: Сакалова, Г., Василич, Т., Шевчук, О., Ткачук, О. (2018). Перспективи інтеграції технології іонообмінного вилучення амонію із системи очищення міських стічних вод.

50. Сакалова Г.В., Василич Т.М., Петрук Г.Д., Трач І.А. Оцінка ефективності використання відпрацьованого глинистого сорбенту: Колективна монографія. «Сталий розвиток: захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування». Львів: «ТзОВ ЗУКЦ», 2020. 649. С.364-376.

51. Хвесик М.А., Рогач С. М., Кулаєць М. М., Ільків Л. А., Авраменко Т. П.. Економіка природокористування: Підручник / За ред. Хвесика М. А. Київ: Аграр Медіа Груп, 2013. 334с.

ДОДАТОК А

ПРОТОКОЛ ПЕРЕВІРКИ КВАЛІФІКАЦІЙНОЇ РОБОТИ

Назва роботи: Вдосконалення технології очищення комунальних стоківТип роботи: магістерська кваліфікаційна роботаПідрозділ кафедра екології, хімії та технологій захисту довкілля
(кафедра, факультет, навчальна група)Коефіцієнт подібності текстових запозичень, виявлених у роботі системою StrikePlagiarism 12,87 %

Висновок щодо перевірки кваліфікаційної роботи (відмітити потрібне)

- Запозичення, виявлені у роботі, є законними і не містять ознак плагіату, фабрикації, фальсифікації. Роботу прийняти до захисту
- У роботі не виявлено ознак плагіату, фабрикації, фальсифікації, але надмірна кількість текстових запозичень та/або наявність типових розрахунків не дозволяють прийняти рішення про оригінальність та самостійність її виконання. Роботу направити на доопрацювання.
- У роботі виявлено ознаки плагіату та/або текстових маніпуляцій як спроб укриття плагіату, фабрикації, фальсифікації, що суперечить вимогам законодавства та нормам академічної доброчесності. Робота до захисту не приймається.

Експертна комісія:

зав. каф. ЕХТЗД Іщенко В.А.

(прізвище, ініціали, посада)


(підпис)доц. каф. ЕХТЗД Васильківський І.В.

(прізвище, ініціали, посада)

(підпис)

Особа, відповідальна за перевірку


(підпис)Матусьяк М.В.

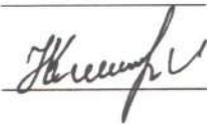
(прізвище, ініціали)

З висновком експертної комісії ознайомлений(-на)

Керівник


Сакалова Г.В.

Здобувач


Негода К. К.

ДОДАТОК Б

ІЛЮСТРАТИВНА ЧАСТИНА

ВДОСКОНАЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ОЧИЩЕННЯ КОМУНАЛЬНИХ СТОКІВ



