Шифр: «GLAUCONITE»

ДОСЛІДЖЕННЯ АДСОРБЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КОМПОЗИЦІЙНИХ АДСОРБЕНТІВ НА ОСНОВІ ГЛАУКОНІТУ

ЗМІСТ

Вступ 3
1. Аналіз сучасного стану водних ресурсів 6
1.1 Загальна характеристика стану водних об’єктів 6
1.2 Водозабезпеченість Полтавської області 6
1.3 Водокористування та водовідведення 8
1.4 Оцінка якості вод за гідрохімічними показникам 9
1.5 Методи очищення води 11
2. О’екти та методики досліджень 13
2.1 Природний адсорбент – глауконіт 13
2.2 Методика вивчення морфології зразку глауконіту 14
2.3 Методика визначення фізико-хімічних параметрів адсорбенту з соняшникового лушпиння 15
2.4 Методика збагачення глауконітового піску методом відмулювання 16
2.5 Методика отримання гранульованих адсорбентів 16
2.6 Методика отримання адсорбенту з соняшникового лушпиння 17
2.7 Методика визначення фосфат-іонів 18
3. Дослідження процесу очищення стічних вод 20
3.1 Дослідження морфології глауконіту 20
3.2 Визначення питомої поверхні і характеру пористої структури зразку глауконіту 21
3.3 Збагачення глауконіту методом відмулювання 23
3.4 Дослідження процесу отримання гранульованих композиційних адсорбентів 26
3.5 Хімічне модифікування гранульованих адсорбційних матеріалів 26
3.6 Дослідження процесу отримання адсорбенту з соняшникового лушпиння 27
3.7 Дослідження процессу очищення стічних вод від фосфат-іонів 28
Висновки 30
Список використаної літератури 31

ВСТУП

Актуальність теми. Виконуючи своє призначення у природі, водне середовище одночасно є безпосереднім функціональним елементом господарських механізмів інфраструктури міської житлово-комунальної служби, сільського, лісового й рибного господарств, транспорту, промисловості тощо. Особливе значення водопостачання виконує в задоволенні потреб нормального життєзабезпечення населення. Інтенсифікація водогосподарчої діяльності й антропогенного впливу на водний басейн скрізь порушила природні умови формування водного середовища − підземних водних горизонтів і поверхневих водних басейнів. Дані про отруєння та забруднення водоносних горизонтів, поверхневих стоків, басейнів рік і акваторій морів переконливо свідчать про гостроту проблеми. Якість води впливає на стан різних реципієнтів (тваринний світ, рослинність, ґрунти, сільське, лісове і рибне господарства, транспорт, промислове виробництво, житлово-комунальна служба тощо) та перш за все на стан здоров’я населення [1].

Різке збільшення масштабів експлуатації поверхневих і підземних вод у другій половині XX та на початку XXI століття, масові явища деградації малих річок, зменшення їхньої водності, забруднення та евтрофікація водосховищ, вимагає проведення комплексних заходів щодо поліпшення стану водних об’єктів.

Спостерігається також зростання фосфатного забруднення ґрунтових вод унаслідок ненормованого використання в сільськогосподарському виробництві мінеральних добрив та використанням домогосподарствами великої кількості побутових фосфатомістких хімічних засобів, які з каналізаційними стоками потрапляють у поверхневі водойми області. У місті з населенням 1млн. осіб щорічно у стічні води викидається 748 тонн сполук фосфору.

Надходження до водних об'єктів недостатньо очищених стічних вод багато в чому викликано використанням застарілих технологій водоочищення, зношеністю технологічного обладнання, несвоєчасним коригуванням технологічного режиму. Слід зауважити, що ефективних методів видалення фосфатів з води в умовах децентралізованого водопостачання практично не існує [2].

У зв'язку з цим необхідне впровадження комплексних заходів для попередження та зменшення погіршення якості води, розробка ефективних методів видалення фосфоровмісних речовин із стічних вод, ведення постійного моніторингу (за допомогою автоматизованих постів спостереження) якості поверхневих вод зі своєчасним прийняттям управлінських рішень.

Мета і завдання дослідження. Метою роботи є отримання композиційних адсорбентів на основі глауконіту та дослідження їх адсорбційних властивостей при очистці стічних вод від фосфат-іонів.

Для досягнення мети поставлено наступні задачі:

– вивчити морфологію зразку глауконіту;
– встановити поверхневі характеристики зразку природного глауконіту;
– удосконалити методику збагачення глауконітового піску;
– отримати адсорбент з соняшникового лушпиння та визначити його фізико-хімічні параметри;
– удосконалити спосіб хімічного модифікування гранульованих адсорбційних матеріалів на основі глауконіту;
– дослідити адсорбуючи властивості гранульованих композиційних матеріалів на основі глауконіту.

Об’єктом дослідження є одержання композиційних гранульованих адсорбентів на основі глауконіту.

Предмет дослідження: фізико-хімічні параметри глауконіту та адсорбційні властивості композиційних гранульованих адсорбентів.

Методи дослідження. Для визначення фізико-хімічних параметрів глауконіту застосовано класичні методи фізико-хімічного лабораторного аналізу. Одержані результати експериментальних досліджень оброблені методами математичного аналізу.

Наукова новизна полягає у тому, що:

– вперше отримано композиційний адсорбент на основі глауконіту та адсорбенту з соняшникового лушпиння;

– набули подальшого застосування композиційні адсорбенти з глауконіту та відходів агропромислового комплексу для очищення стічних вод від фосфат-іонів.

Практичне значення отриманих результатів:

– отримано адсорбент, який забезпечує високу ефективність очищення стічних вод від фосфат-іонів;

– результати роботи пропонуються використовувати при очистці стічних вод;

– композиційні адсорбенти було використано при проведенні лабораторних робіт з навчальних дисциплін «Хімія з основами біогеохімії», «Фізико-хімічні основи охорони геосфер» та «Органічна хімія».

Публікації. За темою наукової роботи опубліковано тези-доповіді «Дослідження адсорбційних властивостей глауконіту» на XXV Міжнародній науково-практичної конференції «Актуальні роблеми життедіяльності суспільства». Україна, м. Кременчук, КрНУ 25-26 квітня 2018р.

1. АНАЛІЗ СУЧАСНОГО СТАНУ ВОДНИХ РЕСУРСІВ

1.1. Загальна характеристика стану водних об’єктів

Основним джерелом питного водопостачання в Україні є поверхневі та підземні прісні води. Більшість басейнів річок і водоймищ із яких, головним чином, забезпечуються потреби населення у воді, не можна вважати екологічно безпечними, оскільки вони не завжди відповідають вимогам до питної води через підвищений вміст полютантів. Централізоване питне водопостачання країни майже на 80% забезпечується за рахунок поверхневих вод, які підлягають антропотехногенному забрудненню, що з урахуванням неефективної роботи водопровідних очисних споруд (невідповідність технологічних схем водо-очистки класу джерела, порушення технологічних режимів очищення води, незадовільний технічний стан розподільчої мережі, відсутність кваліфікованих експлуатаційних служб тощо) створює серйозну проблему отримання якісної питної води. Високий рівень техногенного навантаження на водойми та використання застарілих технологій підготовки питної води, які розраховані на доведення природної води до якості питної лише у випадку, коли вихідна вода відповідає 1 класу поверхневих джерел водопостачання, не дозволяють забезпечити населення якісною та безпечною для здоров’я людини водою. Застосування в технології підготовки питної води хлору, неефективних коагулянтів, відсутність сорбційних фільтрів, призводить до надходження у питну воду значної кількості неорганічних та органічних забруднювачів, спільна дія яких на організм людини, становить реальну загрозу здоров’ю нації [3].

1.2 Водозабезпеченість Полтавської області

Полтавська область розташована у водозбірному басейні річки Дніпро. Площі, зайняті водними об’єктами, складають 148,431тис.га, або 5,2% території області. Територія області покрита густою мережею річок (близько 1780 річок), загальною протяжністю 13006 кілометрів.

