

Вінницький національний технічний університет

(повне найменування вищого навчального закладу)

Інститут екологічної безпеки та моніторингу довкілля

(повне найменування інституту, назва факультету (відділення))

Кафедра екології та екологічної безпеки

(повна назва кафедри (предметної, циклової комісії))

Пояснювальна записка
до магістерської кваліфікаційної роботи

магістр

(освітньо-кваліфікаційний рівень)

на тему: **ОБҐРУНТУВАННЯ ПРИРОДООХОРОННИХ ЗАХОДІВ
ЗМЕНШЕННЯ ВПЛИВУ НА ДОВКІЛЛЯ ВІДХОДІВ ГАЛЬВАНІЧНОГО
ВИРОБНИЦТВА**

Виконав: студент 2 курсу, групи ТЗД-18м
напряму підготовки (спеціальності)
183 - Технології захисту навколишнього
середовища

(шифр і назва напряму підготовки, спеціальності)

Флорес Кастельяно Джоана Адріана

(прізвище та ініціали)

Керівник Кватернюк С. М.

(прізвище та ініціали)

Рецензент Тітов Т.С.

(прізвище та ініціали)

Вінниця – 2019 року

ЗМІСТ

РЕФЕРАТ.....	4
ABSTRACT	5
ВСТУП.....	6
1 ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОБЛЕМИ ПОВОДЖЕННЯ З ВІДХОДАМИ ГАЛЬВАНІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА	8
1.1 Небезпека експлуатації шламонакопичувачів	8
1.2 Дослідження складу шламів електрокоагуляційної обробки гальванічних стічних вод	9
1.3 Аналіз вторинного використання шламів, отриманих у результаті реагентного очищення стоків	12
2 ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОБЛЕМИ УТИЛІЗАЦІЇ ВІДХОДІВ ГАЛЬВАНІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА	14
2.1 Аналіз останніх досліджень і публікацій	14
2.2 Вивчення проблеми утворення та утилізації гальванічних шламів ...	15
2.3 Аналіз методів очищення стічних вод від важких металів природними сорбентами	19
2.3.1 Проблема забруднення водного басейну України	19
2.3.2 Методи очищення стічних вод від важких металів	24
2.3.3 Характеристика сорбційних методів очищення від важких металів .	38
2.3.4 Використання природних сорбентів у природоохоронних технологіях	40
3 ВИКОРИСТАННЯ ВІДХОДІВ ГАЛЬВАНІЧНОГО ЦИНКУВАННЯ СТАЛЬНИХ ДЕТАЛЕЙ В ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ КОЛЬОРОВИХ ПОЛИВ	46
3.1 Дослідження можливостей вторинного використання відходів гальванічного цинкування	46
3.2 Експериментальна частина	47
4 ЕКОТОКСИКОЛОГІЧНИЙ КОНТРОЛЬ ШЛАМУ ГАЛЬВАНІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА	54

4.1 Відбір, транспортування і зберігання проб осадів стічних вод, промислових та побутових відходів	54
4.2 Приготування водної витяжки з осадів стічних вод, промислових та побутових відходів	54
4.3 Біотестування хімічної речовини або суміші хімічних речовин	55
4.4 Підготовка тест-культури водорості <i>Chlorella vulgaris</i> Beijer	55
4.5 Підготовка тест-культури водорості <i>Scenedesmus quadricauda</i>	57
4.6 Підготовка тест-культури ряски малої (<i>Lemna minor</i> L.)	60
4.7 Дослідження реакції тест-об'єкту ряска мала (<i>Lemna minor</i>) на забруднювальні речовини	61
4.8 Експериментальні методики контролю концентрації небезпечних компонентів промислових та побутових відходів у водних середовищах мультиспектральним методом з використанням біотестування	62
5 ТЕХНІКО-ЕКОНОМІЧНЕ ОБҐРУНТУВАННЯ ВИКОРИСТАННЯ ОБЛАДНАННЯ ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД	67
5.1 Розрахунок суми податку за скиди забруднюючих речовин	67
5.2 Розрахунок кошторису капітальних витрат на проведення природоохоронних заходів для зменшення скидів забруднюючих речовин у водні об'єкти	71
5.3 Розрахунок експлуатаційних витрат під час використання обладнання очищення стічних вод	74
5.4 Визначення економічного ефекту та терміну окупності під час використання обладнання очищення стічних вод	77
5.5 Розрахунок терміну окупності витрат під час використання обладнання очищення стічних вод	77
5.6 Висновки до п'ятого розділу	78
ВИСНОВКИ	79
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	80
Додаток А – Технічне завдання.....	99
Додаток Б – Вихідні данні	101

РЕФЕРАТ

Магістерська кваліфікаційна робота: 101 стор., 7 рис., 18 табл., 159 джерел.

В магістерській кваліфікаційній роботі здійснено оцінювання впливу на довкілля та екотоксикологічний контроль шламу гальванічного виробництва. Актуальність теми обумовлена необхідністю переходу до повністю безвідходних технологій у гальванічному виробництві за рахунок використання замкнутого виробничого циклу.

Метою роботи є вивчення проблеми утворення та утилізації гальванічних шламів, їх екотоксикологічний контроль, дослідженні властивостей відходів гальванічних цехів для розробки шляхів зниження негативного впливу на довкілля і можливості їх подальшого використання.

Об'єкт досліджень – екотоксикологічний контроль відходів гальванічного виробництва, їх переробки та зменшення негативного впливу на довкілля.

Галузь застосування – екологічна безпека промислових підприємств гальванічного виробництва.

ВІДХОДИ ГАЛЬВАНІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА, СТІЧНІ ВОДИ ГАЛЬВАНІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА, ШЛАМ, БЕЗВІДХОДНІ ТЕХНОЛОГІЇ, ЕКОТОКСИКОЛОГІЯ.

ABSTRACT

Master qualification work: 101 page, 7 fig., 18 tab., 159 sources.

In the master's qualification work, environmental impact assessment and ecotoxicological control of sludge from galvanic production was carried out. The relevance of the topic is due to the need to transfer to completely waste-free technologies in galvanic production through the use of a closed production cycle.

Purpose of work – the study of the formation and disposal of galvanic sludge, their ecotoxicological control, the study of the properties of waste galvanic shops to develop ways to reduce the negative impact on the environment and the possibility of their further use.

The object of research – ecotoxicological control of galvanic production wastes, their processing and reduction of negative environmental impact.

Areas of Application – industrial enterprises of galvanic production.

WASTE OF GALVANIC PRODUCTION, WASTEWATER OF ELECTROPLATING PRODUCTION, SLUDGE, WASTE-FREE TECHNOLOGY, ECOTOXICOLOGY.

ВСТУП

Актуальність теми. Забруднення довкілля важкими металами створює необхідність розробки ефективних методів знешкодження та утилізації гальванічних відходів. Адже, проникаючи у воду, ґрунт, важкі метали, які є основними складовими відходів гальванічного виробництва, створюють небезпеку для всього живого. Незважаючи на зниження темпів розвитку економіки, рівень антропогенного навантаження на біосферу залишається надмірно високим. Значний вклад у загальний обсяг забруднень вносять підприємства машинобудівного комплексу, особливо необхідно відмітити операції нанесення гальванічних покриттів. Окрім використання величезної кількості водних ресурсів, утворення високотоксичних стічних вод, у гальванічному виробництві існує проблема накопичення величезної кількості твердих виробничих відходів.

Актуальність теми обумовлена необхідністю переходу до повністю безвідходних технологій у гальванічному виробництві за рахунок використання замкнутого виробничого циклу.

Мета і завдання дослідження. Метою дослідження є вивчення проблеми утворення та утилізації гальванічних шламів, їх екотоксикологічний контроль, дослідженні властивостей відходів гальванічних цехів для розробки шляхів зниження негативного впливу на довкілля і можливості їх подальшого використання.

Об'єкт досліджень – екотоксикологічний контроль відходів гальванічного виробництва, їх переробки та зменшення негативного впливу на довкілля.

Предмет дослідження – методи та засоби екотоксикологічного контролю параметрів гальванічного виробництва.

Методи дослідження. У роботі використані методи та засоби

екотоксикологічного контролю параметрів гальванічного виробництва з використанням біотестування.

Наукова новизна одержаних результатів

– вдосконалено методики контролю концентрації небезпечних компонентів промислових відходів у водних середовищах мультиспектральним методом з використанням біотестування з використанням тест-об'єктів культури водорості хлорела та ряска мала;

– вдосконалені методи та засоби мультиспектрального екологічного контролю дозволили оцінити комплексний вплив небезпечних компонентів відходів на екологічний стан водних об'єктів.

Практичне значення одержаних результатів полягає у вдосконаленні засобів екотоксикологічного контролю параметрів гальванічного виробництва. До результатів, одержаних у магістерській роботі, що мають практичну цінність, належить використання феритизованих шламів, що дозволяє не лише знизити рівень техногенного навантаження шламонакопичувачів на біосферу, але і отримувати прибуток від використання вторинної сировини.

Особистий внесок автора. Автором визначено основні завдання роботи, обрано та опановано методи їх вирішення, підбрано та опрацьовано літературні джерела, здійснено вимірювання, аналіз і теоретичне обґрунтування зібраного матеріалу, його узагальнення та формулювання висновків.

1 ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОБЛЕМИ ПОВОДЖЕННЯ З ВІДХОДАМИ ГАЛЬВАНІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА

1.1 Небезпека експлуатації шламонакопичувачів

Незважаючи на зниження темпів розвитку економіки, рівень антропогенного навантаження на біосферу залишається надмірно високим. Значний вклад у загальний обсяг забруднень вносять підприємства машинобудівного комплексу, особливо необхідно відмітити операції нанесення гальванічних покриттів. Окрім використання величезної кількості водних ресурсів, утворення високотоксичних стічних вод, у гальванічному виробництві існує проблема накопичення величезної кількості твердих виробничих відходів. Щороку на підприємствах України утворюється 10-12,5 тис. т гальваношламів [1].

Виходячи з технологічних процесів різних гальванічних виробництв (лінії цинкування, нікелювання, хромування, міднення та ін.), найбільш небезпечними інгредієнтами шламів гальвановиробництв є гідроксиди важких металів. У відходах різних гальваноліній концентрації важких металів змінюються в таких межах: цинк - 100-5740 мг/кг, нікель - 2-200 мг/кг, хром - 50-5020 мг/кг, свинець - 137-600 мг/кг, мідь - 500-5600 мг/кг, кобальт - 8-30 мг/кг, олово - до 72600 мг/кг, кадмій - близько 54 мг/кг, ртуть - близько 0,0, мг/кг, залізо - близько 1100 мг/кг [2]. У зв'язку з різноманітністю хімічних елементів, що містяться в гальванічних відходах, виникає гігієнічна проблема їх знешкодження та утилізації з метою попередження впливу на довкілля і здоров'я населення.

До середини 80-х років минулого століття виділений зі стічних вод осад гідроксидів і карбонатів важких металів скидався промисловими підприємствами на неорганізовані звалища. Під впливом атмосферних опадів

іони важких металів, через легке розчинення гідроксидів у кислих середовищах, виносилися зі звалищ у ґрунт, поверхневі, підземні водні об'єкти. Таким чином, великі трудові, матеріальні й енергетичні витрати багаточисленних підприємств на очищення стічних вод гальванічних цехів від іонів важких металів з екологічного погляду виявлялися фактично марними [3].

Необхідно зазначити, що і сьогодні проблема утилізації відходів гальванічних виробництв в країні поки стоїть не на належному науково-технічному рівні, хоча і зроблено ряд позитивних кроків у напрямку зниження антропогенного навантаження на літосферу. Вже більше двадцяти років гальваношлами дозволяється піддавати довготривалому складуванню лише на спеціальних полігонах з обладнаними контейнерами. Проте не можна не відмітити, що будь-які штучні сховища мають обмежений об'єм і термін експлуатації, по завершенні якого можлива деформація шламовмісних резервуарів унаслідок дії агресивного середовища, блукаючих струмів, конденсаційної вологи та інших чинників, що сприяють корозії. Таким чином, неминучим стає витік відходів і, як результат, - забруднення гідро- і літосфери.

1.2 Дослідження складу шламів електрокоагуляційної обробки гальванічних стічних вод

Пильна увага багатьох учених сьогодні спрямована на вивчення методів знешкодження і утилізації гальваношламів [4]. У існуючих економічних умовах перспективним є використання шламів як вторинна сировина. Проте поширені на сьогодні технології реагентного очищення стоків не дозволяють отримувати шлами (рис.1) із задовільною структурною характеристикою. Наприклад, проведені експерименти зі впровадження шламів у асфальтобетонні суміші не дали позитивних результатів, унаслідок

інтенсивного вилюговування важких металів у процесі експлуатації.

На наш погляд, виходом із цієї ситуації може бути використання методу електрокоагуляції для очищення гальваностоків. Окрім значного підвищення ступеня очищення стічних вод, використання зазначеного методу дозволяє знизити кількість шламу, що утворюється, і покращити його структурні характеристики порівняно з реагентними методами.



Рисунок 1.1 – Фото реагентного осаду (розмір частинок 0,1-50 мкм)

Було проведено дослідження шламів, отриманих після електрокоагуляційної обробки хромовмісних стічних вод гальванічного виробництва. За своїм хімічним складом електрокоагуляційний шлам є сумішшю гідроксидів заліза $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ з адсорбованими на них гідроксидами хрому $\text{Cr}(\text{OH})_3$, окислами заліза Fe_2O_3 , магнетиту Fe_3O_4 і обводнених феритів-хромітів, загальною формулою $x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot y\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$.

Зразок отриманого в експериментальних умовах осаду складався з жовтувато-бурих кристалів заокругленої та подовженої форми, розміром переважно від 8 до 40 мкм (рис. 1.2).



Рисунок 1.2 – Фото електрогенерованого осаду (розмір частинок 8-40 мкм)

Для визначення хімічного складу елементів осаду на растровому електронному мікроскопі було проведено атомно-емісійний спектральний аналіз, який показав, що осад переважно складається зі сполук заліза та хрому, вміст яких у багато разів перевищує вміст решти компонентів, що є у пробах (табл. 1.1).

Таблиця 1.1 – Хімічний склад зразків осаду

Номер зразка	Масова частка елементів, %							
	Fe	Cr	Na	Ca	Ni	Cu	Al	Zn
1	83,4	12,9	2,1	1,5	0,03	0,03	0,025	0,015
2	81,25	14,1	3,6	0,9	0,07	0,03	0,03	0,02
3	85,53	10,1	3,2	1,0	0,1	0,01	0,04	0,02
4	81,36	15,6	1,9	1,0	0,06	0,035	0,035	0,01
5	79,23	16,3	2,1	2,3	0,015	0,02	0,01	0,025

Як бачимо з табл. 1.1, більша частина осаду представлена гідроксидами анодорозчинного металу, оскільки питомі витрати металевого заліза для знешкодження Cr^{6+} в 6-8 разів перевищують вагу вилученого металу. Наявність домішкових металів у шламах пояснюється використанням як робочих розчинів реальних СВ процесів хромування і хроматного пасивування. У стоках, відібраних для дослідження, в незначних кількостях містилися частинки матеріалів, що покривалися, і додаткових компонентів сполук, що входять до складу електролітів.

У результаті проведених досліджень було встановлено, що при електрокоагуляції відбувається інтенсивний процес утворення великих агрегатів, зростає швидкість ущільнення осаду і, як наслідок, спостерігається поліпшення водовіддачі шламів.

Під час лабораторних досліджень визначили, що зразки електрокоагуляційного шламу мають стабілізовані структурні характеристики (у порівнянні з реагентними шламами), меншу рухливість іонних форм хрому. Вбудовування іонів хрому в кристалічну структуру заліза обумовлене умовами формування феритів [5]. Ферити важких металів, на відміну від гідроксидів тих самих металів, при звичайній температурі не розчиняються не лише у воді, але і в розбавлених водних розчинах сильних мінеральних кислот і їдких лугів, що обумовлено особливою будовою їх кристалічної ґратки (типу шпінель) [6]. Експериментальні дослідження шламів дозволили зробити висновки – виходячи з хімічної інертності феритів, їх можна використовувати для отримання окатишів у металургії. Такі окатиші відповідають технологічним вимогам і підлягають переплавці у вагранковій печі спільно із завантаженими матеріалами. При цьому метали (хром, залізо та ін.), що містяться в шламі переходять у розплав чавуну, а неметалеві компоненти – силікати, алюмінати, вапно та інші – у вагранковий шлак. Окрім того, стабілізований осад-шлам можна рекомендувати для заповнення вироблених кар'єрів та як вторинну сировину.

1.3 Аналіз вторинного використання шламів, отриманих у результаті реагентного очищення стоків

Найбільший досвід промислового освоєння існує в галузі утилізації феритизованих шламів як сировини під час виробництва керамічної плитки керамзиту, черепиці, цегли. Такі шлами додають як окремий компонент до глиномаси в кількості 3-5%. Після формування та вогневої обробки виробів частка шламу, рівномірно розподілена за об'ємом, переходить у зв'язаний стан, що перешкоджає виділенню (вимиванню та вивітрюванню) важких металів. При цьому покращуються механічна міцність та морозостійкість керамічної продукції на 15-20%, водопоглинання знижується на 2%. При

змішуванні глини, для виготовлення цегли, з 3-5% шламу спостерігається поліпшення технологічних властивостей композиції. Можливість реалізації цього напрямку підкріплюється позитивним досвідом, що є в Литві на Палемонаському керамічному заводі та в Україні, на Ірпінському комбінаті будівельних матеріалів «Прогрес» [4].

Іншим способом утилізації феритизованих шламів у будівництві є використання мінерального наповнювача, активованого гальваношламом, для виготовлення асфальтобетонних сумішей. Вміст гальваношламів у асфальтобетоні, що використовується для покриття автомобільних доріг, має не перевищувати 1,6% [3].

Екологічно надійним та безпечним є спосіб використання феритизованих шламів під час виробництва скловиробів (килимово-мозаїчної плитки, склоблоків, світлотехнічного скла). Отримане скло має високу міцність на згинання, щільність, термостійкість та високу хімічну стійкість [4]. Висока надійність утилізації спостерігається при використанні феритизованих гальванічних шламів як пігментів кольорової глазурі для покриття облицювальних плиток. Покриття мають широку кольорову гаму – від бежевого до чорного. Глазурі, що містять 30-40% шламів, мають сильний блиск з ефектом металізації. Результати комплексних досліджень свідчать про міцне зв'язування важких металів: при виготовленні глазурі при температурі 950⁰С важкі метали знаходяться у формі силікатів, а частина їх розчиняється у склоподібних сплавах, що забезпечує надійність зберігання [3]. Відомий досвід використання хромовмісного шламу при обробці шкіри хромового дубління для надання матеріалу міцнісних властивостей та вологостійкості [7]. Використання феритизованих шламів на сьогодні є перспективним та актуальним, адже дозволяє не лише знизити рівень техногенного навантаження шламонакопичувачів на біосферу, але і отримувати прибуток від використання вторинної сировини.

2 ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОБЛЕМИ УТИЛІЗАЦІЇ ВІДХОДІВ ГАЛЬВАНІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА

2.1 Аналіз останніх досліджень і публікацій

Забруднення довкілля важкими металами створює необхідність розробки ефективних методів знешкодження та утилізації гальванічних відходів. Адже, проникаючи у воду, ґрунт, важкі метали, які є основними складовими відходів гальванічного виробництва, створюють небезпеку для всього живого [8]. Беручи до уваги екологічну ситуацію на планеті, конкурентоспроможними стають технології, що використовують замкнуті цикли з мінімальним утворенням речовин-відходів. Але існуючий рівень розвитку промисловості ще не дає змоги перейти до повністю безвідходних технологій, тому питання розробки методів знешкодження та утилізації викидів є дуже актуальним і виходить на державний рівень. З цією метою пропонуються різноманітні способи поводження з відходами, зокрема у гальванічній промисловості. До основних методів очищення стічних вод гальванічних виробництв належать такі: хімічні (реагентні), йоно-обмінні, електрохімічні (електрофлотація, електрокоагуляція, електродіаліз, електроекстракція металів) [10].

Утилізацію гальванічних шламів треба розглядати у двох напрямках - переробка тих, що нагромадилися впродовж останніх десятиліть і становлять мільйони тонн, і ті, що тепер утворюються на підприємствах.

Ці шлами надалі можна використовувати як добавки до неорганічних і органічних в'язучих та в інших напрямках промисловості [14].

2.2 Вивчення проблеми утворення та утилізації гальванічних шламів

Мета нашого дослідження полягає у вивченні проблеми утворення та утилізації гальванічних шламів, дослідженні властивостей відходів гальванічних цехів для розробки шляхів зниження негативного впливу на довкілля і можливості їх подальшого використання.

Стічні води, шлами і відходи гальванічного виробництва є небезпечними забруднювачами довкілля важкими металами і тому природоохоронними та санітарно-епідеміологічними службами здійснюється ретельний контроль за поводженням з такими відходами [9].

Останніми роками в Україні спостерігається деяке покращання екологічної ситуації [13], але це пов'язано з тим, що велика кількість підприємств не працює, проте і вони стикаються з проблемою утилізації попередньо утворених відходів. Вимоги до якості параметрів довкілля щороку зростають і тому виникла необхідність утилізації відходів, що зберігаються на територіях підприємств, і знешкодження стічних вод [9, 11].

Гальванічні шлами за масштабами нагромадження в деяких країнах, і в Україні зокрема, можна прирівняти із природними копалинами [14]. Отже, усі гальванічні виробництва - одне з потенційних джерел забруднення довкілля іонами важких металів.

Більшість підприємств відправляють на станції нейтралізації воду, що містить значну кількість солей металів, де її обробляють електрокоагуляційним або реагентним методом, внаслідок чого йони металів переходять у нерозчинний стан [14]. Стоки стають неагресивними, зате виникає проблема поводження з утвореним осадом. Якщо він зберігається на відкритій поверхні, можливі різноманітні зміни якісного складу шламу внаслідок впливу різних чинників, тому існує загроза проникнення токсичних речовин у воду, ґрунт тощо.

Відходи зберігаються на підприємстві у закритих некородуючих ємностях у вигляді шлам, що містить близько 90 % води, тому найбільш раціональним поведінням з цим відходом було б розділення його на стічну воду і твердий залишок. У зв'язку з цим необхідно проаналізувати стандартними методами як стічну воду, так і твердий залишок [15] для встановлення можливості скидання промстоків та утилізації чи захоронення відходів.

Відомо, що для знешкодження стоків це підприємство використовує метод електрохімічної коагуляції, перевагою якого є запобігання додаткового введення у водойму зайвих йонів.

Згідно з результатами аналізів хімічний склад (на суху наважку) шлам, такий (табл. 2.1).

Таблиця 2.1 – Хімічний склад (на суху наважку) шлам

№ з/п	Види сполук, хімічних елементів	Вміст
1	Залізо	11,90
2	Марганець	0,27
3	Хром	0,57
4	Нікель	1,69
5	Мідь	0,72
6	Цинк	0,44
7	Свинець	0,028
8	Стронцій	0,35
9	Кадмій	0,04
10	Берилій	0,014
11	Галій	0,18
12	Магній	0,27

Згідно з таблицею класифікації відходів за ГДК [9] цей відхід належить до IV класу небезпеки з трикратним запасом за зростанням концентрації важких металів.

