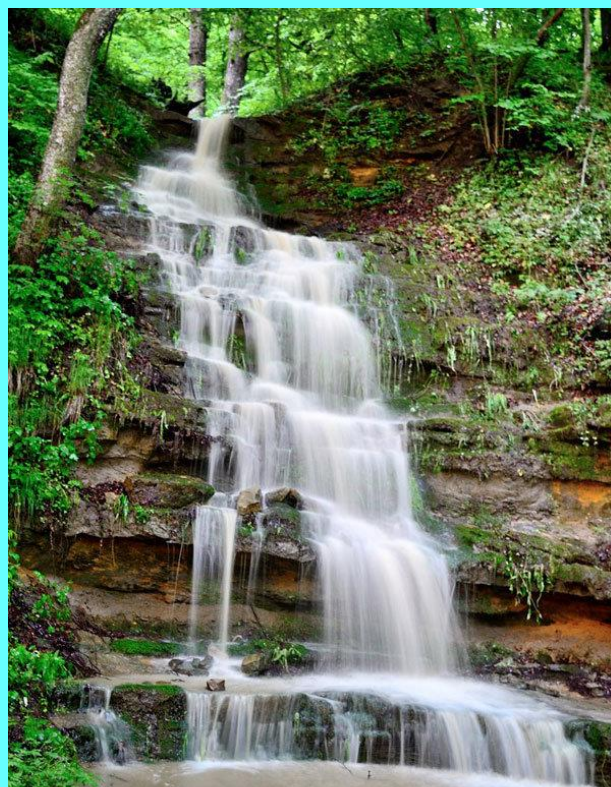




АСОЦІАЦІЯ ВИРОБНИКІВ
МІНЕРАЛЬНИХ ТА ПИТНИХ ВОД
УКРАЇНИ

**XXI Міжнародна
науково-практична конференція
“РЕСУРСИ ПРИРОДНИХ ВОД
КАРПАТСЬКОГО РЕГІОНУ”**

Проблеми охорони та раціонального використання



**21TH International
Scientific-Practical Conference
“RESOURCES OF NATURAL WATERS
IN CARPATHIAN REGION”**
Problems of protection and rational exploitation

Львів / Lviv-2023

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЛЬВІВСЬКА ОБЛАСНА ВІЙСЬКОВА АДМІНІСТРАЦІЯ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ “ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА”,
ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА

ІНСТИТУТ ГЕОЛОГІЇ І ГЕОХІМІЇ ГОРЮЧИХ
КОПАЛИН НАН УКРАЇНИ

КОРПОРАЦІЯ «ЕНЕРГОРЕСУРС-ІНВЕСТ»

УКРАЇНСЬКИЙ СОЮЗ ПРОМИСЛОВЦІВ І ПІДПРИЄМЦІВ,
КОМІСІЯ З ПРОБЛЕМ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

АСОЦІАЦІЯ ВИРОБНИКІВ МІНЕРАЛЬНИХ ТА ПИТНИХ ВОД УКРАЇНИ

ДВАДЦЯТЬ ПЕРША
Міжнародна науково-практична конференція
25–26 травня 2023 р., м. Львів

РЕСУРСИ ПРИРОДНИХ ВОД КАРПАТСЬКОГО РЕГІОНУ
/Проблеми охорони та раціонального використання /

Збірник наукових статей

м. Львів, 2023

УДК 556+504.4] (06) (292.451/454:477)
ББК 38.77(049)
П 443

Ресурси природних вод Карпатського регіону / Проблеми охорони та раціонального використання. Матеріали Двадцять першої
П 443 Міжнародної науково-практичної конференції (м. Львів, 25–26 травня, 2023 р.): збірник наукових статей – Львів: Національний університет «Львівська політехніка», 2023. – 199 с.

Редакційна колегія: Зеновій Знак (відп.редактор). Володимир Жук, Назар Ніронович, Тетяна Стрікаленко, Василь Срібний, Володимир Чернюк.

У Збірнику вміщено матеріали Двадцять першої Міжнародної науково-практичної конференції з проблем раціонального використання й охорони природних вод Карпатського регіону, України та Європи.

Рекомендовано для наукових і технічних працівників, аспірантів, студентів та широкого кола читачів, що цікавляться проблемою використання й охорони природних вод, а також стану довкілля.

Друк матеріалів виконано згідно з оригіналами текстів, поданих та відредагованих авторами.

Організаційний комітет не несе відповідальності за зміст статей.