Табл. 1.1. Розподіл річок області по їх протяжності

Категорія річок	По площі водозбору, км²	Кількість річок	Загальна протяжність, км	% від загальної протяжності
1	2	3	4	5
Великі	Понад 50000	1	145	1,11
Середні	2000-50000	8	1360	10,46
Малі більше 10 км	До 2000	137	3596	27,65
Малі менше 10 км	До 2000	1634	7905	60,78
Разом		1780	13006	100

За даними Полтавського обласного управління водних ресурсів річкова мережа Полтавської області включає: одну велику річку – Дніпро, яка протікає в межах області на ділянці довжиною 145км, 8 середніх річок загальною протяжністю 1360км (Псел – 350км, Хорол – 241км, Ворскла – 226км, Сула – 213км, Удай – 129км, Оржиця – 89км, Оріль – 80км, Мерла – 28км) та 1771 малих річок, водотоків і струмків загальною протяжністю 11501км, в тому числі малих річок завдовжки понад 10км в області нараховується 137, їх загальна довжина 3596 кілометрів. Основними джерелами водних ресурсів області є річки Сула, Псел, Ворскла, Оріль та їх притоки, а також Кременчуцьке та Дніпродзержинське водосховища на річці Дніпро. В межах області формується стік трьох річок: Сліпорід, Говтва, Тагамлик. Гідрографічна мережа річок помірно розвинута, середня густота її, без врахування малих річок, водотоків і струмків довжиною менше 10км становить 0,17км на 1 км² , а з їх врахуванням – 0,45км на 1км², що майже співпадає із середньою густотою річкової мережі в Україні. В області є 69 малих водосховищ загальною площею водного дзеркала 6469,5га і загальним об'ємом 149,87млн.м³; 2688 ставків загальною площею водного дзеркала 19969 гектарів

і загальним об'ємом 278,072млн м³; 583 озера, загальною площею водного дзеркала 4534 гектарів і загальним об'ємом 7,85млн м³ води. На півдні та південному заході область прилягає до двох великих водосховищ – Кременчуцького та Дніпродзержинського, повний об'єм яких становить, відповідно – 13520 та 2450,9млн м³ зарегульованої в них води.

Природні ресурси підземних вод є одним із основних джерел господарськопитного водопостачання населених пунктів Полтавщини. Підземні води залягають у виді декількох водоносних горизонтів, які відрізняються по своїх запасах та хімічними показниками. Основними водоносними горизонтами, придатними до використання, на території області є: четвертинний (алювіальний) Полтавський, Харківський, Бучакський, Сінеман-нижньокрейдовий і Юрський. Найбільше розповсюджений Бучакський водоносний горизонт, який залягає на відносно невеликих глибинах і повсюди на території області [4].

1.3. Водокористування та водовідведення

У 2016 році із природних водних об'єктів Полтавщини забрано 117,5млн м³, в тому числі 76,50млн м³ з підземних водних об'єктів. На побутові потреби надійшло: 46,40млн.м³ води; на виробничі потреби – 36,39млн м³; на зрошення – 2,8млн м³. Найбільшими споживачами води – є галузі житлово-побутового господарства (51,5%) та промисловості (35,5%). Високі показники споживання води у підприємств чорної металургії (50,4% від спожитого об'єктами промисловості), харчової промисловості (26,4%) та енергетики (12,3%).

У 2016 році загальне водовідведення Полтавської області становило 82,64млн.м^3. У 2017 році на біологічну очистку вийшли очисні споруди Решетилівського комунального підприємства «Водоканал», яке здійснювало скид у р. Говтва. КП «Лохвиця- Сервіс» Лохвицької міської ради з 2016 року почало здійснювати скид на поля фільтрації та припинило скид у річку Оржиця. У поверхневі водні об'єкти скинуто очисними спорудами 44 підприємств області 68,47 млн м^3 стічних вод, 2,847 млн м^3 (4,2% від загального скиду усіма

очисними спорудами) – недостатньо очищені стічні води. Усі ці скиди приходиться на очисні споруди житлово-комунального господарства. Маса забруднюючих речовин, скинутих за 2016 рік у поверхневі водні об'єкти, становила 33,46 тис.т, (на одного мешканця області 29,84 кг) [5].

Табл. 1.2. Скидання забруднюючих речовин із зворотними водами у поверхневі водні об'єкти

Скидання забруднюючих речовин по області (Перелік скинутих забруднюючих речовин)	2015 рік	2016 рік	2017 рік
	обсяг забруднюючих речовин, тис. т	обсяг забруднюючих речовин, тис. т	обсяг забруднюючих речовин, тис. т
1	*2*	*4*	*6*
Азот амонійний	0,063	0,047	0,032
БСК5	0,362	0,389	0,355
Завислі речовини	0,343	0,369	0,381
Нітрати	0,876	0,894	1,131
Нітрити	0,021	0,017	0,015
Сульфати	3,738	4,494	4,887
Сухий залишок	29,84	33,46	33,87
Хлориди	7,916	9,35	9,31
ХСК	2,292	2,407	2,468
Залізо	0,00854	0,007496	0,00821
Кальцій	0,000650	0,1685	0,2325
Магній	0,000575	0,1995	0,1636
Мідь	0,000164	0,000178	0,000131
Нафтопродукти	0,000722	0,000834	0,000847
Нікель	0,000136	0,000158	0,000173
СПАР	0,001883	0,002422	0,002508
Фосфати	0,1266	0,168	0,178
Цинк	0,000143	0,00157	0,000142

1.4. Оцінка якості вод за гідрохімічними показникам

За результатами аналізу досліджень, які надійшли від суб'єктів регіональної системи моніторингу Полтавської області, розраховуються коефіцієнти забрудненості (КЗ) вод, згідно з КНД 211.1.1.106 – 2003 «Організація та здійснення спостережень за забрудненням поверхневих вод»

Протягом 2016 року лабораторією Полтавського регіонального управління водних ресурсів проведено контроль стану вод у 5 річках, установами Держсанепідслужби – у Дніпрі. Відділом аналітичного контролю Державної екологічної інспекції у Полтавській області надано результати вимірювань якості поверхневих вод у моніторингових створах 9 річок області. У 2016 році всі контрольовані водні об’єкти отримали оцінку слабко забруднені води, окрім р. Ворскла, води якої згідно з розрахунками за КНД помірно забруднені та р. Хорол і р. Сула – брудні. Аналітичні дослідження підтверджують відсутність суттєвих негативних змін у стані майже усіх річок Полтавської області.

Табл. 1.3. Рівні забрудненості вод

Водний об'єкт	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016
р. ДНІПРО (Дніпродзержинське, Кременчуцьке вдсх.)	1,83	2,19	2,01	2,38	2,01	2,30	2,44	1,91	2,14	2,03	2,17
р. СУЛА	1,44	1,85	2,2	2,23	2,2	2,55	2,40	2,46	2,14	2,56	7,46
р. ПСЕЛ	2,26	2,88	2,48	1,89	2,48	1,92	2,91	1,87	2,22	2,42	1,67
р. УДАЙ	7,86	1,41	1,75	1,98	1,75	1,09	1,65	1,26			1,05
р. ВОРСКЛА	3,58	2,14	2,65	1,93	2,65	1,86	2,01	2,11	1,97	2,77	2,58
р. БАГАЧКА	8,81	3,02	2,71	1,49	2,71	1,38	1,68	1,53	1,95		1,40
р. ХОРОЛ	10,05	6,88	3,63	4,06	3,63	3,26	4,72	5,11	4,09	8,03	5,01
р. ТАГАМЛИК	4	11,1	3,21	7,3	3,21	1,36	2,53	1,33	1,48		1,52
р. ТАТАРКА	2,35	2,04	2,23	1,36	2,23	1,15	2,26	1,04			1,15

З усіх контрольованих у 2016 році 6 водних об’єктів області мають оцінку слабко забруднені: від 1,05 для р. Удай і до 2,17 для р. Дніпро. Поверхневі води річки Ворскла (2,58) оцінюються методикою, як помірно забруднені, а р. Хорол (5,01) і р. Сула (7,46) – брудні. Головні інгредієнти, що обумовлюють низькі оцінки вод – фосфат-іони, залізо загальне та марганець. Середня оцінка по фосфат-іонах за рік склала 3,34, на яку вплинув підвищений вміст показника у поверхневих водах усіх річок (1,32 – 4,55). Відхилення від нормативів по залізу загальному спостерігалися у річках Ворскла (КЗ – 2,86), Хорол (КЗ 2,83) та Сула (КЗ – 3,69). Але в цілому зазначені відхилення на сумарну оцінку річок не