Густина власне сухого залишку не є однаковою у всьому об'ємі відстійника. Вона є дуже великою біля дна і желеподібною біля поверхні. Це означає, що твердий залишок осідає і гусне у разі потрапляння в ємність. Це погіршує подальшу утилізацію шламу. Крім того, твердий залишок сконцентрований в одному з кутів ємності, тобто у місці нахилу ємності.

Аналіз шламopodobного відходу на вміст сухого залишку показав, що за зростанням глибини твердого залишку зростає його густина, тобто біля дна відстійника вона є найбільшою, а біля поверхні – найменшою.

Результати аналізу водного шару наведено в табл. 2.2.

Таблиця 2.2 – Основні показники водного шару

№ з/п	Показники	Усереднений водний шар з усіх шламозбірників
1	Зовнішній вигляд	Рідина без запаху
2	Прозорість, мм	>200
3	pH середовища	8,65
4	Густина при 20°C, г/мл	1,0015
5	Колірність	7°
6	Сухий залишок, %	0,1768
7	Реакція на окислювачі:	Відсутня
8	ХСК	50 мг [O]/л

Якісні реакції не виявили важких металів. Полярограма водного шару

також не виявила наявності солей даних металів. Аналіз вказав на наявність сполук натрію, калію, кальцію, магнію.

Таблиця 2.3 – Вміст сполук натрію, калію, кальцію, магнію у водному шарі

№ з/п	Катіон/аніон	Концентрація в усередненій воді (мг/л)
1	Катіон калію K^+	6,60
2	Катіон натрію Na^+	465
3	Катіон кальцію Ca^{2+}	35,110
4	Катіон магнію Mg^{2+}	9,105
5	Катіон заліза Fe^{3+}	0.2
6	Al^{3+}, SiO_3^{2-}	–

У водному шарі виявлено лише нетоксичні сульфат-, карбонат-, хлорид-іони, усереднений вміст яких становить 1,120 г/л. Органічних речовин та летких шкідливих речовин (аміак, ціаніди, сульфіти, сульфіди) не виявлено.

Встановлено, що водний шар шламоподібного відходу можна скидати у каналізацію або використовувати у системах оборотного водопостачання, бо за результатами аналізів не виявлено шкідливих або токсичних речовин. Водний шар має більшість показників (рН, прозорість, показник ХПК, вміст катіонів та аніонів, тощо), що відповідають допустимим межам (ГДК) не лише для стічної води, а і для питної води [9].

Відфільтрований водний шар з шламу пропонуємо використовувати у господарських потребах на підприємстві. Шлам і водний шар над ним не містять летких органічних речовин та випарів шкідливих речовин.

Найраціональнішим поведженням з цим відходом було б розділення

його на стічну воду і нерозчинний твердий залишок [10]. На багатьох підприємствах з цією метою використовують метод випарювання або сушіння на барабанних сушарках. Але, як відомо, це потребує значних витрат енергії і часу, а також зафіксовано, що згадані сушарки постійно виходять з ладу.

Ми ж пропонуємо здійснити це сумісним фільтруванням і сушінням отриманого осаду на так званих сушарках фільтраційного типу.

За умови сухості цього шламу з'являється можливість по-перше зменшити його об'єм; по-друге, сухий шлам дозволяється захоронювати в герметичній упаковці. Існує перспектива використання цих відходів у будівельній промисловості, їх можна додавати в асфальтову суміш, а також застосовувати для виготовлення неорганічних пігментів, каталізаторів [14]. Щодо ЗТТ "Електрон", то їхні відходи можна успішно використовувати для синтезу залізно-оксидних пігментів, які додають при виготовленні скла, оскільки вони містять переважно сполуки заліза. Технологічні процеси, у яких використовуються гальванічні відходи, найчастіше вимагають їх сухості, але й транспортування відходів у сухому вигляді значно спрощується.

Проблема, якої ми торкнулися, не втрачатиме своєї актуальності ще довгий час, тому запропонований метод поводження з гальванічними шламами забезпечуватиме її вирішення, але ще потребує детальнішого вивчення з метою встановлення оптимальних параметрів згаданих процесів.

2.3 Аналіз методів очищення стічних вод від важких металів природними сорбентами

2.3.1 Проблема забруднення водного басейну України. Надзвичайно важливим питанням сьогодення для всієї України постає збереження та покращення екологічного стану водних ресурсів. В індустріальних областях,

де розміщено багато великих промислових, в тому числі металургійних підприємств, водне середовище зазнає значного негативного впливу. Жахливий стан обладнання, що перейшло в спадок ще від Радянського Союзу, яке застосовується для водовідведення та очищення стічних вод, до цього часу не зазнало необхідної модернізації і загострює складну екологічну ситуацію [16].

Переважає більшість поверхневих водних об'єктів України досягає критичного рівня забруднення, що спричинене незадовільною якістю очищених стічних вод та відсутністю централізованого водовідведення [17].

За даними Міністерства екології та природних ресурсів України у 2014 році у поверхневій воді було скинуто 6354 млн. м³ стічних вод:

- не очищених – 175 млн. м³ (2,75%);
- недостатньо очищених – 748 млн. м³ (11,77%);
- нормативно чистих без очищення – 4015 млн. м³ (63,18%);
- нормативно очищених – 1416 млн. м³ (22,28).

Стурбованість викликає проблема, яка пов'язана з надходженням важких металів у водні екосистеми [18-21]. У ХХ столітті найбільш небезпечними за шкалою стрес-факторів можна відзначити пестициди, кислотні дощі та розливи нафтопродуктів. Сьогодні ж цю позицію посідають іони важких металів, які здійснюють токсичний вплив на навколишнє середовище. Викиди стічних вод з вмістом іонів важких металів, які перевищують допустимі норми, за останні два століття збільшились настільки, що перевищили їх природне надходження. До цього призвели підприємства, які за рахунок економії на очисних спорудах розвивали своє виробництво [22].

Серед значної кількості хімічних елементів у періодичній системі виділяють групу елементів – важких металів, атомна маса яких перевищує п'ятдесят атомних одиниць. До них належать понад сорок металів таких як: Cu, Cr, Zn, Fe, Ni, Mn, Co, Mo, Cd, Sn, Hg, Pb, V, Bi, As та інші. Багато з них,

окрім Hg, Pb, As та Bi, чинять не лише негативний вплив, а й відіграють позитивну роль. Вони входять до складу речовин, необхідних для підтримки життєдіяльності організму (вітамінів, гормонів, ферментів і т.д.), що беруть участь у біологічних процесах [23-25].

При розподілі металів на категорії особлива увага акцентується на таких характеристиках, як токсичність, здатність до накопичення живими організмами хімічних речовин та здатність до накопичення хімічних речовин по ланцюгах живлення.

Антропогенними джерелами забруднення навколишнього середовища іонами важких металів є стічні води, які, інколи без очищення або ж неналежного очищення, потрапляють у природні водойми з підприємств різноманітних галузей промисловості. Ліва частина припадає на важку промисловість, невід'ємною складовою частиною якої є гальванічне виробництво [26].

Стоки гальванічних дільниць в основному утворюються від технологічних та промивних операцій. Гальванічні стоки таких підприємств у своєму складі в переважній більшості містять не лише один, а декілька компонентів – забруднювачів, що в свою чергу призводить до додаткових проблем.

Недосконала система каналізацій, незадовільний стан інженерних споруд та обладнання для знешкодження викидів і часто їх відсутність, несанкціоновані викиди забруднюючих речовин гальванічних виробництв, розташованих в Україні, є проблемою не лише локального характеру, а охоплює більш ширші масштаби [27].

На території України виділяють такі підприємства, які здійснюють найбільш негативний вплив на довкілля як ПАТ «Азовмаш», ПАТ «Маріупольський завод важкого машиннобудування» – м. Маріуполь; ПАТ «Південний гірничо – збагачувальний комбінат» – м. Кривий Ріг; ПАТ «Сумське НВО ім. Фрунзе», ПАТ «Насосенергомаш» – м. Суми; ПАТ

«Запорізький металургійний комбінат «Запоріжсталь» – м. Запоріжжя. Недосконалість технологічних процесів на гальванічних виробництвах призводить до втрати з відходами більш ніж 80% кислот і лугів та більше 50% кольорових металів [29].

У природні водойми із металовмісними стічними водами гальванічних виробництв надходять тисячі тонн важких металів, таких як Zn – 3300 т, Ni – 2400 т, Cr – 500 т та ін. Важкі метали окрім біоаккумуляції та біомагніфікації, порушують гідрологічний режим водних об'єктів, створюючи несприятливі умови існування гідробіонтів [30].

Так, хімічна промисловість є джерелом надходження у довкілля Hg, Pb, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Zn, Se, Sr, Sn, Ti; електрохімічна промисловість – Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Se, Ti, V, W, Zn; целюлозно-паперова – Cr, Cu, Hg, Ni, Zn, Pb; керамічна – Cr, Cu, Ni, Co, Pb, Sr; металургійна – Fe, , Cr, Cu, Cd, Hg, Ni, Pb, Zn, Zr. Значним джерелом надходження важких металів у довкілля є електро- і теплоелектростанції, авіаційна промисловість та ін. Хімічний склад викидів перебуває в значній залежності від спеціалізації підприємства. Наприклад для підприємств автомобільного спрямування це сполуки Pb, для гальвановиробництв це сполуки Cu, Cr, Zn, Cd, Co [31, 32].

Метали у водному середовищі можуть перебувати у вигляді колоїдів, суспензій та розчинів [33] (табл. 2.4).

Важкі метали, потрапляючи у водне середовище, протягом тривалого періоду знаходяться в іонній формі, яка є найбільш небезпечною. Переходячи у найпоширенішу форму існування (комплекси з неорганічними та органічними сполуками), важкі метали продовжують завдавати негативного впливу. Цей негативний вплив посилюється при появі нових комплексних сполук, зміні рН середовища в кислотну область та інших чинників [34].

Таблиця 2.4 – Форми існування речовин – забрудників у стічних та природних водах

Система	Гомогенна (однорідна)		Гетерогенна (неоднорідна)	
Форма існування речовини у водному середовищі	Речовина, що знаходиться у вигляді окремих іонів	Речовина, що знаходиться у вигляді окремих молекул	Колоїдні розчини	Суспензії та емульсії

Токсичність важких металів у рідинному середовищі у значній мірі залежить від їхньої форми існування. У свою чергу, форма існування важких металів перебуває у залежності від ряду реакцій, серед яких слід окреслити: - окисно – відновні реакції;

- комплексоутворюючі реакції;
- реакції гідролізу;
- процеси витіснення та розчинення;
- процеси сорбції, десорбції та інші [35].

Зміна форми перебування важких металів у водному середовищі (з іонної форми у комплексні сполуки) може призвести до:

1) зростання сумарної концентрації іонів важких металів. Це явище можна спостерігати за рахунок переходу цих металів із донних відкладів у розчин;

2) зміни токсичності металів внаслідок утворення нових металокомплексних сполук. Хелатні форми таких металів, як купрум, ртуть та кадмій, проявляють меншу токсичність ніж їх іонні форми.

3) зміни проникнення через клітинні мембрани. Проникність через клітинні мембрани організмів у металокомплексів з меншою молекулярною

масою є кращою, ніж у високомолекулярних сполук [25].

2.3.2 Методи очищення стічних вод від важких металів. Для подолання найвагоміших та актуальних проблем забруднення поверхневих водойм України потрібно здійснити ряд заходів для удосконалення та раціоналізації технологій водоспоживання, водовідведення і очищення промислових стічних вод. Для досягнення позитивних результатів щодо впровадження природоохоронних заходів необхідно попереджати [36], запобігати забрудненню стічних вод та раціоналізувати існуючі технології очищення, що дають змогу дотримуватись встановлених норм ГДК у стічних водах [37]. Стічні води перед скиданням у водойму підлягають очищенню від забруднюючих речовин. Тому, в залежності від кількості та якісного складу стічних вод, застосовують різноманітні способи та методи їх очищення. Серед численної кількості способів очищення стічних вод слід виділити: механічні, фізичні, хімічні, фізико – хімічні та біологічні [38 – 42].

Механічне очищення в переважній більшості застосовують як метод підготовки стічних вод до більш глибокого очищення. За допомогою даного методу із стічних вод можна виділити нерозчинні забруднюючі речовини шляхом проціджування, відстоювання та фільтрування. Наприклад, для затримання грубодисперсних плаваючих частинок застосовують проціджування через сита та ґрати, для видалення частинок мінерального походження (піску) перед процесом відстоювання здійснюють процес осадження. Механічним очищенням можна досягти зменшення кількості органічних забруднень до 25% (за БСК) та видалити до 95% завислих речовин [43]. До фізичних способів очищення стічних вод належать ті способи, де, насамперед, найвагомішим фактором є температура (виморожування, випарювання, та ін.). Їх застосовують для очищення мінералізованих промислових стоків.

Хімічний метод здійснюють шляхом нейтралізації, окиснення та відновлення, додаючи у стічні води реагент, який перетворює забруднюючу

речовину в нерозчинну. Даним методом можна позбутися до 25% розчинних і до 95% нерозчинних поліюгантів.

Фізико – хімічні методи застосовують для очищення стоків за рахунок зміни фізичного стану забруднюючої речовини. Види фізико-хімічних методів очищення стічних вод: сорбція, іонний обмін, флокуляція, коагуляція, ректифікація, екстракція, іонізація, діаліз, ультра- і гіперфільтрація, а також електроліз, електрокоагуляція та інші.

Методи біологічного очищення основані на здатності мікроорганізмів розкладати неорганічні та органічні речовини – забрудники на H_2O та CO_2 .

Однак в даного методу існує ряд недоліків:

- 1) токсична дія забруднюючих речовин, наприклад важких металів на мікроорганізми;
- 2) висококонцентровані стічні води перед очищенням потрібно піддавати розбавлянню, що породжує нову проблему – збільшення кількості стоків;
- 3) стабільність дотримання технологічних умов процесу;
- 4) потребує значних затрат [44].

Над вирішенням проблем, що стосується очищення стічних вод від іонів важких металів, працювали і продовжують працювати низка вчених: Мальований М.С., Гумницький Я.М., Петрушка І.М., Василечко В.О., Шкіца Л.Є., Медведєв В.В., Семчук Я.М., Warchol J., Petrus R., Kowalik P., Rup K., Prywer J., Van Scoyos G.E., Kladiwko E.J., Orzechowski Z., Wilcock P.R., Charbeneau R.J. та інші. Постійне оновлення і новітні розробки технологій очищення стічних вод не здатні повною мірою подолати масштабної проблеми в даній галузі [45].

Серед великого різноманіття методів очищення стічних вод, що містять іони важких металів, найбільш частіше застосовують наступні методи: реагентні, біо- та електрохімічні, сорбційні, мембранні, а також комбіновані [46].

Всі методи, що зазначені у вище наведеному переліку, у повній мірі не спроможні забезпечити дотримання вимог щодо поводження із стічними водами. Для очищення залізовмісних стічних вод можна використовувати адсорбцію, електродіаліз, аерацію, зворотній осмос, реагентні та інші методи. Якщо ж ферум у рідинному середовищі входить до складу комплексів з органічними сполуками чи перебуває у колоїдній формі, то для його знешкодження застосовують метод озонування. Для зменшення високих концентрацій феруму найчастіше застосовують реагентні методи. Видалення ртуті із стічних вод здійснюють методом відновлення. Для проведення даного методу як відновник застосовують газоподібний гідрогенсульфур, сульфід натрію, залізний порошок, сульфід заліза.

Знешкодження марганцю проводять за допомогою: фільтрування через марганцевий катіоніт чи пісок; окиснення діоксидом хлору, озоном та іншими сполуками; аерації з одночасним використанням вапнування; реагентного методу (в якості реагенту виступає перманганат кальцію) та інші.

Сорбційні, електрохімічні, реагентні, екстракційні та ряд інших методів застосовують для виділення із стоків миш'яку. Для вибору того чи іншого методу звертають увагу на ряд показників водного середовища (хімічний склад, кислотність, форма існування розчинного миш'яку, температура середовища).

Для знешкодження у стічних водах іонів таких важких металів, як купрум, кадмій, кобальт, нікель, свинець, цинк, використовують вапняне молоко. Під час оброблення металовмісних стічних вод вапняним молоком важкі метали у комплексі із карбонатами, гідроксолями та гідроксидами випадають в осад. Для покращення якості очищення стічних вод їх піддають обробці Na_2S [47].

Реагентний метод. Для очищення стічних вод від іонів важких металів широко використовують реагентний метод, який оснований на хімічних

реакціях між поліюгантами і реагентами, що вводяться з утворенням нових речовин, які легко видалити зі стічних вод.

Процеси, які відбуваються при очищенні стічних вод даним методом, можна поділити на три групи:

1. нейтралізація кислот і основ;
2. окисно – відновні реакції;
3. переведення речовин – забрудників у нерозчинну форму та видалення утвореного осаду [48]. У якості реагентів використовують гідроксиди кальцію і натрію, сульфід натрію, ферохромовий шлак, сульфат заліза, пірит та ін. Найбільш широкої популярності для осадження металів здобув гідроксид кальцію, який осаджує іони металів у вигляді гідроксидів:



На практиці даний метод реалізується на станціях нейтралізації із застосуванням розчинів вапна. Перевагами методу є:

- широкий діапазон концентрацій іонів важких металів;
- простота в експлуатації;
- відсутність розділення промивних вод і концентратів;
- низька вартість реагенту.

Незважаючи на поширене використання даного способу, він має ряд суттєвих недоліків:

- потребує рівномірної подачі стічних вод на очисні споруди;
- використання вапняного молока спричиняє осадження із стічних вод кольорових металів, що перебувають у катіонній формі;
- низька швидкість протікання процесу нейтралізації;
- осад, що утворюється в наслідок протікання реакції нейтралізації між вапном та сірчаною кислотою призводить до зменшення прохідної здатності трубопроводів і забруднення фільтрів;
- залежить від низки факторів таких як, наявність та доза реагенту, необхідного для знешкодження стічних вод, концентрація кислот, що

знаходяться у стічних водах, режим подачі та витрата відпрацьованих вод, що подається на нейтралізацію та інші [49].

Щорічно на підприємствах України в результаті процесу реагентної нейтралізації утворюється 10,0 - 12,5 тис. т гальваношламів [50]. Але, навіть при дотриманні оптимальних технологічних параметрів, у шлами вдається перевести не більше 95-98 % іонів металів зі стічних вод. Ситуація погіршується за наявності в очищуваній воді комплексоутворюючих речовин, наприклад солей амонію, сполук азоту і фосфору, які викликають евтрофування водойм і, як наслідок, спричиняють додаткові труднощі при очищенні води для господарчо-побутових потреб [16].

Кількість реагенту, необхідного для знешкодження забруднюючих речовин, розраховують за умов повної нейтралізації лугів чи кислот, що присутні у стічних водах. Як правило, береться на 10% більше від встановленої (табл. 2.5).

Іони купруму, кадмію, кобальту, нікелю, плюмбуму, цинку та ряд інших металів можуть знаходитись тільки у кислому середовищі, а тому, усі наведені хімічні елементи можна знешкодити шляхом введення у забруднене рідинне середовище вапна. Проте при здійсненні осадження деяких іонів необхідною умовою є дотримання меж інтервалів рН. Наприклад, в інтервалі рН від 12 до 13 гідроксид цинку розчиняється і у розчині перебуває у вигляді цинкатів $[Zn(OH)_3]^-$ [51].

Реагентним методом ступінь очищення стічних вод від важких металів складає від 70 до 85%. Інша частина важких металів у кількості від 15 до 20% від вихідного сумарного їхнього вмісту залишається в «очищеній» воді, яка для відповідності нормам ГДК повинна бути розведена водою, що не містить важких металів [52].

Таблиця 2.5 – Необхідна кількість реагенту для осадження важких металів

Важкі метали	Кількість реагентів,г/г			
	NaOH	Na ₂ CO ₃	Ca(OH) ₂	CaO
Купрум	1,25	1,66	1,16	0,95
Нікель	1,36	1,8	1,29	0,95
Плюмбум	0,38	0,51	0,36	0,27
Ферум	1,43	1,9	1,32	1
Цинк	1,25	1,6	1,13	0,85

Біохімічний метод Біохімічне очищення стічних вод промислового виробництва є не досить поширеним у нашій країні. Однак останнім часом 33 ведеться активна діяльність щодо розроблення та впровадження біохімічних технологій очищення стічних вод від іонів важких металів на виробництвах.

Даний процес очищення оснований на здатності мікроорганізмів використовувати речовини - забрудники в процесі своєї життєдіяльності.

Одним із найпоширеніших способів біохімічного очищення стічних вод є біохімічне окислення, що проводиться в аеротенках за допомогою активного мулу. [53]. Відомо, що поруч з ефективним видаленням різноманітних органічних сполук, активний мул може також вилучати з водних середовищ сполуки важких металів.

У 2001 році Інститут мікробіології і вірусології ім. Д.К. Заболотного НАН України розгорнув свою діяльність у напрямку комплексного дослідження антарктичних екосистем. Штами мікроорганізмів Скалодрому проявили високу стійкість до іонів важких металів. Для даних мікроорганізмів максимально допустимі концентрації іонів важких металів становили: Cu²⁺ – 1,25 г/л; Cr⁶⁺ – 20 г/л; Co²⁺ – 0,15 г/л; Ni²⁺ – 2 г/л; Hg²⁺ – 0,05 г/л. Однак деякі типові штами, ізольовані з інших екосистем (утому

числі кліфів), виявили ще вищий рівень стійкості до найбільш токсичних металів. Так, численні штами рослин за наявності Cu^{2+} – 1 г/л та Cd^{2+} – 0,5 г/л Cd^{2+} , а деякі колекційні штами (B3201 — B3210) — стійкі до важких металів за концентрації 0,5 г/л Hg^{2+} , 1 г/л Co^{2+} , 2 г/л Ni^{2+} , 2,5 г/л Cu^{2+} . І вражаючою є здатність трьох штамів мікроорганізмів до росту за концентрації 60 г/л Cr^{6+} у перерахунку на катіонну форму металу [54].

Отримані результати з системного вивчення стійкості антарктичних мікроорганізмів до токсичних металів, в основному до важких металів, дають змогу розробити нові біотехнології ефективного очищення будь-яких металовмісних промислових стічних вод, концентрування кольорових, рідкісноземельних і дорогоцінних металів із сильно розбавлених розчинів, а також технології мікробного вилуговування металів з промислово нерентабельних гірських порід.

На основі вище наведених даних Державне підприємство «Георесурс» (Україна) представляє нові мультифункціональні природоохоронні біотехнології. Фундаментальною основою для даних природоохоронних технологій є гранули. Гранули представляють собою сукупність живих мікроорганізмів та комплекс поживних речовин, що є необхідним для них. Властивості гранул підкреслюють позитивну сторону запропонованих біотехнологій. Серед них слід виділити:

- універсальність;
- технологічну ефективність та ліквідність технології;
- дискретність;
- повну автономність;
- економічність.

