

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій
Кафедра хімії і хімічної технології

ДОПУСТИТИ ДО ЗАХИСТУ

Завідувач випускової кафедри

_____ А.Д. Кустовська
« ____ » _____ 2022 р.

**КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА
(ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА)**

ВИПУСКНИКА ОСВІТНЬОГО СТУПЕНЯ БАКАЛАВР

за спеціальністю: 161 «Хімічні технології та інженерія»

освітньо-професійної програми «Хімічні технології альтернативних енергоресурсів»

**Тема: «ВИКОРИСТАННЯ ПРИРОДНИХ СОРБЕНТІВ ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ
СТІЧНИХ ВОД АВІАЦІЙНИХ ПІДПРИЄМСТВ ВІД ФЕНОЛІВ»**

Виконавець: Гожан Денис Максимович, група АП-407 Б _____

Керівник: Трофімов Ігор Леонідович, доцент, к.т.н. _____

Нормоконтролер: Максимюк М.Р., доцент, к.х.н. _____ . _____

КИЇВ 2022

НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій
Кафедра хімії і хімічної технології
Спеціальність: 161 «Хімічні технології та інженерія»
ОПП «Хімічні технології альтернативних енергоресурсів»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

_____ А.Д. Кустовська

« _____ » _____ 2022 р.

Завдання на виконання кваліфікаційної роботи

Гожана Дениса Максимовича

1. Тема роботи: «Використання природних сорбентів для очищення стічних вод авіаційних підприємств від фенолів»
затверджена наказом ректора від 20 квітня 2022 р. № 417/ст
2. Термін виконання роботи: з 23.05.2022 року по 19.06.2022 року.
3. Вихідні данні до роботи : Стічні води авіаційних підприємств. Наявність фенолів у стічних водах
4. Зміст пояснювальної записки:
Вступ. Розділ 1 Аналіз екологічного стану водних об'єктів в Україні.
Розділ 2 Сорбційне очищення промислових стічних вод.
Розділ 3. Удосконалення очищення стічних вод від фенолів на базі природних сорбентів.
5. Висновки. Список бібліографічних посилань використаних джерел.
Перелік обов'язкового графічного (ілюстративного) матеріалу: Таблиці, рисунки

6. Календарний план-графік

№ з/п	Завдання	Термін виконання	Відмітка про виконання
1.	Одержання теми. Пошук та аналіз літератури за темою дипломної роботи.	23.05.2022	
2.	Опрацювання літературних джерел з даної теми	25.05.2022	
3.	Вибір об'єктів та методів дослідження	30.05.2022	
4.	Проведення експериментальних досліджень	03.06.2022	
5.	Обробка експериментальних даних	08.06.2022	
6.	Узагальнення матеріалу, оформлення дипломної роботи	13.06.2022	
7.	Підготовка доповіді та презентації.	14.06.2022	
8.	Захист дипломної роботи	16.06.2022	

Дата видачі завдання: 23 травня 2022 р.

Керівник дипломної роботи, к.т.н., доц. _____ Трофімов І. Л

Завдання прийняв до виконання _____ Гожан Д.М.

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка до дипломної роботи «використання природних сорбентів для очищення стічних вод авіаційних підприємств від фенолів»: 60 с., 6 рис, 9 таб, 56 використаних джерел.

СОРБЦІЙНЕ ОЧИЩЕННЯ, СТІЧНІ ВОДИ, СОРБЕНТ, СОРБЦІЙНА УСТАНОВКА, ЕКОЛОГІЧНИЙ СТАН, НАФТОПРОДУКТИ, ФЕНОЛ, ЗАБРУДНЕННЯ, ПРОМИСЛОВІСТЬ, НАВКОЛИШНЄ СЕРЕДОВИЩЕ.

Об'єкт дослідження: сорбційне очищення промислових стічних вод.

Предмет дослідження: природні сорбенти з відходів хвойних порід деревини.

Мета роботи: удосконалити очищення стічних вод авіаційних підприємств від фенолів шляхом використання природних сорбентів.

Методи дослідження: теоретичні, аналіз наукової літератури, синтез і систематизація; узагальнення науково-теоретичних і дослідних даних; системний підхід, методи спостереження та порівняння; експериментальні.

Задля досягнення заявлених цілей необхідно було вирішити такі задачі:

1. Дослідити загальну ситуацію з промисловими стічними водами України.
2. Дослідити стан виробничих стічних вод у зоні діяльності авіапідприємств.
3. Проаналізувати відомі методи очищення стічних вод та перспективи їх застосування в Україні.
4. Підібрати природні сорбенти із відходів хвойних порід деревини.
5. Удосконалити метод очищення стічних вод авіаційних підприємств від фенолів шляхом використання природних сорбентів.

ЗМІСТ

ВСТУП	7
РОЗДІЛ І. АНАЛІЗ СТАНУ ВОДНИХ ОБ’ЄКТІВ В УКРАЇНІ	9
1.1. Аналіз загального стану стічних вод України	9
1.1.1. Характеристика забруднень водних об’єктів фенолами.....	13
1.1.2. Класифікація стічних вод.....	14
1.2. Методи і засоби очищення стічних вод від фенолів.....	15
1.3. Висновки до розділу.....	17
РОЗДІЛ 2. СОРБЦІЙНЕ ОЧИЩЕННЯ ПРОМИСЛОВИХ СТІЧНИХ ВОД	19
2.1. Деструктивні методи	19
2.1.1. Рідкофазове окиснення	19
2.1.2. Озонування.....	20
2.1.3. Методи обробки хлором і хлоровмісними реагентами.....	21
2.2. Методи окиснення киснем повітря.....	22
2.2.1. Типи твердофазних сорбентів та їх властивості.....	22
2.2.2. Використання модифікованих кремнеземів для вилучення фенолів..	23
2.2.3. Використання адсорбентів на основі карбону для вилучення фенолів.....	24
2.3. Використання органічних сорбентів для вилучення фенолів	25
2.3.1. Використання цеолітів як природних сорбентів.....	26
2.3.2. Загальні властивості і особливості структури цеолітів.....	27
2.3.3. Хімічний склад природних цеолітів.....	30
2.3.4. Фізичні властивості цеолітів.....	32
2.4. Удосконалення очищення стічних вод підприємств авіаційної галузі від нафтопродуктів.....	34
2.4.1. Характеристика кліноптілоліту.....	41

2.4.2. Шунгіт – загальна характеристика, склад, структура, властивості, застосування.....	44
2.5. Висновки до розділу	47
РОЗДІЛ 3. УДОСКОНАЛЕННЯ ОЧИЩЕННЯ СТИЧНИХ ВОД ВІД ФЕНОЛІВ НА БАЗІ ПРИРОДНИХ СОРБЕНТІВ	48
3.1. Методика кількісного визначення фенолу у воді.....	48
3.1.1. Методика експерименту	50
3.1.2. Сорбція фенолу тирсою з нейтральних водних розчинів	51
3.1.3. Сорбція фенолу тирсою з кислих водних розчинів.....	52
3.1.4. Сорбція фенолу тирсою з лужних водних розчинів.....	53
3.2. Висновки до розділу.....	57
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ.....	58
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	59

ВСТУП

В останні роки проблема видалення фенолів з води стала більш серйозною. Підвищення вмісту фенолів у природних і стічних водах, пов'язане з діяльністю людини, може різко погіршити стан природних водних ресурсів. Компанії, що виробляють фенолформальдегідні смоли, деревоволокнисті плити, нафтопереробні заводи, деревохімікати, кокс, фармацевтику, металургійні та композиційні матеріали, почали викидати у воду значну кількість фенолів.

Феноли занесені до реєстру високонебезпечних і токсичних органічних забруднювачів з ГДК 0,001 мг/л. Під впливом зовнішніх факторів фенол хлорується, замерзаючи і виробляючи більш токсичний 2-феноксифенол - прямий попередник діоксинів, а 1-нафталін - основний продукт розпаду пестициду карборил. Зростаюча загроза терористичної діяльності веде до пошуку більш швидких і вибіркових методів видалення фенолів із природних вод.

Існуючі методи очищення природних і стічних вод або неефективні для видалення фенолів, або занадто потужні та дорогі. Тому сьогодні існує нагальна потреба в розробці нових і більш ефективних способів очищення води від фенолів.

Перспективним у цьому напрямку є використання сорбентів, особливо природних або розроблених з природної сировини.

Проблема повного очищення промислових відходів від розчинених органічних речовин, особливо фенолів, є дуже важливою і водночас важко розв'язною. Незважаючи на велику кількість вітчизняних і зарубіжних розробок, цю проблему не можна вважати вирішеною.

Для цього є багато причин. По-перше, різноманітність систем за хімічним складом та умовами проживання потребує індивідуальних досліджень у кожному конкретному випадку, що не завжди можливо. По-друге, технологія найбільш повного очищення води, як правило, диктує придатність до конкретних умов, які важко реалізувати на практиці. По-третє, багато ефективних методів глибокого очищення пов'язані з високими економічними та ресурсними витратами, їх

подальшою регенерацією, утилізацією або захороненням; а деяким компаніям це може бути дуже важко зробити. Тому пошук нових ефективних способів очищення промислових стічних вод залишається актуальним.

Концентрація розчинених у воді нафтопродуктів визначається хімічним складом і структурою забруднених молекул.

Аналіз наявних даних показує, що фенол особливо небезпечний через його здатність добре розчинятися у воді. Інші циклічні та ароматичні сполуки та спирти також небезпечні.

При виборі способу нейтралізації фенолів у воді, перш за все, необхідно встановити хімічно-масовий склад наявних у ній забруднюючих речовин.

Потім, виходячи з вимог до якості та об'єму води, вибирають найбільш ефективний і недорогий метод очищення.

Методи глибокого очищення можна розділити на дві групи: регенеративні та деструктивні.

РОЗДІЛ 1 АНАЛІЗ ЕКОЛОГІЧНОГО СТАНУ ВОДНИХ ОБ'ЄКТІВ В УКРАЇНІ

1.1. Аналіз загального стану стічних вод України

Основними джерелами побутових стічних вод є: житлові будинки та споруди (готелі, їдальні, школи, дитячі садки та ін.) Основними джерелами промислових стічних вод є важка та легка промисловість, особливо нафтохімічна промисловість. А також вологе прибирання приміщень з штучним покриттям, поверхневий стік накопичується різними забрудненнями з території підприємств: мийних, дезінфікуючих, протижелезних і протижелезних засобах, покриттях на сміттєвих продуктах, спеціальних рідинах при ремонті авіаційної та наземної ремонтної техніки тощо [1].

Основними джерелами забруднення поверхневих стоків промислових підприємств є території технічних баз, майданчиків для волонтерської роботи, мийних та протижелезних обробок, приміщень ПММ тощо.

Склад стоків тісно пов'язаний з видами виробничої діяльності, сировиною та різними побічними продуктами, що беруть участь у технологічному процесі, і сильно змінюється залежно від виду та перебігу цих процесів.

Промислові та побутові відходи змінюють кількість і якість води в них, ускладнюючи або виключаючи можливість використання водних ресурсів для виробництва і технології, для рибного господарства і сільського господарства, для спортивних і культурно-оздоровчих заходів [2].

Ступінь впливу стічних вод на водні ресурси залежить від природи забруднюючих речовин, що виділяються, та їх кількісних співвідношень. Розведена вода завжди має токсичну дію. Забруднення водних ресурсів може завдати великої шкоди народному господарству не тільки через неможливість використання води для виробничих і побутових потреб, але забруднювачі промислових відходів можуть містити цінні речовини.

Хімічні забруднювачі з промислових відходів можна знайти у відносно невеликих кількостях водних ресурсів. Але навіть невелике підвищення їх концентрації може завдати організму великої шкоди. Наприклад, дуже важлива для здоров'я людини точно визначена кількість фтору в питній воді, яка не повинна перевищувати 1,5 мг/л. Інакше пошкодиться зубна емаль, а при високій щільності – втрата кісткової тканини (флюороз). Потрапляючи в організм людини з питною водою, багато металів та їх сполук, таких як свинець, миш'як, кадмій, цинк, мідь, ртуть, які присутні в стічних водах підприємств, є токсичними, часто довготривалими. Деякі важкі метали, такі як ртуть, вважаються постійними забруднювачами, оскільки після потрапляння в навколишнє середовище вони не розкладаються і переносяться з повітря у воду, водні організми, їжа людини і цілі цикли тривають нескінченно довго [3].

Деякі важкі метали, такі як молібден, лантан, галій і германій, менш небезпечні, але в поєднанні з іншими шкідливими забруднювачами стічних вод можуть посилити їх реакцію при потрапленні в організм людини з питною водою або їжею. Токсична дія багатьох металів посилюється через вплив їх фізикохімічних властивостей (наприклад, розчинність у воді), сукупного впливу деяких з них (наприклад, свинцю) на організми, а також властивостей резервуара, в який вони входять.

Серед шкідливих органічних сполук промислових стічних вод авіакомпаній слід відзначити ацетон і бензол. Ацетон для людей і теплокровних тварин майже не токсичний, коли потрапляють в організм з питною водою. Надає місцевоподразнюючу дію на шкіру та слизові оболонки. Ацетон практично не впливає на санітарне впорядкування водойм. Бензол має різку місцево-подразнюючу дію, всмоктується через шкіру і надає загальну токсичну дію на організм. Риба набуває неприємного запаху при концентрації бензолу 10 мг / л. Частина металів із промислових стоків потрапляє на НПЗ та осідає у двоповерхових відстійниках та метантенках, що може згубно впливати на мікрофлору, яка бере участь у ферментації мулу, уповільнюючи мінералізацію та газоутворення в метантенках.

Стоки багатьох авіакомпаній, особливо промислові стоки з заводів, містять алюміній, берилій, хром та деякі інші сполуки [4].

Потрапляючи зі стічними водами у водойми, сполуки алюмінію затримують процеси їх самоочищення. Концентрація нітрату алюмінію до 1 мг/л пригнічує регенерацію водної мікрофлори і тим самим затримує процеси самоочищення водних ресурсів. Використання стічних вод з концентрацією алюмінію більше 1 мг/л може призвести до неврожаю.

Високотоксичні стічні води, що містять сполуки берилію, часто використовуються авіакомпаніями для підвищення зносостійкості компонентів літаків. Якщо концентрації більше 0,15 мг/л у м'якій воді та понад 11-20 мг/л у жорсткій воді спричиняють загибель риб, а дафній з концентрацією берилію більше 0,05 мг/л. При концентрації берилію 0,5–1,0 мг/л біохімічні процеси самоочищення водних ресурсів і регенерації мікрофлори сильно гальмуються. Для зрошення посівів не можна використовувати стічні води з вмістом берилію більше 15 мг/л [5].