вплинули. Підвищений вміст нітритів спостерігався у річках Багачка (КЗ 3,98) та Тагамлик (КЗ – 3,56). Але в цілому зазначені відхилення на сумарну оцінку річок також не впливають. Вміст розчиненого кисню суттєво вплинув на негативну оцінку р. Хорол (КЗ 14,53) та р. Сула (КЗ – 33,12). Оцінка р. Хорол здійснювалася за даними, які надало Полтавське регіональне управління водних ресурсів та Державна екологічна інспекція у Полтавської області [6]. Протягом останніх років (2010 – 2016р.р.) лідером-забруднювачем водних ресурсів на Полтавщині залишається обласне комунальне виробниче підприємство водопровідно-каналізаційного господарства «Миргородводоканал» – 44,4% до загального скиду недостатньо-очищених зворотних вод у водні об’єкти. Підприємство здійснює скид у р. Хорол. Аналітичний підрозділ управління водних ресурсів постійно фіксує перевищення показників ГДС у скидах підприємства по амонію сольовому та завислим речовинам. Централізованим водопостачанням забезпечені всі міста, селища та близько 30% сіл області. Забір води на 54% здійснюється з підземних джерел питного водопостачання та на 46% забезпечується з поверхневих водозаборів (міста Горішні Плавні та Кременчук) [7]. В містах Кременчук та Горішніх Плавнях в літній період ускладнюється подача якісної питної води споживачам. Погіршення якісних показників стану поверхневих водних об'єктів пов'язано зі скиданням в них стічних вод, що містять велику кількість забруднюючих речовин, в тому числі сполук фосфору.

1.5. Методи очищення води

На сьогоднішній день існує велика кількість різних методів обробки води, багато з яких мають ряд недоліків і не забезпечує необхідну ефективність очищення води від сполук фосфору. Для біологічного видалення фосфору можуть використовуватися традиційні системи з активним мулом і молекулярним киснем в якості окислювача. Процеси нітрифікації і дефосфотації як би суперечать один одному в звичайних умовах біологічної очистки [8]. Використання технології глибокого видалення азоту і фосфору

біологічним методом передбачає штучне створення різних зон, які по мірі забезпеченості киснем поділяються на три основні: аеробна, аноксидна і анаеробна. В аеробних умовах аеротенків сполуки фосфору засвоюються організмами активного мулу, проте здатність фосфоропоглинаючих бактерій виділяти фосфор у напівнаеробних умовах аеротенків і вторинних відстійників збільшує вміст фосфатів в очищених водах [9].

У процесі біологічного очищення стоків концентрація фосфору в стічній воді знижується, однак як показує практика водоочищення, вміст фосфору в стічній воді після біологічний очищення становить 1,0 - 3,0 мг / дм^3, що перевищує значення ГДК по фосфору для випуску очищених стічних вод у поверхневі водойми в 2-5 разів. Для зниження вмісту фосфору в очищених стічних водах передбачають додаткові заходи, які реалізують на стадії біологічного очищення стоків або окремим технологічним процесом. Метод біологічної дефосфотації стічних вод не представляється можливим реалізувати без будівництва додаткових споруд, в яких буде здійснюватися очистка. Так само досить складно розподілити потоки мулових систем [10].

Для коагуляційних методів очистки є характерним велика витрата дефіцитних і дорогих коагулянтів, виробництво яких пов'язане не тільки зі значними матеріальними витратами, але й з екологічними проблемами. На станціях очистки при цьому виникає нагальна потреба в спорудженні реагентних господарств і їх оснащенні спеціальним технологічним обладнанням, що зумовлює високу собівартість очищення за рахунок великих матеріальних і енергетичних витрат. Найбільш доступним і високоефективним для очищення великих обсягів стічних вод вважається реагентний метод, який заснований на використанні вапняку, солей феруму і алюмінію на різних стадіях очищення. При цьому відбувається забруднення води в залежності від застосовуваних реагентів іонами феруму, кальцію, алюмінію, а також хлоридами і сульфатами. Крім того, в разі застосування вапна як реагенту підвищується величина pH до 11, що вимагає необхідність проводити нейтралізацію води [11].

2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Природний адсорбент – глауконіт

Перспективним природним матеріалом для адсорбції органічних та неорганічних з'єднань є глауконіт. Глауконіт – широко поширений у природі мінерал, класу силікатів групи гідрослюд, що складається з кристалогідратів, алюмосилікатів заліза, кремнезему та Калій оксиду змінного складу. Належить до групи слюд. Крім того глауконіт включає до 20 мікроелементів, основні з яких: SiO_2 – 44-56%; Al_2O_3 – 3-22%; Fe_2O_3 до 27%; FeO до8%; MgO до 10%; K_2O до 10%, H_2O – 4-10%. Відомі також домішки Li і B.

Сингонія – моноклінна; густина – 2,2-2,9; твердість – 2-3. Колір: темно-оливковий, синьо-зелений, чорно-зелений, травянисто-зелений, жовто-зелений, блиск матовий. Як мінерал глауконіт відомий з XIX століття з робіт Корферштейна, з умовною хімічною формулою:

$$(K, Ca, Na) < 1\ (Al, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Mn)_2[(OH)_2]$$

Глауконіт характерний для всіх геологічних систем починаючи з докембрію, Поширений у пісках, пісковиках, глинах, мергелях та вапняках усіх геологічних систем, забарвлюючи ці породи в зеленуватий колір. Найбільші запаси глауконіту знаходяться на Поділлі та Волині [12].

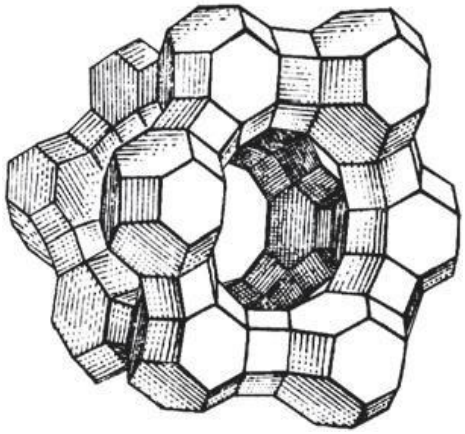


Рис. 2.1 Модель кристалічної структури глауконіту

Для глауконіту характерне широке розповсюдження, доступність, дешевизна, термічна та радіаційна стійкість, крім того, він володіє молекулярно-сорбційними та іонообмінними властивостями. Встановлено, що обмінна ємність глауконіту залежить від pH розчину: в лужному середовищі (pH≥8) вона значно збільшується, а в кислому – знижується. Вміст лужних обмінних катіонів глауконіту зазвичай становить від 1,5 до 13 мг-екв / 100 г [13]. Прояв іонообмінної ємності глауконіту, по аналогії з іншими алюмосилікатними мінералами, обумовлено наступними факторами:

1. наявністю негативного некомпенсованого заряду в структурному осередку глауконіту, що з'являється в результаті заміщення чотирьохвалентного кремнію тривалентним алюмінієм або двовалентним магнієм у кристалічній решітці мінералу;

2. наявністю на бічних гранях кристалів глауконіту ОН-груп, прикріплених до атомів кремнію, катіон водню яких за певних умов може вступати в обмінну реакцію.

Молекулярна адсорбція глауконіту полягає у проникненні розчинів електролітів у вільні порожнини кристалічної структури, які наявні у даного мінералу, при одночасній і еквівалентній адсорбції катіонів та аніонів з розчинів електролітів [14].

2.2 Методика вивчення морфології зразку глауконіту

Для проведення досліджень було відібрано дрібнозернистий глауконіт з Бистрицького родовища Хмельницької області. Концентрація чистого глауконіту в породі складає 70%, пилу – 4%.

Морфологію поверхні вивчали на електронному мікроскопі TESCAN MIRA II LMU по методиці виробника обладнання. Принцип методу полягає в скануванні поверхні зразка сфокусованим електронним пучком, що дозволяє отримувати зображення поверхні об'єкта з високим просторовим дозволом (до декількох нанометрів).

2.3 Методика визначення фізико-хімічних параметрів адсорбенту з соняшникового лушпиння

Визначення вологості. Вологість визначають непрямим методом відгонки. У методах відгону обумовлений компонент кількісно відганяють у вигляді летучого з'єднання. Визначення обумовленої частини здійснюють шляхом нагрівання аналізованої речовини або дією відповідних реагентів, що супроводжується виділенням летучих продуктів. Адсорбент висушують, прожарюють до постійної маси і зважують на аналітичних вагах. Висушування проводять у сушильній шафі, потім утримують у ексикаторі. Процентний вміст вологи визначається по втраті маси, після висушування навіски:

$$W_2 = \frac{A_{H_2O} \cdot 100}{A_{хітозану}}$$

$$A_{H_2O} = A_{хітозану} - A_1$$

де A_1 – маса залишку, г.