Досить перспективною стала ідея створення штучних біогеохімічних бар'єрів, які здатні зменшувати інтенсивність міграції токсичних речовин, включаючи іони важких металів.

Для знешкодження металовмісних стоків використовують біогеохімічні бар'єрні зони (біоінженерні очисні споруди), які відіграють роль природного фільтра, акумулюють та утилізують забруднення [55].

У процесі використання біотехнологічного способу детоксикації промислових вод важливе значення має вибір рослин. Вони повинні мати високу поглинальну здатність, бути досить стійкими й невибагливими до змін гідрологічного режиму й гідрохімічних властивостей води. Необхідно використати ті з них, які можна знайти в будь-який час і в достатній кількості навколишньому ландшафті. Всі ці вимоги стосуються вищих рослин водних угруповань, зокрема, кути озерної, рогозу, тростяниці.

Як вказують результати досліджень [55, 56], за початкової концентрації 1 мг/л поглинання купруму вищими рослинами складає 96%, для кадмію і цинку цей показник становить 85 - 87%, для марганцю і кобальту це значення коливається в межах 60 - 65%. Наведені дані є результатом досліджень протягом однієї доби, а для повного видалення іонів важких металів цей час становив 4 - 6 діб. У зимовий період поглинаюча здатність кореневої системи знижується, що в свою чергу призводить до збільшення часу перебування стічних вод на біоплато. Цей час може тривати 12 діб. Серед різних варіантів побудови біоплато найкращим визнають варіант "ботанічної площадки", яка складається з бетонного водорозподільного лотка й паралельних каналів, що відходять від нього.

Особливістю таких біогеохімічних бар'єрів є те, що вони підвищують естетичну цінність природних ландшафтів, гармонійно в них вписуються та не вимагають значних фінансових затрат [57].

Електрохімічні методи. Електрохімічний метод є перспективним напрямком для очистки стічних вод. Розробка та впровадження даного методу дозволяє створювати на виробництвах маловідходні технології очистки промислових стічних вод, тим самим запобігаючи втраті цінних металів [58].

В основі електрохімічних методів лежать наступні процеси:

- флотація домішок газами, що утворюються на електродах;
- відновлення домішок безпосередньо на аноді чи в об'ємі розчину продуктами анодної реакції;
- електродифузія домішок через мембрани (електродіаліз);
- осадження металів чи їх відновлення на катоді;
- адсорбція домішок на гідроксидах Al чи Fe, що утворюються при розчиненні електродів (електрокоагуляція).

Даний метод частіше всього пов'язаний з використанням постійного струму, тобто в основі лежать явища електролізу. Це анодне окислювання та катодне відновлення, електрокоагуляція, електрофлокуляція, електродіаліз та електролітичне вилучення металів [59].

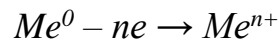
Ефект очищення залежить від властивостей стічних вод (рН, температура, загальний вміст солей), застосовуваних матеріалів для електродів, відстані між ними, щільності струму, наявності діафрагм і їхнього матеріалу, інтенсивності масообміну (перемішування) у процесі електролізу, витрати електроенергії.

Застосування електрохімічних методів доцільно при відносно високій електропровідності стічних вод, зумовленій наявністю в ній лугів, солей або неорганічних кислот (при C_{\min} солей приблизно $0,5 \text{ г/дм}^3$) [50].

Катодне вилучення металевої міді з деяких видів висококонцентрованих стічних вод застосовують на підприємствах кольорової металургії, металообробки, хімічної промисловості. Катоди виготовляють з вуглецевої або легваної сталі, а також зі свинцю, міді й алюмінію.

Серед значного різноманіття електрохімічних методів очищення стічних вод найбільш відомим є електрокоагуляція, в основі якої лежить електроліз. Даний процес проводять у електрокоагуляторах (електрохімічних

реакторах). Електрокоагуляція проводиться шляхом електрохімічного розчинення (іонізації) металевих анодів під дією постійного електричного струму згідно реакції:



При взаємодії молекул води з іонами металу утворюються гідроксиди, що характеризуються підвищеними сорбційними властивостями щодо іонів важких металів.

Електрокоагуляцію можна використовувати для відновлення іонів важких металів з одночасною коагуляцією інших забруднюючих речовин, таких як нафтопродукти, мастила, ПАР та інші, тобто, проводити комплексне очищення води [60].

Так, при обробці стічної води з переважним вмістом шестивалентного хрому одночасно забезпечується високий ступінь її очищення від інших іонів важких металів при розрахунковій витраті електроенергії і металевого заліза, необхідних для видалення з них тільки хрому. У тих випадках, коли вміст шестивалентного хрому не є переважним, ступінь очищення стічних вод від іонів важких металів визначається загальною кількістю переведеного в стічну воду заліза (загальною кількістю гідрозакису заліза, що утворилося при електролізі), так і вихідною величиною рН оброблюваної води. Для досягнення високого ступеня видалення купруму і цинку оптимальна вихідна величина рН стічних вод повинна знаходитись в інтервалі 4 - 6, а для видалення нікелю і кадмію це значення повинно перебувати у межах від 6,5 до 7,5. Орієнтована питома витрата металевого заліза для видалення зі стічних вод 1 г кожного з цих металів при оптимальних величинах рН складає відповідно 2,5 – 3; 3 – 3,5; 4 – 4,5 і 5,5 – 6 г при дотриманні цих умов і вихідної концентрації кожного з іонів важких металів до 30 мг/дм³ ступінь очищення стічної води складає 90 – 95% [61].

Метод електрофлотації проводять у електричному полі при постійному електричному струмі, насичуючи забруднене рідинне середовище

бульбашками водню, які утворилися на катоді. Діаметр бульбашок відіграє значну роль під час проведення даного процесу. При електрофлотації бульбашки водню сягають незначних величин, а це покращує сам процес, даючи можливість із стічних вод видалити найменші завислі речовини, які з економічної точки зору не доцільно видаляти на основних виробничих процесах [62].

Електрофлотаційні установки застосовують для обробки невеликої кількості стічної води і технологічних розчинів при витраті не більше 20 - 40 м³/год з високим вмістом солі і низькою електропровідністю. Для очищення стічної води споживається постійний струм низької напруги 0,2 - 1,2 кВт/м³; тривалість обробки 5 – 20 хв.

Метод електрофлотації створює сприятливі умови для утилізації цінних компонентів, а також здешевлює процес утворення концентратів. Використання постійного електричного струму дозволяє проводити безреагентне знешкодження забруднюючих речовин у стічних водах. А це в свою чергу відкидає ряд питань пов'язаних із нестабільною очисною спроможністю, місцем розташування насосу та ємностей для приготування і зберігання розчинів, що займають значні виробничі площі, доставкою реагентів та ін. Можливість автоматизації процесу очищення та високий рівень технологічності роблять електрофлотацію надійним методом, який запобігає потраплянню забруднюючих компонентів у навколишнє середовище [63].

Ще одним методом вилучення із стічних вод іонів важких металів є електродіаліз. Електродіаліз - це процес переміщення іонів крізь мембрану до якої підведений електричний струм. Електродіаліз відрізняється від звичайного електролізу тим, що між електродами влаштовують напівпроникні перегородки (мембрани), які виконують роль сит. Розміри вхідних пор мембран дають змогу уникнути проходження частинок більших розмірів та пропустити крізь себе іони розчинених сполук. Внаслідок того,

що рух іонів є упорядкованим, тому катіони накопичуються в катодному відділенні, а аноди - в анодному. Із утворених концентрованих розчинів регенерують важкі метали, а також цінні речовини [61].

Електролітичне вилучення металів із розчинів широко використовують у кольоровій металургії, а в галузі очищення стічних вод його можна застосовувати для вилучення металів із осадів після їх хімічного осадження. Безпосереднє вилучення металів із стічних вод, як правило, є економічно не вигідним через малу концентрацію і великий об'єм води. Придатними для вилучення металу, вважаються осади, кількість металу в яких становить не менше 20... 25 за сухою речовиною [64].

Мембранний метод очищення стоків від іонів важких металів широко вживаний і дозволяє проводити глибоке очищення стічних вод із ступенем очищення 99,8% [65]. Порівнюючи з фізико - хімічними технологіями мембранні методи мають ряд переваг:

- дана технологія дозволяє отримати з вхідного потоку максимально можливу кількість очищеної води;
- мембранні технології майже не потребують введення додаткових речовин (реагентів);
- не потребує застосування послідовних технологій, оскільки на першій ланці досягається високий ступінь очищення;
- незалежно від зміни якісного складу вхідного розчину на виході склад фільтрату буде стабільним.

Таким чином, застосовуючи цей метод для знешкодження компонентів - забрудників можна суттєво скоротити обсяги скидів та значно зменшити використання ресурсів. Очистка стічних вод з використанням мембран дає можливість застосувати безвідходну технологію очистки вод [66].

Для знешкодження іонів важких металів, що перебувають у грубодисперсному, колоїдному чи псевдоколоїдному у стані найчастіше застосовують мембранні технології, які основані на ультра- та

мікрофільтраційних процесах.

Для видалення іонів важких металів із рідинного середовища можна також застосовувати процеси розділення за допомогою напівпроникних мембран, який є більшим за осмотичний, зворотній осмос [67].

Як правило, для видалення іонів важких металів застосовують полісульфонамідні мембрани. За умов дотримання правил експлуатації мембран досягається досить високий ступінь очищення забруднених вод (табл. 2.6) [68].

На даний час зростає інтерес до використання найбільш ефективних та економічних методів очищення, які б забезпечували екологічну безпеку викидів очищених стічних вод. Серед великого різноманіття технологій очищення слід відзначити сорбційні методи із використанням природних сорбентів. Особливою увагою користуються природні цеоліти, які широко застосовують для поглинання важких металів [69, 70].

Комбіновані методи. Аналіз бази патентів України за останні десять років [71-76] свідчить про те, що в даному напрямку проводяться активні пошукові роботи найбільш ефективних, оптимальних і економічно вигідних способів очищення стічних вод, які базуються на комбінуванні декількох методів.

Комбіновані процеси є плодом оптимізації об'єднання (комбінації) декількох послідовних процесів, а тому є більш інтенсивними і нерідко є новим досягненням в галузі технології очищення водних середовищ. Як правило, поєднують традиційні методи такі як: механічний, фізичний, хімічний, фізико-хімічний, біологічний із прогресивними новітніми методами: накладання магнітного та електричного полів, ультрафільтрація, зворотній осмос, електродіаліз та інші.

Таблиця 2.6 – Ступінь очищення вод на мембранах

Забруднююча речовина	Ступінь очищення, %	Забруднююча речовина	Ступінь очищення, %
Купрум	99	Гербициди	98
Хром	97	Пестициди	98
Ферум	99	Бензин	99
Плюмбум	99	Хлорбензол	99
Радій	80	Дихлоретан	99
Барій	96	Бактерії	99,99
Сульфати	99	Цистити	99,99
Ціаніди	98	Твердість	98
Органічні речовини	99,99	Інші важкі метали	99

Для очищення водного середовища від таких катіонів як Cu^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} та ряду інших іонів важких металів можна застосовувати метод електродейонізації. Електродейонізація представляє собою комбінований метод, що включає іонний обмін і електродіаліз. Використання цього комбінованого методу дає змогу позбутися дифузійних обмежень. Таким чином створює можливість підвищення ефективності процесу очищення. Застосування методу електродейонізації разом із зворотнім осмосом створює можливість знизити концентрацію іонів важких металів у стічних водах від 0,01 до 0,0001 г/м³ [62].

До цього методу відноситься і один з способів, що базується на принципах дискретно-імпульсного введення енергії (ДІВЕ), розроблений в Інституті технічної теплофізики НАН України під керівництвом А.А. Долінського. Для досягнення ефекту очищення стічних вод метод ДІВЕ реалізовує декілька видів впливу на оброблюване середовище, а саме:

акустичний, електричний, магнітний, тепловий, механічний, радіаційний та хімічний [63].

Одним із перспективних методів знешкодження іонів важких металів із стічних вод є метод комплексоутворення - ультрафільтрації (КУУФ). Даний метод оснований на мембранних та хімічних технологіях водоочистки. КУУФ застосовують для розділення малоконцентрованих розчинів, які у своєму складі містять практично однакові за властивостями іони [63].

До комбінованих процесів можна також віднести ряд процесів модифікування природних сорбентів (коли в результаті модифікування досягаються певні властивості сорбентів, без яких неможливе їх застосування в наступному процесі) перед застосуванням їх в технологіях очищення водних середовищ [27].

2.3.3 Характеристика сорбційних методів очищення від важких металів. Процеси масопередачі відіграють важливе значення у природоохоронних технологіях та сягають значних масштабів застосування. Вони характеризуються переходом компонентів системи від однієї фази до іншої. Одним із найбільш розповсюджених видів масопередачі є сорбційні процеси.

Сорбцією називають нерівноважний процес, що призводить до перерозподілу речовин у системі між об'ємною складовою та поверхневим шаром, під час якого розчинена речовина чи газ концентруються на межі поділу фаз.

В основі класифікації сорбційних процесів лежать відмінності взаємодії сорбенту із речовиною. Розрізняють:

- абсорбцію;
- фізичну адсорбцію та хемосорбцію;
- розподілення речовини між фазами, які не змішуються;
- капілярну конденсацію [79].

Речовина, що адсорбується, називається адсорбатом, а рідина чи тверде тіло, що адсорбує їх - *адсорбентом*.

Фізичну адсорбцію та хемосорбцію розрізняють в залежності від сили взаємодії між адсорбатом і адсорбентом. Фізичною адсорбцією називається лише поверхневий процес взаємодії іонів чи молекул поверхні адсорбенту з адсорбатом внаслідок водневого зв'язку сил Ван-дер-Ваальса, електростатичних сил. Фізичну адсорбцію можна охарактеризувати такими властивостями: адсорбція \leftrightarrow десорбція; з підвищенням температури зменшується величина адсорбційної здатності; висока швидкість протікання процесу; екзотермічність; неспецифічність. Хемосорбція - це адсорбційний процес під час якого, молекули адсорбенту зв'язуються стійкими хімічними зв'язками з молекулами адсорбату, як наслідок адсорбовані молекули втрачають свою рухливість. Ознаки хемосорбції: незворотність; з підвищенням температури збільшується кількість адсорбованої речовини; енергія зв'язку адсорбат - адсорбент майже не відрізняється від теплоти утворення хімічної речовини; специфічність [80, 81].

В залежності від того в якому стані перебуває адсорбтив і адсорбент виділяють:

- адсорбцію розчиненої речовини на межі поділу фаз тверде тіло - розчин;
- адсорбцію розчиненої речовини на межі розчин - газ;
- адсорбцію розчиненої речовини рідина - рідина;
- адсорбцію газу на поверхні твердого тіла.

Дослідження адсорбції газу (CO_2) на поверхні твердого тіла (природного цеоліту) показало, що адсорбційна здатність перебуває в значній залежності від температури і в меншій мірі від швидкості газу [67]. За результатами інших дослідних даних адсорбційна здатність адсорбенту залежить від пористості, структури, хімічного складу та фізичного стану [68].

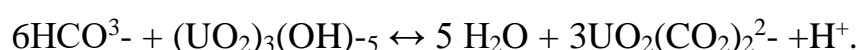
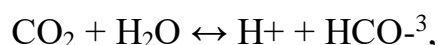
2.3.4 Використання природних сорбентів у природоохоронних технологіях. З метою очищення викидних газів та стічних вод використовуються різні види сорбентів, зокрема сорбенти природного походження через їх дешевизну, можливість використання або регенерації, високі сорбційні властивості, можливість модифікації, що збільшує сорбційну активність речовини, та інші позитивні сторони. До цих сорбентів, яким приділено велику увагу, належать природні цеоліти, які за походженням є алюмосилікатними мінералами вулканічного походження і у своєму складі містять оксиди металів та лужноземельні метали. До цієї групи належать клиноптилоліт та хабазит, які значно відрізняються як хімічним складом, так і топологією структури [84-87]. У літературних джерелах подається хімічний склад клиноптилоліту та хабазиту [85, 86]. З метою збільшення сорбційної здатності у роботах наводиться процес модифікації цеолітів. Враховуючи від'ємний заряд кристалічної матриці природних цеолітів, хімічна модифікація розширює спектр поглинання не лише на катіони, але і на аніони та органічні сполуки [87].

Найбільша увага у літературних джерелах приділяється статистиці процесу адсорбції, тобто визначенні максимальної кількості компонента, що може поглинутись, за даних умов, у першу чергу за температурного фактора. Математично сорбційна здатність подається у виді залежності концентрації поглинутої речовини твердим сорбентом a [г/г_{адс}] від концентрації цієї речовини у розчині c [г/дм³]. У найбільшій мірі використовуються рівняння Ленгмюра та Фройндліха, які добре описують одношарове поглинання речовин. Використовуються також моделі Ленгмюра–Фройндліха, Тота, Редліха–Петерсона, Дубініна – Радушкевича, Марчевського – Яроніса [88-91].

Для опису багаточленових моделей використовуються емпіричні моделі [89], основу яких складають моделі сорбції однокомпонентних

систем. Найчастіше математичні моделі використовують прості двопараметричні моделі, параметри яких легко можна визначити методом лінійної регресії, наприклад для хрому [87, 88]. Значна увага приділяється збільшенню сорбційної здатності природних цеолітів шляхом їх модифікації, наприклад, модифікація аліфатичними амінами [92, 93]. Діаметр модифікаторів не повинен перевищувати розмір пор адсорбентів. Внесення органічних структур стабілізує протоіони, найчастіше хлору і броду. Це відбувається за рахунок електростатичних сил взаємодії між додатнім зарядом органічних алкоамінів та від'ємним зарядом атому оксисену кристалічної решітки [94]. У роботі [95] визначається, ефективність формування органічного шару є значно більшою, якщо модифікатор є у формі міцел, які на поверхні перегруповуються до більш стабільної одношарової поверхні, ніж подвійної. Аналіз спектрів, характерних для цеолітових мінералів, показав, що спектри мають характерне зв'язування C-CH₂ ланцюгів алілових. Ефективність модифікації у більшій мірі залежить від довжини ланцюга, ніж від модифікованої поверхні [96].

У літературних джерелах наводиться багато експериментальних даних щодо визначення статичної активності природних мінералів-адсорбентів та адсорбування ними металів. Адсорбція іонів урану дозволила встановити ізотерму адсорбції, а також уранові форми оточені 5 молекулами води, які збільшують діаметр уранілів. Сорбція U(VI) проходить через поверхневе комплексоутворення [97]. У лужному середовищі при рН 8 збільшується кількість аніонних форм уранілу. Найвищу ефективність поглинання одержано за рН=8 для розчинів, у яких домінували катіонові комплекси [98, 99]. Визначено, що відповідальним за зниження ефективності сорбції іонів U(VI) з розчинів за значення рН 9 є атмосферний діоксид вуглецю. Наведено хімічний механізм цієї взаємодії [100, 101]:



Утворені комплекси є досить тривалими та значно важче підлягають адсорбції.

Проблемі адсорбції важких металів, зокрема купруму та кадмію, на природних сорбентах присвячена робота Мсакі та Кальвета [102]. Автори роботи стверджують, що частина процесу адсорбції протікає за механізмом іонного обміну а, частина адсорбується фізично. Наприклад, максимальна статична активність адсорбції становить для купруму 0,09 ммоль/г, а іонообмінна - 0,092 ммоль/г. Для кадмію максимальна статична активність адсорбції становить лише 0,052 ммоль/г. Модифікацією силікагелю встановлено приєднання до адсорбента ряду органічних речовин, які у значній мірі змінюють фізико-хімічні властивості одержаного сорбента. Наприклад, значно змінюється електричний потенціал системи адсорбент-рідина, де знаходиться ізоелектрична точка, при якій змінюється поверхневий заряд [103]. Ізотерми сорбції кобальту та нікелю досліджувались в інтервалі рН=1–7 на модифікованих сорбентах за концентрацій 1 – 400 мг/дм³ для одинарних та двоскладових компонентів. Стверджується, що активності сорбції для нікелю є дещо нижчими за активність кобальту. Максимальна статична активність знаходиться у границях 0,30 – 0,35 ммоль/г [104]. Аналогічні результати щодо статичної сорбції на модифікованих природних сорбентах представлено у [105].

У роботі [106] досліджувалось поглинання одинарних та двоскладових іонів важких металів на модифікованих сорбентах різними органічними речовинами. Ефективність сорбції іонів нікелю та кобальту з розчинів різної концентрації дозволило авторам встановити, що ефективність сорбції обох іонів у випадку їх окремого поглинання є однаково порівняльна. Поглинання іонів цих металів з розчинів у випадку їх сумісної присутності показало значну різницю в ефективності. Поглинання іонів нікелю характеризується значно більшою ефективністю у порівнянні до іонів кобальту. Зафіксовано значно більшу селективність іонів нікелю. Лише значно більша концентрація

іонів кобальту ($Co : Ni = 9 : 1$) дозволила авторам збільшити концентрацію кобальту у адсорбенті. Замітимо, що, як буде показано у наших дослідженнях, аналогічна картина спостерігається за сумісного поглинання двох іонів купруму та хрому. Аналогічні дослідження проведено Віейра з співробітниками для адсорбції міді та ртуті та визначено ефективність модифікації [107].

У роботі [108] досліджено статичну активність чотирьох іонів важких металів на модифікованих сорбентах , а саме кобальту, нікелю, кадмію та свинцю. Встановлено, що активність сорбенту залежить від розмірів центрального атома сорбента та конфігурації сформованих структур. Чим вища кількість модифікатора, яким служили органічні сполуки, тим більшою є статична активність. Адсорбцію іонів титану розглянуто у [109]. Сорбцію титану проводили на модифікованому сорбенті за температури $120^{\circ}C$. Сорбцію іонів купруму, свинцю, нікелю, хрому і кадмію на різних сорбентах представлено у [110, 111].

Враховуючи, що модифікація сорбентів значно покращує статичну активність адсорбентів, даний метод рекомендується для попередньої їх обробки. У статті [112] стверджується, що модифікований хітозан має у чотири рази більшу активність за кремнезем. Оцінка добору моделей, що описують стан рівноваги та визначають максимальні значення статичних активностей, не можуть опиратись на величини відхилень теоретичних значень від експериментальних. Автори [113] вказують на основі аналізу різних моделей, що навіть для незначних вирахованих помилок, постійні моделі можуть приймати неадекватні значення. Проведені дослідження адсорбції кобальту та нікелю та їх математичний опис вказують на різні моделі ізотерм, причому у кожній моделі необхідно користуватись значенням максимальної величини показника адсорбції [114]. Статистичну верифікацію різних типів математичних моделей під час іонообмінної сорбції катіонів важких металів подано у [115, 116]. Майбутнє використання цеолітів

проаналізовано у [117].

Природні цеоліти, завдяки своїм унікальним сорбційним та каталітичним властивостям, широко використовуються у різноманітних сферах діяльності, у тому числі і для очищення стічних вод від важких металів. Дослідженню цієї проблеми присвячено роботи науковців Львівського Національного університету ім. Івана Франка. Як відомо, природний цеоліт має ряд модифікацій, найбільш поширеною з них є клиноптилоліт.