Постійний моніторинг роботи очисної споруди. Аналіз стічних вод до і після комплексу споруд, окремих його компонентів та вимірювання кількості стічних вод, що скидаються у водойму та в найважливіших точках мережі. Як правило, оцінка роботи очисних споруд здійснюється на основі аналізу одноразових і проміжних проб, які відбираються кожні 1-2 години на добу. Зразки відбирають при повних точках змішування. Окремі проби додаються пропорційно до потоку стічної води. Оскільки вміст досліджуваних матеріалів може відрізнятись між зразком і аналізом, їх зазвичай зберігають при 3-4 °С. Кисень, азот, солі амонію, загальний азот і важкі метали (крім свинцю) зберігаються шляхом додавання сірчаної кислоти до частини проби, призначеної для визначення. До іншого компонента, призначеного для виявлення зважених клітин, нітратів і нітрат-іонів, додають хлороформ. Розчинений кисень, активний хлор, розчинені сульфіді, температуру можна визначити або зафіксувати на місці проби.

Загальний вміст органічної речовини в стічних водах найчастіше визначається величиною ХСК. Для визначення ХСК використовується біохроматичний метод. Руйнівну дію хлорид-іонів, присутніх у стічних водах, усувають шляхом додавання

достатньої кількості сульфату срібла, щоб зв'язати всі іони хлориду. У цьому випадку сульфат срібла виступає в ролі каталізатора, сприяючи повному окисленню багатьох органічних речовин [6].

Неорганічні сполуки токсичних металів зустрічаються в стічних водах у грубодисперсному, абразивному та розплавленому станах. При відстоюванні стічних вод разом з грубозернистою суспензією випадають в осад важкі метали. Тонкодисперсні та розплавлені метали надходять у повітряні резервуари, звідки розплавлені метали та метали в очищеній воді надходять у резервуар на активному мулі (зважених речовинах). Тому визначення вмісту металу в стічних водах слід проводити як до, так і після фільтрації. Для цього використовують хімічні методи або молекулярно-абсорбційну спектрофотометрію. В останньому випадку метали переводять в інший стан шляхом «мокрого» впливу сумішшю азотної та хлорної кислот.

Щоб звільнити стічні води від органічних і неорганічних забруднень, їх очищають і утилізують. Необхідний ступінь очищення стічних вод визначається їх кількісними та якісними характеристиками, а також ефективністю та значенням водойми, що забезпечує спуск очищених стічних вод.

Сорбція здійснюється шляхом закачування в стічні води подрібненого сорбенту (у статичних умовах) або фільтруванням води через шар сорбенту-вугілля, торфу, каоліну, стружки тощо (у динамічних умовах). Нейтралізація є важливим хімічним способом регулювання значення рН. Його функція – нейтралізувати реакцію стічних вод (рН7). Для нейтралізації кислих вод використовуються як розчинні, так і малорозчинні агенти. Серед перших: вапно, каустична сода, сода; серед других - оксид і гідроксид магнію, карбонати кальцію і магнію.

Коагуляція використовується для прискорення процесу видалення колоїднорозчинних забруднень зі стічних вод [7].

Для запобігання забрудненню водних ресурсів на авіакомпаніях рекомендується: не допускати утворення побічних продуктів у стічних водах наприкінці технічного процесу; вибирати сировину, яка не містить шкідливих домішок або речовин, що утворюють такі забруднення, якщо вони можуть

проникнути в стічні води; для концентрації речовин, що вилуговуються, промивають водою для повернення в технічний процес для подальшого їх відділення та утилізації.

1.1.1. Характеристика забруднень водних об'єктів фенолами.

Стічні води з виробничих майданчиків аеропорту та інших авіакомпаній містять бензол, ацетон, нафтопродукти, кислоти, луги, розплавлені сполуки різних металів – алюмінію, міді, берилію, хрому тощо, а також інші забруднювачі. Наземний потік з аеропортів передбачає наявність мінеральних суспензій, нафтопродуктів, розчинених органічних сполук, азотовмісних речовин [8].

Особливої шкоди водним ресурсам завдають нафта та нафтопродукти. Забруднення стічних вод нафтопродуктами, особливо характерне для аеропортів, може спричинити різноманітні і глибокі зміни у складі водних біоценозів та у всій флорі та фауні водних ресурсів. Це пов'язано з фізико-хімічними властивостями нафти, яка дуже різноманітна за складом і може виділятися у воду в різних фізичних умовах: твердих, рідких і газоподібних. Частина його осідає на дно, частина у вигляді суспензії та емульсії в товщі води, а частина - в молекулярно-розплавленому стані. Завдяки таким властивостям нафти вона потрапляє в сферу впливу і захоплює всю товщу пластової води. Водні організми, де б вони не мешкали (на поверхні води або на певній глибині), піддаються впливу продуктів окислення нафти, її компонентів та вуглеводнів і нафтопродуктів. У воді, що містить 0,5 мг/л нафтопродуктів, риба набуває смаку нафти за 1 добу; 0,2 мг / л - через 3 дні; 0,1 мг / л - через 10 днів. Поріг сприйняття запаху нафти у рибі - при концентрації нафтопродуктів у 0,1 мг/л води.

З органічних компонентів стічних вод авіакомпаній в першу чергу слід виділити нафтопродукти. Для цього використовується метод, заснований на хроматографічному розділенні нафтопродуктів від інших екстрагованих домішок у

тонкому шарі силікагелю. Діагностика проводиться за допомогою вагового, нефрометричного та колориметричного методів. Можливість використання тонкошарової хроматографії силікагелю, на відміну від глинозему, сприяє повному відділенню нафтопродуктів від домішок ліпідної (грец. «lipos» — жир) природи, характерної для його існування. Крім того, тонкошарова хроматографія з використанням характерних зон світіння дозволяє контролювати повноту нафтопродуктів за рахунок збільшення відділення домішок.

1.1.2.Класифікація стічних вод.

Стічні води можна класифікувати за такими ознаками:

- За джерелом:
 - промислові стічні води (утворені при технологіях виробництва або видобутку корисних копалин), промислові стічні води;
 - побутові стічні води (виробляються в житлових приміщеннях, а також в офісних приміщеннях, таких як душові та туалети), відведені через побутову каналізаційну систему або суцільноплавну систему;
 - поверхневі стічні води (поділяються на дощові та талі води, тобто утворені в результаті танення снігу, льоду, граду), зазвичай викидаються через систему зливової каналізації. Це також відомо як «зливові стоки».

Промислові стічні води, на відміну від атмосферних і побутових, не мають постійного складу і поділяються на:

- За складом забруднюючих речовин:
 - Забруднені переважно мінеральними домішками;
 - Забруднені переважно органічними забрудненнями;
 - Забруднені мінеральними та органічними забрудненнями;
- по концентрації домішок:

○ з вмістом домішок 1-500 мг / л; ○ з

вмістом домішок 500-5000 мг / л; ○ з вмістом

домішок 5000-30000 мг / л; ○ з вмістом

домішок більше 30000 мг / л; ● за

властивостями забруднювачі.

● по кислотності :

○ неагресивні (рН 6,5-8);

○ слабоагресивні (слаболужні - рН 8-9 і слабокислі - рН 6-6,5); ○
сильноагресивних (сильнощільний - рН > 9 і сильнокислому - рН < 6);

● по токсичній дії і дії забруднювачів на водні об'єкти:

○ містять речовини, що впливають на загальносанітарний стан водойми (наприклад: на швидкість процесів самоочищення); ○ містять речовини, що змінюють органолептичні властивості (смак, запах тощо); ○ містять речовини, які є токсичними для людини і живуть у водних джерелах тварин і рослин [9].

1.2. Методи і засоби очищення стічних вод від фенолів

Нині для очищення води від нафти та нафтопродуктів застосовуються механічні, хімічні, біологічні та фізико-хімічні методи.

Сучасні методи ліквідації екологічних наслідків небезпеки з нафтопродуктами є неповними і практично не мінімізують вплив небезпек на навколишнє середовище.

Переваги основних методів видалення розливів нафти з поверхні води полягають у тому, що вони певною мірою сприяють локалізації, збору та утилізації

нафти та нафтопродуктів, які є високотоксичними сполуками. Але практично кожен метод має свої недоліки [10].

В основному використовується механічна очистка стічних вод від нафти і нафтопродуктів, що забезпечує видалення 60-65% зважених речовин з побутових стічних вод і 90-95% з деяких промислових стічних вод. Функція механічного очищення полягає в підготовці води до фізико-хімічного та біологічного очищення. Цей спосіб є найдешевшим методом їх очищення, тому очищення стічних вод завжди доцільно проводити механічними методами. Цю обробку проводять для видалення зі стічної води нерозчинних грубих домішок шляхом відстоювання та фільтрації. Недоліком методу є те, що механічне обладнання не забезпечує достатньої ефективності очищення води від нафти. Витягти нафту з поверхні води важко, так як нафта розливається тонким шаром. Коли її збирають, воду також витягують.

Хімічний (з використанням емульгуючої дії детергентів на нафтову реакцію): Цей метод широко використовується для боротьби з розливами нафти. Суть методу полягає в тому, що у воду додають різні хімічні речовини, які реагують з нафтою і випадають у вигляді нерозчинних осадів. Однак використання миючих засобів лише посилює дивовижну дію нафтової плями, оскільки емульгована олія легко проникає в організм водних мешканців. Тому цей метод можна використовувати лише для очищення локальної води від нафти.

Біологічний (заснований на мікробіологічному розкладанні олії бактеріями, що окиснюють масло): Бактерії практично «не працюють» при температурах нижче 10°C, оптимальна температура для них 20-30°C. Переваги біологічного методу - в тому, що сожна видалити органічні сполуки, а також різні токсичні сполуки, відносна невисока вартість. Недоліків високі капітальні витрати, суворе дотримання технічного режиму очищення, токсичний вплив мікроорганізмів на окремі органічні сполуки [11].

Фізико-хімічну обробку проводять за допомогою розчинників, відбираючи з очищеного продукту небажані компоненти – видаляючи зі стічних вод дрібні та розчинні домішки, руйнуючи неокислювані або слабоокислювані органічні

речовини. Найпоширенішим методом очищення є обробка води антифризом, нейтралізація кислот і лугів, випарювання, газоподібний хлор. Як коагулянт використовують сульфат амонію, солі соляної кислоти, гашене вапно в залежності від складу стічних вод. Цей метод широко використовується в хімічній, нафтохімічній, легкій і текстильній промисловості. Недоліком цього способу очищення є значна вартість коагулянтів, велика кількість осаду, що утворюється при очищенні, складність його переробки. Тому самостійно використовувати цей метод не рекомендується, оскільки він вимагає додаткового очищення.

Метод біосорбції дозволяє очищати стічні води від продуктів переробки нафти до будь-якого бажаного рівня, приблизно до ГДК, незалежно від їх хімічної стійкості та без внесення у воду будь-яких вторинних забруднювачів. Це процес балансування інерції, який дозволяє успішно використовувати його в нормальній роботі та усуненні небезпек. Перевагами методу є висока ефективність, різноманітність форм (гранули, волокна тощо) та широкий спектр адсорбентів, що забезпечують очищення води до будь-якого необхідного рівня [12].

Тому із сучасних методів очищення води від нафти та нафтопродуктів найбільш перспективним є біосорбційний. Тому що на сьогоднішній день це єдиний метод, який має дуже високу очищувальну здатність, не вимагає утилізації та є універсальним у застосуванні.

1.3. Висновки до розділу

1. Нафтопродукти негативно впливають на навколишнє середовище і основними джерелами забруднення навколишнього середовища нафтопродуктами та нафтою є гірничі підприємства, насосно-транспортні системи, нафтові термінали та нафтобази, нафтосховища, залізничний транспорт, річкові та морські нафтові танкери і АЗС.

2. Усі промислові стічні води перед скиданням повинні бути очищені від шкідливих речовин. Для виконання цих вимог використовуються механічні, хімічні, біологічні та змішані методи очищення. Серед механічних практичне значення мають: стабілізації, центрифугування та фільтрації; з фізико-механічних – флотація, коагуляція та сорбція; з хімічних – хлорування та озонування.

3. Склад очисних споруд системи очищення стічних вод промислового об'єкта вибирається виходячи з характеристик і кількості стічних вод, що надходять на очисні споруди, необхідного ступеня очищення, способу використання їх осаду відповідно до СНіП та інших місцевих умови.

4. Ступінь очищення промислових стічних вод адсорбційним методом може досягати 4-го класу.

РОЗДІЛ 2 СОРБЦІЙНЕ ОЧИЩЕННЯ ПРОМИСЛОВИХ СТІЧНИХ ВОД

2.1. Деструктивні методи

Термічне парофазне окислення відбувається при температурах 800–1000°C і включає випаровування стічної води в топку з додатковим повітрям. Суть цього методу полягає в окисленні фенолів киснем повітря при високих температурах. Використання каталізаторів дозволяє знизити температуру процесу до 350-450°C. Алюмосилікатні носії, що містять платину або паладій, наносять на їх поверхню і використовують як каталізатори. Можна використовувати оксид міді та хромооксид міді, але вони менш активні, ніж платина та паладій.

Ступінь окислення 96-100%. Очищення проводять ретельно при температурі 350-400°C. Зниження температури зменшує глибину окислення. Цей процес виконується з невеликою кількістю повітря (в 1,3 рази) [13].

2.1.1. Рідкофазове окиснення.

Рідкофазне окислення нафтопродуктів киснем проводять при температурі 200–300°C і тиску 10–15 МПа;

Час витримки 30-60 хв. В таких умовах окислюється 80-100% елементоорганічні матеріали та органічних сполук. Концентрації речовин, що забезпечують окислення, дуже широкі - від сотень мг/л до кількох г/л, без збільшення часу перебування в реакторі. Для прискорення процесу рідкофазне окислення відбувається за рахунок збільшення глибини руйнування вуглеводнів в лужне або слаболужне середовище; однак на швидкість окислення може впливати тип агента. Важливу роль відіграє температура процесу. З підвищенням температури глибина окислення значно збільшується. Зі збільшенням тиску розчинність кисню у воді збільшується, що прискорює реакцію. Тому рідкофазний процес окислення здійснюється при високому тиску.

Параметри процесу визначаються в залежності від виду забруднення. Так, у разі фенолів ступінь окислення 97–99 % досягається при температурі 250–300°C.

Надлишок кисню повинен становити 1,1-1,5 відносно до стехіометричного [14].

2.1.2. Озонування.

Озонування — метод, який останнім часом використовується для очищення води від фенолів та інших нафтопродуктів. Озон має високу окислювальну здатність, сильну бактерицидну дію, усуває запахи та присмаки та повертає воді її природний колір.

Окислювальні властивості озону у воді проявляються в реакціях прямого окислення, озонолізу, каталізатора, радикального окислення та полімеризації. Деякі органічні сполуки піддаються прямому окисленню. Каталітична дія озону полягає в ініціації окислювальних реакцій з розчиненим киснем.