Визначення насипної щільності. Просіяний через сито адсорбент насипають у попередньо зважений мірний циліндр ємкістю 50 $см^3$ і висотою 130 мм. Для рівномірного ущільнення зерен у циліндрі речовину насипають порціями приблизно по 20 $см^3$, постукуючи що раз циліндром об стіл протягом 0,5 хв. Потім наповнений до мітки «50 $см^3$» циліндр зважують з точністю до 0,1г. Насипну щільність у г/$дм^3$ (D) обчислюють по формулі [15]:

$$D = \frac{V}{G}$$

Де, G – маса адсорбенту, г

V – об’єм адсорбенту в циліндрі, $дм^3$.

2.4 Методика збагачення глауконітового піску методом відмулювання

Метод відмулювання дозволяє видалити з сировини легкі глинисті фракції розміром < 0,05 мм. Попередньо просушений глауконітовий пісок масою 1 кг засипаємо в спеціальну ємність для відмулювання, заливаємо розчином пептизатору, щоб висота шару води над піском була 20 см. Залитий розчином пісок ретельно перемішуємо і витримуємо протягом 2 годин. За цей час важкі фракції осаджуються на дні ємності, а глиниста частина залишається у воді у вигляді суспензії. Більшу частину суспензії зливаємо через нижній отвір ємності, залишаємо над піском шар води висотою не менше 3 см. Промивку проводимо до тих пір, поки вода не стане прозорою. Розчин зливаємо декантацією, пісок висушуємо при 1000°С до постійної маси m_1. Вміст у піску відмучуванних пиловидних та глинистих частинок ($П_{відм}$) у відсотках від маси визначають по формулі [16]:

$$П_{відм} = \frac{m - m_1}{m} 100\%$$

де m - масса висушеної навіски до промивання, г; m_1 - маса висушеної навіски після відмулювання, г.

2.5 Методика отримання гранульованих адсорбентів

Для очистки води використовуються адсорбенти у вигляді гранульованих матеріалів. Гранульовані адсорбенти володіють кращою механічною та хімічною стійкістю, більшою вологоутримуючою здатністю і мають кращі адсорбійні показники у порівнянні з негранульованими матеріалами. Технологічних методів гранулювання матеріалів існує досить багато, однак для природних алюмосилікатів, що мають форму порошку, підходять лише деякі з них. Найбільше застосування знайшли методи обкатки і формування (екструзії).

Гранулювання проводилось нами методом екструзії. Даний метод базується на продавлюванні вихідного матеріалу через фільєру з подальшим сушінням. Попередньо перед процесом гранулювання проводимо

гомогенізацію гранульованої маси. Для утворення гранул потрібної довжини на виході з гранулятора встановлюємо різальний пристрій. Сушіння гранул проводимо при температурі не більше 700-800°С. Метод відрізняється великою продуктивністю і є досить економічним[17].

2.6 Методика отримання адсорбенту з соняшникового лушпиння

У якості наповнювача запропоновано використовувати адсорбент з соняшникового лушпиння, який володіє високими адсорбційними властивостями й є відходами переробки сільськогосподарської продукції.

Для отримання адсорбенту з соняшникового лушпиння була використана лабораторна установка, яка має таку конструкцію (Рис. 2.2): стакан керамічний (1) ємкістю 1 $дм^3$, встановили на електричну плитку (4). В кришці (2) встановлена мішалка (6), термометр (5) і патрубок для виходу SO_2 і H_2O.

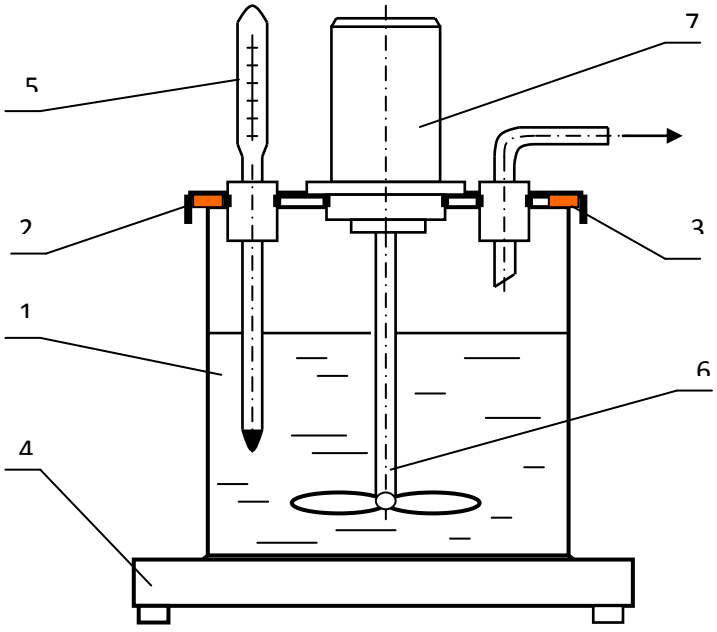


Рисунок 2.2 Лабораторна установка отримання адсорбенту

.

1 – стакан; 2 – кришка; 3 – ущільнювач; 4 – нагрівач; 5 – термометр; 6 – мішалка; 7 – електромотор мішалки.

Після подрібнення отримана сировина висушується до постійної маси при температурі 105°С. У цьому випадку фізично зв'язана вода повністю видаляється. Потім висушена сировина зважується і переноситься у реакційний стакан. До нього додається певна кількість сульфатної кислоти з концентрацією 65 % мас. Співвідношення рослинної сировини – сульфатна кислота складає 1:1,5. Реакційну масу нагрівають, при постійному перемішуванні, протягом 1,5 годин при температурі 130°С. Нагрівання необхідно проводити у витягувальній шафі, при цьому виділяються пари води, CO_2 і SO_2. Отриманий вуглеподібний продукт висушується при температурі 105°С, відмивається дистильованою водою до pH 7 і переноситься в ексикатор [18].

2.7 Методика визначення фосфат-іонів

Методика дозволяє визначати фосфат-іони у воді при масовій концентрації від 0,05 до 1 мг / дм³ PO_4^{3-}. Точність вимірювання фосфатів у цьому діапазоні концентрацій становить ± 0,01-0,02 мг / дм³; чутливість 0,01 мг / дм³.

Реактиви та обладнання: фотоелектроколориметр; колби мірні об'ємом 50, 100, 500, 1000см³; фільтри без зольні «синя стрічка»; лійки лабораторні скляні; бюретки об'ємом 25 см³; склянки об'ємом 100 або 200 см³; піпетки мірні 1 см³, 5 см³

Стандартний розчин з концентрацією фосфат-іона 0,1 мг / см³ містить 0,1432г KH_2PO_4 поміщають у стакан, розчиняють у невеликій кількості дистильованої води, переносять у мірну колбу на 1000 см³ і доводять до мітки дистильованою водою. Робочий стандартний розчин готують у день використання.

Розчин молібдата амонію. 3 г молібдату амонію поміщають у стакан, розчиняють у невеликій кількості дистильованої води, переносять у мірну колбу на 100 $см^3$ і доводять до мітки дистильованою водою. У разі появи каламуті розчин слід відфільтрувати. Розчин зберігають у поліетиленовому бутлі.

Розчин аскорбінової кислоти. 16 г аскорбінової кислоти поміщають у стакан, розчиняють у невеликій кількості дистильованої води, переносять у мірну колбу на 100 $см^3$ і доводять до мітки дистильованою водою. Розчин зберігають у холодильнику протягом 3-х тижнів.

Розчин антімонілтартрата калію. 0,34 г антімонілтартрата калію поміщають у стакан, розчиняють у невеликій кількості дистильованої води, переносять у мірну колбу на 500 $см^3$ і доводять до мітки дистильованою водою.

Розчин сірчаної кислоти. У мірну колбу на 500 $см^3$ наливають 240 $см^3$ дистильованої води і обережно доливають 70 $см^3$ концентрованої сірчаної кислоти. Після охолодження розчин доводять до мітки дистильованою водою.

Змішаний реактив. Змішаний реактив готують безпосередньо перед використанням. У колбі з притертою пробкою змішують 50 $см^3$ розчину сірчаної кислоти, 20 $см^3$ розчину молібдату амонію, $см^3$ розчину аскорбінової кислоти і 10 $см^3$ розчину антімонілтартрата калію.