Адсорбцію кадмію досліджувалось на морденті [118], кислотномодифікованому клиноптилоліті [119], природному клиноптилоліті [123]. Автори досліджували ступінь адсорбції за різних умов. На морденті за температури 1500С та рН середовища 5,3 статична активність становить $a = 3,3$ мг/г, на природному клиноптилоліті за температури 1400С та рН середовища 5,6 статична активність становить $a = 1,25$ мг/г. На кислотномодифікованому клиноптилоліті за нормальних умов статична активність становить $a = 7,41$ мг/г. У працях досліджувалось регенерацію сорбентів шляхом десорбції, яка становить 85 - 94 . Сорбцію купруму на морденті [121] та природному клиноптилоліті [122] проводили за умов сорбції - десорбції. На морденті за температури 1500С та рН середовища 6,5 статична активність становить $a = 1,02$ мг/г, на природному клиноптилоліті за температури 1400С та рН середовища 7,1 статична активність становить $a = 0,73$ мг/г. Регенерація відпрацьованого сорбенту нітратною кислотою становила 100.

За допомогою цеолітів проводилось концентрування слідових кількостей важких металів та хлорорганічних речовин CHCl_3 [124]. Для органічних сполук статична активність становить $a = 7,4$ мг/г, що є значно вищою за деякі метали. Ці особливості розглянуто в узагальнюючій статті [126].

Авторами досліджувалось поглинання мангану та визначено його статична активність становить $a = 0,58 - 1,4$ мг/г [125], лантаноїдів [127] та

люмінесцентних речовин [128].

Дослідження хрому проводилось на закарпатському морденіті [129] та клиноптилоліті [130]. Встановлено, що на морденіті статична активність для хрому становить $a = 2,4$ мг/г, а на клиноптилоліті $a = 3,5$ мг/г. Показано можливість регенерації з 80 - 95 десорбції.

Авторами досліджень сорбції вивчалось поглинання інших металів в основному на клиноптилоліті. До цих досліджень належить поглинання марганцю [131], свинцю [132], а також рідкоземельних елементів: тербію [133, 135, 137], церію [134], скандію [136], самарію [138].

У всіх наведених вище роботах досліджувалась лише статична активність за певних умов проведення процесу. Автори не досліджували ізотерми сорбції, механізм сорбції, наявність адсорбційної та іонообмінної стадій, кінетики процесу та визначення кінетичних коефіцієнтів, динаміки сорбції та визначення часу проведення процесу до проскоку сорбованої речовини.

3 ВИКОРИСТАННЯ ВІДХОДІВ ГАЛЬВАНІЧНОГО ЦИНКУВАННЯ СТАЛЬНИХ ДЕТАЛЕЙ В ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ КОЛЬОРОВИХ ПОЛИВ

3.1 Дослідження можливостей вторинного використання відходів гальванічного цинкування

Із використанням сучасних методів досліджень (диференціально-термічний аналіз, рентгено-фазовий аналіз, оптична спектроскопія) досліджено властивості шламів гальванічного цинкування сталей та процеси фазоутворення під час їх нагрівання в інтервалі температур 293...1773 К. Розроблені склади кольорових полив на основі фрит із додаванням відходів гальванічного цинкування та технологічні параметри одержання покриттів коричневого і вишнево-коричневого кольорів. Для декорування керамічних виробів широко використовують забарвлені поливи, колір яких досягається додаванням до безколірної поливи синтезованих керамічних барвників, оксидів та солей металів. Так, заліза оксид і залізовмісні барвники в залежності від їх вмісту в складі поливи та умов випалу забарвлюють покриття в колір від жовтого і червоного до вишневого та коричневого. З урахуванням впливу заліза оксидів на колір покриттів, розроблені склади полив з використанням залізовмісних відходів промисловості – піритні недопалки, червоні шлами, шлаки ТЕС, шлами травлення сталі.

Перспективним шляхом економії матеріальних ресурсів та сировинної бази у виробництві керамічних пігментів і кольорових полив є використання промислових відходів, у тому числі шламів гальванічних виробництв [139-141]. Використання шламів, які містять йони кольорових металів дозволяє покращити екологічну обстановку в місцях їх складування [142].

Оксидний склад гальванічних шламів містить оксиди Fe_2O_3 , CuO , NiO ,

ZnO, Cr₂O₃ та в деяких із них співвідношення цих оксидів є близьким до складу керамічних пігментів або кольорових полив [143, 144]. Використовуючи гальванічні шлами, можна одержувати поливи з широкою гамою кольорів від бежевого до коричневого та чорного. Наявність в гальванічних шламах заліза оксиду (III) дозволяє одержувати поливи коричневих і вишнево-коричневих кольорів, в залежності від вмісту Fe₂O₃, складу поливи та середовища в печі.

Кольорові поливи одержують на основі фрит з додаванням керамічних барвників або оксидів металів високої вартості. Аналіз хіміко-мінералогічного складу гальванічного шламу цинкування сталей, який містить оксиди заліза та цинку дозволяє припустити ефективність його використання для одержання полив червоно-коричневих і вишнево-коричневих кольорів [147]. Це підтверджується дослідженнями впливу цинку оксиду на яскравість залізовмісних барвників [148].

Актуальним є дослідження можливості використання відходів гальванічного цинкування сталей, які містять сполуки заліза та цинку – для одержання кольорових полив.

3.2 Експериментальна частина

В роботі досліджували відходи електрохімічного цинкування віконних сталей для створення на поверхні таких виробів атмосферостійкого захисного покриття. Поверхня сталей покрита шаром оксидів FeO, Fe₂O₃ і Fe₃O₄, які утворюються під час їх виготовлення. Оброблення даних деталей супроводжується утворенням значної кількості відходів – відпрацьовані технологічні розчини хімічного та електрохімічного знежирення, а також лужні стічні води з ванни каскадного промивання оцинкованих деталей. Стічні води, а також відпрацьовані технологічні розчини травлення, активації, пасивування скеровуються у кислі стоки.

Відпрацьований електроліт цинкування періодично виводиться на регенерацію.

Використання спеціального обладнання для очищення стічних вод гальванічної лінії цинкування дозволяє суттєво зменшити негативний вплив на довкілля. Феритний метод очищення промивних вод гальванічного виробництва базується на реакції утворення складних заліза оксидів, в процесі якого відбувається сумісне осадження та сорбція йонів важких металів. Покращення структури осаду дозволяє інтенсифікувати процес відділення його від води.

Суть методу феритизації полягає в сорбції йонів важких металів магнітними заліза гідроксидами з утворенням відповідних феритів. Заліза (II) сульфат, який дозується у другу секцію реактора-феритизатора, взаємодіючи із натрію гідроксидом під дією постійного магнітного поля, яке утворюють магніти на стінках реактора, в залежності від рН, температури та складу стічних вод утворює ряд активних сполук (пара- та феромагнітні метагідроксиди, магнетити, полігідрати). Ці сполуки, взаємодіючи з йонами важких металів, утворюють відповідні ферити. Процес описується наступними схематичними реакціями:

утворення змішаних гідроксидів



утворення феритів



Особливістю таких сполук є їх нестабільність в часі, оскільки формування кристалічної ґратки відбувається довготривало, а на стадії зберігання помітним є окиснення заліза Fe^{2+} йонів нижчого ступеня окислення.

Одержана в процесі оброблення стічних вод пастоподібна маса червоного кольору має вологість 65 %, насипну густина – 1180 кг/м³. За даними електронно-мікроскопічних досліджень відходи гальванічного цинкування сталей є полідисперсним матеріалом, який містить частинки розміром від 0,2 до 50 мкм. Проведеними дослідженнями сухого залишку відходів не виявлено органічних речовин та летких шкідливих речовин (аміак, сульфід, сульфідити). Якісні реакції показали наявність сполук натрію, калію та кальцію.

Вміст йонів Na⁺, K⁺ та Ca²⁺ і важких металів визначали методами полум'яної фотометрії, інверсійної вольтамперометрії та фотоелектроколориметрії. Результатами досліджень не виявлені важкі метали: стронцій, берилій, барій, магній, літій, гафній, олово, кадмій, молібден, ванадій, ітербій, ітрій, лантан, скандій, титан, цирконій, кобальт, вольфрам. Основними аніонами є гідроксид-аніон OH⁻, карбонат-аніон CO₃²⁻ та незначні домішки хлор-аніону Cl⁻ і сульфат-аніону SO₄²⁻. Розрахований оксидний склад гальванічного шламу на прожарену речовину за визначеним елементарним складом наведено в табл. 3.1.

Таблиця 3.1 – Оксидний склад гальванічного шламу, мас.%

K ₂ O	Na ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	CuO	ZnO	Cr ₂ O ₃
3,08	36,97	3,34	37,92	0,01	17,68	1,01

Для вивчення фізико-хімічних процесів, які протікають в гальванічному шламі під час нагрівання, проведено комплексний термічний та рентгенофазовий аналізи проб гальванічного шламу. Термічний аналіз шламу проводили за допомогою дериватографа Q-1500 із швидкістю нагрівання 10 град/хв у діапазоні температур 293...1773 К (рис. 3.1). Термічний аналіз шламу вказує на наявність ендотермічного ефекту за 463 К, обумовленого виділенням адсорбованої вологи із відповідною втратою маси.

Значний екзотермічний ефект за температури 754 К є наслідком протікання фазового переходу метастабільної фази $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в термодинамічно стабільну фазу тригонального $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Екзотермічний ефект за температури 1258К обумовлений утворенням кристалічних шпінельних сполук $\text{ZnO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ та $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, що підтверджується рентгенофазовим аналізом.

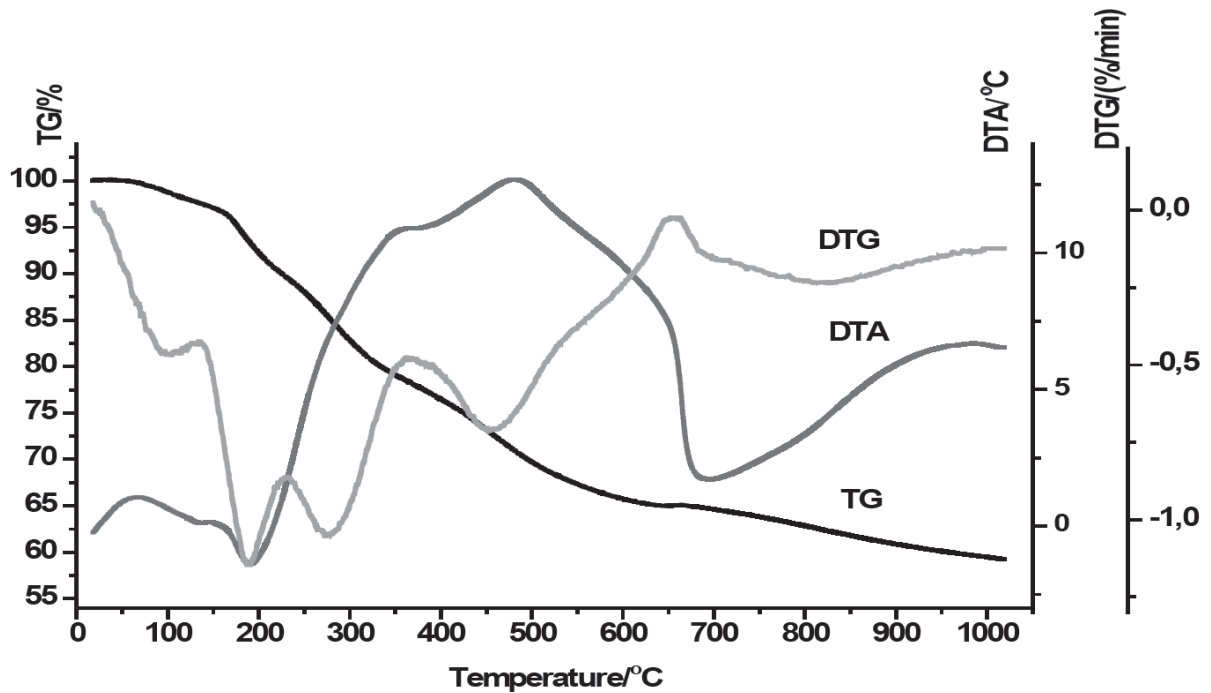


Рисунок 3.1 – Диференціально-термічний аналіз гальванічного шламу

Дифрактограма вихідного зразка гальванічного шламу (рис. 2,а) вказує на його аморфний стан і є типовою для матеріалів з розпорядкованою структурою та мінімальним вмістом кристалічних фаз. Нагрівання шламу до температури 1323К (рис. 2,б) супроводжується протіканням процесів кристалізації та твердофазової взаємодії. На рентгенограмі випаленого зразка гальванічного шламу з'являються лінії гематиту ($d/n=0,148; 0,185; 0,247; 0,269; 0,347$), магнетиту ($d/n=0,162; 0,171; 0,210; 0,242; 0,254; 0,298$) та цинк-феритної шпінелі ($d/n=0,149; 0,254; 0,259; 0,262; 0,297; 0,401; 0,485$). Утворення даних сполук, які забарвлені відповідно в коричневий, червоний і вишневий кольори, може забезпечити одержання кольорових полив під час випалу.

Полив'яні покриття готували на основі класичної прозорої фрити ФБ-3, яка широко використовується у виробництві фаянсових виробів, кахлів пічних та виробів побутово-декоративного призначення. Шихтові склади полив з вмістом гальванічних відходів 20...30 мас.% приведені в табл. 3.2. Їх можна використовувати в інтервалі температур випалу 1343...1373 К та з витримкою за максимальної температури 1343...1373 К не менше 30 хв.

Помел компонентів дослідних полив здійснювали в кульовому млині до залишку на ситі № 0056 не більше 0,1%. Вологість поливи складала 44%. Поливу наносили на відформовані вироби та випалювали за температури 1253...1303 К на протязі 40 хв.

Таблиця 3.2 – Шихтові склади полив

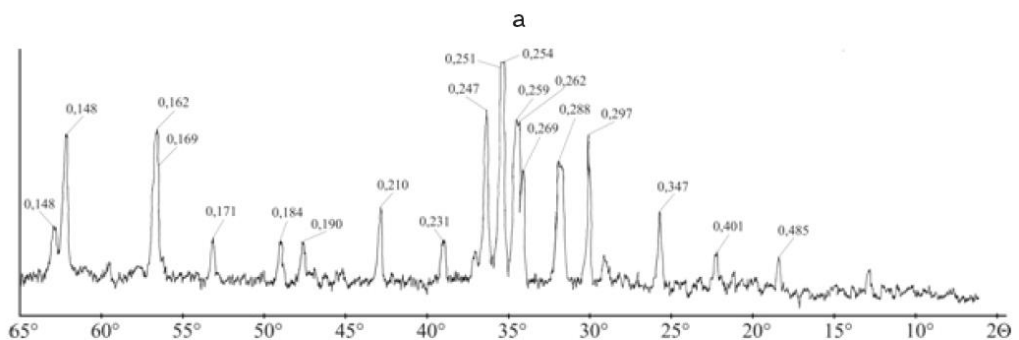
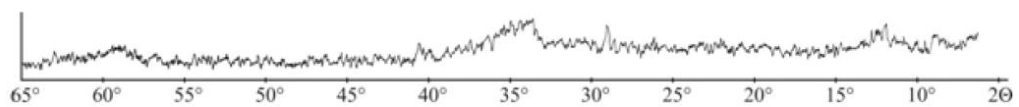
№ шихти	Склад шихти, мас.%				
	фрита ФБ-3	пегматит	шлак ТЕС	відходи гальванічного цинкування	глина (понад 100%)
№1	50	20	20	10	5
№2	40	20	20	20	6
№3	40	15	20	25	6
№4	35	15	20	30	5
№5	35	10	20	35	5

Встановлено, що із збільшенням вмісту шламу з 10 до 30 мас.% в складі полив колір покриття змінюється з коричневого до вишнево-коричневого (табл. 3.3). Вміст в шламі d-елементів (Zn, Cr) впливає на процеси фазоутворення шляхом стабілізації залізо- і цинквмісних шпінельних фаз та гематиту, які характеризуються різним забарвленням. Домінуюча довжина хвилі покриття знаходиться в діапазоні 600...607 нм,

насиченість кольору 35...47%. Полив'яні покриття, одержані за оптимальних режимів випалу, характеризуються наступними показниками властивостей: коефіцієнт лінійного теплового розширення $6,4...8,2 \times 10^{-6}$ град⁻¹, термостійкість 423...573 К, мікротвердість 510...580 кг/мм².

Таблиця 3.3 – Властивості полив

Номер шихти	Кольорові характеристики		Температура випалу, К	Термостійкість, К
	чистота λ , нм кольору, %	візуальне оцінювання кольору		
1	592	31	1253	503
2	600	35	1263	513
3	602	42	1273	523
4	607	47	1283	528
5	586	28	1303	493



б

Рисунок 3.2 – Дифрактограма вихідного зразка гальванічного шламу (а) і випаленого за температури 1323 К (б)

Проведені промислові випробування полив'яних покриттів показали можливість одержання кахлів декоративних пічних з необхідними декоративними та експлуатаційними властивостями. Одержано кольорові поливи на основі фрит з додаванням шламів гальванічного цинкування сталевих деталей. На основі проведених досліджень встановлено, що із збільшенням вмісту шламу з 10 до 30 мас.% в складі полив та підвищенням температури випалу колір покриття змінюється з коричневого до вишнево-коричневого. Полив'яні покриття, одержані за оптимальних режимів випалу, характеризуються наступними показниками властивостей: коефіцієнт лінійного теплового розширення $6,4...8,2 \times 10^{-6}$ град⁻¹, термостійкість 423...573 К, мікротвердість 510...580 кг/мм².

4 ЕКОТОКСИКОЛОГІЧНИЙ КОНТРОЛЬ ШЛАМУ ГАЛЬВАНІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА

4.1 Відбір, транспортування і зберігання проб осадів стічних вод, промислових та побутових відходів

Відбір, транспортування і зберігання проб осадів стічних вод та відходів здійснюють згідно з такими нормативними документами [149, 150].

Об'єднана проба відходів при відсутності спеціальних вимог повинна становити не менше 1 кг.

Проби відходів не підлягають консервації. У лабораторію проби повинні надійти не пізніше, ніж через 12 годин після відбору. При неможливості проведення аналізу в зазначений термін проби охолоджують до +2...+4 °С. У цих умовах проби рідких і органічних відходів до аналізу можуть зберігатися не більше однієї доби, твердих – не більше одного тижня.

4.2 Приготування водної витяжки з осадів стічних вод, промислових та побутових відходів

Водну витяжку з осадів стічних вод і відходів готують виходячи із співвідношення «тверда фаза: рідина», рівного 1:10. В якості рідини використовують дистильовану воду.

Перед біотестуванням вимірюють рН і температуру в отриманому екстракті. Водна витяжка з осадів стічних вод або відходів повинна мати рН 7,0-8,5. При необхідності проводять корекцію рН проби, після чого аерують її протягом 10-20 хв. Температуру проби доводять до температури робочого приміщення.

Якщо необхідно встановити вплив фактора рН на результати біотестування токсичності водних витяжок з відходів в тих випадках, коли

величина рН виходить за межі діапазону (7,0-8,5), токсикологічний експеримент проводять на пробах до і після їх корекції. За результат приймається токсичність вихідної проби.

При розподілі проб осадів стічних вод або відходів на рідку і тверду фракції на токсичність перевіряють як рідку фракцію, так і екстракт з твердої фракції. Якщо будь-яка з цих частин виявилася токсичною, то токсичним вважається весь зразок осадів стічних вод або відходів.

4.3 Біотестування хімічної речовини або суміші хімічних речовин.

Біотестування хімічної речовини або суміші хімічних речовин здійснюють для визначення екотоксичності відповідно [151, 152]:

- ДСТУ ГОСТ 30333:2009 Паспорт безпечності хімічної продукції;
- Рекомендации ООН ST/SG/AC.10/30/Rev.1 «Согласованная на глобальном уровне система классификации опасности и маркировки химической продукции (СГС)» («Globally Harmonized System of Classification and Labeling of Chemicals (GHS)»).

Для біотестування хімічної речовини (далі – речовини) або суміші хімічних речовин (далі – суміші речовин) готують вихідний розчин, використовуючи дистильовану воду. Далі з вихідного розчину готують серію розчинів з різними концентраціями речовини (суміші речовин), використовуючи питну воду попередньо дехлоровану шляхом відстоювання [153].

4.4 Підготовка тест-культури водорості *Chlorella vulgaris* Beijer

Водорості *Chlorella vulgaris* Beijer вирощують на штучному живильному середовищі Успенського № 1 (табл. 4.1).

Таблиця 4.1 – Склад живильного середовища Успенського № 1

Реактиви	Концентрація, мг/л	
	В середовищі для культивування	В розчинах солей для біотестування
KNO ₃	25	50,0
MgSO ₄ ·7H ₂ O	25	50,0
KH ₂ PO ₄	25	50,0
K ₂ CO ₃	34,5	69,0
Ca(NO ₃) ₂	100	200,0

Примітка: H₃BO₃ – 2,86 мг/л, MnCl₂·4H₂O – 1,81 мг/л, ZnSO₄·7H₂O – 0,222г/л, MoO₃ – 17,64 мг/л, NH₄VO₃ – 22,96 мг/л. Розчин мікроелементів вносять у середовище після стерилізації, перед посівом.

Для біотестування готують окремо по 1100 мл розчину кожної солі. Живильне середовище, розчини окремих солей і мікроелементів стерилізують у автоклаві протягом 45-60 хв при 1 атм. Колби для культивування водоростей стерилізують сухим жаром протягом 1 год при 180 °С. Культуру водоростей вносять в стерильну колбу з живильним середовищем в кількості, що дає світло-зелене забарвлення. Після посіву колбу закривають стерильною ватно-марлевою пробкою і ковпачком з пергаментного паперу. Культивують водорості при цілодобовому освітленні лампами денного світла, розміщеними на відстані 30-40 см від поверхні культури, освітленість 2000-3000 лк. Водорості можна вирощувати на вікні при природному освітленні, захищаючи їх від прямих сонячних променів. Культуру водоростей періодично перемішують, струшуючи 1-2 рази на добу. Оптимальна температура для вирощування водоростей 18-20 °С.

Для культивування мікроводоростей застосовується фотобіореактор ФБР-150. Продуктивність мікроводоростей в основному залежить від типу і

конструктивних особливостей таких установок. При збільшенні концентрації мікроводоростей в суспензії неминуче буде зменшуватися коефіцієнт пропускання випромінювання. Для підтримування оптимальних умов у фотобіореакторі необхідно контролювати концентрацію мікроводоростей у реакторі, температуру та освітленість у заданому діапазоні значень.