Окислення озону триває в подвійному просторі ароматичного кільця і окислюється паралельно з подальшою рекомбінацією гідроксильних радикалів пероксорадикалів, перекис водню реагує з озоном з утворенням води та кисню. Для прискорення початкового процесу окислення доцільно проводити в лужному середовищі. Чим вище рН середовища, тим вище рівень окислення озоном. Оптимальне значення рН для окислення фенолів з концентрацією менше 50 мг/л становить 11,4, результати дослідів наведено в таблиці 2.1. Окислення озону призводить до утворення фенолів у водному розчині (початкова концентрація фенолів у воді 100 мг/л, рН = 12) [15].

Таблиця 2.1.

Результати окиснення озоном фенолів у водному розчині

Фенол	О-крезол	М-крезол
-------	----------	----------

Витрата озону, мг/л	Вміст фенолу мг/л	Витрата озону, мг/л	Вміст о-Крезола мг/л	Витрата озону, мг/л	Вміст м-крезола мг/л
0	96	0	99	0	99
54	47	49	46	57	41
110	12	100	11	110	2,7
180	0,4	150	1,7	150	0,4
220	0,2	200	0,2	200	-
260	0,1	240	0,1	260	-

2.1.3. Метод обробки хлором і хлоровмісними агентами.

Одним з найбільш ефективних методів очищення стічних вод від фенолів є окислення «активного хлору». Встановлено, що залежно від дози «активного хлору» утворюються хлорвмісні феноли: 2-хлорфенол; 2,6-дихлорфенол, трихлорфенол. Збільшення дози «активного хлору» з 1 мг до 6 мг фенолу призводить до окислення фенолу до малеїнового ангідриду, який при взаємодії з водою утворює малеїнову кислоту. Водночас у воді є хлорфеноли, пірокатеколь, піракалол та хіноїдні сполуки.

Для повного знищення фенолів необхідна доза 8 мг «активного хлору» на 1 мг фенолу. У цьому випадку циркулююча вода супроводжується мулаїною, муконовою і мурашиною кислотами.

Таким чином, фенол має місце на стадіях окислення «активного хлору»: хлорфеноли - багатоатомні феноли і хіноїдні сполуки, карбонові кислоти.

Основним фактором, що визначає швидкість окислення фенолу, є значення рН. Найкращі результати досягаються при окисленні фенолу в слабкому лужному середовищі (рН = 7,2 ... 8,5). Практична доза «активного хлору» для стічних вод

становить 8-9 мг/л, яка завжди присутня в стічних водах, завдяки використанню хлору для окислення інших забруднень.

Оптимальна температура окислення 40°C. При цій температурі швидкість реакції фенольного окислення в 2–3 рази перевищує ніж при 20°C, а підвищення температури вище 45°C неможливе для перетворення гіпохлориту в хлорат з низькою окислювальною здатністю.

Швидкість окислення фенолів «активним хлором» має незначний позитивний вплив на солі важких металів, такі як солі заліза [16].

2.2. Метод окиснення киснем повітря

Феноли, розчинені в стічних водах, відносно легко окислюються киснем. При взаємодії з киснем феноли зазнають глибоких структурних перетворень: гідроксилуються, утворюють хінони, оксихінони, карбонові, гумінові кислоти, пероксосополики тощо. Подальше окислення може призвести до утворення вуглекислого газу та води. Глибина перетворення фенолу залежить від параметрів окислення. Багатоатомні феноли окиснюються сильніше, ніж одноатомні. Особливо при рН = 7. Наприклад, при температурі стічної води 40°C і рН = 9,5-13 ступінь розпаду фракцій метилсорцину і диметилсорцину становить 30-50%, утворюються продукти окислення і конденсації водорозчинних фенолів [17].

2.2.1. Типи твердофазних сорбентів та їх властивості.

Основний метод виробництва полярно-фазової екстракції широко використовується як для діагностики, так і для вилучення полярної органічної речовини. Прикладами матеріалів, запропонованих для ефективного вилучення, є функціоналізовані полімерні сорбенти з полікристалічними полімерами, сорбенти на основі вуглецю та циклодекстрини. В останні роки велика увага приділяється діоксиду кремнію при виборі носіїв для синтезу нових твердофазних екстрактів. Це пояснюється тим, що кремнезем має багато важливих переваг перед

найпоширенішими полімерними матрицями. Це незапальність, висока швидкість масообміну із зовнішнім середовищем, механічна, термічна, радіаційна стійкість тощо. Зростаюча увага до кремнезему також визначається простотою та легкістю роботи. Завдяки вдалому поєднанню хімічних властивостей їх легко модифікувати [18].

2.2.2. Використання модифікованих кремнеземів для вилучення фенолів.

Розглянемо недавню роботу з циклодекстрином (CD), що містить діоксид кремнію.

ЦД – це циклічний олігосахарид, зв'язаний D (+) – глюкопіранозними одиницями та α (1 \rightarrow 4) глюкозидними зв'язками. Завдяки положенню гідроксильних груп на верхньому краю (вторинні спиртові групи) і нижньому краю (первинні спиртові групи) гіроподібної молекули, ЦД мають гідрофобну внутрішню порожнину, тоді як зовнішня — гідрофільна. Полярні аналіти, такі як нітрофеноли, утворюють водневі зв'язки між NO₂ групами фенолів і OH групами циклодекстрину з утворенням комплексів включення:

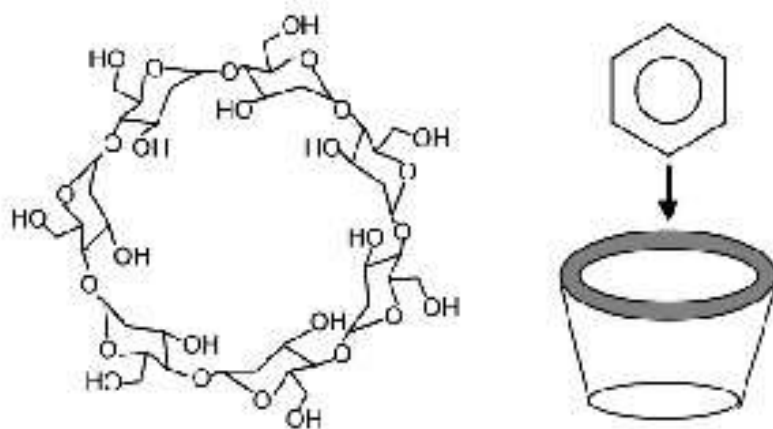


Рис. 2.1. Молекулярна структура β -циклодекстрину та зображення макромолекулярної порожнини (праворуч), що містить органічні молекули

Типи ЦД-вмісних матеріалів демонстрували високу щільність кластерів ЦД і відкриту кристалічну структуру, яка не заважала взаємодії органічних «гостей» з їх центрами зв'язування ЦД. На основі цих речовин розроблено методи визначення

широкого класу фенолів: фенол, резорцин, пірокатехін, 2,4-динітрофенол, 2,4диметилфенол, 2,4-дихлорфенол. Однак головна їхня недосконалість – відсутність селективності. Матеріали, що містять ЦД, демонструють хорошу спорідненість і високі коефіцієнти щільності для багатьох біологічно активних, високомолекулярних і низькомолекулярних сполук [19].

Іншою групою твердофазних екстрагентів (ТЕ) на основі неорганічних носіїв є хімічно модифікований кремнезем з аліфатичними та ароматичними групами. Запропонована серія ХМК, отримана шляхом поверхневого збору з ковалентними стабільними групами аніліну, 3-фенілхлорпропілєміну та бензиламіну, фенолу та його похідних (о-, м-, п-крезоли, 2-етилфенол, 2-етилфенол, 3-етилфенол-етилфенол) з водного середовища. Перевагами такого ХМК є стабільність у водному та органічному середовищі. Однак необхідність використання очисного картриджа і відсутність вибору знову ж таки обмежує їх використання. Але найбільшою проблемою з фенолом ТФЕ при використанні кремнеземних носіїв є окислення фенолу в звичайних умовах, коли його розчин вступає в контакт з силікагелем. Через високу дифузію ТЕ фенол в абсорбуючому стані піддається швидкому хімічному окисленню, що може призвести до помилкових результатів.

2.2.3. Використання адсорбентів на основі карбону для вилучення фенолів.

Твердофазні екстракти на основі вуглецю є класичними адсорбентами для вилучення органічних речовин. Гіперкарбоновий графітовий вугільний блок, активоване вугілля, іммобілізоване в альгінатному гелі, а також активоване вугілля є прикладами використання різних модифікацій вугілля в методі ТФЕ.

Гранульований порошок активованого вугілля має високу поглинаючу здатність до органічних молекул, але ці матеріали на основі вугілля є дорогими, і їх використання включає процеси активації та регенерації. В основному, активоване вугілля може бути виготовлено з природних попередників, таких як вугілля, шкаралупа кокосових горіхів тощо. У роботі наведено дані про поглинаючу здатність адсорбентів на основі вуглецю по відношенню до фенолу, п-нітрофенолу

та п-хлорфенолу. Поглинання адсорбатів відбувається наступним чином: фенол > пхлорфенол > п-нітрофенол. Відомо, що завдяки високорозвиненій пористій структурі активоване вугілля має значну поглинаючу здатність при вилученні органічних речовин з водного середовища. Але при високому вмісті неорганічних включень у вугіллі частина їх внутрішньої поверхні стає екранованою і набуває полярного характеру, про що свідчить характер сорбції. Якщо відношення полярної поверхні до загальної площі поверхні вугілля велике і в розмірі мікропор є неорганічні включення, поглинання неполярного бензолу може зменшитися через конкурентний вплив поглинання молекул води на полярній поверхні.

Однак поглинання органічної речовини активованим вугіллям ускладнюється повільною дифузією молекул у пори, розмір яких пропорційний розміру молекул, що розширюються. Через тривалий термін дії, відсутність вибору та концентровані фазові матеріали, швидше за все, будуть використовуватися для очищення стічних вод, ніж для підтримки рівноваги в абсорбції фенолів з водних розчинів активованого вугілля [20].

2.3. Використання органополімерів для вилучення фенолів

Завдяки широкому спектру дії, площі поверхні, пористості та полімерні адсорбенти стали життєздатною альтернативою активованого вугілля. За хімічною структурою їх можна розділити на функціоналізовані полімерні сорбенти зі ступенем зшивання 60-100% (полімерна матриця з іммобілізованим ЦД) і високомолекулярні суперштиті полімери (Amberlite XAD-4). Як видно, чіткої межі між вищезазначеними полімерами немає. Всмоктувальні властивості таких ТЕ визначаються структурою ланцюгів макрофагів, типом хімічного зв'язку між ланцюгами та основними структурними одиницями, молекулярною масою та складом.

Amberlite XAD-4 був одним із перших адсорбентів, запропонованих для видалення фенолів з фенольних вод. Гідрофобна поверхня Amberlite XAD-4 призводить до поганого контакту з гідрофільними молекулами аналітів, і в

результаті його поглинальна здатність для більшості органічних матеріалів нижча, ніж у активованого вугілля.

ЦД-функціоналізовані полімери характеризуються низькою площею поверхні та відсутністю нанопористого каркаса. Ці дефекти перешкоджають доступу молекул адсорбенту до центрів заповнених ЦД у полімерній сітці ланцюга і як наслідок – неповне заповнення центрів зв'язування ЦД, низька амплітудна динаміка.

У роботі демонструється потенціал ефективного відділення β -динітрофенолу від фенолу в ПАН-ПЕА. Нижня межа рішення була зумовлена як слабкою взаємодією сорбент-сорбат, так і недостатньою селективністю. Екстракція фенолу цим сорбентом може вступити в реакцію іонного обміну за рахунок специфічної сорбції матриці або утворення донорно-приймаючої залежності або кислотних властивостей фенолів.

Відповідно до теорії Льюїса, бензольне кільце ароматичного Amberlite XAD-4 і карбонільна група NJ-8 діють як основи Льюїса, а фенольні сполуки є кислотами Льюїса. Він визначає максимальне поглинання фенолів такими адсорбентами в кислих розчинах, де домінує молекулярна форма фенолу. І навпаки, при використанні іонообмінника пуроліт А-5 10 виділення фенолу в лужних розчинах значно збільшується, тоді як негативно заряджена форма фенолу замінюється іоном Cl^- полімеру.

Отже, аналіз літературних даних показує, що органополімери вибирають для широкого кола органічних сполук. Вибір полімерів, відсутність термічної та хімічної стабільності часто робить їх несприятливими в суворих умовах експлуатації [21].

2.3.1. Використання цеолітів як природних сорбентів.

Для очищення води ширше використовуються невуглецеві сорбенти природних та штучних джерел (глинисті породи, цеоліти та інші матеріали).

Використання таких сорбентів обумовлено високою ефективністю, селективністю, катіоноконверсійними властивостями, відносно низькою вартістю та доступністю деяких з них.

Глинисті породи є найпоширенішими неорганічними сорбентами для очищення води. Вони мають розвинену структуру з мікропорами, які мають різний розмір залежно від мінералу. Більшість з них мають шарувату жорстку структуру. Процес поглинання забруднень на глинистих матеріалах дуже складний і включає Ван-дер-Ваальсову взаємодію вуглеводневих ланцюгів з розвиненою поверхнею силікатних мікрокристалів і кулоновську взаємодію заряджених і поляризованих молекул сорбенту з позитивним зарядом H^+ і Al^{3+} .

Ґрунтові матеріали є поширеними для видалення забарвлення води, відділення неорганічних забруднень і особливо токсичних хлорорганічних сполук і гербіцидів та різних поверхнево-активних речовин. Природні сорбенти видобувають поблизу місця використання, що постійно розширює сферу їх використання для очищення води. Лише молекули речовини, меншого за ефективний розмір вхідного вікна, поглинаються в абсорбційні порожнини їх другої назви — молекулярне сито, цеоліт.

Для отримання міцних і водостійких фільтруючих матеріалів з природних цеолітів їх, як і глину, нагрівають в печах з хлоридом і карбонатом натрію при $1000^{\circ}C$. Обробка поверхні цеоліту кремнійорганічними сполуками робить її гідрофобною, що покращує поглинання олії з води. Природні цеоліти використовуються у вигляді порошоків і фільтрів для очищення води від поверхневоактивних речовин, ароматичних і канцерогенних органічних сполук, барвників, пестицидів, абразивів і бактеріальних забруднень [22].

2.3.2. Загальні властивості і особливості структури цеолітів.

Цеоліти – це алюмосилікати каркасної структури. У цеолітах та інших алюмосилікатах, таких як алюміній і кремній, кисень присутній у тетраедричному середовищі атомів, а кремній ізоморфно заміщений у нормальному

кремнієвокисневому каркасі. Хімічний склад цеолітів багато в чому визначається положенням алюмінію в їх структурі.