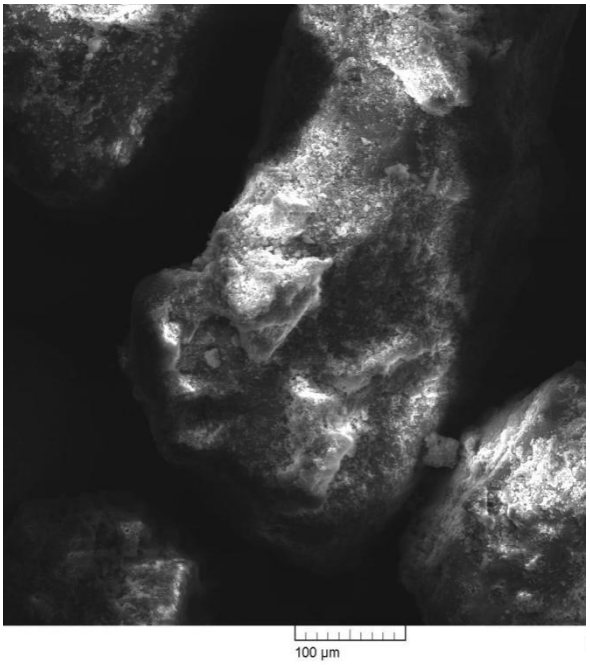
Визначення вмісту фосфатів у пробі. У мірну колбу на 100 $см^3$ наливають 50 $см^3$ проби, відфільтрованої через щільний паперовий фільтр, додають 5,0 $см^3$ змішаного реактиву і через 30 секунд – 0,5 $см^3$ розчину аскорбінової кислоти. Суміш перемішують (до мітки дистильовану воду не додають!). Через 15 хв вимірюють оптичну щільність отриманого розчину по відношенню до нульового розчину при довжині хвилі 690 нм, кювета 5 см [19].

3 ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД

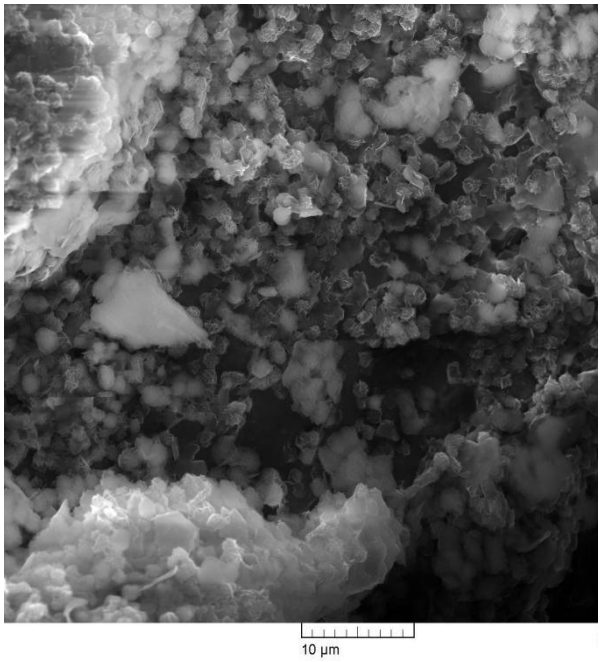
3.1 Дослідження морфології глауконіту

Морфологічну поверхню зразків глауконіту визначено за допомогою методу електронної мікроскопії. Метод електронної мікроскопії дозволяє оцінити ступінь неоднорідності поверхні аналізованих зразків [20].

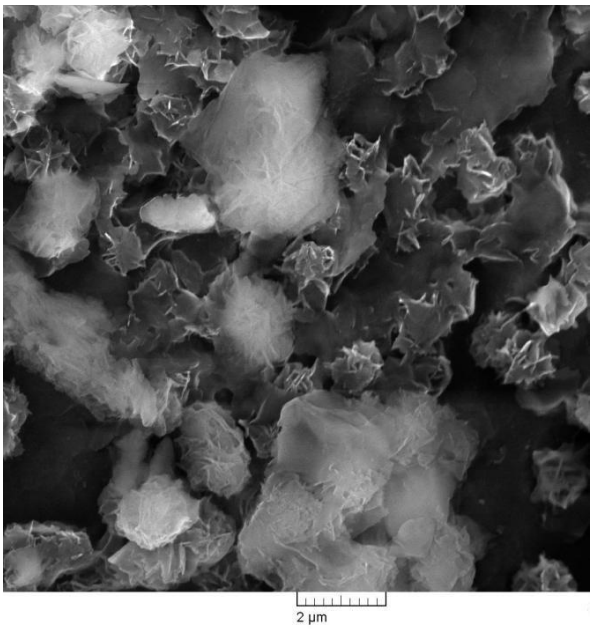
Досліджуваний зразок глауконіту має розвинений рельєф поверхні. При великому збільшенні (20000-50000 разів) можна розрізнити наявність значної кількості пластинчастих мікроструктур у формі пелюсток, з розмірами < 0,5-1,0 мкм, що свідчить про високу пористість поверхні зразків, подібні мікроструктури є активними центрами, на яких відбуваються процеси молекулярної та іонної адсорбції. Фотографії поверхні зразку досліджуваного глауконіту, зроблені при різному збільшенні, представлені на рисунках 3.3.



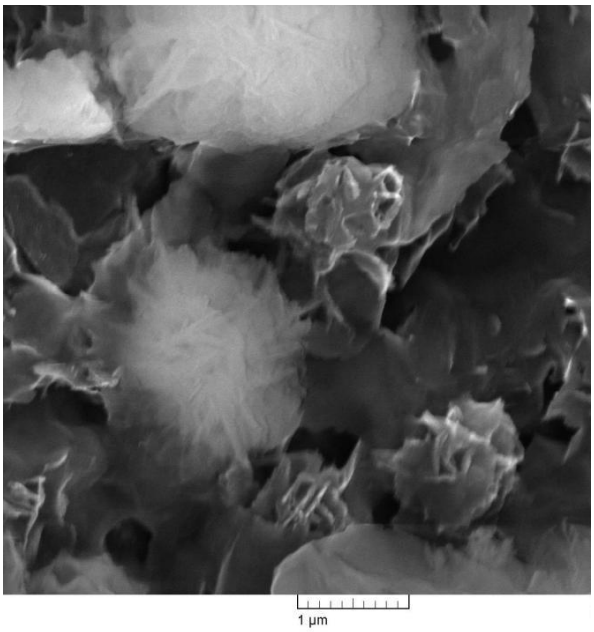
а)



б)



в)



г)

Рисунок 3.3 Фотографія поверхні зразка природного глауконіту а) збільшення 500 разів, б) збільшення 2000 разів, в) збільшення 20000 разів, г) збільшення 50000 разів.

3.2 Визначення питомої поверхні і характеру пористої структури зразку глауконіту

Питома поверхня визначається розміром частинок, системою їх взаємної укладання в зерні і пористості зерна.

У таблиці 3.4 наведені поверхневі характеристики зразку природного глауконіту: величини питомої поверхні, сумарний об'єм пор, а також розподіл їх по радіусах в інтервалі 15-100 нм.

Таблиця 3.4 - Величини питомої поверхні і пористості глауконіту

Назва зразку	Питома поверхня, $м^2/г$	Об’єм мікропор, $см^3/г$	Розподілення пор по діаметру, %		
			15-50 нм	50-100 нм	>100 нм
Глауконіт,	46,7	0,042	34	22	44

3.3 Збагачення глауконіту методом відмулювання

Метод відмулювання дозволяє видалити з сировини легкі глинисті фракції розміром <0,05 мм. Відмулювання глауконітового піску, попередньо просушеного, проводять в спеціальній ємності для відмулювання. Для інтенсифікації процесу використовують різні розчини-пептизатори [21].

У таблиці 3.5 представлено вміст глинистих і баластних фракцій при відмулюванні глауконітової сировини різними разчинами-пептизаторами.