Для посіву використовують 5-7-добову культуру водоростей, що знаходиться в стадії експоненціального зростання. Перед біотестуванням її згущують фільтруванням через мембранний фільтр № 4 або фільтрувальну папір (синя стрічка) за допомогою апарату Зейтца. Клітини можна також сконцентрувати відстоюванням культури і наступним відсмоктуванням середовища з колби. З фільтра водорості переносять в колби з 30-50 мл контрольної води. Перевіряють чисельність суспензії клітин, яку використовують для посіву. Чисельність клітин в суспензії повинна становити 5-10 млн. кл/мл. Для підрахунку чисельності клітин використовують лічильну камеру Горяєва або Фукс-Розенталя [154].

4.5 Підготовка тест-культури водорості *Scenedesmus quadricauda*

Для біотестування використовують лабораторну культуру одноклітинних зелених протококових водоростей *Scenedesmus quadricauda* (Turp) Vreb. Лабораторну культуру водоростей вирощують на середовищі Прата в конічних плоскодонних колбах об'ємом 250–300 см³ в люміностаці з інтенсивністю освітлення не менше 2000–3000 лк при температурі (20±2)°C. При культивуванні і біотестуванні водоростей використовують хімічно чистий скляний посуд. Для цього посуд промивають сумішшю біхромату калію і сірчаної кислоти (хромовою сумішшю), потім ретельно водопровідною водою і 3-4 рази дистильованою водою. Посуд, що використовується для культивування і біотестування, за винятком мірного, стерилізують у сушильній шафі при 160°C протягом 1,5 год. Не дозволяється

користуватися для миття посуду синтетичними поверхнево-активними речовинами і органічними розчинниками. Дозволяється користуватися питною содою.

Для приготування живильного середовища Прата (табл. 4.2) спочатку готують вихідні розчини солей на дистильованій воді: калію азотнокислого – 100,0 г/дм³; магнію сірчанокислого – 10,0 г/дм³; калію фосфорнокислого двозаміщеного – 10,0 г/дм³. Наважку заліза хлорного 0,5 г розчиняють в 0,5 дм³ дистильованої води. Отримані вихідні розчини солей зберігають в холодильнику. У випадку помутніння розчинів їх замінюють на свіжі.

Щоб отримати живильне середовище Прата для культивування водоростей, відповідні об'єми вихідних розчинів (окрім заліза хлорного) додають по 1 мл в 1 дм³ дистильованої води в послідовності їх розташування в табл. 4.2. Стерилізують отриманий розчин кип'ятінням на водяній бані 15 хв, охолоджують і додають туди 1 мл хлорне залізо з вихідного розчину.

Таблиця 4.2 – Склад живильного середовища Прата

Реактив	Концентрація, г/дм ³
Калій азотнокислий (KNO ₃)	0,1
Магній сірчанокислий (Mg ₂ SO ₄ · 7H ₂ O)	0,01
Калій фосфорнокислий двозаміщений (K ₂ HPO ₄ · 3H ₂ O)	0,01
Залізо хлорне (FeCl ₃ · 6H ₂ O)	0,001

При культивуванні періодично оновлюють культуру водоростей, пересіваючи її на свіже живильне середовище не рідше одного разу в 10 днів. Для цього в стерильну колбу об'ємом 250–300 см³ зі свіжим середовищем Прата об'ємом 150 см³ над полум'ям спиртівки наливають 15–20 см³ верхнього шару вихідної культури (вміст вихідної культури при цьому не перемішують). Початкова концентрація клітин в новій колбі складає

приблизно 100-150 тис. кл/см³, що дає світло-зелене забарвлення. У випадку ослаблення інтенсивного росту клітин в культурі, до живильного середовища додають вітамін В12.

Після посіву колбу закривають стерильною ватно-марлевою пробкою і паперовим ковпачком, перемішують і поміщають в люмінонат. У процесі культивування культуру водоростей періодично перемішують, струшуючи 1 - 2 рази на добу.

При біотестуванні використовують 3 добову культуру водоростей, що знаходиться в експоненційній фазі росту. Для цього в стерильну колбу з середовищем Прата об'ємом 150 см³ доливають з вихідної культури водоростей верхній шар клітин (близько 15–20 см³) і колбу ставлять в люмінонат для росту культури водоростей. Через 3 доби підраховують чисельність клітин (яка повинна складати приблизно 5 млн.кл/см³).

Далі розрахунковим шляхом встановлюють, яку кількість культури водоростей необхідно взяти, щоб отримати в дослідному і контрольному об'ємі середовища Прата необхідну концентрацію клітин по 30 тис. кл/см³ (як правило це 0,5–1 см³ культури водоростей). Для підрахунку концентрації клітин водоростей використовують лічильну камеру Горяєва (або іншу).

Періодично (не рідше одного разу на місяць) культуру водоростей перевіряють на придатність для біотестування. Для цього встановлюють середню ефективну концентрацію (ЕК50 за 48 год) розчину еталонної речовини калію біхромату. Готують вихідний розчин К₂Cr₂O₇ з концентрацією 1 г/дм³, використовуючи дистильовану воду. Далі з вихідного розчину готують серію розчинів з концентраціями К₂Cr₂O₇ від 1,0 до 3,0 мг/дм³ з інтервалом 0,5 мг/дм³, використовуючи середовище Прата (дослід). Для контролю беруть середовище Прата без токсиканту. Далі в дослідні і контрольні колби додають водорості в експоненційній фазі росту концентрацією 30 тис. кл/см³. Біотестування цих розчинів проводять тривалістю 48 год.

На підставі отриманих результатів розраховують відсоток зниження чисельності клітин водоростей в протестованих розчинах $K_2Cr_2O_7$ у порівнянні з контролем і визначають концентрацію $K_2Cr_2O_7$, яка викликає зниження чисельності водоростей на 50% (ЕК50 за 48 год).

Якщо отримана величина ЕК50 за 48 год знаходиться в експериментально встановленому діапазоні реагування тест-об'єкта, який дорівнює 1,3–2,5 мг/дм³ $K_2Cr_2O_7$, культура водоростей придатна для біотестування.

Якщо ЕК50 за 48 год $K_2Cr_2O_7$ не перебуває у зазначеному діапазоні реагування, то перевіряють умови культивування тест-об'єкта, щоб з'ясувати причини погіршення стану культури. При необхідності культуру замінюють.

4.6 Підготовка тест-культури ряски малої (*Lemna minor* L.).

Культура ряски малої (*Lemna minor* L.) вирощувалася у лабораторії на живильному середовищі Штейнберга [155]: KNO_3 – 350 мг/л; $Ca(NO_3)_2 \times 4H_2O$ – 295 мг/л; $K_2HPO_4 \times 3H_2O$ – 90 мг/л; ; KH_2PO_4 – 12,6 мг/л; $MgSO_4 \times 7H_2O$ – 100 мг/л; H^3BO_3 – 0,12 мг / л; $ZnSO_4 \times 7H_2O$ - 0,18; $Na_2MoO_4 \times 2H_2O$ – 0,044 мг/л; $MnCl_2 \times 4H_2O$ – 0,18 мг/л; $FeCl_3 \times 6H_2O$ – 0,76 мг/л; Titriplex III (EDTA) - 1,5 мг/л.

Маточну культуру ряски малої підтримують на такому середовищі в термолюміністаті при температурі $22 \pm 2^\circ C$ і інтенсивності світла 3000 люкс, період освітлення рослин становить 10 год на добу. Раз в тиждень рослини пересаджували на свіжопідготовлене середовище, відбираючи інтенсивно зелені і здорові екземпляри. Кожен з варіантів дослідних зразків, а також контрольні розчини готували в чотирикратної повторності. Для біотестування використовували культуру ряски, пересаджену на свіжопідготовлене середовище за дві доби до постановки експерименту. У кожену пробу поміщали по 30 листеців ряски, вибираючи добре розвинені

групи рослин з яскраво-зеленим забарвленням. Всі зразки інкубують в термолюмініостаті протягом 7 діб [156–158].

4.7 Дослідження реакції тест-об'єкту ряска мала (*Lemna minor*) на забруднювальні речовини

Для проведення досліду були приготовані 0,5М розчини NaI, NaCl, Na₂SO₄, NH₄NO₃, NaH₂PO₄, NaNO₂. У кожену чашку помістили по 20-30 рослин ряски. Протягом 7 днів була проведена оцінку стану і зростання ряски. У ході 3-денного експерименту було визначено реакцію виду ряска мала (*Lemna minor*) на різні типи забрудників. Мультиспектральні зображення проб води з рослинами ряски малої (*Lemna minor* L.) наведені на рис. 4.1.

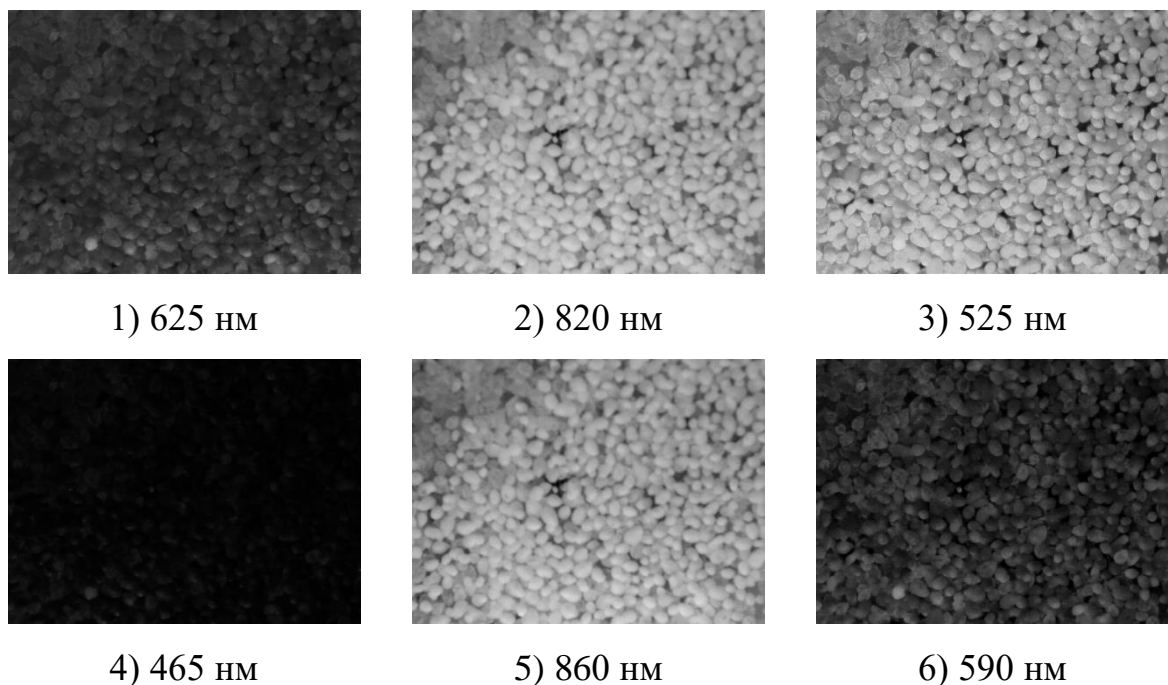


Рисунок 4.1 – Мультиспектральні зображення проб води з рослинами ряски малої (*Lemna minor* L.)

Для цього були використані такі розчини: NaI, NaCl, Na₂SO₄, NH₄NO₃, NaH₂PO₄, NaNO₂. На основі отриманих даних можна зробити висновок, що

найбільш сильно впливають на вид ряска мала (*Lemna minor*) такі речовини: NaI (оскільки рослини повністю змінили колір, стали бурими), NH_4NO_3 (листочки роз'єдналися і поблідніли), NaH_2PO_4 (рослини повністю втратили зелений колір, стали блідими) та Na_2SO_4 (зменшення розмірів та потемніння). Найменший вплив на ряску мали такі речовини: NaCl, NaNO_2 . Теж можна припустити, що ряска мала (*Lemna minor*) порівняно комфортно може існувати із низьким забрудненням хлоридів та нітритів, проте сильно реагуватиме на присутність у воді йодидів, нітратів, сульфатів, ортофосфатів. Також можна зробити висновок, що ряска мала (*Lemna minor*) є достатньо чутливим тест-об'єктом, оскільки зміни були помітні уже через 24 години проведення експерименту.

Дослідження були проведені при освітлені об'єкту контролю світлодіодними джерелами випромінювання з довжинами хвиль 465 нм, 525 нм, 590 нм, 625 нм, 820 нм, 860 нм. Ширина кожного із спектральних діапазонів на рівні 0,5 була від 20 до 50 нм. Зображення було отримано за допомогою ПЗЗ-камери MDC140B із розділовою здатністю 1360x1024 та спектральним діапазоном 350–1000 нм.

4.8 Експериментальні методики контролю концентрації небезпечних компонентів промислових та побутових відходів у водних середовищах мультиспектральним методом з використанням біотестування

Внаслідок діяльності підприємств електронної промисловості, зокрема ВАТ «Завод «Термінал»» (м. Вінниця), на їх території накопичились промислові відходи. Після проходження процедури банкрутства відходи тривалий час зберігались у складських приміщеннях. Проведено дослідження хімічного складу відходів та оцінено їх вплив на довкілля. Зокрема, досліджено склад двох зразків шламу гальванічного виробництва методом

рентгенфлуорисцентної спектроскопії, який наведено у табл. 4.3.

Таблиця 4.3 – Результати аналізу шламу гальванічного виробництва методом рентгенфлуорисцентної спектроскопії

Зразок №1		Зразок №2	
Елемент	Масова частка, %	Елемент	Масова частка, %
14Si	0,734±0,084	14Si	1,823±0,287
16S	3,003±0,101	16S	5,035±0,292
17Cl	22,981±0,163	20Ca	70,699±0,346
20Ca	0,909±0,111	22Ti	0,443±0,065
22Ti	2,940±0,123	24Cr	8,734±0,129
23V	0,754±0,075	25Mn	0,129±0,060
26Fe	1,268±0,028	26Fe	8,135±0,096
28Ni	1,059±0,023	28Ni	3,883±0,051
29Cu	55,251±0,207	29Cu	0,355±0,016
30Zn	0,140±0,020	30Zn	0,270±0,011
38Sr	0,031±0,004	38Sr	0,118±0,005
44Ru	0,021±0,007	44Ru	0,015±0,004
45Rh	0,015±0,005	45Rh	0,021±0,005
46Pd	0,028±0,006	46Pd	0,026±0,006
47Ag	0,024±0,006	47Ag	0,026±0,006
48Cd	0,045±0,011	48Cd	0,044±0,011
50Sn	1,055±0,023	50Sn	0,055±0,011
56Ba	9,272±0,179	78Pt	0,028±0,006
60Nd	0,330±0,053	79Au	0,020±0,006
82Pb	0,141±0,010	80Hg	0,017±0,004
		82Pb	0,106±0,008

Зразок №1 промислових відходів світло-зеленого кольору являє собою забруднений оксихлорид міді, що належить до засобів захисту рослин і підпадає під 3 клас небезпеки. Зразок №2 промислових відходів жовто-бурого кольору являє собою шлам гальванічного виробництва, нейтралізований з використанням оксиду кальцію. Містить оксиди та гідрооксиди важких металів (Zn, Cr, Ni) і підпадає під 3 клас небезпеки.

Результати контролю токсичності проб води з наявністю небезпечних компонентів шламу гальванічного виробництва (зразок №2) методом біотестування з використанням тест-об'єкту культури водорості хлорела (*Chlorella vulgaris* Beijer) за допомогою розробленого засобу мультиспектрального контролю наведені у табл. 4.4 та на рис. 4.2.

Таблиця 4.4 – Результати контролю токсичності проб води з наявністю небезпечних компонентів шламу гальванічного виробництва методом біотестування з використанням тест-об'єкту культури водорості хлорела (*Chlorella vulgaris* Beijer)

N	C, мг/л	I, %	T, %
1	2	76,4	23,6
2	3	63,5	36,5
3	4	52,6	47,4
4	5	46,4	53,6
5	6	38,2	61,8
6	7	32,1	67,9
7	9	25,1	74,9
8	10	22,6	77,4
9	11	20,1	79,9
10	12	18,3	81,7

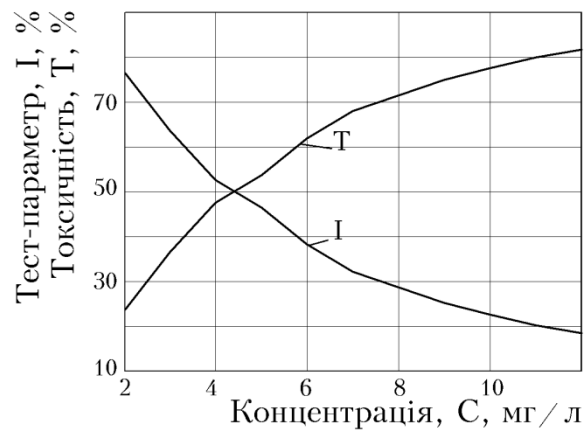


Рисунок 4.2 – Залежність тест-параметру та токсичності проб води з наявністю небезпечних компонентів шламу гальванічного виробництва методом біотестування з використанням тест-об'єкту культури водорості хлорела (*Chlorella vulgaris* Beijer)

Результати контролю токсичності проб води з наявністю небезпечних компонентів шламу гальванічного виробництва методом біотестування з використанням тест-об'єкту ряски малої (*Lemna minor* L.) за допомогою розробленого засобу мультиспектрального контролю наведені у табл. 4.5 та на рис. 4.3.

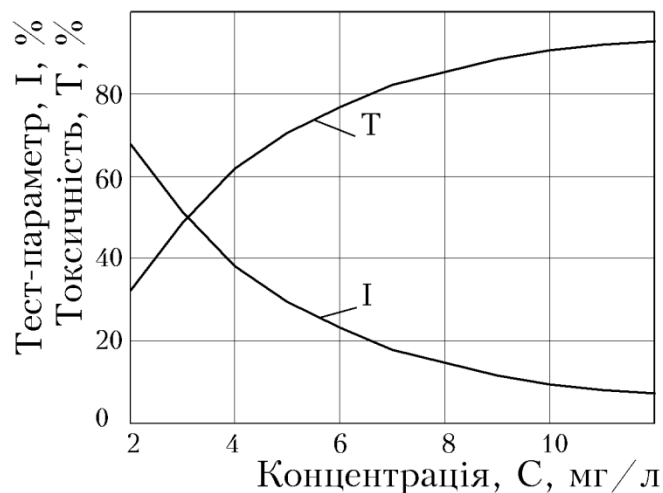


Рисунок 4.3 – Залежність тест-параметру та токсичності проб води з наявністю небезпечних компонентів шламу гальванічного виробництва методом біотестування з використанням тест-об'єкту ряски малої (*Lemna minor* L.)

Таблиця 4.5 – Результати контролю токсичності проб води з наявністю небезпечних компонентів шламу гальванічного виробництва методом біотестування з використанням тест-об'єкту ряски малої (*Lemna minor* L.)

N	C, мг/л	I, %	T, %
1	2	67,8	32,2
2	3	51,5	48,5
3	4	38,3	61,7
4	5	29,4	70,6
5	6	23,2	76,8
6	7	17,8	82,2
7	9	11,5	88,5
8	10	9,3	90,7
9	11	8,1	91,9
10	12	7,3	92,7

Вдосконалені методи та засоби мультиспектрального екологічного контролю дозволили оцінити комплексний вплив небезпечних компонентів відходів на екологічний стан водних об'єктів.

5 ТЕХНІКО-ЕКОНОМІЧНЕ ОБҐРУНТУВАННЯ ВИКОРИСТАННЯ ОБЛАДНАННЯ ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ СТИЧНИХ ВОД

5.1 Розрахунок суми податку за скиди забруднюючих речовин

Лабораторія екологічної інспекції у Вінницькій області проводить дослідження на підприємстві переробної промисловості і податковий кодекс України передбачає здійснення плати екологічного податку.

Екологічний податок – загальнодержавний обов’язковий платіж, що справляється з фактичних обсягів викидів у атмосферне повітря, скидів у водні об’єкти забруднюючих речовин, розміщення відходів, фактичного обсягу радіоактивних відходів, що тимчасово зберігаються їх виробниками, фактичного обсягу утворених радіоактивних відходів та з фактичного обсягу радіоактивних відходів, накопичених до 1 квітня 2009 року [159].

Платниками податку є суб’єкти господарювання, юридичні особи, що не провадять господарську (підприємницьку) діяльність, бюджетні установи, громадські та інші підприємства, установи та організації, постійні представництва нерезидентів, включаючи тих, які виконують агентські (представницькі) функції стосовно таких нерезидентів або їх засновників, під час провадження діяльності яких на території України і в межах її континентального шельфу та виключної (морської) економічної зони здійснюються:

- викиди забруднюючих речовин в атмосферне повітря стаціонарними джерелами забруднення;
- скиди забруднюючих речовин безпосередньо у водні об’єкти;

- розміщення відходів у спеціально відведених для цього місцях чи на об'єктах, крім розміщення окремих видів відходів як вторинної сировини;
- утворення радіоактивних відходів (включаючи вже накопичені);
- тимчасове зберігання радіоактивних відходів їх виробниками понад установлений особливими умовами ліцензії строк.

Для окремих забруднюючих речовин встановлена ставка податку. Для забруднюючих речовин, що не увійшли до цього переліку, але на які встановлено гранично допустиму концентрацію або орієнтовно безпечний рівень впливу, ставка податку визначається залежно від цього впливу.

За скиди забруднюючих речовин у ставки та озера ставки податку для визначених окремих забруднюючих речовин та для тих, на які встановлено гранично допустиму концентрацію або орієнтовно безпечний рівень впливу, збільшуються у 1,5 рази.

Суми податку, який справляється за скиди забруднюючих речовин у водні об'єкти (Пс), обчислюються платниками самостійно виходячи з фактичних обсягів скидів, ставок податку та коригуючих коефіцієнтів за формулою:

$$P_c = \sum_{i=1}^n (M_{л_i} \cdot N_{п_i} \cdot K_{oc}), \quad (5.1)$$

де $M_{л_i}$ – обсяг скиду i -тої забруднюючої речовини в тоннах (т);

$N_{п_i}$ – ставки податку в поточному році за тонну i -того виду забруднюючої речовини у гривнях з копійками;

K_{oc} – коефіцієнт, що дорівнює 1,5 і застосовується у разі скидання забруднюючих речовин у ставки і озера (в іншому випадку коефіцієнт дорівнює 1).

Проведемо розрахунок суми податку за скиди забруднюючих речовин у водні об'єкти при відсутності природоохоронних заходів для очищення стічних вод (див. табл. 5.1).

Таблиця 5.1 – Розрахунок суми податку за скиди забруднюючих речовин у водні об'єкти (підприємство ВАТ «Козятинський птахокомбінат» за 2017 р.)

Назва забрудн. речовини	Скиди без викор. очищ. т/рік	Ставка податку за т/рік, грн	Плата за скиди (без викорис. очищ.) грн
Азот амонійний	24,8	802	19889,6
Органічні речовини (за показниками БСК 5)	844,5	321	271084,5
Завислі речовини	432,2	23	9940,6
Нафтопродукти	0,1	4718	471,8
Нітрати	136	69	9384
Нітрити	15,5	3939	61054,5
Сульфати	204	23	4692
Фосфати	10,5	641	6730,5
Хлориди	10,4	23	239,2
Всього			383486,7

Оскільки річний валовий об'єм скидів у водні об'єкти надзвичайно великий, то пропонується використати обладнання для очищення стічних вод.