Періодично повторювані тетраедри (Si, O) - і (Al, O) об'єднуються в тривимірні каркасні структури цеолітів так, що вміст кисню в них розподіляється між двома сусідніми тетраедрами. Тому всі цеоліти, а також польові шпати (Si + Al): O = 1: 2.

Іншим хімічним проявом тетраедричного середовища алюмінію в каркасних структурах цеолітів є наявність катіонів лужних або лужноземельних металів у кількостях, точно рівних вмісту алюмінію. Це пов'язано з необхідністю замінити заряд додаткового електрона в тетраедричних групах $Al_{4/2}$, в яких алюміній містить лише три валентних 3-р-електрони, утворюючи зв'язки, еквівалентні кожному з чотирьох кисень навколо нього, притягуючи один додатковий електрон.

На відміну від електронного каркаса SiO_2 , каркаси (Si, Al) O_2 мають додаткові негативні заряди, кількість яких відповідає кількості (Al, O) тетраедрів у них. Отже, загальне співвідношення вмісту $(Me_2O + MeO)$ всіх цеолітів, а також шпатів, лужних і лужноземельних катіонів становить: $Al_2O_3 = 1$

У цеолітних і алюмосилікатних каркасах нейтральні (Si, O) -тетраедри лише в окремих випадках замінюються зарядженими (Al, O) -тетраедри [23].

Характерною особливістю кремнієво-кисневого каркаса цеолітів є наявність системи регулярно пов'язаних каналів і площин з мінімальними розмірами порівняно з розміром молекул. Максимальні розміри каналів і площин в цеолітах можуть досягати 10-15Å. У цих порожнечах кристалічної решітки в геолітах присутні лужні та лужноземельні катіони, які замінюють негативні заряди каркасних (Al, O) -тетраедрів, займаючи лише малу частку їх об'єму. Завдяки наявності каналів у кристалічній решітці цеолітів, на відміну від польових шпатів, також забезпечується протидифузія іонів і гетеровалентний іонний обмін при кімнатній температурі. Однією з їх характерних особливостей є здатність цеолітів перетворювати катіони. Більшість пустот у кристалічній решітці цеолітів, які не зайняті катіонами, заповнені молекулами води.

Вода є відмінним компонентом усіх цеолітів, та цеоліти, на відміну від інших споріднених алюмосилікатів, є водними алюмосилікатами. Вода міститься у внутрішньокристалічних каналах цеолітів, в деяких випадках займаючи фіксоване положення в решітці у вигляді окремих молекул, тоді як в інших випадках порожнечі в решітці досить великі, щоб вони взаємодіяли лише у вигляді багатьох молекулярних додатків. Через міжмолекулярні водневі зв'язки, а також у рідкій воді разом з каркасом. Кількість води, присутня в кристалах різних цеолітів, змінюється і залежить від розміру внутрішньокристалічних пустот, які можуть заповнювати молекули води. У деяких кристалах геоліту об'єми пустот, доступних для молекул води, можуть досягати половини загального об'єму кристала.

Воду можна відокремити від кристалів цеоліту шляхом їх нагрівання без зміни структури кремнієво-кисневого каркаса. Кристали геоліту стають пористими. Однією з їх особливостей є здатність цеолітів перетворюватися на пористі кристали після зневоднення. У стані пористих кристалів цеоліти стійкі лише у вакуумі. Пористі кристали цеоліту можна повністю регідратувати в атмосфері водяної пари або у вологому повітрі. Процес зневоднення цеолітів зворотний тільки в тих випадках, коли виділення води при нагріванні кристалів не супроводжується незворотними змінами структури кристалічної решітки; інакше регідrataція цеолітів неможлива або обмежена [24].

У паровій атмосфері інших сполук пористі кристали поведуться як молекулярні сита; вони відбирають невеликі за розміром молекули, які проникають у внутрішні кристалічні порожнечі цеолітів і не поглинають ефективні молекули за розміром вузьких ділянок в системі звичайних каналів, що проникають в каркас цеолітів. Внутрішньокристалічні канали різних цеолітів і вузькі ділянки авіаційної системи є шести-, восьми- і дванадцятичленними кисневими кільцями, діаметри яких залежать від кількості атомів кисню в цих кільцях і їх геометрії.

При поглинанні органічної речовини з води пори радіусом менше 0,5 нм практично недоступні. Розмір мікропор порівнянний з розміром поглинених молекул, причому пори більше 0,5 і менше 1,5–1,6 нм мають основну частку всього поглинання. Поглинання фенолів на сорбентах, поверхня яких покрита гідрокси- та

оксигрупами, а також специфічні (дисперсійні та електростатичні) взаємодії утворюють комплекси з міжмолекулярними водневими зв'язками (композиційний механізм).

Властивості пористих кристалів як молекулярних сит залежать від хімічного складу кристалів, природи і розміру катіонів, які замінюють негативний заряд полімерного іона кремнію. Від їх хімічного складу залежать і інші властивості цеолітів: термічна стійкість решітки, хімічна стійкість у кислому середовищі, поглинальна здатність та ін.

Водневі форми цеолітів мають специфічні властивості. Геолітами називають солі відповідних алюмокремнієвих кислот. Таких кислот у природі не існує, але за допомогою певних хімічних реакцій цеоліти можна перевести на негативний заряд (Al, O) – замінивши значну частину катіона на тетраedr каркаса за допомогою протонів. Такі H-форми цеолітів мають усі властивості кремнієвих кислот. Як і алюмосилікатні каталізатори, цеоліти у формах водню мають високу каталітичну активність і здатні перетворювати водень в інші катіони, що характерно для кислотних форм інших іонообмінників.

Таким чином, властивості цеолітів, з одного боку, пов'язані зі специфічними властивостями геометрії їх кристалічної решітки, а з іншого – з їх хімічним складом.

Серед синтетичних цеолітів також відомо, що цеоліти мають як постійне, так і змінне співвідношення $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$. Зміна цього співвідношення в синтетичних кристалах можлива в більш широкому діапазоні, ніж це відомо для їх природних структурних аналогів. Істотним змінам піддається катіонна складова цеолітів - природа і кількість катіонів, що замінюють негативні заряди (Al, O) - тетраедри каркаса. Це пов'язано з нерівністю складу природних і синтетичних цеолітів і відносною нестабільністю властивостей, що затушовують можливості хімічної класифікації цеолітів [25].

2.3.3. Хімічний склад природних цеолітів.

Ознаки хімічної класифікації цеолітів можна знайти в термінах «цеоліти з високим вмістом кремнію» – ціоліти з високим співвідношенням SiO_2 : Al_2O_3 та «кислотостійкі цеоліти». Широко використовуються такі назви, як Na-, K-, Ca- тощо - геоліти для кристалів, синтезованих в алюмосилікатних системах або отриманих шляхом катіонного обміну. Іноді зустрічаються каркасні, шаруваті та волокнисті цеоліти, але ця класифікація умовна, оскільки всі цеоліти необхідно віднести до структур каркасного типу в кремнієво-глиноземних сітках, незалежно від зовнішнього вигляду кристалів і властивостей їх структурних елементів, в яких усі оксигени відокремлюються.

Сміт розробив першу структурну класифікацію цеолітів. Ця класифікація заснована на загальності структурних елементів, з яких побудовані цеолітні скелети кожної структурної групи. Сміт поділяє цеоліти на п'ять структурних груп: група анальцима $\text{Na}_{16}[(\text{AlO}_2)_{16}(\text{SiO}_2)_{32}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_2[(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_8] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ група філліпситу, група натроліту $\text{Na}_{16}[(\text{AlO}_2)_{16}(\text{SiO}_2)_{24}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ і група модерніту $\text{Na}_8[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{40}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. Скелети цеолітів цієї групи по-різному пов'язані між собою. Будова цеолітів шабазиту в основі групи лежать шестичленні кільця тетраедрів, які з'єднані різними способами. Структуру сучасності утворюють вертикальні ряди п'ятикутних кілець тетраедрів і для груп натроліту є типовими ланцюги тетраедрів [26].

Одинадцять природних цеолітів, як і більшість синтетичних цеолітів, не повністю зрозумілі за своєю структурою і не включені до структурної класифікації Сміта.

Хімічний склад цеолітів зазвичай виражається ідеальними принципами. У цих формулах співвідношення Si:Al є постійними, які є змінними в більшості природних цеолітів. У деяких випадках ідеальні принципи засновані на старих даних аналізу одиниць.

Критерієм для оцінки чистоти аналізованого матеріалу можуть бути значення та межі зміни молярних співвідношень цеоліту: SiO_2 : $\text{Al}_2\text{O}_3 > 2$ і $(\text{Me}_2\text{O} + \text{MeO})$:

$Al_2O_3 = 1$. Воно повинно бути близьким до 100%. Через загальний склад цеолітів і постійну точність визначення оксидів, присутніх в цеолітах, можна вважати, що хімічні аналізи із загальною масою відсотка в діапазоні 99,5 - 101,0 дозволять адекватно класифікувати результати [27].

2.3.4. Фізичні властивості цеолітів

Таблиця 2.2.

Значеннями показників заломлення променів

Характеристика	Кліноптилоліт Сокирин.	Кліноптилоліт Тушин.	Шунгіт	Сапоніт
Хімічна формула	$Na[AlSi_5O_{12}] \cdot 6H_2O$	$Na[AlSi_5O_{12}] \cdot 6H_2O$	$SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot FeO \cdot MgO$	$NaMg_3(AlSi_3O_{10}) \cdot (OH)_2$
Зовнішній вигляд	Гранульований.	Гранульований	Кристалічний	Порошкоподібний
Колір	Світло-зелений	Світло-зелений	Чорний	Червонуватий
Мас.доля цеоліту	70	70	62	65
Пит.поверхня	50-55 м ² /кг.	60-65 м ² /кг	?	?
Густина	2,1 г/см ³ .	2,15 г/см ³ .	2-2,4 г/см ³ .	4,3-4,7 г/см ³
Термостійкість	до 700°C	до 700°C	?	?
Пористість	Близько 45 %	Близько 45%	До 5%	Близько 50 %
Іонообмінна ємкість	0.9-1,5 мг-екв / г	0.9-1,5 мг-екв г	?	3-10моль/100г SiO ₂

Електропровідність	Не характерна	Не характерна	1500Ом ⁻¹	Не характерна
Діаметр вхід.вікон	0,34 нм	0,35 нм	?	?

Зразки зазвичай безбарвні або білі. Іноді вони пофарбовані в жовтий, коричневий або червоний колір через домішки гідроксиду заліза. Колір деяких іонообмінних форм цеолітів залежить від рівня гідратації зразка. Таким чином, Соформи багатьох цеолітів у зневодненому стані після зневоднення мають синій і червоний колір.

Діелектричні властивості та електропровідність геолітів виняткові. Санітарногігієнічний стан території України показав, що фактором ризику для людини та навколишнього середовища є використання поверхневих та підземних вод централізованих та децентралізованих джерел водопостачання.

Концентроване та децентралізоване водокористування Для визначення рівня природного забруднення води необхідні моніторингові дослідження [28].

В даний час дуже актуальним є проведення екологічних досліджень рівня забруднення навколишнього середовища території аеропорту, особливо водних ресурсів, оскільки в науковій літературі недостатньо розкриті методи оцінки техногенного впливу на їх стан. Вирішення цієї проблеми дасть можливість вирішувати питання збереження та відновлення водних ресурсів на науковій основі.

Будинки та споруди технічного обслуговування повітряних суден, а також допоміжні будівлі та споруди - джерела промислових стічних вод в аеропортах. Основними джерелами побутових стічних вод є будівлі та споруди для транспортного обслуговування: аеропорт, готель, їдальні, а також прилеглі до аеропортів території.

Поверхневий стік з території авіакомпаній включає наявність мінеральних сплавів, нафтопродуктів, фенолів, важких металів, хімічних сполук для миття літаків, мінеральних масел, розчинених органічних забруднень та азотистих речовин. Дощова та тала вода також поглинає частину димових газів від котлів, а

також шкідливі викиди автомобілів і літаків, які стоять в аеропорту. У середньому при скиданні 1 м³ промислових стічних вод з авіакомпаній виявляється забрудненим 60 м³ природної води [29].

Тому, оскільки якість поверхневих вод безпосередньо залежить від їхньої працездатності, оцінка та вдосконалення очисних споруд авіакомпаній, які скидають стічні води у поверхневі води, є дуже важливим фактором.

Для забезпечення екологічної безпеки авіакомпанії у великих аеропортах розподіл поверхневого потоку повинен бути іншим через його нерівномірний розподіл. Перш за все, необхідно очистити поверхневий стік із зон технічного обслуговування (включаючи майданчики: миття та протиобледеніння літаків спеціальними рідинами; обладнання для дегазації, що використовується в авіаційних та аерохімічних роботах; миття та фарбування літаків і лаків; літаки; мийні машини) . При інтенсивному руху транспорту та аеродромного обладнання необхідно очищати стічні води з ділянок авіаліній, площа яких становить 25% площі штучних покриттів аеродрому.

Комплексна оцінка якості зворотних вод підприємств з експлуатації та ремонту повітряних суден, моніторингові дослідження системи очищення стічних вод авіакомпаній [30].

2.4. Удосконалення очищення стічних вод підприємств авіаційної галузі від нафтопродуктів

Порівняно з іншими видами транспорту авіація виступає як специфічний забруднювач і негативно впливає на екологічний стан водних ресурсів. Природне забруднення води в районі аеропорту створює ризик через роботу повітряних транспортних процесів та погіршення якісних характеристик води.

Процеси повітряного транспорту можуть призвести до серйозного забруднення водних ресурсів промисловими та побутовими стічними водами. Природні води забруднюються також відкладенням забруднюючих речовин з вихлопних газів авіаційних двигунів, наземного транспорту та котлів.

Забруднення водних ресурсів також може бути викликано поверхневим стоком, викликаним дощем і талою крижаною водою, а також стіканням води під час вологого прибирання штучно критих приміщень. У сучасних умовах водойми в зоні впливу авіаційної промисловості перебувають під серйозним техногенним впливом, який зазнає змін гідрогеологічного, гідрохімічного та гідробіологічного режимів [31].

Водні ресурси, на які, крім стічних вод, впливають процеси повітряного транспорту: мінерали, феноли, важкі метали, хімічні сполуки для миття літаків, мінеральні масла, розчинені органічні забруднення та азотисті речовини. Але основними неокислювальними органічними речовинами забруднювачів води поблизу авіаліній є нафта та нафтопродукти.

Тому, оскільки якість поверхневих вод безпосередньо залежить від їхньої працездатності, оцінка та вдосконалення очисних споруд авіакомпаній, які скидають стічні води у поверхневі води, є дуже важливим фактором.