Таблиця 3.5 Результати відмулювання глауконітового піску (вихідна навіска 1кг)

№	Найменування розчина-пептизатору	Вміст глинистих фракцій, %	Вміст балансних фракцій після проведення процесу пептизації,%
1.	Вода (20^{o}C)	3,3	96,7
2.	Вода (70^{o}C)	3,9	96,1
3.	H_2O+10 мг NaOH	4,2	95,8
4.	H_2O+10 мг NaCl	3,8	96,2
5.	H_2O+10 мг $NHCO_3$	4,6	95,4
6.	H_2O+10 мг $KMnO_4$	6,3	93,7
7.	H_2O+10 мг H_2O_2	7,5	92,5
8.	H_2O+10 мг $Na_2O(SiO_2)$	3,2	96,8

Отримані результати дозволяють зробити висновок, що:

– кращими пептизаторами є розчини сильних окислювачів – $KMnO_4$ і H_2O_2, що дозволяють підвищити вихід глинистої фракції більш ніж в 2 рази в порівнянні з водою;

– оптимальний вихід збагаченої глинистої фракції з використанням пептизаторів становить 6,2-7,5% від загальної маси навішування.

3.4 Дослідження процесу отримання гранульованих композиційних адсорбентів

Для вивчення адсорбційних властивостей у статичних умовах експерименту, нами були розроблені такі види гранульованих матеріалів як:

– збагачений глауконіт;

– суміш збагаченого глауконіту з активованим вугіллям у співвідношенні $m_{\text{глаук}}$ / $m_{\text{акт. вугілля}}$ = 1:1;

– суміш збагаченого глауконіту з адсорбентом з соняшникового лушпиння у співвідношенні $m_{\text{глаук}}$ / $m_{\text{адс. сон. лушп.}}$ = 1:1.

При проведенні процесу гранулювання здійснювалися такі стадії обробки: гомогенізація та формоутворення.

На стадії гомогенізації напівфабрикат змішуємо з водою. Вміст води підібрано експериментально і становить 28-30 мас. %. Цей зміст дозволяє домогтися оптимальної консистенції гранульованої маси, необхідної для утворення гранул; менша кількість води призводить до її нерівномірного розподілу в суміші, і як наслідок, неповного гранулювання, а більша – до утворення текучої маси, яка не піддається гранулюванню. Для повної гомогенізації напівфабрикат перемішуємо з водою не менше 15 хв.

На стадії формоутворення оброблювальній масі надається необхідна форма і розмір. Формоутворення проводимо методом екструзії за допомогою лабораторного шнекового гранулятора ФШ-004 продуктивністю до 50 кг / год. Технологія формування полягає в продавлюванні оброблюваної маси через фільєру з розташованими на ній отворами діаметром 1,0 мм. Для закріплення форми гранули висушуємо при 200°С протягом 1 год до сухого стану при постійному перемішуванні після чого піддаємо термічній активації. У результаті випалення гранули стають міцнішими і щільними, що збільшує їх довговічність при експлуатації. Зразки отриманих адсорбційних матеріалів представлені на рисунку 3.4.

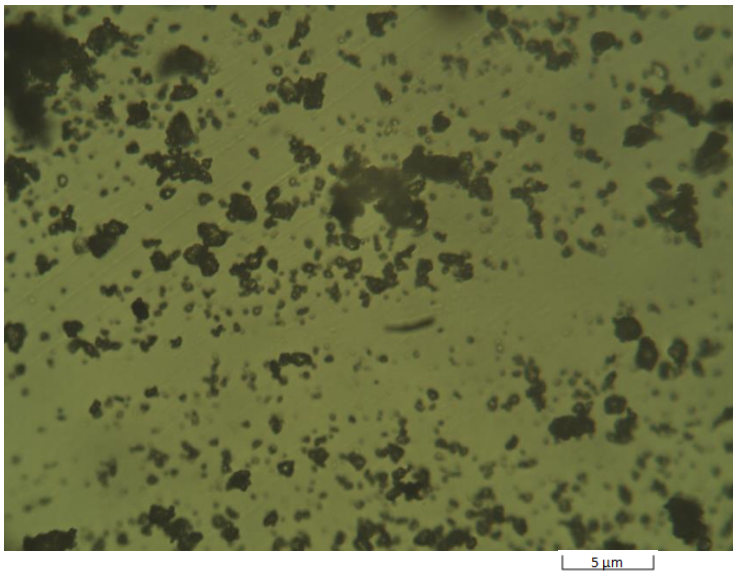
а)

б)

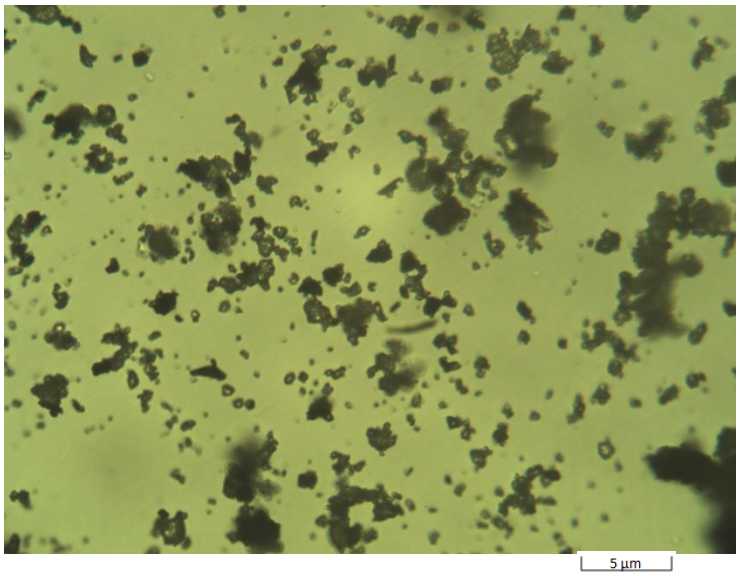
в)

Рисунок 3.4 Зразки гранульованих адсорбційних матеріалів: а) збагачений глауконіт; б) суміш збагаченого глауконіту з активованим вугіллям; в) суміш збагаченого глауконіту з адсорбентом з соняшникового лушпиння .

Мікроскопічне дослідження гранул проводили на мікроскопі марки XS – 3330 MICROMED, оптичне збільшення 65 крат. Фотографії досліджувальних зразків представлені на рисунку 3.5



а)



б)

Рис.3.5 Мікроструктура і дисперсність гранульованих адсорбційних матеріалів: а) глауконіту з адсорбентом з соняшникового лушпиння; б) глауконіту з активованим вугіллям.

Мікроструктурні дослідження показали наявність більш рихлої структури композиційних гранул глауконіту з адсорбентом з соняшникового лушпиння. На рисунку 3.5 а) видно пори і дефекти структури, які обумовлюють фізичну адсорбцію полютантів із стічних вод.

3.5 Хімічне модифікування гранульованих адсорбційних матеріалів

Для поліпшення адсорбційних властивостей фільтруючих засипок використовується модифікування їх хімічними реагентами. Як правило, для шаруватих алюмосилікатів хімічну обробку проводять за допомогою таких реагентів, як кислоти, луги, солі. Дана обробка призводить до збільшення між пластинчатої відстані в структурі, вилуговування катіонів, збільшення питомої поверхні, що, в свою чергу, веде до зростання адсорбційної ємності [22].

Відомо, що використання кислотної модифікації дозволяє ефективно впливати на структуру алюмосилікатів і створювати дефекти в кристалічній решітці сорбційно активних мінералів [23]. Крім того, при кислотній активації структура мінералу піддається істотним змінам [24]. Обробка алюмосилікатного мінералу кислотами призводить до витіснення з нього лужних і лужноземельних металів, алюмінію і заліза і їх заміни на катіони водню, що призводить до збільшення питомої поверхні до 2 разів у порівнянні з неактивованої формою.

Модифікування, на відміну від активації, не змінює структуру вихідного мінералу, і проводиться, як правило, за допомогою солей або органічних речовин [25].

Нами вивчено можливість хімічної модифікації гранульованих адсорбційних матеріалів на основі глауконіту 8% розчином $CaCl_2$ при змішаній кислотно-сольовий обробці. Для цього зразки гранульованих матеріалів поміщали на добу в розчини модифікаторів. Модифікацію проводили при $m_{адс}$ / $m_{розч}$ = 1:40. При цьому отримали гранульований глауконіт, оброблений 8% розчином $CaCl_2$. При даній модифікації глауконіту має місце, по-перше, кислотна активація сорбенту, що сприяє ускладнення його поверхні і створення більшої кількості пор; а по-друге, катіони Ca^{2+} беруть участь в іонному обміні, надаючи адсорбенту додаткову активність.

3.5 Дослідження процесу отримання адсорбенту з соняшникового лушпиння

Визначено фізико-хімічні параметри отриманого адсорбенту з соняшникового лушпиння, а саме: вологість, насипну масу, гранулометричний склад, дисперсність, розмір пор (табл. 3.6).