Проведемо розрахунок суми податку за скиди забруднюючих речовин у водні об'єкти у випадку застосування природоохоронних заходів для очищення стічних вод (див. табл. 5.2).

Таблиця 5.2 – Розрахунок суми податку за скиди забруднюючих речовин у водні об'єкти у випадку застосування природоохоронних заходів

Назва забрудн. речовини	Скиди після викор. очищ. т/рік	Ставка податку за т/рік, грн	Плата за скиди (з викор. очищ.) грн
Азот амонійний	4,96	802	3977,92
Органічні речовини (за показниками БСК 5)	168,9	321	54216,9
Завислі речовини	86,44	23	1988,12
Нафтопродукти	0,02	4718	94,36
Нітрати	27,2	69	1876,8
Нітрити	3,1	3939	12210,9
Сульфати	40,8	23	938,4
Фосфати	2,1	641	1346,1
Хлориди	2,08	23	47,84
Всього			76697,34

Зменшення плати за скиди забруднюючих речовин у водні об'єкти від впровадження обладнання очищення стічних вод розраховується за формулою:

$$\Delta P_C = P_{C1} - P_{C2}, \quad (5.2)$$

де P_{C1} – плата за скиди без використання очищення (383486,70 грн./рік);

P_{C2} – плата за скиди з використанням обладнання очищення стічних вод (76697,34 грн./рік);

$$\Delta P_C = 383486,70 - 76697,34 = 306789,4 \text{ (грн.)}.$$

5.2 Розрахунок кошторису капітальних витрат на проведення природоохоронних заходів для зменшення скидів забруднюючих речовин у водні об'єкти

Розрахунок кошторису капітальних витрат на проведення природоохоронних заходів для зменшення скидів забруднюючих речовин у водні об'єкти шляхом встановлення обладнання очищення стічних вод можна здійснити у такому порядку.

Основна заробітна плата найманих робітників, що здійснюють встановлення обладнання для очищення стічних вод та проведення налагоджувальних робіт розраховується за формулою:

$$Z_o = \frac{M}{T_p} \cdot t \text{ (грн.)}, \quad (5.3)$$

де \check{E} – місячний посадовий оклад конкретного робітника, грн.;

\check{N}_d – число робочих днів в місяці;

t – число робочих днів роботи робітників.

Проведені розрахунки зводимо до таблиці 6.3.

Таблиця 5.3 – Основна заробітна плата робітників

Найменування посади	Місячний посадовий оклад, грн..	Оплата за робочий день, грн.	Число днів роботи	Витрати на заробітну плату, грн.
1. Керівник проекту	9200	418	10	4182
2. Інженер	7400	336	7	2355
3. Монтажник	6000	273	7	1909
4. Налагоджувальник	7900	359	5	1795
Разом :				10241

Додаткова заробітна плата розробників Z_d , які приймали участь в розробці нового програмного продукту.

Ця додаткова заробітна плата розраховується як 12% від основної заробітної плати робітників:

$$Z_d = Z_o \cdot 12 / 100\%; \quad (5.4)$$

$$Z_d = 10241 \cdot 12 / 100 \% = 1229 \text{ (грн)}.$$

Нарахування на заробітну плату $H_{зп}$ робітників, що здійснюють встановлення обладнання для очищення стічних вод та проведення налагоджувальних робіт:

$$H_{зп} = (Z_o + Z_d) \cdot \frac{\beta}{100}, \quad (5.5)$$

де Z_o – основна заробітна плата розробників, грн.;

Z_d – додаткова заробітна плата всіх розробників та робітників, грн.;

β – загальна величина нарахувань, %.

Згідно діючого законодавства нарахування на заробітну плату складають 22 % від суми основної та додаткової заробітної плати.

$$H_{зп} = (10241 + 1229) \cdot 22 \% / 100\% = 2523 \text{ (грн)}.$$

Витрати на придбання нового обладнання, його монтаж та налагодження можна розрахувати за формулою:

$$O_o = \sum_1^n C_i \cdot N_i \cdot K_i, \quad (5.6)$$

де n – кількість видів обладнання;

C_i – ціна придбання обладнання даного виду, марки, грн.;

N_i – кількість однотипного виду обладнання, шт.;

K_i – коефіцієнт, що враховує доставку, монтаж, налагодження

обладнання тощо.

Проведені розрахунки зводимо до таблиці 5.4.

Таблиця 5.4 – Витрати на придбання обладнання

Найменування обладнання	Ціна, тис.грн.	Кількість	Витрати на монтаж та налагодження, тис.грн.	Витрати з урах. монтажу і налагод. тис.грн.
Установка фізико-хімічного очищення стічних вод	600	1	20	620
Разом				620

Витрати на придбання приміщень для облаштування нового обладнання розраховуємо за формулою:

$$O_{np} = u_{np} \cdot S_{np}, \quad (5.7)$$

де u_{np} – вартість придбання 1 кв.м. виробничої площі, $u_{np} = 2000$ грн./кв.м.;

S_{np} – виробнича площа, необхідна для облаштування нового обладнання, 30 кв.м.

$$O_{np} = 2000 \cdot 30 = 60000 \text{ (грн.)}.$$

Інші витрати ІВ охоплюють: загально виробничі витрати, адміністративні витрати тощо. Інші витрати доцільно приймати як 200...300% від суми основної заробітної плати робітників.

Величина інших витрат складе:

$$ІВ = Z_o \cdot 200 / 100 = 10241 \cdot 200 / 100 = 20482 \text{ (грн.)} \quad (5.8)$$

Сума всіх попередніх статей витрат дає капітальні витрати на проведення природоохоронних заходів зменшення скидів забруднюючих речовин у водні об'єкти:

$$K = Z_o + Z_d + H_{зп} + O_b + O_{np} + ІВ, \quad (5.9)$$

$$K = 10241 + 1229 + 2523 + 620000 + 60000 + 20482 = 714475 \text{ (грн.)}.$$

5.3 Розрахунок експлуатаційних витрат під час використання обладнання очищення стічних вод

Заробітна плата обслуговуючого персоналу $Z_{обс}$, що розраховується за формулою:

$$Z_{обс} = 12 \cdot N \cdot M \cdot \beta \text{ (грн./рік)}, \quad (5.10)$$

де 12 – число місяців;

N – число робітників, що обслуговують обладнання очищення стічних вод;

M – місячний посадовий оклад працівника, грн.; в 2019 році величини

посадових окладів коливаються в межах 6000–7500 грн.;

β – частка часу, який витрачає працівник на обслуговування очищення стічних вод, в загальному часі своєї роботи.

Заробітна плата обслуговуючого персоналу становить:

$$Z_{обс} = 12 \cdot 4 \cdot 7000 \cdot 0,3 = 100800 \text{ (грн/рік)}.$$

Додаткова заробітна плата Z_d , яка визначається як 10...12% від основної заробітної плати обслуговуючого персоналу $Z_{ін}$ і становить:

$$Z_d = Z_{обс} \cdot 12 / 100\%; \quad (5.11)$$

$$Z_d = 0,12 \cdot 100800 = 12096 \text{ (грн./рік)}.$$

Нарахування на заробітну плату обслуговуючого персоналу НЗП, які визначаються як 22 % від суми основної та додаткової заробітної плати обслуговуючого персоналу, тобто:

$$H_{зп} = (Z_o + Z_d) \cdot \frac{\beta}{100}, \quad (5.12)$$

$$H_{зп} = (100800 + 12096) \cdot 0,22 = 24837 \text{ (грн/рік)}.$$

Витрати на силову електроенергію при живленні обладнання від електромережі розраховуються за формулою:

$$B_e = B \cdot П \cdot \Phi \cdot K_n, \quad (5.13)$$

де B – вартість 1 кВт-години електроенергії. $B = 0,62$ грн./кВт –год.;

$П$ – встановлена потужність обладнання, кВт (5 кВт);

Φ – фактична кількість годин роботи обладнання за рік, (8760 год.);

K_n – коефіцієнт використання потужності, $K_n = 0,8$.

$$B_e = 0,62 \cdot 5 \cdot 8760 \cdot 0,8 = 21724,8 \text{ (грн)}.$$

Амортизаційні відрахування для обладнання очищення стічних вод визначаємо за формулою:

$$A = \frac{Ц \cdot N_a}{100}, \text{ грн/рік.} \quad (5.14)$$

де $Ц$ – балансова вартість обладнання, грн.;

N_a – річна норма амортизації обладнання (15%).

$$A = \frac{600 \cdot 15}{100} = 90 \text{ (тис.грн/рік)}.$$

Інші витрати IB , які приймаємо як 5...10% від загальної суми усіх попередніх витрат і становлять:

$$IB = 0,05 \dots 0,1 (Z_{обс} + Z_o + H_{зп} + B_e + A), \quad (5.15)$$

$$IB = 0,1 \cdot (100800 + 12096 + 24837 + 21724,8 + 90000) = 24946 \text{ (грн/рік)}.$$

Сума витрат за всіма попередніми статтями дає величину експлуатаційних витрат під час використання обладнання очищення стічних вод:

$$E = Z_{обс} + Z_o + H_{зп} + B_e + A + IB, \quad (5.16)$$

$$E = 100800 + 12096 + 24837 + 21724,8 + 90000 + 24946 = 274404 \text{ (грн/рік)}.$$

5.4 Визначення економічного ефекту та терміну окупності під час використання обладнання очищення стічних вод

При використанні природоохоронних технологій скиди шкідливих речовин у водні об'єкти суттєво зменшуються, що дозволить отримати зменшення плати податку за скиди .

Економічний ефект від впровадження обладнання очищення стічних вод розраховується за формулою:

$$\Delta E = \Delta \Pi_C - E, \quad (5.17)$$

де $\Delta \Pi_C$ – зменшення плати за скиди забруднюючих речовин у водні об'єкти (306789,4 грн./рік);

E – експлуатаційні витрати обладнання очищення стічних вод (274404 грн./рік).

$$\Delta E = 306789,4 - 274404 = 32385,4 \text{ (грн.)}.$$

5.5 Розрахунок терміну окупності витрат під час використання обладнання очищення стічних вод

Термін окупності T_o витрат під час використання обладнання очищення стічних вод розраховуються за формулою:

$$T_o = \frac{B}{\Delta E}, \quad (5.18)$$

де B – загальні витрати на проведення природоохоронних заходів для зменшення скидів шкідливих речовин у водні об'єкти.

$$B = E + E_H \cdot K, \quad (5.18)$$

E – експлуатаційні витрати;

E_H – нормативний коефіцієнт капітальних витрат (0,1);

K – капітальні витрати

$$B = 274404 + 0,1 \cdot 691633,51 = 343567,351 \text{ (грн.)},$$

$$T_o = \frac{343567,351}{32385,4} = 10,6 \text{ (років)},$$

Оскільки термін окупності проекту складає 10,6 років, тому можна стверджувати, що він є економічно ефективним.

5.6 Висновки до п'ятого розділу

Проаналізувавши отримані значення можна зробити висновок, що впровадження сучасної установки фізико-хімічного очищення стічних вод на підприємстві переробної промисловості дасть економічний ефект в розмірі 32,4 тис.грн. за рахунок суттєвого зменшення скидів у водні об'єкти і відповідного зменшення суми податку за скиди.

ВИСНОВКИ

В магістерській кваліфікаційній роботі було проведено дослідження природоохоронних заходів для зменшення впливу на довкілля відходів гальванічного виробництва. Використання феритизованих шламів на сьогодні є перспективним та актуальним, адже дозволяє не лише знизити рівень техногенного навантаження шламонакопичувачів на біосферу, але і отримувати прибуток від використання вторинної сировини. Існує перспектива використання цих відходів у будівельній промисловості, їх можна додавати в асфальтову суміш, а також застосовувати для виготовлення неорганічних пігментів та каталізаторів.

Одержано кольорові поливи на основі фрит з додаванням шламів гальванічного цинкування сталей. На основі проведених досліджень встановлено, що із збільшенням вмісту шламу з 10 до 30 мас.% в складі полив та підвищенням температури випалу колір покриття змінюється з коричневого до вишнево-коричневого. Полив'яні покриття, одержані за оптимальних режимів випалу, характеризуються наступними показниками властивостей: коефіцієнт лінійного теплового розширення $6,4 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹, термостійкість 423...573 К, мікротвердість 510...580 кг/мм².

Вдосконалено методики контролю концентрації небезпечних компонентів промислових відходів у водних середовищах мультиспектральним методом з використанням біотестування з використанням тест-об'єктів культури водорості хлорела та ряска мала. Вдосконалені методи та засоби мультиспектрального екологічного контролю дозволили оцінити комплексний вплив небезпечних компонентів відходів на екологічний стан водних об'єктів.

Результати даної роботи можна використовувати для екотоксикологічного контролю відходів гальванічного виробництва, їх переробки та зменшення негативного впливу на довкілля..

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Національна доповідь про стан навколишнього природного середовища в Україні: за даними Міністерства охорони навколишнього природного середовища України за 2007-2009 рр. / матеріали з сайту Міністерства охорони навколишнього природного середовища України. Режим доступу: www.menr.gov.ua/cgi-bin/go?node – Назва з екрана.
2. Кочетов Г. М. Комплексная очистка сточных вод промышленных предприятий с регенерацией тяжелых металлов / Г. М. Кочетов // Экотехнологии и ресурсосбережение. -2000. - №4. – С. 41-43.
3. Виноградов С. С. Экологически безопасное гальваническое производство / С. С. Виноградов; под редакцией В.Н. Кудрявцева. - М.: Глобус, 1998. – 302 с.
4. Мельник Е. С. Альтернативные методы решения проблемы утилизации гальваношламов / Е.С. Мельник // Актуальные проблемы химической науки, практики и образования: Международная научно-практическая конференция, 19-21 мая 2009 г.: сборник статей. - Курск, 2009. – Ч.2. - С.137-139.
5. Макаренко Н. Контроль за вмістом важких металів у ґрунті / Н. Макаренко // Вісник аграрної науки. - 2001. - № 4. - С. 55-57.
6. Семенов В. В. Снижение экологической опасности осадков сточных вод гальванических производств методом химической стабилизации (ферритизации) / В. В. Семенов, А. В. Пинаев // Естественнонаучные исследования в Симбирско-Ульяновском крае: тез. докл. VI Международной научно-практической конф. – Ульяновск: Корпорация технологий продвижения, 2004. – Вып.5. – С.169-175.
7. Яковлев С. В. Технология электрохимической очистки воды / С. В. Яковлев, И. Г. Краснобородько, В. М. Рогов. – Л.: Стройиздат, 1987. – 312 с.
8. Грушко Я.М. Вредные неорганические соединения в промышленных сточных водах. – Л.: Химия, 1979. – 160 с.

9. Державні санітарні норми та правила ДСанПіН 2.2.7.029-99. Гігієнічні вимоги щодо поводження з промисловими відходами та визначення їх класу небезпеки для здоров'я населення. – К.: МОЗ, 1999.
10. Запольский А.К., Образцов В.В. Комплексная переработка сточных вод гальванического производства. – К.: Техника, 1989. – 199 с.
11. Закон України “Про відходи”. – 1998. – 5 березня. – № 187/98-ВР.
12. Закон України “Про загальнодержавну програму поводження з токсичними відходами”. – 200. – 14 вересня. – № 1947-ІІІ.
13. Екологія Львівщини 2002. – Львів: “СПОЛОМ”, 2003. – 96 с.
14. Кутий О.І. Гальванотехніка: Навч. посібник. – Львів: Вид-во Нац. ун-ту “Львівська політехніка”, 2004. – 236 с.
15. Унифицированные методы анализа вод / Под ред. Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1973. – 376 с.
16. Національна доповідь про стан навколишнього природного середовища в Україні у 2014 році. – К.: Міністерство екології та природних ресурсів України, ФОП Грінь Д.С. – 2016. – 350 с.
17. Мальований А.М. Законодавчі та технологічні аспекти вилучення біогенних елементів із побутових стоків в Україні та Європейському Союзі / А.М. Мальований, Й.Й. Ятчишин, М.С. Мальований // Вісник КДУ імені Михайла Остроградського «Екологічна безпека». – 2010. – Випуск 5(64). – Част.1. – С. 152 – 158.
18. Єфремов А.Б. Вдосконалена технологія очистки стічних вод гальванічних виробництв: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : спец. 05.23.04 „Водопостачання, каналізація” / А. Б. Єфремов. – Х., 2008. – 20 с.
19. Guguen M., Amiard J. C., Arnich N. et al. Shellfish and residual chemical contaminants: hazards, monitoring, and health risk assessment along French coasts. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, 2011, vol. 213, pp. 55–111.
20. Колесник Н. Л. Важкі метали в екосистемі ставів та їх вплив на

рибопродуктивність і харчову цінність риби в умовах інтенсивного вирощування : дис. ... кандидата с.-г. наук : 06.02.03 / Колесник Наталія Леонідівна. — К., 2012. — 191 с.

21. Колесник Н. Л. Розподіл важких металів серед компонентів прісноводних екосистем (огляд) / Н. Л. Колесник // Рибогосподарська наука України. – 2014. – №3(29). - С. 35-54.

22. Naser H. A. Assessment and management of heavy metal pollution in the marine environment of the Arabian Gulf: A review. Mar. Pollut. Bull., 2013, vol. 72, pp. 6–13.

23. Бедункова О.О. Міграція важких металів у водних екосистемах (на прикладі річки Замчисько) : дис. канд. с.-г. наук: 03.00.16 / Бедункова Ольга Олександрівна - Рівне, 2006. – 223с.

24. Пляцук Л.Д. Аналіз технологій очистки гальванічних стоків в Україні / Л.Д. Пляцук, О.С. Мельник // Вісник СумДУ. – 2008. – № 2.– С. 116 –121.

25. Дудник С.В. Водна токсикологія: основні теоретичні положення та їхнє практичне застосування [Монографія] / С.В. Дудник, М.Ю. Євтушенко. – К.: Вид-во Українського фіто-соціологічного центру, 2013. – 297 с.

26. Малаш Ю.С. Дослідження сорбційного вилучення іонів важких металів зі стічних вод природними адсорбентами/ Ю.С. Малаш// Актуальні проблеми сучасної науки та наукових досліджень: зб. наук. пр. – Вип.3 (6); Вінницький державний педагогічний університет імені Михайла Коцюбинського. – Вінниця: ТОВ фірма «Планер», 2014. – С. 420-424.

27. Сакалова Г. В. Науково – теоретичні основи комбінованих процесів очищення водних середовищ із використанням природних сорбентів: дис. докт. техн. наук : 21.06.01 / Сакалова Галина Володимирівна – Львів, 2016. – 329 с.

28. Дикань В.В. Проблеми та перспективи інноваційного розвитку машинобудівного комплексу України / В.В. Дикань// Вісник транспорту і промисловості. – 2013. – №41. – С. 20–22.

29. Кочетов Г. М. Комплексная очистка сточных вод промышленных предприятий с регенерацией тяжелых металлов / Г.М. Кочетов // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2000. – С. 41–43.
30. Мовчан С.И. Совершенствование методов обработки и контроля качества сточных вод гальванического производства (применительно к предприятиям по ремонту сельскохозяйственной техники): автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук: спец. 05. 23. 04 «Водоснабжение, канализация» / С.И. Мовчан. - Мелитополь, 2002. -22 с.
31. Корчик Н.М. Накопичення та формування стоку при очищенні стічних вод гальванічного виробництва / Н.М. Корчик, А.А. Нестер, С.В. Белікова // Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах. – 2012. – № 1. – С. 152 – 156.
32. Предзимірска Л. М. Кавітаційне очищення природних і стічних вод від органічних та біологічних забруднень : дис. канд. техн. наук : 21.06.01/ Предзимірска Леся Михайлівна – Львів, 2015. – 200 с.
33. Запольський А.К. Основи екології / А.К. Запольський, А.І. Салюк. – К.:Вища школа, 2003. – 358 с.
34. Запольський А. К. Водопостачання, водовідведення та якість води / А. К. Запольський. – К.: Вища школа, 2005. – 671 с.
35. Крайнюков О.М. Вплив хімічних речовин токсичної дії на представників біотичної складової водних екосистем / О.М. Крайнюков, В.Д. Тімченко // Збірник наукових праць —Проблеми охорони навколишнього природного середовища та екологічної безпеки УКРНДІЕП. — Х.: Райдер, 2016. — Вип.38. – С.111-120.
36. Горелов Е.М. Сточные воды или жидкие отходы / Е.М. Горелов // Экология и охрана труда. – 2013. - №4. – С. 37-39.
37. Мельник О.С. Обґрунтування вибору методу очищення хромовмісних гальваностоків / О. С. Мельник // « Наукові записки», - 2013. -№3(44). – С. 129-132.