Нафтопродукти є дуже складними, леткими і є сумішшю різних матеріалів (низько- та високомолекулярних насичених, ненасичених аліфатичних, нафтоєвих, ароматичних вуглеводнів, кисню, азоту, сполук сірки, а також смоли, такі як смоли, асфаліди, бітум і гетероцисти) . Проте поняття «нафтопродукти» в гідрохімії умовно обмежене кількістю вуглеводнів аліфатичного, поліциклічного та ароматичного класу сполук. Згідно з визначенням, прийнятим на Міжнародному симпозіумі в Гаазі в 1968 році, нафтопродукти - це неполярні і низькополярні сполуки, що виділяються гексаном під час аналітичного контролю стічних вод.

У поверхневих водах вони присутні в різних формах міграції: розчинні, емульговані, у вигляді плівки на поверхні води, на твердих частинках суспензій і донних відкладеннях. Шкідливим впливом стічних вод, що містять нафтопродукти, є окислювальні процеси, які знижують вміст кисню у воді, підвищують біохімічну потребу в ній та погіршують органолептичні властивості води. Впливає на зміну запаху, смаку, кольору, поверхневого натягу, в'язкості води, шкідливих речовин, вода набуває токсичних властивостей і становить загрозу для екосистем водних ресурсів та здоров'я людей, які споживають воду з цими речовин. Крім того,

відновлення пошкоджених нафтою екосистем може тривати дуже довго 10-15 років. Бактеріальне окислення нафтопродуктів на дні водойм відбувається в 10 разів повільніше, ніж на поверхні. У джерелах води близько 40% нафти осідає на дно, 40% води становить емульсію і 20% — плівку на поверхні, що ускладнює винесення води (навіть товщиною 0,5 мм) у повітря. Самоочищення резервуарів від нафти відбувається дуже повільно. Через 2-7 діб вміст емульгованих нафтопродуктів у воді зменшується лише на 40% при 20°C і на 15% при 5°C [32].

Нафтові плівки заважають обміну енергії, тепла і вологи між гідросферою та атмосферою. Під впливом олії в організмі, що розвивається, відбуваються мутації. Нафтопродукти діють токсично на водну флору і фауну. Якщо риба після забруднення олією жива, її не можна їсти, оскільки вона має сильний маслянистий запах і неприємний смак. Крім того, потрапляння нафтопродуктів у воду обмежує доступ сонячного світла, ускладнюючи процеси фотосинтезу у воді, що також спричиняє загибель рослин і тварин.

Українське законодавство встановлює дуже жорсткі вимоги до вмісту нафтопродуктів у поверхневих і стічних водах. Вміст нафтопродуктів у стічних водах обмежений, оскільки ефективність їх утилізації на очисних спорудах не перевищує 85%. Гранично допустимі концентрації (ГДК) нафтопродуктів у побутовій та питній воді встановлені на рівні 0,3 та 0,5 мг/дм³ відповідно. Вміст нафтопродуктів у стічних водах підприємства не повинен перевищувати 10 мг/дм³.

Навіть трохи більш токсичні речовини річкової води, наприклад нафтопродукти, можуть змінити її трофічний рівень, сприяючи збільшенню водних ресурсів відповідно до гіпертрофічного стану. У таких водоймах втрачаються окремі ланки трофічного ланцюга, що призводить до його скорочення, зміни морфологічних і функціональних параметрів компонентів біоценозу, порушення взаємовідносин між організмами на різних трофічних рівнях.

Метою роботи є оцінка очисних можливостей міжнародного аеропорту «Київ» (Жуляни), заводу № 410 цивільної авіації та суміжних відомств, а також

удосконалення технічної схеми очищення стоків процесів промислового транспорту від нафтопродуктів [33].

Оцінка спроможності авіакомпаній очищення стічних вод від нафтопродуктів.

Для забезпечення екологічної безпеки підприємств з експлуатації та ремонту повітряних суден необхідно вивчити ефективність роботи очисних споруд цих підприємств.

Стічні води з міжнародного аеропорту «Київ» (Жуляни) заводу № 410 ЦА очищаються та дезінфікуються в комплексі двохочисних споруд. Крім цих компаній, очищення здійснюється на очисних спорудах Солом'янського району, ВАТ "АТЦ України", "ЕСКО", ВАТ «Спецавія» та "Національні авіалінії України". Загальна площа збору очищених стічних вод на першому блоці очисної споруди становить 284801 м². Площа водозбору другого блоку становить 166828 м². Він очищає стічні води зі злітно-посадкової смуги, доріжок і паркувальних майданчиків в аеропорту. За технічною схемою забруднені стічні води з цих територій можна віднести до стічних вод зі штучних поверхонь.

Після очищення стоки розглянутих предметів скидаються в р. Нивка в міській зоні одним колектором, що вимагає більшої уваги до їх впливу на екологічний стан річки. Склад стічних вод, що надходять на очищення, тісно пов'язаний з видами діяльності цих підприємств, сировиною та різними добавками, їх характеристиками, типом і комплектністю виробничого обладнання [34].

Основними показниками потужності очищення стічних вод в аеропорту «Київ» та суміжних установах є вміст нафтопродуктів та зважених речовин. Крім того, якість очищених стічних вод контролюють за такими показниками: іонні поверхнево-активні речовини, БСК, ХСК, амонійний азот, нітрати, нітрати, фосфати, феноли, хлориди, сульфати, вміст заліза, сухих речовин і рН.

Згідно з паспортом очисних споруд, проектний показник потужності очищення води від нафтопродуктів становить 0,5 мг/л. Показники роботи свідчать, що очисні споруди першого блоку дозволяють знизити вміст нафтопродуктів у стічних водах з 0,85 до 0,32 мг/л. При цьому початковий вміст нафтопродуктів у стічних водах другого блоку, де очищається вода з злітно-посадкової смуги, доріжок

та стоянок в аеропорту, становить 0,92 мг/л. Після процесу очищення вміст нафтопродуктів знижується до 0,35 мг/л. Пройшовши очисні споруди, стічні води потрапляють у відкритий штучний канал, далі потрапляють у болото та протоку на річці Нивка, яка протікає через місто Київ і є притокою річки Ірпінь, що несе воду до Київського водосховища розташованого вище водозабору питної води. Таким чином, всі жителі міста є певною мірою споживачами цієї води [35].

Річка Нивка контрольована, її «озеро» становить близько 2,2%, що найвищий показник з усіх малих річок Києва, де побудована система рибних ставків, які постачають рибну продукцію жителям.

У зв'язку з цим якість води в річці Нивка має відповідати стандартам якості рибних водойм. Тобто ГДК нафтопродуктів у воді не повинна перевищувати 0,3 мг/дм³. Порушення цих умов може призвести до погіршення якості води та вплинути на стан біоти.

До комплексу споруд для очищення стічних вод, як правило, входять механічні очисні споруди. Залежно від необхідного рівня очищення їх можна замінити на біологічні чи фізико-хімічні очисні споруди, а за високих вимог до очисних споруд входять споруди глибокої очистки.

Звичайні механічні методи очищення традиційно використовуються для очищення стічних вод авіакомпаній перед їх скиданням у річку. У досліджуваних очисних спорудах додатково використовується хімічні методи очищення. Перший і другий блоки очисної споруди – це 4 бункерні пісколовки, 4 бункери відстійника шламу, 1 бункерні нафтоуловлювачі, 4 бункерні відстійники та додаткова система очищення з графітовим адсорбентом. Ступінь очищення стічних вод перед скиданням у р. Нивка має відповідати нормативам, затвердженим для розрахунку тимчасово скиданих скидів.

Проте останніми роками через інтенсивність господарсько-виробничої діяльності ГДК рибної промисловості перевищили за багатьма показниками: амонійний азот, селітра, мідь, хром, цинк, свинець і фенол [36].

Проаналізувавши статистичні дані, ми дійшли висновку, що нафтопродукти є основними забруднювачами стічних вод, які надходять від авіакомпаній протягом

багатьох років. Експериментальними дослідженнями встановлено, що їх вміст значно перевищував ГДК після очисних споруд при скиді в р. Нивка. Аналіз потужності очисних споруд та результатів якості стічних вод підприємств, що експлуатують та ремонтують повітряні судна, що скидають у річку Нивка, свідчить про необхідність удосконалення їх неналежного очисного та виробничого процесу та покращення роботи очисних споруд. Модернізація технічної схеми очищення стічних вод процесів повітряного транспорту, вироблених з нафтопродуктів, в основному здійснюється для очищення стічних вод, в яких одним із основних забруднювачів є нафтопродукти, можуть бути використані такі методи очищення: механічні, фізико-хімічні, хімічні та біологічні. Об'єкти механічної очистки включають пісколовки, нафтоуловлювачі, відстійники, флотаційні та фільтрувальні установки. Механічна обробка здійснюється для стабілізації нерозчинних грубодисперсних забруднень зі стічних вод шляхом фільтрації. Конструкції, що виникають при осіданні легких частинок за рахунок плаваючих матеріалів, називаються жируловлювачами, маслоуловлювачами, нафтоуловлювачами тощо.

Фізико-хімічними методами очищення стічних вод від нафтопродуктів є коагуляція, флотація та сорбція [37].

Основним методом хімічного очищення є окислення. Цей метод використовується для нейтралізації промислових стічних вод, що містять токсичні домішки (ціаніди, сполуки міді та цинку, сірководень тощо), оскільки в якості реагенту зазвичай використовуються хлор, гіпохлорит натрію або кальцію, діоксин хлору, озон, технічний кисень. Механічно та фізико-хімічно очищені стічні води все ще містять велику кількість розчинених і тонко розкладених нафтопродуктів, а також інших органічних забруднювачів і не будуть скидатися у резервуар без подальшої обробки.

Найбільш універсальним методом очищення стічних вод від органічних забруднювачів є біологічний метод. Це залежить від здатності мікроорганізмів використовувати різні види органічних речовин у стічних водах як джерело живлення в процесі їх життєдіяльності. Завданням біологічного очищення є перетворення органічних забруднювачів у нешкідливі продукти окислення H_2O ,

CO₂, NO₃, SO₄ та інші. Процес біохімічного знищення органічних забруднень в очисних спорудах відбувається під комплексною дією бактерій і мікроорганізмів, що ростуть у цьому середовищі. Біохімічне очищення стічних вод, що містять нафтопродукти, проводять у повітряних фільтрах (біофільтрах), аеротенках та біоставках [38].

Перевагами біологічного методу очищення є можливість видалення зі стічних вод різноманітних органічних сполук, включаючи конструкцію токсичних, простих пристроїв, відносно низьку вартість обслуговування. У той же час використання таких методів очищення вимагає суворого дотримання технічного режиму очищення та контролю концентрації окремих забруднень, що мають токсичну дію на мікроорганізми.

Враховуючи, що нафтопродукти є основними забруднювачами стічних вод авіакомпаній, розроблено технічний план очищення стічних вод авіакомпаній, який включає наступні етапи:

- 1) механічне очищення стічних вод за допомогою піскоуловлювачів і відстійників (зниження щільності крупних і дрібних частинок);
- 2) біологічне очищення стічних вод з використанням плаваючих балонів для мікробного розчину – біопрепарату «Еконадін» (зниження концентрації нафтопродуктів);
- 3) біологічне очищення стічних вод гідрофільних інженерних споруд (мінеральні сполуки азоту, зниження концентрації важких металів).

Для видалення різноманітних залишків із стічних вод, піску та зважених речовин з вододілу авіакомпанії рекомендуємо перед існуючими очисними спорудами розмістити систему пісколовків і відстійників, які стабілізують зважені речовини та видалять їх із стічних вод з використанням ерліфтів [39].

Очищені стічні води від піску та зважених речовин надходять в існуючі сучасні резервуари, де здійснюється їх фізична та біологічна очистка. Для цього в ємності до та після встановлення тонкошарового відстійника для локалізації та вилучення поверхневої плівки нафтопродуктів розміщують плаваючі бони з

гідрофобним сорбентом на основі нанорозмірних мінеральних волокон. Видалення нафтопродуктів з навколишнього середовища обумовлено їх високою поглинальною здатністю (1 кг сорбенту поглинає 50 кг нафтопродуктів).

У ємність також додають "Еконадін", який сприяє знищенню нафтопродуктів мікроорганізмами. Цей бактеріальний препарат створений на основі нафтоокислювальних бактерій, які виявляють всмоктуючу та руйнівну дію щодо нафтових вуглеводнів, усуваючи потребу в зборі після поглинання нафтопродуктів, забезпечуючи їх знищення у водному середовищі і є гідрофобним. Переміщення стічних вод і управління аеробними умовами здійснюються за допомогою аераторів, які живляться від вентиляторів стисненого повітря. Зважені речовини та частинки препарату.

"Еконадін", суспендовані з краплями нафти. Після протікання стічних вод через тонкошаровий відстійник, розміщений у резервуарі для запобігання проникненню, очищена вода надходить у накопичувальний резервуар і надходить за допомогою насоса потім очищені стічні води скидають у річку Нивка.

Запропонована технологічна схема очищення стічних вод авіакомпаній від нафтопродуктів зменшить їх кількість на виході в поверхневі водні ресурси в середньому на 82% [40].

2.4.1. Характеристика кліноптілоліту

Мінерали кліноптілоліту є найпоширенішими цеолітами в природі. У природі кліноптілоліт був знайдений у змінах вулканічних туфів та інших пірокластичних порід. Крім того, він міститься в бентонітовій глині. Кліноптілоліт був відкритий в 1890 році (Вайомінг, США). Поширений, особливо на сході США.

Великі родовища кліноптілоліту також виявлені в Україні (Карпати). Хімічний склад мінералів гелодит-кліноптілолітового ряду характеризується зміним співвідношення Si:Al. Існують значні варіації в складі обмінних катіонів. Тому засоби з низьким вмістом кремнію багаті кальцієм, який часто містить барій і стронцій. Високий вміст кремнію багатий натрієм і калієм. Як правило, калій вище

натрію, але в природі зустрічається кліноптилоліт з великим вмістом катіону натрію.

Відсоток води в кліноптилоліті коливається від 17 до 24 молекул на одиничну клітинку. Зразки з високим вмістом кальцію містять більше води, ніж калію. У структурі кліноптилоліту молекули води займають сім позицій. Вони діляться на дві категорії: по-перше, це не залежить від складу катіонів у моделі використання, а подруге, залежить від наявності певних катіонів у каналах. Катіони кальцію, калію та натрію мають оточення з молекули води та змішана та каркасних оксигенів [41].

Параметри елементарної комірки не сильно залежать від хімічного складу.

Для пробного дослідження кліноптилоліту Сокірницького родовища Закарпатської області (партія 71107). Характеристика кліноптилоліту, з яким проводилося дослідження.