Таблиця 3.6 Фізико-хімічні параметри адсорбенту

Параметри адсорбенту	Показники
Насипна маса, г/см^3	0,66
Вологість, %	1,5
Гранулометричний склад, мм	0,03 – 0,1
Дисперсність, нм	10
Розмір пор, нм	0,5 – 50

Вологість і насипна маса адсорбенту є важливими показниками, які впливають на швидкість і ефективність очистки стічної води та на водопоглинання адсорбенту. Збільшення насипної маси адсорбенту зменшує кількість адсорбенту, який використовується для очистки води від нафтопродуктів, що впливає на виробничі витрати.

Результати електронно-мікроскопічного дослідження (рис. 3.6) показали, що частинки адсорбенту різноманітні за розміром і формою. Вивчення мікроструктури поверхні адсорбенту дозволило виявити мікропори діаметром близько 0,5 нм, перехідні пори, розміром менше 5 нм та макропори, розмір яких коливається в інтервалі 5-50 нм. Проміжки між частинками в агрегатах утворюють систему каналів розміром 1-2 нм. Дисперсність адсорбенту складає 10 нм [26].

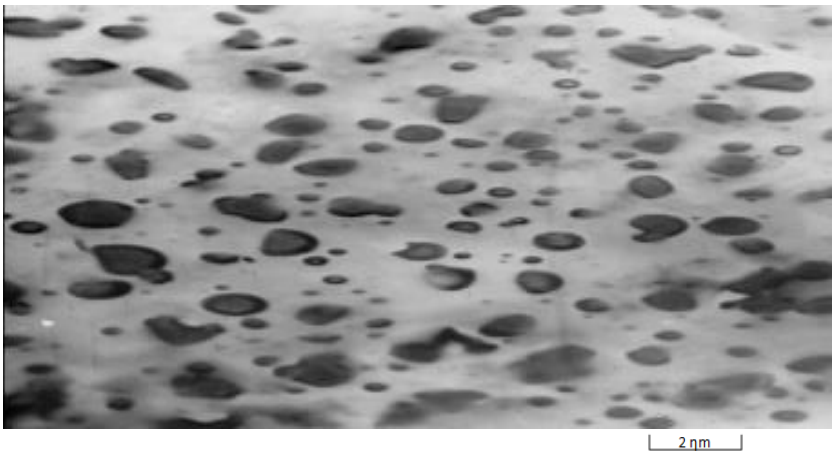


Рисунок 3.6 – Мікроструктура і дисперсність адсорбенту з соняшникового лушпиння

3.6 Дослідження очищення стічних вод від фосфат-іонів

Аналіз роботи очисних споруд Полтавської області виявив, що ефективність очищення стічних вод від сполук фосфору знаходиться на низькому рівні, очисні споруди вилучають лише 30% фосфатів [27]. Фільтрування через природні сорбенти є одним з найбільш простих і дешевих способів очищення стічних вод. Механізмом видалення фосфатів є молекулярна адсорбція. Іони кальцію, що надходять у розчин у результаті іонного обміну, зв'язують фосфати в важкорозчинні сполуки, в основному ортофосфати кальцію, які потім випадають в осад і відфільтровуються. Отримані гранули, досліджували у статичних умовах на здатність зв’язувати фосфат-іони з приготованих модельних стоків. До 100см^3 модельних розчинів, додавали по 2г гранульованих матеріалів, а саме: сумішей глауконіту з адсорбентом із соняшникового лушпиння та глауконіту з активованим вугіллям. Процес адсорбції проводили у статичних умовах протягом 40хв. (час досягнення адсорбційної рівноваги) при постійному перемішуванні на магнітній мішалці. Для порівняння проводили аналогічний процес адсорбції з гранульованим глауконітом. Водневий показник (pH) для всіх розчинів при проведенні експериментів знаходився в межах 6-7. Визначення фосфатів у досліджуваній воді проводили згідно з методикою на фотоколориметрі КФК-2МП.

За початковим і кінцевими концентраціям визначали ефективність (Е) очищення стоків:

$$E = \frac{C_{поч} - C_{кінц}}{C_{поч}} \cdot 100\%$$

де, $C_{поч}$ і $C_{кінц}$ – початкова і кінцева концентрація розчину, мг/дм^3

Розраховані значення ефективності очищення стічних вод від фосфат-іонів на рисунку 3.7.

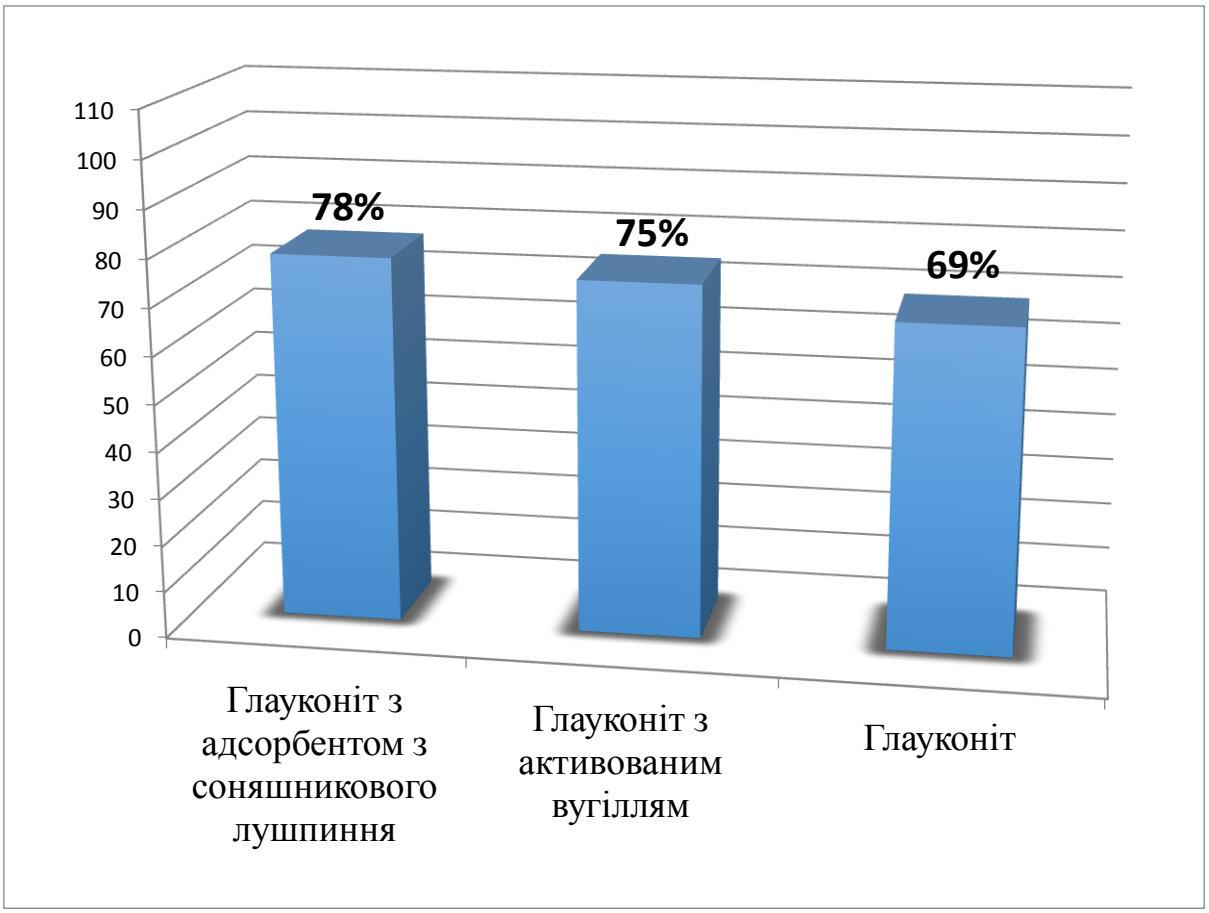


Рисунок 3.7 Залежність ефективності очищення стічних вод від фосфат-іонів

При порівнянні отриманих результатів видно, кращими показниками адсорбції володіють композиційні гранульовані матеріали глауконіту з адсорбентом із соняшникового лушпиння, ефективність очищення стоків складає 78%. Слід зазначити, що широке використання активованого вугілля обмежено його високою вартістю, тому перспективним є використання відходів агропромислового комплексу для одержання ефективних і недорогих адсорбентів.