Схема механічного очищення

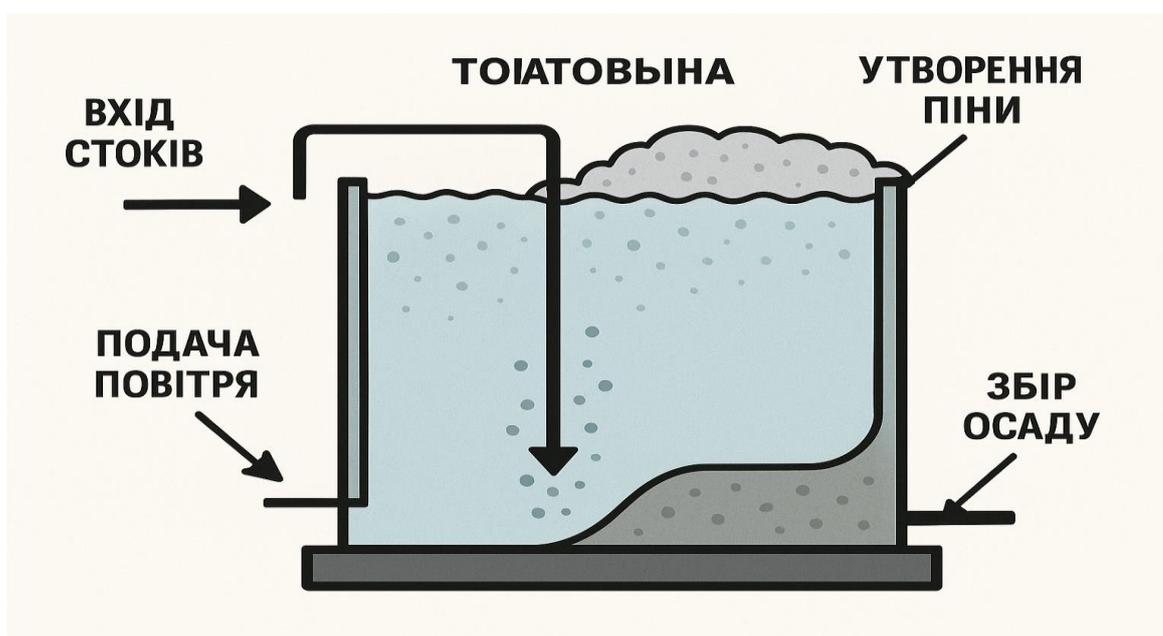


Схема флотаційної установки

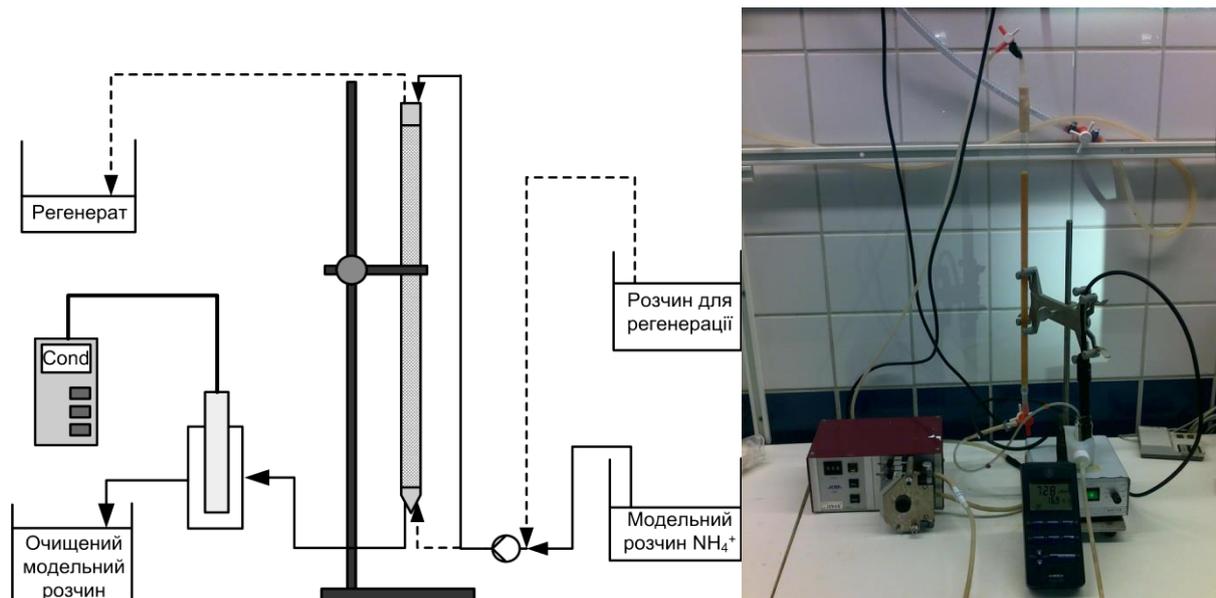
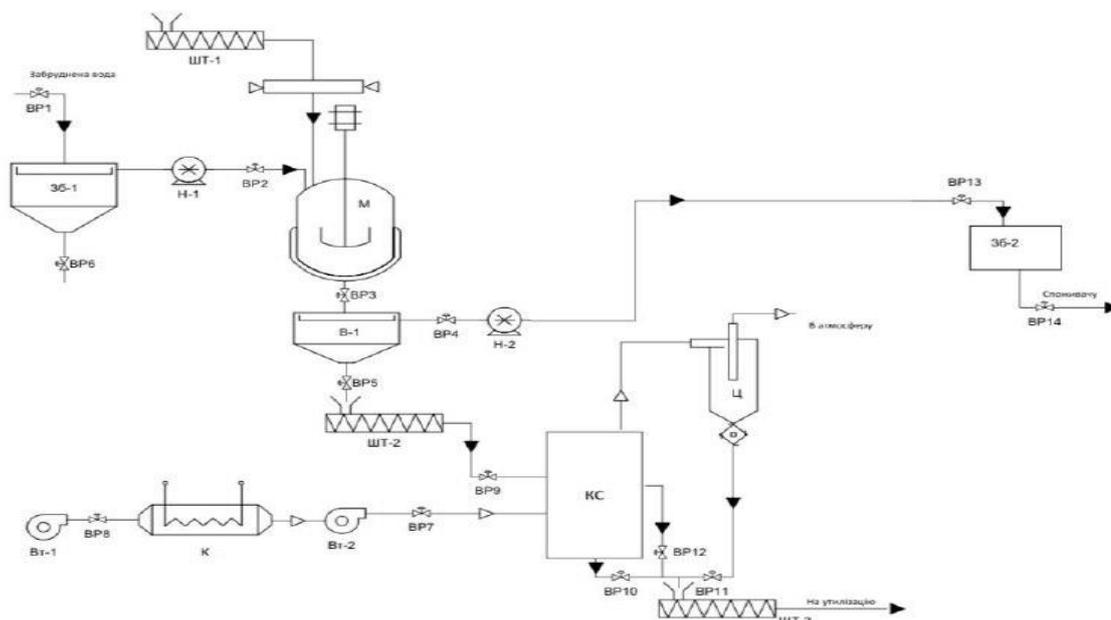


Схема та фото лабораторної установки.



Принципова технологічна схема очищення води від іонів амонію