38. Петрушка І.М. Безвідходні технології промислового очищення стічних вод від багатокomпонентних органічних сумішей / Петрушка І.М., Стокалюк О., Чайка О.Г. // Вісник НУ «Львівська політехніка». Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2007. - №590. – С. 256-260.
39. Гивлюд А. М. Знешкодження забруднень стічних вод молокопереробних комплексів сорбційними методами : дис. канд. техн. наук : 21.06.01 / Гивлюд Анна Миколаївна – Львів, 2016. – 147 с.
40. Мальований М.С. Очищення стоків від сумішей органічних розчинників/ Мальований М.С., Петрушка І.М., Антос Д., Стокалюк О.В. // Вісник НУ «Львівська політехніка». Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2005. - №529. – С. 167-170.
41. Самохвалова А.И. Общие сведения о системе очистки сточных вод/ А.И. Самохвалова // Науковий вісник будівництва. – 2009. – №51. – С. 121 – 125.
42. Штепа В.М. Обґрунтування алгоритму експериментально–аналітичних досліджень режимів електротехнічної очистки стічних вод агропромислових об'єктів з метою побудови енергоефективних систем управління/В.М. Штепа// Енергетика і автоматика. – 2014. – №2. – С. 61–71.
43. Шандрович В. Т. Підвищення рівня екологічної безпеки шляхом удосконалення роботи міських очисних споруд : дис. канд. техн. наук : 21.06.0 / Шандрович Віра Тарасівна – Львів, 2015. – 178 с.
44. Гивлюд А.М. Обґрунтування можливості використання природного цеоліту для очищення стічних вод молокозаводів / А.М. Гивлюд, В.В. Сабадаш, Я.М. Гумницький // Вісник Львівського державного університету безпеки життєдіяльності. – 2015, - №12. – С. 185-190.
45. Люта О.В. Удосконалення методів зменшення техногенного забруднення ґрунтового середовища: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : спец. 21.06.01 « Екологічна безпека»/ О.В. Люта. – Івано-Франківськ, 2009. -20с.
46. Петрів О. В. Вилучення тетраетил свинцю зі стічних вод нафтохімічних

- виробництв / О.В. Петрів, К.В. Степова, І.О. Мовчан // Збірник тез доповідей І Всеукраїнської науково-технічної конференції — Хімічна технологія наука і виробництво, 7-9 листопада 2011 року, м. Шостка.-Суми:СумДУ.-2011.-С.52
47. Довгалюк А.І. Забруднення довкілля токсичними металами та його індикація за допомогою рослинних тестових систем/ А.І. Довгалюк// Біологічні студії. – 2013. – Том №7/№1. – С. 197–204.
48. Примаченко С. В. Очищення хромвмісних стічних вод різної концентрації целюлозою / С. В. Примаченко, Т. І. Кирик. Шістнадцята Всеукраїнська науково-практична конференція —Інноваційний потенціал Української науки – ХХІ сторіччя. – Запоріжжя, 2012.
49. Целень Б. Я. Нейтралізація кислих водних розчинів методом дискретно-імпульсного введення енергії / Б. Я. Целень, С. М. Яроцький //Наук. праці ОНАХТ. – Вип. 45. – Т. 3. – Одеса. -2014. – С.34-39.
50. Мельник О. С. Утилізація стічних вод гальванічного виробництва та їх нейтралізація: дис. канд. техн. наук : 21. 06. 01 / Мельник О. С. – Суми, 2011. – 156 с.
51. Смирнов В. О. Флотаційні методи збагачення корисних копалин / В. О. Смирнов, В. С. Білецький. – Донецьк: Східний видавничий дім, 2010. – 492 с.
52. Кроїк Г.А. Знешкодження стоків гальванічного виробництва: техніко-екологічний аналіз / Г.А.Кроїк, О.А.Толкач // Вісник ДНУ. Сер. «Геологія. Географія».- Вип.. 10, 2008 .- Т. 16.- № 3/2. – С.149-154.
53. Дичко А.О. Науково-методологічні основи підвищення рівня екологічної безпеки моніторингу та біотрансформації поллютантів стічних вод: докт. техн. наук: 21.06.01 / Дичко Аліна Олегівна – Київ, 2017. – 314 с.
54. Таширеві О. Б. Антарктида — мікробні ценози, екосистеми та біорозвідка: наукове повідомлення на засіданні Президії НАН України 01 лютого 2012 року / О. Б. Таширеві // Вісник Національної академії наук України. - 2012. - № 3. - С. 40-47.
55. Пестриков С. В. Обоснование эффективности эколого-геохимического

барьера с высшими водными растениями для доочистки сточных вод от ионов тяжелых металлов / С. В. Пестриков, О. Ю. Исаева, А. Г. Мустафин, Я. Т. Суюндуков, С. В. Ковтуненко, Н. Н. Красногорская // Инженерная экология. – 2007. – № 2. – С. 21-28.

56. Макаров В.Н. Применение кальцита и доломита для очистки технологических растворов от тяжелых металлов и железа / В. Н. Макаров, С. И. Мазухина, Д. В. Макаров [Та ін.] // Журнал неорганической химии. -2001. – Т. 46, № 11. – С. 1813-1821.

57. Мазурак О. Т. Біогеотехнології доочищування шахтних вод від важких металів / О. Т. Мазурак, Т. М. Лозовицька, Г. А. Лисак. // Науковий вісник НЛТУ. —Екологія довкілля. – 2009. – №19.3 – С. 53–58.

58. Мельник Е.С. Оптимизация процессов электрокоагуляции сточных вод / Е.С. Мельник, Л.Д. Пляцук // Вісник СумДУ. - 2009. - №1. - С.200-204.

59. Кулик Д. М. Удосконалення методів очистки стічних вод гальванічних виробництв / Д.М. Кулик, В.І. Аверченко Матеріали ІХ Міжнародної науково-практичної студентської конференції магістрантів у 4-х ч. – Ч. 4,07–09 квітня 2015 року, м. Харків. - Харків : НТУ «ХП». – 2015. С. 38-39.

60. Филипчук В. Л. Безпека експлуатації установок для електрохімічного очищення стічних вод промислових підприємств / В. Л. Филипчук, О. С. Шаталов// Вісник Національного університету водного господарства та природокористування. Серія — Технічні науки. – 2014. – Випуск 1(65). – С.436-445.

61. Гіроль М.М. Технології водовідведення промислових підприємств / М. М. Гіроль, А. М. Гіроль, А. М. Гіроль // Національний університет водного господарства та природокористування. – Рівне: НУВГП, 2013. – 625 с.

62. Лаптев А.Г. Гидромеханические процессы в нефтехимии и энергетике: монографія / А.Г. Лаптев, М.И. Фарахов. – Казань: Изд-во Казанск. гос. Ун-та, 2008. – 729 с.

63. Гомеля М.Д. Вибір оптимальних умов електрофлотаційної очистки нафтовмісних стічних вод/ М. Д. Гомеля, Л. В. Калабіна, О. П. Хохотова // Экотехнологии и ресурсосбережение.- 2000, №5.-с.44-46.
64. Hirol M., Kowalski D., Krawchenko W., Rosinskij R. Elektrochemiczna metoda usuwnia i odzyskiwania metali ciężkich z kopalnianych wyd dołowych. w: Monografii komitetu inżynierii środowiska Polskiej akademii nauk. Vol.32. II Kon res inżynierii środowiska. Materiały. Tom 1. (Redakcja – Pawłowski L., Dudzińskas M. R., Pawłowski A.), Lublin, Wydawnictwo Drukarnia LIBER. 2005. – 743-752 s.
65. Весельська М.В. Сучасні методи в сфері очистки стічних вод / М. В. Весельська, М. О. Бовсуновська// Збірник матеріалів VI Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих учених, аспірантів і студентів.- Одеса: ОНАХТ, 2015. – 51-52 с.
66. Буртна І. А. Огляд мембранних технологій очистки води у водопостачанні та водопідготовці / І. А. Буртна, Д. В. Литвиненко // Восточно-Европейский журнал передових технологий. —Экология— 2012. — №6/10(60). — С. 4–6.
67. Wasterwater Engineering. Treatment and Reuse./Inc. Metcalf & Eddy; George Tchobanoglous; Franklin L. Burton; Franklin Burton; H. David Stensel. McGraw-Hill Science Engineering, 2002. – 1820p.
68. Одноріг З.С. Дослідження процесу сорбції міді на клиноптилоліті / З.С. Одноріг, М.С. Мальований, О.О. Мацієвська// Науковий вісник Українського державного лісотехнічного ун-ту. – Розробка сучасних технологій деревообробки. – Львів. - Випуск 11.2. – 2000. – С. 138 – 140.
69. Петрус Р., Мальований М., Варчол Й., Одноріг З., Петрушка І., Леськів Г. Технології очищення стоків із застосуванням природних дисперсних сорбентів // Хімічна промисловість України, №2 (55), 2003 – С.20-22.
70. Мальований М.С. Адсорбційні технології забезпечення техногенної безпеки шляхом використання природних дисперсних сорбентів / М.С.

Мальований, З.С. Одноріг, М.І. Санніков, І.М.Петрушка та ін.// Проблеми економії енергії: III міжнар. наук-практ. конф, 10-14жовтня 2001 р.: зб. мат. - 2001 – С.246-247.

71. Пат. 95723 Україна, МПК С02F 1/00. Спосіб очищення стічних вод від іонів нікелю (II) / Г. М. Кочетов, Д. М. Самченко, В. О. Костигін. – u201404431; заявл. 25.04.2014; опубл. 12.01.2015, Бюл. №1. – 4.

72. Пат. № 93545 на корисну модель України МПК С02F 3/00, С02F 3/34 (2006.01), С02F 9/00. Спосіб очищення стічних вод / Мальований М.С., Корбут М.Б., Гуглич С.І., Мальваний А.М., Шандрович В.Т.; заявник і патентовласник Національний університет «Львівська політехніка». – № u 2014 03474; заявл. 04.04.2014; опубл. 10.10.2014, Бюл. №19, 2014 р

73. Пат. 70051 Україна, МПК С02F 1/62. Спосіб очищення багатокомпонентних стічних вод від важких металів / Филипчук Л. В., Мудрик О. С., Филипчук В. Л., Мудрик С. М.; № u 2011 13362; заявл. 14.11.2011; опубл. 25. 05.2012, Бюл. №10 2012

74. Пат. 86838 Україна, МПК С02F 1/24. Біофлокуляційний спосіб глибокого очищення води від іонів цинку/ Гудзенко Т. В., Баранов О. О., Горшкова О. Г., Конуп І. П., Волювач О. В., Іваниця В. О., Беляєва Т. О.; патентовласник Одеський національний університет імені І. І. Мечникова. - № u 2013 09294; заявл. 24.07.2013; опубл. 10. 01.2014, Бюл. №1 2014.

75. Пат. 71512 Україна, МПК С02F 1/46, С02F 1/28.Спосіб очищення води від іонів методом електрохімічної адсорбції/десорбції /Яцьків Є. В., Яцьків В. І., Іванець В. Г.; № u 2012 02661; заявл. 05.03.2012; опубл. 10. 07.2012, Бюл. №13 2012

76. Пат. 94243 Україна, МПК С02F 1/46.Спосіб каскадного очищення стічних вод / Мовчан С. І., патентовласник Таврійський державний агротехнологічний університет. - № u 2014 03882; заявл. 14.04.2014; опубл. 10. 11.2014, Бюл. №21 2014

77. Дзязько Ю. С. Метод електродейонізації та його застосування для

очищення природних та стічних вод від йонів важких металів / Ю. С. Дзязько, В. Ю. Атаманюк // Наукові записки Хімічні науки і технології Національний університет —Києво-Могилянська академія. – 2004.- Т. 28. – С.50-62.

78. Тобілко В. Ю. Розробка сорбційних технологій захисту вод від забруднення важкими металами та радіонуклідами: дис. канд. техн. наук : 21.06.01 / Тобілко Вікторія Юріївна – Київ, 2016. – 184 с.

79. Кичкирук О.Ю. Застосування реакції амінометилування для хемосорбції комплексотвірних аналітичних реагентів на поверхні коємнеземів: автореферат дисертації / О. Ю. Кичкирук, канд.хім.наук: 01.04.18. – Фіз.-хім. ін.-т НАН України. - Київ, 2007. – 15 с.

80. Квасніков В.П. Хімічні технології й інженерна біотехнологія/ В.П. Квасніков, С.П. Ярмоленко// Вісник інженерної академії наук. – 2010. – №3-4.– С. 258 – 262.

81. Гумницький Я.М. Інженерна екологія. Частина 2 / Я.М, Гумницький, І.М. Петрушка – Львів: Видав. Львівської політехніки, 2016. – 348 с.

82. Новак В. Адсорбція діоксиду вуглецю природним цеолітом / В. Новак, І. Майхжак-Куцемба, Я. М. Гумницький // Вісник Національного університету «Львівська політехніка» Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2004. – № 497. – С. 113-115.

83. Степова К. В. Математична модель адсорбції H_2S з промислових відхідних газів на Fe-модифікованому бентоніті// Вісник Львівського державного університету безпеки життєдіяльності. – 2015.- №12. – С. 92-99.

84. Petrus R.Kierunki zastosowań naturalnego zeolitu – klinoptylolitu / R.Petrus, J.Warchoł // Chem. Inż. Ekolog. - 2000. - 7(4). - s. 327-337.

85. Petrus R. Tanie sorbenty stosowane w procesie usuwania jonów metali ciężkich z roztworów wodnych / R. Petrus, J. Warchoł, P. Koszelnik // Chem. Inż. Ekolog. – 2001. - 8(7). - s. 667-678.

86. Srivastava V.C. Competitive adsorption of cadmium (II) and nickel (II) metal

- ions from aqueous solution onto rice husk ash / V.C. Srivastava, I.D. Mali, I.M. Mishra // *Chem. Eng. Proc: Proc. Intensific.* – 2009. – 48. - s. 370-379.
87. Foo K.Y. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems / K.Y. Foo // *Chem. Eng. J.* – 2010. – 156. – s. 2-10.
88. Petrus R. Ion exchange equilibrium of Cr^{3+} ions for H^+ on Amberlite IR-120 resin / R. Petrus, J. Rodriąuez, J. Warchoł // *OgólnopolskaKonf. Inż. Chem. Proces.* - Rzeszyw, Poland. – 2007. – s. 271-274.
89. Kumar D. Mono-component versus binary isotherm models for Cu(II) and Pb(II) sorption from binary metal solution by the green alga *Pithophora* *oedogonia* // D. Kumar, A. Singh, J.P. Gaur // *Biores. Technol.* – 2008. -99. – s. 8280-8287.
90. Papageorgiou S.K. Prediction of binary adsorption isotherms of Cu^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} on calcium alginate beads from single adsorption data // S.K. Papageorgiou, F.K. Katsaros, E.P. Kouvelos, , N.K. Kanellopoulos // *J. Hazard. Mat.* -2009. - 162(2-3). – s. 1347-1354.
91. Porter J.F. The prediction of sorption from a binary mixture of acidic dyes using single- and mixed-isotherm variants of the ideal adsorbed solute theory / J.F. Porter, G. McKay, K.H. Choy // *Chem. Eng. Sci.* – 1999. – 54. – s. 5863-5885.
92. Wang S., Gong W., Liu X., Gao B., Yue Q. Removal of fulvic acids using the surfactant modified zeolite in a fixed-bed reactor. *Separat. Purific. Technol.* 51 (2006) 367-373.
93. Choplin A. Surface organometallic chemistry on zeolites: A tool for modifying the sorption properties of zeolites. *J. Molec. Catalys.* 86 (1994) 501-512.
94. Sullivan EJ. Thermodynamics of cationic surfactant sorption onto natural clinoptilolite / EJ. Sullivan, J.W. Carey, R.S. Bowman // *J. Colloid. Interf. Sci.* – 1998. – 206. – s. 369-380.
95. Li Z. Counterion Effects on the Sorption of Cationic Surfactant and Chromate on Natural Clinoptilolite / Z. Li, R. Bowman // *Environ. Sci. Technol.* -1997. - 31. – s. 2407-2412.
96. Warchoł J. Preparation and application of organo modified zeolitic material in

- removal of chromates and iodides / J. Warchoł, P. Misaelides, R. Petrus, D. Zamboulis // *Hazard. Mat.* – 2006. - B137. – s. 1410-1416.
97. Al-Shaybe M. Adsorption of thorium (IV) and uranium (VI) by tulul al-Shabbazeolitic tuff / M. Al-Shaybe, F. Khalili // *Jordan J. Earth Environ. Sci.* – 2009. – 2. – s. 108-119.
98. Camachoa L.M. Uranium removal from groundwater by natural clinoptilolite zeolite: Effects of pH and initial feed concentration // L.M. Camachoa, S. Denga, R.R. Parrab // *Hazard. Mat.* – 2010. – 175. – s. 393-398.
99. Prikryl J.D. Sorption of uranium (6+) and neptunium (5+) by surfactant-modified natural zeolites / J.D. Prikryl, R.T. Pabalan // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* – 1999. – 556. – s. 1035-1042.
100. Gotz C. The influence of the temperature on the carbonate complexation of uranium (VI): a spectroscopic study / C. Gotz , G. Geipel, G. Bernhard // *Radioanal. Nuci. Chem.* – 2011. – 287. – s. 961-969.
101. Nikashina V.A. Uranium sorption by organozeolites and ferromagnetic organozeolites from waste water of special laundry / V.A. Nikashina, E.M. Kats, I.B. Serova // Gembitski P.A. Springer. J.M. Loureiro and M.T. Kartel (eds.), *Comb. Hyb. Adsorbents.* – 2006. – s. 85-92.
102. Msaky J.J. Adsorption behaviour of copper and zinc in soils: Influence of pH on adsorption characteristics / J.J. Msaky, R. Calvet // *Soil Sci.* – 1990. – 150. – s. 513-522.
103. Jal P.K. Chemical modification of silica surface by immobilization offunctional groups for extractive concentration of metal ions / P.K. Jal, S. Patel, B.K. Mishra // *Talanta*62. – 2004. – s. 1005-1028.
104. Pereira F.V. Removal of Zn²⁺ from aqueous single metal solutions and electroplating wastewater with wood sawdust and sugarcane bagasse modified with EDTA diahydride (EDTAD) / F.V. Pereira, L.V.A. Gurgul, L.F. Gil // *Hazard. Mater.* – 2010. – 176. – s. 856-863.
105. Zhao X. Adsorption investigation of MA-DTPA chelating resin for Ni(II) and

- Cu(II) using experimental and DFT methods / X. Zhao, L. Song, Z. Zhang, R. Wang J. Fu // *J. Molec. Struct.* – 2011. – 986. – s. 68-74.
106. Repo E. Removal of Co(II) and Ni(II) ions from contaminated water using silica gel functionalized with EDTA and/or DTPA as chelating agents / E. Repo, T.A. Kurniawan, J.K. Warchol, M.E. Sillanpaa // *Hazard. Mater.* – 2009. -171(1-3). – s. 1071-1080.
107. Vieira R. S. Adsorption and desorption of binary mixtures of copper and mercury on natural and crosslinked membranes / R.S. Vieira, E. Guibal, E.A. Silva, M.M. Beppu // *Adsorption.* – 2007. – 13. – s. 603-611.
108. Zhao X. Adsorption investigation of MA-DTPA chelating resin for Ni(II) and Cu(II) using experimental and DFT methods / X. Zhao, L. Song, Z. Zhang, R. Wang, J. Fu // *J. Molec. Struct.* – 2011. - 986. – s. 68-74.
109. Misaelides P. Separation of uranium from aqueous solutions using Al³⁺ and Fe³⁺ modified titanium- and zirconium phosphates / P. Misaelides, G. Gallios, S. Sarri, D. Zamboulis, E. Pavlidou, N. Kantiranis, I. Anousis // *Sep. Sci. Technol.* – 2006. – 41. – s. 97-110.
110. Carmona M. Ion-exchange equilibria of Pb²⁺, Ni²⁺, and Cr³⁺ ions for H⁺ on Amberlite IR-120 resin / M. Carmona, J. Warchoł, A. de Lucas, J.F. Rodriguez // *J. Chem. Eng. Data.* – 2008. - 53(6). – s. 1325-1331.
111. Demirbas A. Adsorption of Cu(II), Zn(II), Ni(II), Pb(II), and Cd(II) /A. Demirbas, E. Pehlivan, F. Gode, T. Atun, G. Arslan. - 2005. – s. 20-25.
112. Edebali S. Evaluation of Amberlite IRA96 and Dowex ion-exchange resins for the removal of Cr(VI) from aqueous solution / S. Edebali, E. Pehlivan // *Chem. Eng. J.* -2010. – 161. – s. 161-166.
113. Misaelides P. Chromium (VI) uptake by polyhexamethyleneguanidine-modified natural zeolitic materials / P. Misaelides, D. Zamboulis, Pr. Sarridis, J. Warchoł, A. Godelitsas // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2008. - 108(1-3). – s. 162-167.
114. Repo E. Equilibrium studies on the adsorption of Co(II) and Ni(II) by

- modified silica gels: one-component and binary systems / E. Repo, R. Petrus, M. Sillanpaa, J.K. Warchoł // *Chem. Eng. J.* -2011. - 172(1). – s. 376-385.
115. Chutkowski M. Rywnowaga sorpcji w procesach usuwania jonyw metali ciężkich ze środowiska wodnego. Weryfikacja statystyczna modeli matematycznych / M. Chutkowski, R. Petrus, J. Warchoł, P. Koszelmk // *Przemysl. Chem.* – 2008. -87(5). – s. 436.
116. Petrus R. Heavy metal removal by clinoptilolite. An equilibrium study in multicomponent systems / R. Petrus, J. Warchoł // *Wat. Res.* – 2005. – 39. - s. 819-830.
117. Chobarkar H.O. Zeolites — from kitchen to space /H. O.Chobarkar, Schaf and U, Guth// *Progress Solid State Chemistry.*— 27.— 1999. —p. 29—73.
118. Василечко В.О. Адсорбція іонів кадмію на закарпатському морденіті / В. О. Василечко, Л. Лебединець, Ю. Кузьма, Г. Грищук, В. Закордонський, О. Карпюк // *Вісник Львів, ун-ту, сер. хім.*— 39.— 2000.— с. 222—230.
119. Wasylechko V.O. Adsorption of cadmium on acid-modified Transcarpathian clinoptilolite / V.O.Wasylechko, G.V. Gryshchouk, Yu.B. Kuz'ma, V.R. Zakordonskiy, L.O. Vasylechko, L.O. Lebedynets, M.B. Kalytotovs'ka// *Microporous and Mesoporous Materials.*— 60.— 2003.— p. 183—196.
120. Vasylechko V.O. Adsorption of Copperon Transcarpathian Mordenite / V.O. Vasylechko, L.O. Lebedynets, G.V. Gryshchouk, Yu.B. Kuz'ma, L.O. Vasylechko, T.M. Bernats'ka // *Adsorption Scienceand Technology.* - 14(5).— 1996.— p. 267—277.
121. Vasylechko V.O. Adsorption of Cadmium on Transcarpathian Clinoptilolite / V. O. Vasylechko, G. V. Gryshchouk, Yu. Kuz'ma, L. Lebedynets, O. Ya. Oliyarnyk// *Materials IV Polish-Ukrainian Symposium „Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Application" - Lublin.* - 1999.— p. 1-9.
122. Vasylechko V.O. Adsorption of Copperon Transcarpathian Clinoptilolite / V.O. Vasylechko, G.V. Gryshchouk, L.O. Lebedynets, Yu.B. Kuz'ma, L.O.

- Vasylechko, V.P. Zakordonskiy // *Adsorption Science and Technology* — 17(2).— 1999.— p. 125—134.
123. Vasylechko V.O., Gryshchouk G.V., Kuz'ma Yu.B., Lebedynets L.O., Oliyarnyk O.Ya. Adsorption of Cadmium on Transcarpathian Clinoptilolite // *Adsorption Science and Tehnology*— 18(7).— 2000.— p. 621—630.
124. Василечко В.О. Застосування модифікованих закарпатських цеолітів для концентрування слідових кількостей важких металів та хлорорганічних речовин / В.О. Василечко, Г.Б. Гринщук, К.В. Кузьма, Л.О. Лебединець, Л.О. Василечко, В.П. Закордонський // *Збірник тез міжнародної конференції „Функціоналізовані матеріали: синтез, властивості та застосування”*. - Київ. - 2002.— с. 246—248.
125. Василечко В.О. Адсорбція мангану на закарпатському клиноптилоліті // В.О. Василечко, Г. Грищук, Ю. Сулим, К. Кузьма // *Вісник Львів, ун-ту. Сер, хім.*—43.—2003.— с. 100—107.
126. Василечко В.О. Адсорбційні особливості кислотного модифікованого закарпатського клиноптилоліту / В.О. Василечко, Г.В. Грищук, Ю.Б. Кузьма, В.П. Закордонський, Л.О. Василечко, Л.О. Лебединець // 36. праць Західноукраїнського симпозіуму з адсорбції та хроматографії 25—28 травня. — Львів. - 2003.— с. 62—67.
127. Vasylechko V.O. Adsorption of lanthanides on Transcarpathian clinoptilolite / V.O. Vasylechko, G.V. Gryshchouk, Yu.B. Kuz'ma // *Proceeding VII Polish-Ukrainian Symposium of Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and Their technological Application.*— Odesa. - 2004. — p. 369—372.
128. Vasylechko V.O. Luminescent determination of terbium on the basis on Tb-clinnptilolite composition / V.O. Vasylechko, A.S. Voloshinovskii, G.V. Gryshchouk, Yu.B. Kuz'ma // *IX Polish-Ukrainian symposium.* - Sandomierz. - 2005.— p. 312—314.
129. Василечко В. Адсорбція Cr(III) на закарпатському клиноптилоліті / В.