ВИСНОВКИ

Наукова робота присвячена вирішенню науково-практичної задачі, яка полягає в удосконаленні методу отримання композиційних адсорбентів на основі глауконіту та дослідження їх адсорбційних властивостей для забезпечення мінімізації екологічної небезпеки водних об’єктів, а саме для очистки стічних вод від фосфат-іонів.

На основі проведених досліджень сформульовано наступні висновки:

– вивчено морфологію зразку природного глауконіту. розподілення пор по діаметру склало: 15-50 нм – 34%; 50-100 нм – 22%; >100 нм – 44%;

– встановлені поверхневі характеристики зразку природного глауконіту: питома поверхня – 46,7 $м^2/г$; об’єм мікропор – 0,042 $см^3/г$;

– виявлено, що кращими пептизаторами є розчини сильних окислювачів – $KMnO_4$ і H_2O_2, вони дозволяють підвищити вихід глинистої фракції більш ніж в 2 рази. вихід збагаченої глинистої фракції становить 6,2-7,5%;

– отримано адсорбент з соняшникового лушпиння та визначено фізико-хімічні параметри якого склали: вологість – 1,5%; насипну масу – 0,66 г/ $см^3$; гранулометричний склад – 0,03-0,1 мм; дисперсність – 10 нм; розмір пор – 0,5-50 нм**;**

– для удосконалення хімічного модифікування запропоновано змішану кислотно-сольову обробку з використанням 8% розчину $CaCl_2$;

– досліджено адсорбуючи властивості гранульованих композиційних матеріалів на основі глауконіту. Встановлено, що найбільшою ефективністю володіє композиційні гранульовані матеріали глауконіту з адсорбентом із соняшникового лушпиння. Ефективність очищення стоків склала 78%.

Таким чином, проведені дослідження дозволяють отримати ефективний адсорбент для очищення стічних вод.

СПИСОК ВИКОРИСТАННОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Степова О. В., Рома В. В. Моніторинг поверхневих вод / навчальний посібник / О. В. Степова, В. В. Рома. – Полтава: ПолтНТУ, 2017. – 82 с.

2. Якість води в Україні – одна з причин виникнення злоякісних новоутворень [електронний ресурс]. – Режим доступу: https://uapress.info/uk/news/print/4155

3. Текущая ситуация состояния воды в Украине [електронний ресурс]. – Режим доступу: https://voda.org.ua/news

4. Наявність водних ресурсів / Державне агентство водних ресурсів України. – [електронний ресурс]. – Режим доступу: http://www.poltavavodgosp.gov.ua/index.php?id=23

5. Регіональна доповідь про стан навколишнього природного середовища в Полтавській області у 2016 році / Полтавська обласна державна адміністрація. Департамент екології та природних ресурсів. – Полтава 2017 р. – 169 с.

6. Огляд стану довкілля в Полтавській області IV квартал 2017 року / Полтавська обласна державна адміністрація. Департамент екології та природних ресурсів. – Полтава 2017 р. – 20 с.

7. Екологічний паспорт Полтавської області (2017 р.) / Полтавська обласна державна адміністрація. Департамент екології та природних ресурсів. – Полтава 2018 р. – 175 с.

8. Современная микробиология. Прокариоты: В 2-х томах. Пер. с англ. / Под ред. Й. Ленглера, Г. Древса, Г. Шлегеля. – М.: Мир, 2005. ISBN 5-03-003706-3 ISBN 5-03-003707-1 (1 том) ISBN 5-03-003708-X (2 том).

9. Павлинова И. И., Баженов В. И., Губий И. Г. Водоснабжение и водоотведение / учебник для бакалавров, переработанное и дополненное / И. И. Павлинова, В. И. Баженов, И. Г. Губий. – Москва. – Юрайт.– 2015 год. – 21 с.

10. Апостолюк С. О. Джигирей В. С., Соколовський І. А. Промислова екологія / навчальний посібник / С.О. Апостолюк, В.С. Джигирей, І.А. Соколовський та ін. – 2-ге вид., виправл. і доповн. – К. : Знання, 2012. – 430 с.

11. 31. Беликов, С. Е. Водоподготовка: Справочник / Под ред. С.Е. Беликова; М.: Аква-Терм, 2007. - 240 с.

12. Мала гірнича енциклопедія : у 3 т. / за ред. В. С. Білецького. – Д. : Східний видавничий дім, 2004-2013 р.

13. Кусков, В. Б. Обогащение и переработка полезных ископаемых: учеб. пособие / В. Б. Кусков, М. В. Никитин; Санкт-Петербургский горный ин-т (технический университет). – СПб, 2002. – 84 с.

14. Левченко, М. Л. Глауконитовых пески для экологической защиты и восстановления природных свойств грунтов и водной среды / М. Л. Левченко, А. М. Губайдуллина // Бурение и нефть. – 2011. – Вып. 4. – С. 56–57.

15. Безденежных Л.А. Исследование технологических параметров процесса получения сорбента из растительных компонентов // Вісник національного технічного університету «ХПІ» Харків: НТУ «ХПІ», 2001. Вип.14. С. 266-273.

16. Везенцев, А. И. Адсорбционные свойства продуктов обогащения природных монтмориллонитсодержащих глин / А. И. Везенцев, Е. В. Кормош, Н. М. Здоренко, Л. Ф. Голдовская-Перистая // Научные ведомости БелГУ. Серия: Естественные науки. – 2011. – №9. – С. 103–109.

17. Беляев, А. В. Оборудование для физико-механической обработки материалов: учеб. пособие / А. В. Беляев, С. Х. Загидуллин, В. М. Беляев; Перм. гос. техн. ун-т. – Пермь, 2011. – 82 с.

18. Безденежных Л.А. Исследование процесса извлечения жира из соапстока сорбентами из лузги // Вісник Кременчуцького державного політехнічного університету. – Кременчук, 2003. – Вип. 2.– С. 27-29.

19. Фотометрическое определение фосфатов [електронний ресурс]. – Режим доступу: http://www.novedu.ru/met/met-po4.htm

20. Архіпова Т. Ф., Осадчук А. Ю. Прикладне матеріальзнавство Т. Ф. Архіпова, А. Ю. Осадчук. – Вінниця: ВЕТУ. – 2013 р. – 61 с.

21. Кутергин, А. С. Получение и свойства гранулированных сорбентов на основе природных алюмосиликатов: Автореф. дис. канд. техн. наук: 05.17. 02 / Кутергин Андрей Сергеевич – Екатеринбург. – 2007. – 18 с.

22. Годимчук, А. Ю. Исследование сорбционных процессов на природных минералах и их термомодифицированных формах / А. Ю. Годимчук, А. П. Ильин // Химия и технология воды. – 2004. – № 3. – С. 287 – 298.

23. Кормош, Е. В. Химико-минералогические аспекты возможности использования глин белгородской области в разработке сорбентов для очистки сточных вод / Е. В. Кормош, Т. М. Алябьева, А. Г. Погорелова // Фундаментальные исследования. – 2011. – № 8-1. – С. 131–136.

24. Бельчинская, Л. И. Изучение структурных и адсорбционных характеристик при активации и модификации природных силикатов / Л. И. Бельчинская, К. А. Козлов, А. В. Бондаренко, Г. А. Петухова, М. Л. Губкина // Сорбционные и хроматогр. процессы. – 2007. – Т. 7. – Вып.4. – С. 571–576.

25. Синегибская, А. Д. Адсорбционно-коагуляционный метод очистки сточных вод с использованием глин месторождений торшковское и красный бор / А. Д. Синегибская, Н. П. Космачевская, Т. А. Донская // Труды Братского государственного университета. Серия: Естественные и инженерные науки. – 2007. – № 1. – С. 24–26.

26. Яценко А. М. Перспективные технологические процессы получения сорбентов из отходов с улучшенными сорбционными свойствами // Научные труды Кременчугского государственного политехнического института / А.М. Яценко, Л.А. Безденежных. – Кременчуг, 1999. – Вып.2. – С. 464-465.

27. Держагентство водних ресурсів розповіло, чому «цвіте» Дніпро, та що робити, щоб «цвітіння» зменшилося фосфатов [електронний ресурс]. – Режим доступу: https://pl.oblast.online/news/derzhagentstvo-vodnih-resursiv-rozpovilo-chomu-tsvite-dnipro-ta-shho-robiti-shhob-tsvitinnya-zmenshilosya/