Таблиця 2.3

Хімічна формула	$\text{Na}[\text{AlSi}_5\text{O}_{12}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Зовнішній вигляд	Порошкоподібний
Запах	Без запаху
Колір	Світло-зелений
Масова доля цеоліту, %	70
Масова доля води (не більше), %	10
Сингонія:	Моноклінна, $a = 7,41 \text{ \AA}$; $b = 17,89 \text{ \AA}$; $c = 15,85 \text{ \AA}$; $\beta = 91,29^\circ$; $V = 2100,6 \text{ \AA}^3$.
Густина:	2,15
Границі зміни складу:	Присутні також Ca, K, Mg; Na, K.
Термостійкість	Стійкий до 700°C .
Кислотостійкість по збереженню цеолітової фази	Не менше 90%

Пористість	Близько 45 %
Гранична іонообмінна ємкість порошку	260 (безводного) і 220 (гідратованого) мг.екв. на 100 г
Іонообмінна ємкість по Ca ²⁺ , Na ⁺ , K ⁺	90-150 мг.екв. на 100 г

Характеристика кліноптилоліту

Кліноптилоліт дуже стійкий до зневоднення, після чого добре поглинає H₂O та CO₂. Деякі кліноптилоліти також поглинають O₂ та N₂.

Таблиця 2.4

Міжплощинні відстані для ідентифікації кліноптилоліту

Міжплощинні відстані, d, нм	Орієнтовна інтенсивність піку, %	Міжплощинні відстані, d, нм	Орієнтовна інтенсивність піку, %
0,525	15	0,336	100
0,512	20	0,317	35
0,466	25	0,297	85
0,427	20	0,280	25
0,396	80	0,182	10
0,343	35		

Аналіз зразка показав, що кліноптилоліт є окремою речовиною з вмістом інших цеолітних фракцій не більше 2%. Калієво-натрієвий кліноптилоліт більш стійкий до термічної обробки - кальцієвий кліноптилоліт розкладається при 450-500 С, а калієво-натрієвий - 700 °С. Кліноптилоліт кальцію має сорбційну здатність і на 50% вище, ніж калієво-натрієвий. Кліноптилоліт тифу, мають високу кислотність, стійкість до лугів, а також значну механічну стійкість [42].

Відомо, що синтетичні та природні цеоліти мають можливість іонного обміну щодо катіонів різних металів (Ag⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺ та іонів амонію). Проте

кліноптилоліт, на відміну від глиняних сорбентів, характеризується зниженою швидкістю катіонного обміну.

Встановлено, що кліноптилолітові фільтри очищують воду не тільки від грубозернистих матеріалів, а й від фрикційних осередків мінерального та органічного походження. Використання кліноптилолітових фільтрів у поєднанні з хлоруванням, озонуванням та контактною коагуляцією може призвести до більш ефективного очищення питної води, ніж при використанні двошарових фільтрів. Кліноптилолітові фільтри забруднюються повільніше, ніж кварцовий пісок, тому очищення їх циклу може зайняти до 4-6 годин залежно від швидкості подачі води.

Як видно з наведеного вище огляду літератури, в доступній літературі немає інформації про поглинаючі властивості кліноптилоліту по відношенню до органічних речовин і особливо фенолів [43].

2.4.2. Шунгіт – загальна характеристика, склад, структура, властивості, застосування

Шунгіт - це природний мінерал, що складається з кристалів вуглецю, утворених специфічним чином. А вуглець, як ми його знаємо, є одним з основних поживних речовин, основою життя на Землі. Походження шунгітів, яким більше 2 мільярдів років, досі не встановлено. Існує гіпотеза, що шунгіти - це залишки планети фітон, яка колись існувала в нашій Сонячній системі. Ці мінерали є лише в одній точці нашої планети - на Карельському півострові. Причому у вигляді грудочок – «глобул». Саме ці «глобули» проникають у воду, перетворюються, будують молекули води, надають лікувальні властивості.

Наприкінці ХХ століття вчені пояснили причини лікувальної дії шунгіту. Як виявилось, цей мінерал складається переважно з вуглецю, більша частина якого представлена молекулами його сферичної трансформації – флуоресценції.

Фуллерени — це особлива форма вуглецю, яка була синтезована в наукових лабораторіях у спробі імітувати процеси, що відбуваються в космосі, і пізніше була виявлена в земній корі. Про важливість відкриття свідчить той факт, що вчені, що

працюють над цією темою, отримали Нобелівську премію в 1997 році. Щоб зрозуміти природу казкового шунгіту, необхідно детальніше розглянути властивості фулеренів [44].

Донедавна вважалося, що вуглець має лише три форми існування - алмаз, графіт і карбін. Ці матеріали відрізняються своєю структурою. Кожен атом вуглецю в структурі алмаза знаходиться в центрі тетраедра, піки якого є чотирма сусідніми атомами. Ця структура визначає властивості алмазу як найбільш твердого матеріалу, відомого на землі.

У кристалічній структурі графіту атоми вуглецю утворюють гексагональні кільця, які утворюють міцну і стабільну мережу бджолиних вуликів. Сітки розташовуються одна над одною погано зв'язаними шарами. Така структура визначає специфічні властивості графіту: низьку твердість і здатність легко розшаровуватися на дрібні шматочки.

Але атом фулерену має сферичну поверхню, утворену шестикутниками та п'ятикутниками та порожня всередині. У природі є чітка послідовність цього зв'язку – кожен шестикутник межує з трьома шестикутниками і трьома п'ятикутниками і тільки з кожним п'ятикутником. Атоми вуглецю, які утворюють сферу, утримуються разом за допомогою міцного ковалентного зв'язку.

Фулерени можуть бути використані у виробництві фармацевтичних препаратів, ракетобудування, військового застосування, електроніки, оптики, машинобудування, технологічних продуктів, комп'ютерів тощо, а зі зростанням технологій ця технологія стає все більш ефективною та простішою.

Один із колишніх радянських вчених з Університету Арізони (США) досліджував зразки карельського шунгіту і, на диво, виявив існування на Землі унікальної речовини в науковому світі після відкриття глобул вуглецю з фулеренами. Після цього почалися інтенсивні пошуки інших видів, що містять фулерени, і виникли питання про їх походження на Землі.

У випадку з шунгітовими породами логічно припустити, що цілюща дія "Марциальных вод" і "Царевненого источника", відкриті в 1714 році, почала пояснювати наявність фулеренів у шунгіті. Було висловлено припущення, що

органічні радикали можуть бути приєднані до молекул фулерену в шунгітах, які дозволяють фулерену утворювати водні розчини, які вчені досі намагаються створити [45].

Структура шунгіту: руда являє собою суміш різних вуглецевих алотропних модифікаторів, в якій рівномірно розподілені наночастинки рівномірно розподілених силікатів. Шунгітовий вуглець має аморфну структуру, високу реакційну здатність у теплових процесах, високі абсорбційні та каталітичні властивості, електропровідність та хімічну стійкість.

Хімічний склад: SiO_2 (57,0%), TiO_2 (0,2%), Al_2O_3 (4,0%), FeO (2,5%), MgO (1,2%), H_2O кристал. (4,2%), K_2O (1,5%), S (1,2%).

Основними характеристиками цієї породи є:

1. Щільність - 2,1 - 2,4 г / см³;
2. пористість - до 5%;
3. електропровідність - 1500 Ом⁻¹;
4. внутрішня поверхня - до 20 м²/год;
5. абсорбція активна відносно бактерицидних клітин;
6. частини шунгіту, незалежно від їх розміру, мають біполярні властивості. Результатом є висока адгезія і здатність шунгіту змішуватися з усіма без винятку інгредієнтами;
7. має бактерицидні властивості.

Крім унікальних природних фулеренів, шунгіт містить майже всі предмети таблиці Менделєєва. Унікальність цієї породи полягає в її вибірковій дії. При контакті з людиною шунгіт вбирає і вбиває все зайве, а також «додає» і відновлює необхідні людині елементи.

В основі цього явища лежать іонообмінні властивості шунгіту, що дозволяє виділяти з організму певні забруднення. Крім того, шунгіти можуть забезпечити нас необхідними макро- та мікроелементами, а також є вибіковим: з багатьох елементів у цих мінералах організм вибирає саме те, що йому потрібно. Таким чином, організм

поступово приходять до відновлення мінерального балансу, що допомагає вилікувати багато хронічних захворювань, відновити енергетичний статус [46].

Очистка скидів води шунгітом:

Шунгіт має здатність очищати воду майже від усіх органічних речовин (включаючи нафтопродукти та пестициди), а також багатьох металів і неметалів, від бактерій і мікроорганізмів. Чиста і м'яка вода Онезького озера, яка відповідає всім суворим вимогам гігієни і яку можна пити без очищення, є результатом тисячолітньої взаємодії цієї води з шунгітом. Та й лікувальні властивості Марциальних вод сьогодні приписують шунгітовим каменям, які проходять через них. Справа в тому, що знайдені в цій воді сульфати кремнію, магнію і металів містяться у воді інших сучасних джерел. Тим часом Марциальні води не мають аналогів за дією на організм людини, тому їх цілющі властивості в даний час приписують грудочкам глобуліту або стародавнім вуглецевим кулькам, які потрапляють у воду при взаємодії з шунгітом.

Промислове виробництво фільтрів на основі шунгіту почалося в 1990-х роках, за цей час було проведено кілька досліджень впливу очищеної води на організм людини і було доведено, що шунгітова вода абсолютно нетоксична.

Шунгіт повністю очищає воду від різних домішок (хлорорганічних сполук, нітритів і нітратів, надлишку міді, марганцю, заліза) – від яєць гельмінтів, усуває її помутніння, неприємний смак, запах. Шунгіт видаляє з води важкі метали, видаляє органічні та хлорорганічні забруднення водопровідної води, очищає механічні домішки, у тому числі фрикційне залізо у водопровідних трубах. Він насичує воду солями кальцію і магнію, а також дезінфікує організм людини без використання мікроелементів, хлорування або ультрафіолетового випромінювання в оптимальних концентраціях.

Вчені довели, що шунгіт виділяється в газовану воду у вигляді фулеренів у гомеопатичних дозах. Шунгітова вода стає не тільки чистою питною водою, а й молекулярно-колоїдним розчином гідратної флуоресценції, профілактичним засобом з різнобічним впливом на організм [47].

2.5. Висновки до розділу

Тому можна зробити висновок, що основний напрямок захисту довкілля - це попередження заднення довкілля.

Такий підхід завдяки впровадженню нових технологій для запобігання забрудненню навколишнього середовища, заходів із збереження енергії та ресурсів як у виробничих, так і в місцевих системах очищення стічних вод, замінити системи очищення стічної води набагато простіше та набагато дешевше, що зменшує рівень забруднення замість встановлення додаткових етапів очищення.

РОЗДІЛ 3 УДОСКОНАЛЕННЯ ОЧИЩЕННЯ СТИЧНИХ ВОД ВІД ФЕНОЛІВ НА БАЗІ ПРИРОДНИХ СОРБЕНТІВ

У роботі використовуються:

- Остаточне маркування "Ч"
- 2% розчин 4-аміноантипірину (свіжоприготований);
- 2% розчин хлориду амонію;
- 8% розчин калію гексаціаноферрату (3);
- 0,1 нормальний розчин NaOH;
- 0,1 загального розчину H₂SO₄;
- Ошурки хвойних порід (фракція > 0,05 мм).

Обладнання:

спектрофотометр СФ-46, щільність - 0,15 мм, довжина хвилі 510 нм;

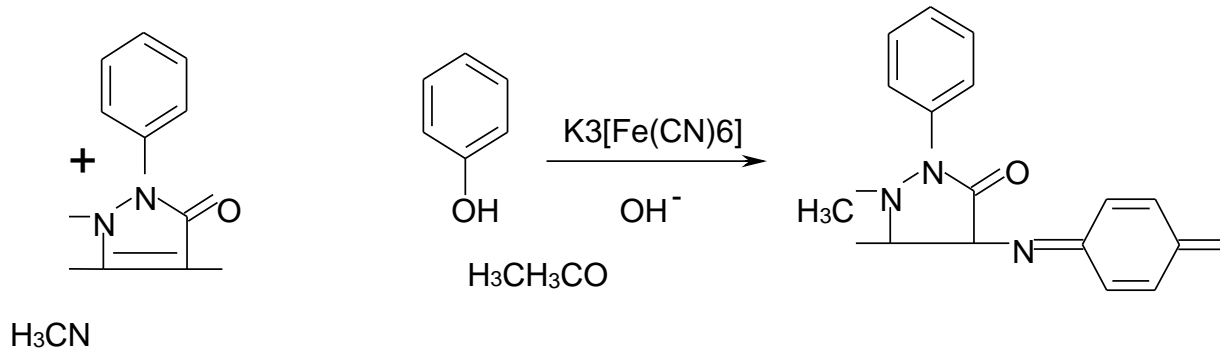
аналітичні терези;

колби мірні 25, 100, 200, 250 мл.;

піпетки на 5, 10 мл.

3.1. Методика кількісного визначення фенолу у воді

Визначення фенолу у водних розчинах проводили за методикою. Для визначення суми фенолу використовували метод із застосуванням 4-аміноантипірину. Коли ця сполука взаємодіє з фенолом у лужному середовищі в присутності окислювача, утворюється кольорова сполука, яка розчиняється у воді та хлороформі.



У цьому методі фенол можна виявити в дуже розведених розчинах (наприклад, 0,5-1 мг/л води). Якщо концентрація розчину все ще низька (менше 5 мг/л), фотометричне визначення проводять у водному розчині [48].

Стандартні остаточні розчини для калібрування.

1) Базовий розчин: 1 г фенолу розчиняють в 1 л свіжокип'ячої та охолодженої дистильованої води. Такий розчин можна використовувати протягом місяця.

2) 10 мл розчину (1) розводять до 1 л свіжокип'яченої та охолодженої води, 1 мл розчину містить 0,01 мг фенолу. Цей розчин готується щодня.

3) 50 мл розчину (2) розчиняють у 500 мл дистильованої та охолодженої води. 1 мл розчину містить 0,001 мг фенолу. Цей розчин готували за 2 години до використання.

Для побудови калібрувального графіка в мірні колби на 100 мл піпеткою вносили: 0; 10,0; 20,0; 30,0; 40,0 і 50,0 мл розчину (2) або (3) (0,01 або 0,001 мг/мл фенолу). Вміст колби розбавили дистильованою водою приблизно до 50 мл, додали 5 мл розчину хлориду амонію та довели рН розчину з 9,8 до 10,2 за допомогою розчину аміаку (рН розчину контролювали за рН метром). Потім додавали 2 мл розчину 4-аміноантипірину та 2 мл розчину фероціаніду калію (3) і розчини розбавляли водою. Через 15 хв вимірювали оптичну густина кожного розчину при довжині хвилі 510 нм. у кювету з товщиною шару 1 см. Поміщають розчин пасивного досліду в кювету порівняння.