Василечко, Г. Грищук, А. Белікова, Ю. Кузьма // Вісник Львів, ун-ту. Сер. Хім.— 2005.— с. 148—156.

130. Василечко В. Адсорбція хрому на закарпатському морденіті / В. Василечко, Г. Грищук, Г.О. Кузьма, О. Галько // Вісник Львів, ун-ту. Сер, хім.— 47.— 2006.— с. 126—133.

131. Vasylechko V.O. Adsorption of Mn(II) on Transcarpathian Mordenite / V.O. Vasylechko, G.V. Gryshchouk, I.I. Polyans'ka, Yu.B. Kuz'ma // Polish J.Chem.— 82(1).—2008.— 2.— p. 443—451.

132. Василечко В. Адсорбція Рb(II) на закарпатському клиноптилоліті / В. Василечко, П. Грищук, І. Нерода // Вісник Львів, ун-ту. Серія хім. - 50.— 2009.— с. 177—187.

133. Василечко В. Адсорбція на кислотномодифікованому закарпатському клиноптилоліті / В. Василечко, О. Вивгарська, Г. Грищук, Я. Каличак // Вісник Львів, ун-ту. — 51. — 2010—с. 151—160.

134. Василечко В.О. Концентрування та визначення Церію з використанням закарпатського клиноптилоліту / В. О. Василечко, Г. В. Грищук, А. М. Мельник, Я. М. Каличак // Наукові записки. На-УКМА. Хімічні науки і технології. — 11.— 2011.— с. 10—16.

135. Vasylechko V.O. Sorption of terbium on Transcarpathian clinoptilolite / V.O. Vasylechko, G.V. Gryshchouk, V.P. Zakordonskiy, I.C. Patsay, O.A. Vyviurska// Microporous and Mesoporous Materials — 167.— 2013.—p. 155—160.

136. Vasylechko V.O. Sorption of Scandium on Acid-Modified Transcarpathian Clinoptilolite / V.O.Vasylechko, Ch.B.Korpalo, G.V. Gryshchouk // Proceedings of the International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering-fabrication, properties and applications (OMEE-2014)— Lviv. -2014.— p. 28—29.

137. Vasylechko V.X. A solid-phase extraction method using Transcarpathian clinoptilolite for preconcentration of trace amounts of terbium in water samples

V.X. Vasylechko, G.V. Gryshchouk, V.P. Zakordonskiy, O. Vyviurska, A. Pashuk,

// Chemistry Central Journal. — 2015.— p. 7.

138. Василечко В. Концентрування Cr(III) на закарпатському кліноптилоліті В. Василечко, Г. Грищук, М. Вітер, Я. Каличак // Вісник Львів, ун-ту. Серія хім.— 57(1).— 2016.— с. 232—241.

139. Синюткин, А.Н. Утилизация гальванических шламов / А.Н. Синюткин, В.И. Супрунчук, Е.В. Иванюк, О.Б. Костоглод // Вопросы химии и химической технологии. – 2012. – №2. – С.175-178.

140. А.с. 1263683, МКИ С 04 В 41/86. Нефриттованная глазурь / М.В. Бек, М.Г. Пона, З.И. Боровец, А.Б. Хомяк, И.В. Солоха, О.Б. Данчук, О.М.Стойновська, О.И. Колтык. – №3885083; заявл. 11.04.85; опубл. 15.10.86, Бюл. №38.

141. Такибзева, С.С. Применение промышленных отходов для получения легкоплавких глазурей / С.С. Такибзева, Ч.Х. Нугманова, С.У. Кулахметова // Строительные материалы на основе различных отходов промышленности Казахстана. – Алма-Ата, 1989– С.82-85.

142. Тищенко, Г.П. Утилизация промышленных отходов гальванических производств/ Г.П. Тищенко, Н.Ю. Мойсеенко, В.С. Журавлев // Обз. инф. Сер. Актуальные вопросы хим. науки и технолог. охраны окруж. среды. НИИтехим. – 1991. – №3. – С.1-84.

143. Мороз И.И. Справочник по фарфоро-фаянсовой промышленности / И.И. Мороз, М.С. Комская, Л.Л. Олейникова. – Т.2. – М.: Легкая индустрия, 1980. – 352 с.

144. Пищ, И.В. Керамические пигменты / И.В. Пищ, Г.Н. Масленникова. – Мн.: Выш. шк., 1987. – 132 с.

145. Kerstan, W. Keramische glasuren – aufbau, Fargebund, Dekortechniken und rohstoffe/ W. Kerstan // Sprechsaal. – 1988. – 121, №8. – С. 636-639.

146. Wakamatsu, M. Effect of firing atmosphere on the color of iron glazes / M. Wakamatsu, T. Nobuyuki, I. Shingo // asahi glass Found. Ind. Technol. 1 . – 1990. – 56. – P. 243-252.

147. Туманов, С.Г. Синтез керамических красок / С.Г. Туманов // Физико-химические основы керамики . – М.: Промстройиздат, 1956. – С. 237-292.
148. Беленький Е.Ф. Химия и технология пигментов / Е.Ф. Беленький, И.В. Рискин . – Л.: Химия, 1974. – 27 с.
149. ДСТУ 4287:2004. Якість ґрунту. Відбирання проб. Видання офіційне. Київ : Держспоживстандарт України. 2005. 6 с.
150. ДСТУ ISO 5667-15:2007. Якість води. Відбирання проб. Частина 15. Настанови щодо зберігання та поводження з пробами мулу і осадів (ISO 5667-15:1999, IDT). Видання офіційне. Київ : Держспоживстандарт України. 2011. 8 с.
151. ДСТУ ГОСТ 30333:2009 Паспорт безпечності хімічної продукції. Загальні вимоги (ГОСТ 30333-2007, IDT). Видання офіційне. Київ : Держспоживстандарт України. 2011. 8 с.
152. Рекомендации ООН ST/SG/AC.10/30/Rev.1 «Согласованная на глобальном уровне система классификации опасности и маркировки химической продукции (СГС)» («Globally Harmonized System of Classification and Labeling of Chemicals (GHS)»). Нью-Йорк – Женева : ООН. 2011. 684 с.
153. Руководство по определению методом биотестирования токсичности вод, донных отложений, загрязняющих веществ и буровых растворов. Москва : РЭФИА, НИА-Природа, 2002. 64 с.
154. Садчиков А. П. Методы изучения пресноводного фитопланктона: методическое руководство. – Москва: Университет и школа, 2003. 157 с.
155. ISO 15522:1999. Water quality – Determination of the inhibitory effect of water constituents on the growth of activated sludge microorganisms. URL: <https://www.iso.org/standard/27554.html>. (дата звернення: 15.11.2017).
156. Цаценко Л. В., Перстенёва А. А., Гусев В. Г. Оценка фитотоксичности почвы на посевах подсолнечника с помощью биотеста ряски малой (*Lemna minor* L.). Научный журнал КубГАУ. 2010. № 59(05). С. 1–9. URL: <http://ej.kubagro.ru/2010/05/pdf/19.pdf> (дата звернення: 17.10.2018).

157. Субботин М. А., Григорьев Ю. С. Оценка токсического действия ионов меди на ряску малую (*Lemna minor* L.) методом регистрации замедленной флуоресценции. Теоретическая и прикладная экология. 2013. № 2. С. 34–38.
158. Александрова В. В. Биотестирование как современный метод оценки токсичности природных и сточных вод : монография. Нижневартовск: Изд-во Нижневарт. гос. ун-та, 2013. 119 с.
159. Податковий кодекс України. Відомості Верховної Ради України, 2011, № 13-14, № 15-16, № 17, с.112.

Додаток А. Технічне завдання
Міністерство освіти і науки України
Вінницький національний технічний університет
Інститут екологічної безпеки та моніторингу довкілля

ЗАТВЕРДЖУЮ
Завідувач кафедри ЕЕБ
к.т.н., доцент
_____ В.А.Іщенко
(підпис)
«____» _____ 2019 р.

ТЕХНІЧНЕ ЗАВДАННЯ
на магістерську кваліфікаційну роботу
ОБҐРУНТУВАННЯ ПРИРОДООХОРОННИХ ЗАХОДІВ ЗМЕНШЕННЯ
ВПЛИВУ НА ДОВКІЛЛЯ ВІДХОДІВ ГАЛЬВАНІЧНОГО
ВИРОБНИЦТВА

08-48.МКР.210.01.000 ТЗ
спеціальності 183 – Технології захисту навколишнього середовища

Керівник магістерської кваліфікаційної
роботи: к.т.н., доцент
_____ Кватернюк С. М.
(підпис)
«____» _____ 2019 р.
Розробив: студент гр. ТЗД-18м
__Флорес Кастельяно Джоана Адріана
(підпис)
«____» _____ 2019 р.

1. Підстава для проведення робіт.

Підставою для виконання роботи є наказ № __ по ВНТУ від “__” _____ 2019 р., та індивідуальне завдання на МКР, затверджене протоколом №__ засідання кафедри ЕЕБ від “__” _____ 2019 р.

2. Мета роботи.

Метою магістерської кваліфікаційної роботи є вивчення проблеми утворення та утилізації гальванічних шламів, їх екотоксикологічний контроль, дослідженні властивостей відходів гальванічних цехів для розробки шляхів зниження негативного впливу на довкілля і можливості їх подальшого використання.

3. Вихідні дані для проведення робіт.

Реагенти для знешкодження забруднюючих речовин.

4. Методи дослідження.

Метод мультиспектрального контролю токсичності водних середовищ, промислових та побутових відходів.

5. Етапи роботи і терміни їх виконання

№ з/п	Найменування етапів МКР	Термін виконання
1.	Розроблення технічного завдання	
2.	Робота з літературними джерелами. Дослідження проблеми поводження з відходами гальванічного виробництва.	
3.	Дослідження проблеми утилізації відходів гальванічного виробництва..	
4.	Використання відходів гальванічного цинкування сталевих деталей в технології отримання кольорових полив.	
5.	Екотоксикологічний контроль шламу гальванічного виробництва.	
6	Опрацювання результатів експериментальних досліджень токсичності.	
7	Виконання економічної частини	
8	Підготовка висновків, додатків і переліку літератури	
9	Розробка технічного завдання	

6. Призначення і галузь використання.

Результати даної роботи можна використовувати для екотоксикологічного контролю відходів гальванічного виробництва, їх переробки та зменшення негативного впливу на довкілля.

7. Вимоги до розробленої документації.

Пояснювальна записка та графічна частина

8. Порядок приймання роботи.

Публічний захист роботи «__» _____ 2019 р.

Початок розробки «__» _____ 2019 р.

Граничні терміни виконання МКР «__» _____ 2019 р.

Розробив студент групи ТЗД-18м _____ Флорес Кастельяно Джоана Адріана

Додаток Б. Вихідні данні

Таблиця Б.1 – Реагенти для знешкодження забруднюючих речовин

Важкі метали	Кількість реагентів,г/г			
	NaOH	Na ₂ CO ₃	Ca(OH) ₂	CaO
Купрум	1,25	1,66	1,16	0,95
Нікель	1,36	1,8	1,29	0,95
Плюмбум	0,38	0,51	0,36	0,27
Ферум	1,43	1,9	1,32	1
Цинк	1,25	1,6	1,13	0,85

Хімічний склад зразків осаду стічних вод гальванічного виробництва

Номер зразка	Масова частка елементів, %							
	Fe	Cr	Na	Ca	Ni	Cu	Al	Zn
1	83,4	12,9	2,1	1,5	0,03	0,03	0,025	0,015
2	81,25	14,1	3,6	0,9	0,07	0,03	0,03	0,02
3	85,53	10,1	3,2	1,0	0,1	0,01	0,04	0,02
4	81,36	15,6	1,9	1,0	0,06	0,035	0,035	0,01
5	79,23	16,3	2,1	2,3	0,015	0,02	0,01	0,025

08-48. МКР.210.01.001 ГЧ

					08-48. МКР.210.01.001 ГЧ				
					Хімічний склад зразків осаду стічних вод гальванічного виробництва	Літ.		Маса	Масштаб
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата					
Розробив		Флорес Кастельяно Джоана Адріана							
Перевірів		Кватернюк С. М.							
Т.контр.		Кватернюк С. М.				Аркуш 1		Аркушів 5	
Рецензент		Тітов Т.С.				ВНТУ, ТЗД -18м			
Н. контр.		Васильківський І. В.							
Затвердив		Щенко В.А.							

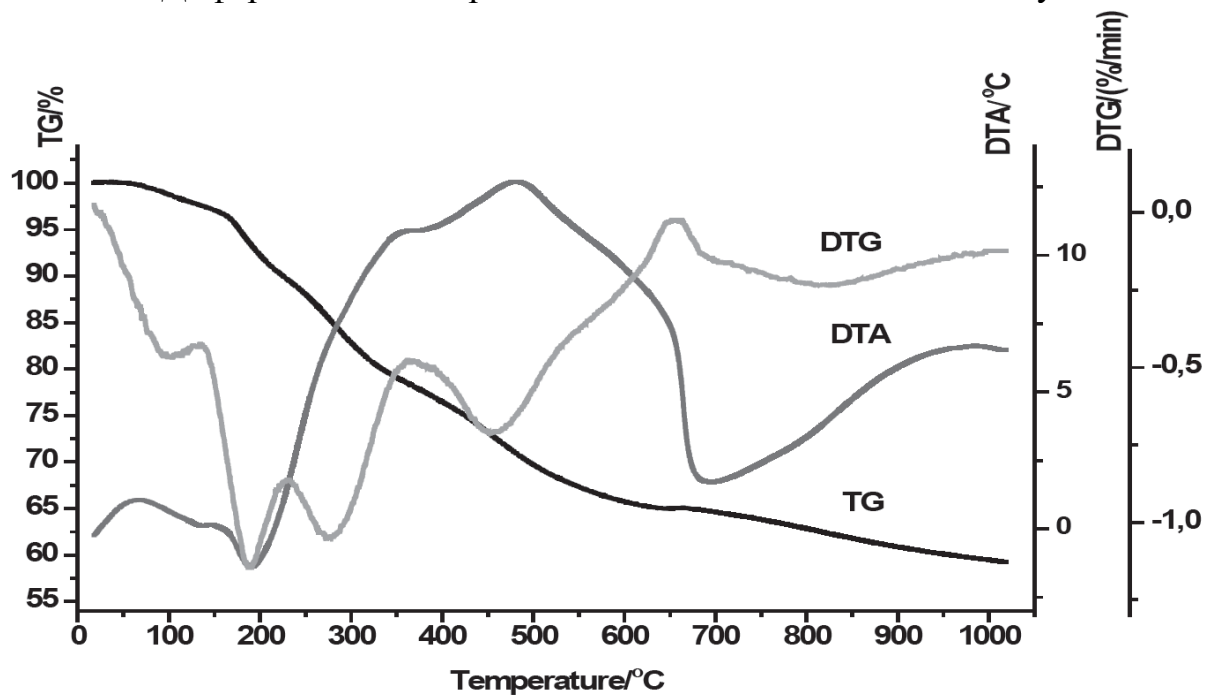
Ступінь очищення вод на мембранах

Забруднююча речовина	Ступінь очищення, %	Забруднююча речовина	Ступінь очищення, %
Купрум	99	Гербициди	98
Хром	97	Пестициди	98
Ферум	99	Бензин	99
Плюмбум	99	Хлорбензол	99
Радій	80	Дихлоретан	99
Барій	96	Бактерії	99,99
Сульфати	99	Цистити	99,99
Ціаніди	98	Твердість	98
Органічні речовини	99,99	Інші важкі метали	99

08-48. МКР.210.01.002 ГЧ

Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата	Ступінь очищення вод на мембранах	Літ.	Маса	Масштаб
Розробив		Флорес Кастельяно Джоана Адріана						
Перевірив		Кватернюк С. М.						
Т.контр.		Кватернюк С. М.				Аркуш 2	Аркушів 5	
Рецензент		Тітов Т.С.				ВНТУ, ТЗД -18м		
Н. контр.		Васильківський І. В.						
Затвердив		Іщенко В.А.						

Диференціально-термічний аналіз гальванічного шламу



08-48. МКР .210.01.003 ГЧ

Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата	Диференціально-термічний аналіз гальванічного шламу	Літ.	Маса	Масштаб
Розробив		Флорес Кастьяно Жоана Адріана						
Перевірів		Кватернюк С. М.						
Т.контр.		Кватернюк С. М.				Аркуш 3	Аркушів 5	
Рецензент		Тітов Т.С.				ВНТУ, ТЗД -18м		
Н. контр.		Васильківський І. В.						
Затвердив		Іщенко В.А.						

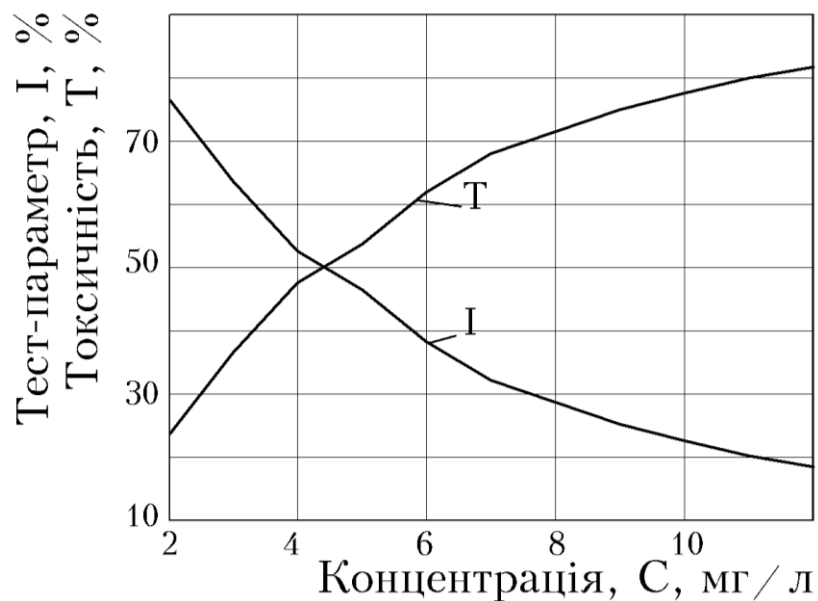
Результати аналізу шламу гальванічного виробництва
методом рентгенфлуорисцентної спектроскопії

Зразок №1		Зразок №2	
Елемент	Масова частка, %	Елемент	Масова частка, %
14Si	0,734±0,084	14Si	1,823±0,287
16S	3,003±0,101	16S	5,035±0,292
17Cl	22,981±0,163	20Ca	70,699±0,346
20Ca	0,909±0,111	22Ti	0,443±0,065
22Ti	2,940±0,123	24Cr	8,734±0,129
23V	0,754±0,075	25Mn	0,129±0,060
26Fe	1,268±0,028	26Fe	8,135±0,096
28Ni	1,059±0,023	28Ni	3,883±0,051
29Cu	55,251±0,207	29Cu	0,355±0,016
30Zn	0,140±0,020	30Zn	0,270±0,011
38Sr	0,031±0,004	38Sr	0,118±0,005
44Ru	0,021±0,007	44Ru	0,015±0,004
45Rh	0,015±0,005	45Rh	0,021±0,005
46Pd	0,028±0,006	46Pd	0,026±0,006
47Ag	0,024±0,006	47Ag	0,026±0,006
48Cd	0,045±0,011	48Cd	0,044±0,011
50Sn	1,055±0,023	50Sn	0,055±0,011
56Ba	9,272±0,179	78Pt	0,028±0,006
60Nd	0,330±0,053	79Au	0,020±0,006
82Pb	0,141±0,010	80Hg	0,017±0,004
		82Pb	0,106±0,008

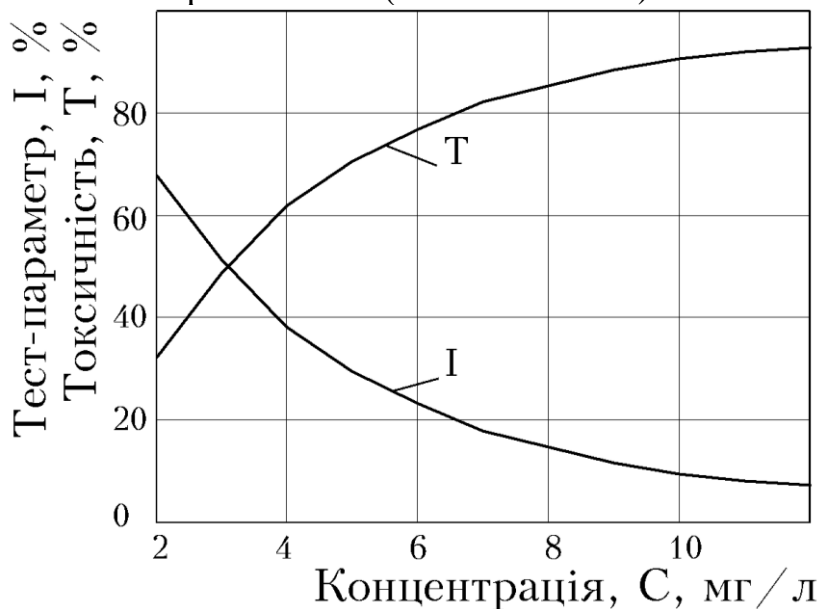
08-48. МКР.210.01.004 ГЧ

Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата	Результати аналізу шламу гальванічного виробництва методом рентгенфлуорисцентної спектроскопії	Літ.	Маса	Масштаб
Розробив		Флорес Кастельяно Джоана Адріана						
Перевірив		Кватернюк С. М.						
Т.контр.		Кватернюк С. М.				Аркуш 4	Аркушів 5	
Рецензент		Тітов Т.С.				ВНТУ, ТЗД -18м		
Н. контр.		Васильківський І. В.						
Затвердив		Іщенко В.А.						

Залежність тест-параметру та токсичності проб води з наявністю небезпечних компонентів шламу гальванічного виробництва методом біотестування з використанням тест-об'єкту культури водорості хлорела (*Chlorella vulgaris* Beijer)



Залежність тест-параметру та токсичності проб води з наявністю небезпечних компонентів шламу гальванічного виробництва методом біотестування з використанням тест-об'єкту ряски малої (*Letna minor* L.)



08-48. МКР.210.01.005 ГЧ

					08-48. МКР.210.01.005 ГЧ				
					Залежність тест-параметру та токсичності шламу гальванічного виробництва методом біотестування	Літ.		Маса	Масштаб
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата					
Розробив		Флорес Кастьяно Жоана Адріана							
Перевірів		Кватернюк С. М.							
Т.контр.		Кватернюк С. М.							
Рецензент		Тітов Т.С.							
Н. контр.		Васильківський І. В.							
Затвердив		Іщенко В.А.				Аркуш 5		Аркушів 5	
					ВНТУ, ТЗД -18м				