Розчин, що містить менше 0,5 мг фенолу, поміщали в колбу на 100 мл. Розчинити вміст колби приблизно в 50 мл води, додати 5 мл розчину хлориду амонію, довести рН до 9,8-10,2, додати 2 мл розчину 4-аміноантипірину та 2 мл розчину калію гексацианоферату (3). Розчини для маркування дистильованою водою. Через 15 хв вимірювали оптичну густина кожного розчину при довжині хвилі 510

нм. у кювету з товщиною шару 1 см. Поміщають розчин пасивного досліджу в кювету порівняння [49].

3.1.1. Методика експерименту

Для дослідження готували фенольні розчини різної концентрації по 25 мл. До розчинів додавали зразок (4 г) тирси і періодично перемішували суміш протягом 24 год.

Після сорбції тирсу фільтрують і фотометрично за методикою визначають вміст залишкового фенолу у фільтраті [50].

Того ж дня готували розчини для створення калібрувального графіка.

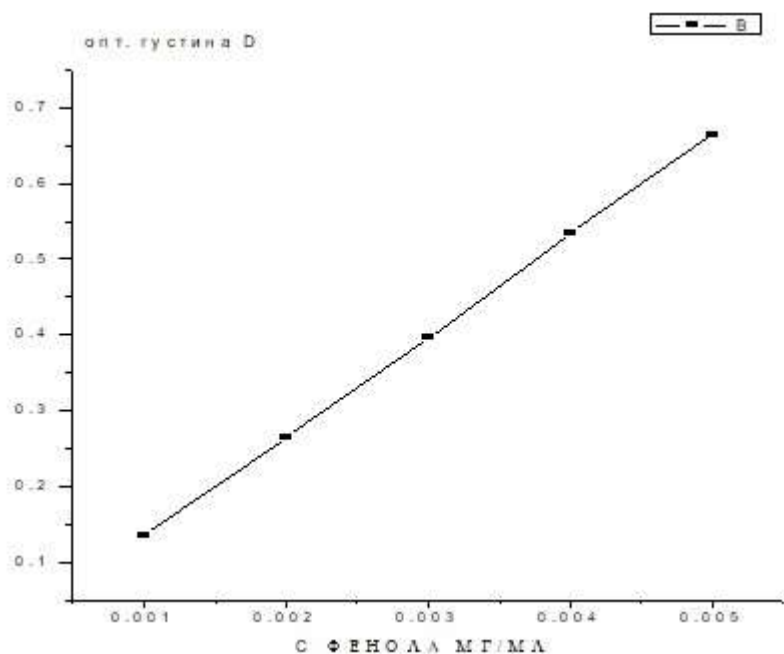


Рис.3.1. Графік для розчинів фенолу

Таблиця 3.1

Калібровочний графік для визначення концентрації фенолу

С фенолу, мг/мл	Опт. густина D (1)	Опт. густина D (2)	Опт. густина D (3)
0,001	0,135	0,135	0,135

0,002	0,265	0,265	0,265
0,003	0,397	0,396	0,396
0,004	0,534	0,534	0,533
0,005	0,665	0,665	0,664

3.1.2. Сорбція тирсою з нейтральних водних розчинів

Таблиця 3.2.

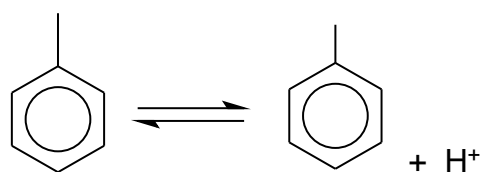
Результати сорбції фенолу тирсою з нейтральних водних розчинів

Вихідна концентрація фенолу, мг/мл	Залишкова концентрація фенолу, мг/мл	Сорбовано фенолу, мг	Глибина сорбції %
0,001	0,0009	0,0001	10
0,002	0,00109	0,00091	45,5
0,003	0,00124	0,00176	58,6
0,004	0,0024	0,0016	40
0,005	0,0034	0,0016	32

Як видно з наведених вище даних, зміна концентрації фенолу в вихідному розчині на глибину сорбції впливає не лінійно, а максимальна сорбція спостерігається для розчинів з вмістом фенолу 0,003 мг/мл. Проте максимальна сорбція фенолу в нейтральному середовищі не перевищує 60% [51].

Через рівновагу у водному розчині фенолу:





а тирса має деякі кислотні властивості, низький рівень сорбції фенолу тирсою пояснюється сорбцією, що конкурує між фенольними молекулами та фенольними іонами, або утворенням водневих зв'язків між поверхневими протонами тирси та молекулами фенолів [52].

3.1.3. Сорбція фенолу тирсою з кислих водних розчинів

Для вивчення впливу кислот на поглинання фенолу тирсою готували розчини з такими ж концентраціями, як вище 0,1 звичайної сірчаної кислоти, і з цих розчинів проводили поглинання фенолу. Дані наведені в таблиці і на рис.

Як видно з отриманих даних, як і у випадку нейтральних розчинів, поглинання фенолу з сильних кислотних розчинів є нелінійним і глибина поглинання не перевищує 40%.

Отримані дані свідчать про те, що всмоктування фенолу на сорбент не відбувається за рахунок утворення водневих зв'язків між поверхневими протонами та атомами фенолу. Це пояснюється тим, що при зниженні рН розчину концентрація протонів в тирсі збільшується і тим самим підвищується ймовірність утворення водневих зв'язків і поглинання фенолу. У кислому середовищі поглинання фенолу менше, ніж у нейтральному розчині (60%) (40%) [53].

Таблиця 3.3

Результати сорбції фенолу тирсою з кислих водних розчинів

Вихідна концентрація фенолу, мг/мл	Залишкова концентрація фенолу, мг/мл	Сорбовано фенолу, мг	Глибина сорбції, %
0,001	0,00094	0,00006	6

0,002	0,00112	0,00088	44
0,003	0,00150	0,00101	50
0,004	0,00251	0,00149	37,25
0,005	0,00346	0,00154	30,8

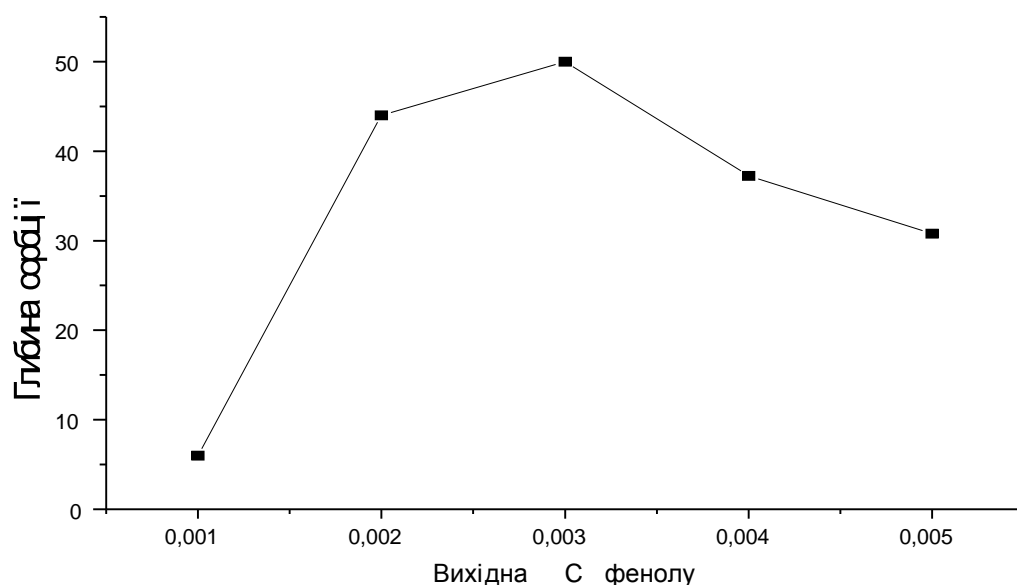


Рис.3.2 Глибина сорбції залежить (%) від початкової концентрації в кислому Середовищі

3.1.4. Сорбція фенолу тирсою з лужних водних розчинів

Для вивчення впливу луку на поглинання фенолу тирсою готували розчини фенолу в 0,1 нормального розчині гідроксиду натрію з зазначеними вище концентраціями. Дані наведені в таблиці і на рис. Як видно з отриманих даних, як і у випадку нейтральних розчинів, поглинання фенолу з сильних лужних розчинів є нелінійним і глибина поглинання не перевищує 80%, що в 2 рази більше і в 1,5 разів більше, ніж у кислоти та нейтральному середовищі.

Отже, видно, що тирса краще поглинається в лужному середовищі, ніж у кислому, як видно з таблиці [54].

Можна стверджувати, що при більших значеннях рН концентрація фенолатіонів збільшується за рахунок зміни рівноваги і водночас збільшується поглинання фенолу, так що поглинання фенолу тирсою відбувається за рахунок фенолят-іонів.

Таблиця 3.4

Сорбція фенолу тирсою в лужних водних речинах

Вихідна С фенолу мг/мл	Залишкова С фенолу мг/мл	Сорбовано мг	Глибина сорбції %
0,001	0,00039	0,00061	61
0,002	0,00042	0,00158	79
0,003	0,0009	0,0021	70
0,004	0,00123	0,00277	69,25
0,005	0,00164	0,00336	67,2

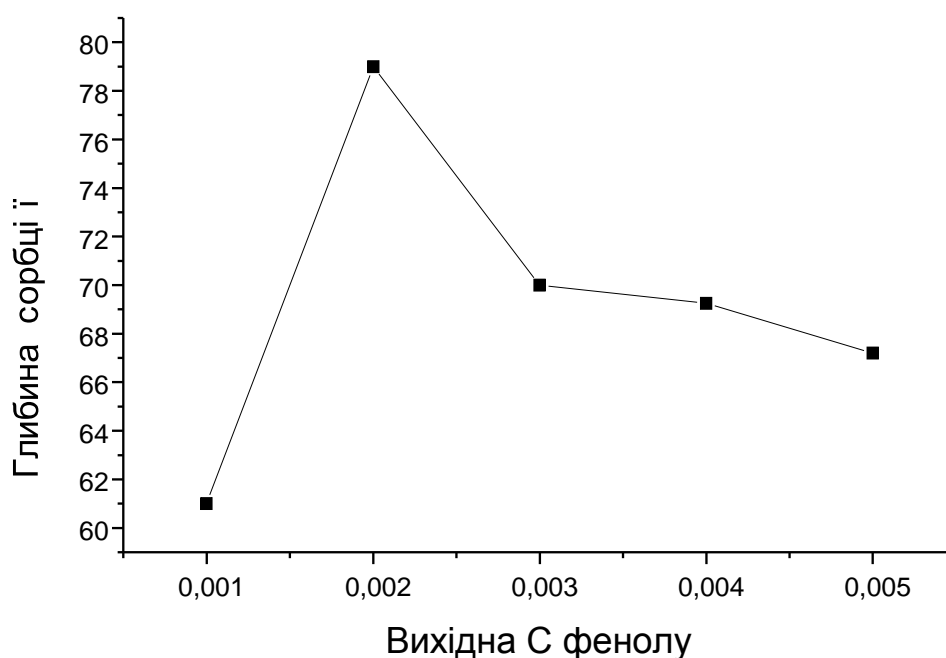


Рис.3.3 Глибина сорбції (%) від початкової концентрації у лужному розчині

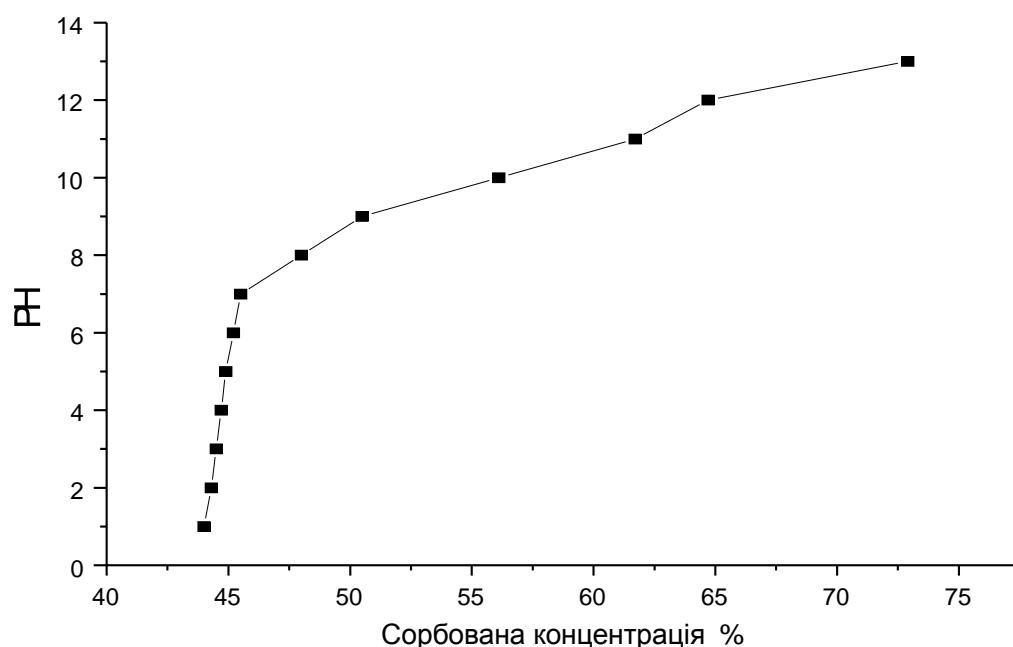


Рис. 3.4 Сорбція фенолу тирсою з водних розчинів в залежності від рН

Як видно з графіка, поглинання фенолу зростає із збільшенням рН, але не перевищує 80% навіть у високолужних середовищах. Це може бути пов'язано з більш складною рівновагою на межі розділу розчину сорбенту. Природно, що певний внесок у поглинання фенолу тирсою також сприяє рівноважній природі розчинності катіона в розчині. Як показано в огляді літератури, тирса поглинає більшу частину катіонів з розчинників, які в деяких випадках є центрами поглинання фенолат-іонів за рахунок утворення іонних пар.

Це може бути пов'язано з тим, що кількість сорбенту, наведеного на рис., залежить від повноти сорбції фенолу [55].

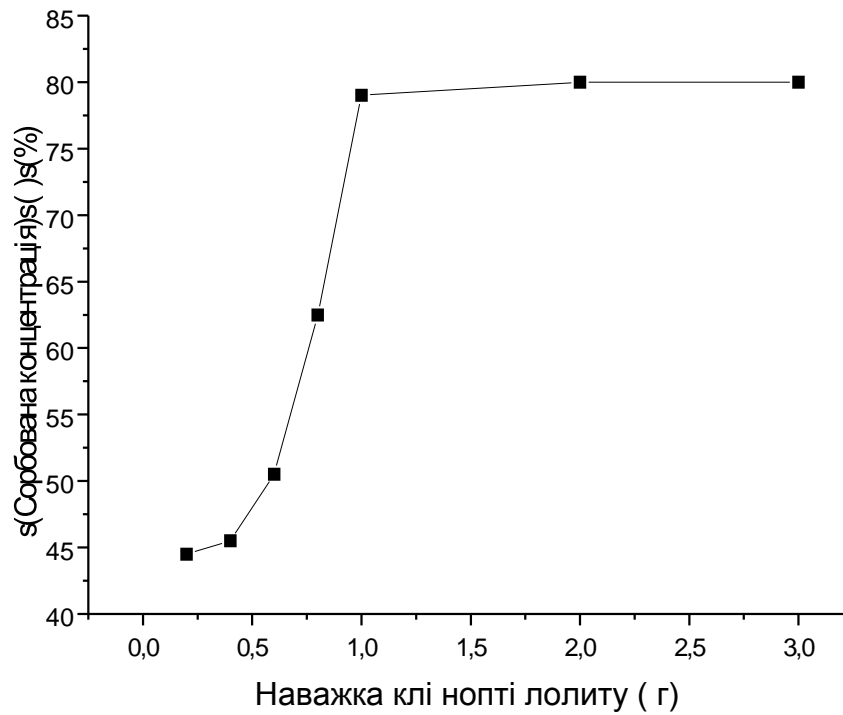


Рис. 3.5 Залежність Ступінь сорбції фенолу в залежності від кількості доданої тирси

Як видно з рис. збільшення кількості сорбенту в 3 рази (з 1 г до 3 г) в умовах експерименту не змінює значення глибини поглинання фенолу в лужному середовищі.

Умови утворення фенолу в стічних водах завжди супроводжуються серією розчинними ароматного ряду, які впливають на процес всмоктування, зливання сумішей фенолу з поглинанням фенолу деякими ароматичними розчинниками та тирсою. Результати дослідження наведені в таблиці. Як видно з таблиці, використовувані розчинники практично не впливають на поглинання фенолу тирсою [56].

Сорбція фенолу тирсою з водних розчинів у присутності бензену і толуену

Вихідна концентрація фенолу, мг/мл	Залишкова концентрація фенолу, мг/мл	Сорбовано фенолу, мг	Глибина сорбції %
0,001	0,000453	0,000547	54,7
0,002	0,000385	0,00162	81
0,003	0,000514	0,00248	82,6
0,004	0,000392	0,00361	80,25
0,005	0,000560	0,00444	80,8

3.2. Висновки до розділу

1. Досліджено сорбцію фенолу з водних розчинів природним сорбентом – тирсою хвойних порід. Показано, що сорбція в кислому середовищі не перевищує 40%, нейтральна – 60%, а лужна – 80%.

2. Завдяки утворенню іонних пар встановлено, що всмоктування в лужних середовищах відбувається за іонним механізмом.

3. Було показано, що розчинники, пов'язані з фенолом у стічних водах, не впливають на сорбцію.

4. Показано, що тирсу можна використовувати для основного очищення промислових відходів від фенолу.

5. Тирса після сорбції утилізується в котлах, що працюють на деревних відходах.

Загальні висновки

У ході виконання цієї дипломної роботи було вирішено такі завдання:

1. Дослідили загальну ситуацію з промисловими стічними водами України.
2. Дослідили стан виробничих стічних вод у зоні діяльності авіапідприємств.
3. Проаналізували відомі методи очищення стічних вод та перспективи їх застосування в Україні.
4. Підібрали природні сорбенти із відходів хвойних порід деревини.
5. Удосконалили метод очищення стічних вод авіаційних підприємств від фенолів шляхом використання природних сорбентів

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Еппель С.А., Бабіков А.Ф., Кочеткова Р.П. Гідродинаміка і явища перенесення в двофазних дисперсних системах. Иркутськ: Иркутський політехнічний інститут, 1989. С.54.
2. Зубарев С.В., Кузнецова Е.В., Берзун Ю.С., Рубінська Е.В. Застосування окислювальних методів для очищення стічних вод нафтопереробних і нафтохімічних виробництв. М.: ЦНИИТЭНефте-хим, 1987.
3. Проськуряков В.А., Шмідт Л.І. Очищення стічних вод в хімічній промисловості. Л.: Хімія, 1977.
4. Галуткіна К.А., Немченко А.Г., Рубінська Э.В. і ін. Використання методу хімічного окислення в процесі очищення стічних вод нафтопереробних і нафтохімічних виробництв. /Тематический огляд. М.: ЦНИТЭНефтехим, 1979.
5. Грінберг А.М. Обесфеноліваніє стічних вод коксохімічних заводів. М., «Металургія », 1968. 212с.
6. Петров А.А., Бальян Х.В., Трощенко А.Т. Органічна хімія. М., ВШ., 1969
7. Мілованов Л.В. Очищення стічних вод підприємств кольорової металургії. М., «Металургія », 1971. 384с.
8. Лурье Ю.Ю., Бельовцев А.Н., Овчиникова І.В. Водопостачання і санітарна техніка, 1973, №4, з. 7 ...11.
9. Кирсо У.Е., Губергріц М.Я., Куйв К.А. ЖПХ, 1968, т.41, №6, з. 1257...1261.
10. Фішман Г.І., Певзнер І.Д., Райкіна С.Л. і ін. пластичні маси, 1975, №5, с. 40 ...42
11. Андреева И.Ю., Кувалдина Л.Л. Журн. аналит. химии. 1995. Т.50. №1. с.45.
12. Справочник. Вредные вещества в промышленности. Часть I. Под ред. Лазорева Н.В.: Ленинград. 1963 16.

12. N. Masque, M. Galia, R. M. Marce and F. Borrul, New chemically modified polymeric resin for solid-phase extraction of pesticides and phenolic compounds from water, *Journal of Chromatography A* 803, pp. 147-155 (1998).
13. N. Masque and M. Galia, Chemically modified polymeric resin used as sorbent in a solid-phase extraction process to determine phenolic compounds in water, *Journal of Chromatography A* 771, pp. 55-61 (1997).
14. A. Li, Q. Zhang, G. Zhang, J. Chen, Z. Fei and F. Liu, Adsorption of phenolic compounds from aqueous solutions by a water-compatible hypercross linked polymeric adsorbent, *Chemosphere* 47, pp. 981-989 (2002).
15. Z. Y. Xu, Q. X. Zhang, J. L. Chen and L. S. Wang, Adsorption of naphthalene derivatives on hypercrosslinked polymeric adsorbents, *Chemosphere* 38, pp. 2003-2011 (1999).
16. A. Derylo-Marczewska, J. Goworek, A. Swiatkowski and B. Buczek, Influence of differences in porous structure within granules of activated carbon on adsorption of aromatics from aqueous solutions, *Carbon* 42, pp. 301-306 (2004).
17. F. Haghseresht and G. Q. Lu, Adsorption characteristics of phenolic compounds onto coal-reject-derived adsorbents, *Energy and Fuels* 12, pp. 1100-1107 (1998).
18. Z. H. Hu and M. P. Srinivasan, Preparation of high-surface-area activated carbons from coconut shell, *Microporous and Mesoporous Materials* 27, pp. 11-18 (1999).
19. E. G. Furuya, H. T. Chang, Y. Miura and K. E. Noll, A fundamental analysis of the isotherm for the adsorption of phenolic compounds on activated carbon, *Separation and Purification Technology* 11, pp. 69-78 (1997).
20. Q. X. Li, M. S. Zhao, S. J. Gee, M. J. Kurth, J. N. Seiber and B. D. Hammock, Development of enzyme-linked immunosorbent assays for 4-nitrophenol and substituted 4-nitrophenols, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 39, pp. 1685-1692 (1991).

21. A. Bibby and L. Mersier, Adsorption and separation of water-soluble aromatic molecules by cyclodextrin-functionalized mesoporous silica, *Green Chemistry* pp. 15-19 (2003).
22. Y. Fan, Y. Q. Feng, S. L. Da and P. Y. Feng, Evaluation of β -cyclodextrin bonded silica as a selective sorbent for the solid-phase extraction of 4-nitrophenol and 2,4-dinitrophenol, *Analytical Sciences* 19, pp. 709-714 (2003).
23. Тарасевич Ю.І. Природні сорбенти в процесі очищення води. Київ, Наукова думка.1981.
24. Халаф В.А., Зайцев В.М., Алексеев С.О., Зайцева Г.М. Твердофазний екстрагент для вилучення 2,4,6-тринітрофенолу з водних розчинів. *Хімія.№42.2005.с.27.*
25. Химия привитых поверхностных соединений. Под ред. Лисичкина Г.В.: Москва. 2003.
26. Л. А. Белякова, А. М. Варварин and В. О. Хора, *Адсорбционная и химическая иммобилизация циклодекстрина на поверхности кремнеземных носителей*, pp. 137-138. С-Петербург (2004).
27. Y. L. Hu, Y. X. Zheng and G. K. Li, Solid-phase microextraction of phenol compounds using a fused- silica fiber coated with beta-cyclodextrin-bonded silica particles, *Analytical Sciences* 20, pp. 667-671 (2004).
28. V. N. Pak, O. V. Kasaritskaya, N. V. Alekseeva, S. R. Kun and S. Badger, The oxidation of phenol on the surface of silica gel, *Russian Journal of Physical Chemistry* 78, pp. 1734-1738 (2004).
29. M. Castilli, D. Puig and D. Barselo, *Journal of Chromatography A* 778, p. 301 (1997).
30. Y. Jodra and F. Mijangos, Адсорбция фенола в активированных углях, иммобилизованных в альгинатном геле, *Separation science and technology* 38, pp. 1851-1867 (2003).
31. Под ред.Лурье Ю.Ю., *Унифицированные методы анализа вод*, p. 376. М.:Химия, (1971).

32. F. Haghseresht and G. Q. Lu, Adsorption Characteristics of Phenolic Compounds onto Coal-Reject-Derived Adsorbents, *Energy and Fuels* 12, pp. 1100-1107 (1998).
33. M. Streat, J. W. Patrick and M. J. Camporro Perez, *Water Research* 29, p. 467 (1995).
34. R. M. Lago, A. C. B. Silva, A. C. M. Teixeira and R. Augusti, Application of membrane introduction mass spectrometry to the study of adsorption of organic compounds on activated carbon and solid phase extraction experiments, *Analyst* 128, pp. 884-888 (2003).
35. A. W. Trochimczuk, M. Streat and B. N. Kolarz, Highly polar polymeric sorbents - Characterization and sorptive properties towards phenol and its derivatives, *Reactive and Functional Polymer* 46, pp. 259-271 (2001).
36. M. H. Tai, B. Saha and M. Streat, Characterization and sorption performance of a Hyperso-Macronet polymer and an activated carbon, *Reactive Functional Polymer* 41, pp. 149-161 (1999).
37. И. Ю. Андреева and Л. Л. Кувалдина, Концентрирование фенолов волокнистыми сорбентами, *Журнал аналитической химии* 50, pp. 45-47 (1995).
38. Градів Г.Д., Голубців І.В., Міланов М.В. Природні цеоліти. Тбілісі. Мецніереба. 1979. с. 135-142.
39. Челищев Н.Ф., Володин В.Ф., Крюков В.Л. Ионообменные свойства природных высококремнистых цеолитов. М. Наука. 1988.
40. Брек. Цеолітів молекулярные сита. М. Мир. 1976.
41. С.М. Рустамов Ф.Т. Махмудові З. З. Башеров // Локальна сорбційна очистка промислових стічних вод . // Хімія і технологія води 1994 С. 69 – 71
42. Цицишвили Г.В., Андроникашвили Т.Г., Киров Г.Н., Филизова Л.Д. Природные цеолиты. М. Химия. 1985.
43. Соболев Н.В., Белицкий И.А., Панин Л.Е. и др. Физико-химические и медико-биологические свойства природных цеолитов Новосибирск. Изд-во АН СССР Сиб. отд. 1990.

44. Общая неорганическая химия. Ахметов
45. Дистанов У.Г., Михайлов А.С., Конюхова Т.П. и др. Природные сорбенты СССР. М. Недра. 1990.
46. Ставицкая С.С., Герасименко Н.В., Петренко Т.П., Бортун Л.Н. Ионообменные свойства природных цеолитов при сорбции микроэлементов и радионуклидов из растворов, имитирующих состав биологических сред организма. // Укр. хім. журн. 1993. Т.59. № 12. С.1268-1273.
47. Тарасевич Ю.И., Поляков В.Е., Пенчев В.Ж., Киров Г.Н. и др. Ионообменные свойства и особенности строения клиноптилолитов различных месторождений. // Химия и технология воды. 1991. Т.13. № 2. С.132-133.
48. Тарасевич Ю.И., Руденко Г.Г., Кравченко В.А., Поляков В.Е. Физикохимические свойства Закарпатского клиноптилолита и его применение в качестве фильтрующего материала при очистке воды. // Химия и технология воды. 1979. Т.1. № 1. С. 66-69.
49. Мілованов Л.В. Очищення стічних вод підприємств кольорової металургії. М., «Металургія», 1971. 384с.
50. С. В. Прейс С. Б. Каменев Ю. И. Калас // Окислення та очистка феноловмісних стічних вод термічної переробки сланців. Хімія і технологія води 1994 С. 83 - 91
51. Зайцев В.Н., Каденко И.И., Василик Л.С., Олейник В.Д. Природный цеолит - клиноптилолит как адсорбент для извлечения радионуклидов и солей тяжелых металлов У/Известий высших учебных заведений . Химия и химическая технология. Иваново. 1995. Т.38. Вип. 4-5. С.40-45.
52. Под. ред. Соколова В.А., Калинина Ю.К. Шунгиты Карелии и пути их комплексного использования. - Петрозаводск : Карелия. - 1975. – 240 с.
53. Н.П. Юшкин. Глобулярная надмолекулярная структура шунгита: данные растровой туннельной микроскопии. // Доклады Российской академии наук. . – 1994.- Т.337, № 6.- С. 800-803.
54. Под. ред. Соколова В.А., Калинина Ю.К., Дюккиева Е.Ф. Шунгиты – новое углеродистое сырье. - Петрозаводск : Карелия. - 1984. - 182с.

55. А.В. Бекренев, А.И. Калинин, А.К. Пяртман, С.В. Холодкевич. Кислотноосновные свойства шунгитов Карелии // Журн. неорганической химии. – 1994. –

Т.39, №5. – С.787 – 789

56. А. с. 1784587, СССР. МКИ ⁵ С 02 — 1/50. Способ обеззараживания воды /

В. Н. Гирин, К. М. Синяк, В. В. Гончарук и др. — Заявлено 27.06.90; Оpubл.

30.12.92. — Бюл. № 48.