MINISTRY OF SCIENCE AND EDUCATION IN UKRAINE

LVIV REGIONAL MILITARY ADMINISTRATION

LVIV POLYTECHNIC NATIONAL UNIVERSITY

IVAN FRANKO NATIONAL UNIVERSITY OF LVIV

**INSTITUTE OF GEOLOGY AND GEOCHEMISTRY
OF COMBUSTIBLE MINERALS OF NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES
OF UKRAINE**

CORPORATION "ENERGORESURS-INVEST"

**UKRAINIAN LEAGUE OF INDUSTRIALISTS AND ENTREPRENEURS
ENVIRONMENTAL PROTECTION COMMISSION**

ASSOCIATION OF MINERAL AND DRINKING PRODUCERS OF UKRAINE

21-TH INTERNATIONAL SCIENTIFIC CONFERENCE
/25–26 of May 2023/

RESOURCES OF NATURAL WATERS OF THE CARPATHIAN REGION
/Problems of protection and rational use/

Scientific papers

Lviv, 2023

Організаційний комітет вітає учасників Двадцять першої Міжнародної науково-практичної конференції “Ресурси природних вод Карпатського регіону” і пропонує до уваги черговий збірник доповідей. У збірнику подано матеріали наукових статей провідних фахівців у сфері досліджень, очищення, використання і охорони водних ресурсів з університетів, науково-дослідних інститутів, приватних компаній та громадських організацій.

Наукові праці стосуються екологічного стану водних ресурсів, дослідження поверхневих та підземних вод, проблем водопостачання та очищення вод, бальнеологічних досліджень та використання мінеральних вод, а також природоохоронних аспектів. Оргкомітет з приємністю відзначає, що з кожним роком зростає кількість молодих учасників конференції, зокрема, аспірантів і студентів. Адже, без їх нового погляду на старі проблеми, оригінальності вирішення складних питань, ентузіазму та енергії неможливий поступ у такій надзвичайно важливій сфері як збереження якісної води.

Тематика конференції постійно розширюється, залучаються нові підходи, методи і технології аналізу стану водних ресурсів, очищення вод, водопостачання. Ми переконані, що Двадцять перша конференція стане черговим вагомим кроком до раціонального використання, відтворення та збереження такого важливого життєвого ресурсу як чиста природна вода в Карпатському регіоні та далеко за його межами.

Бажаємо учасникам конференції плідної роботи, налагодження контактів, обміну досвідом, формулювання свіжих ідей для вирішення актуальних проблем збереження і раціонального використання природних вод.

З повагою,

Організаційний комітет

The organizing committee welcomes the participants of the 21th International scientific-practical conference —The resources of natural waters of Carpathian region and proposes to attention the following volume of papers. The book introduces the materials of scientific articles of the leading professionals in the area of research, clarification, usage and protection of water resources from universities, scientific-research institutes, private companies and public organizations. The scientific papers apply to ecological state of water resources, research of surface and underground waters, problem of water supplying and water clarification, balneal researches and the usage of mineral waters, as well as nature protecting aspects.

The Organizing Committee notes with great pleasure that each year the amount of young conference participants is raising, in particular post graduates and students. In fact, without their new view on old problems, originality of resolving the complicated problems, enthusiasm and energy, the progress in this extremely important sphere as protection of quality water is impossible.

The theme of the conference is constantly expanding, new methods and approaches are being involved and new technologies of water resources analysis, water purification and water supplying are being developed. We are reassured that the 21th conference will become the next significant step to rational usage, reproduction and protection of such important life resource as clear natural water in Carpathian region and further beyond its territory.

We wish the conference participants the fruitful work, good networking and communication, experience exchange, and the formulation of new ideas for solving top problems of protection and rational using of natural waters.

Sincerely Yours,

Organizing Committee

Розділ 1
РЕСУРСИ ПРИРОДНИХ ВОД ТА ЇХ ЕКОЛОГІЧНИЙ
СТАН

Chapter 1
NATURAL WATER RESOURCES AND THEIR
ECOLOGICAL CONDITION

РЕСУРСИ ПОВЕРХНЕВИХ ВОД КАРПАТСЬКОГО РЕГІОНУ І ПЕСТИЦИДИ

Н.П. Осокіна

*Інститут геологічних наук НАН України, м. Київ
E-mail: N.Osokina@gmail.com*

SURFACE WATER RESOURCES OF THE CARPATHIAN REGION AND PESTICIDES

N.P. Osokina

Institute of Geological Science NAS of Ukraine

Researched surface water resources of the Carpathian region [3]. According to our calculations, the total resources of the river flow of the Carpathian region are 45,61 km³/year.

Using gas chromatography method it was established that in subjects environmental Precarpathian region for the content of strong organochloric pesticides: DDT and its metabolites, HCH and its isomers, aldrin, heptachlor; organophosphoric pesticides: methaphos, carbophos and fluorine-containing pesticide trephane. It was established that simultaneously in the same sample there could be present up to 4-8 substances and their metabolites derivatives of chemical compounds of different groups, in the concentrations lower than MPC for potable water, however the total effect of their influence on human body is not studied yet.

Україна за сумарними запасами власних поверхневих і підземних водних ресурсів (відповідно до стандартів ООН) належить до малозабезпечених держав. Загальний обсяг внутрішніх відновлювальних ресурсів – 1155 м³/рік [4] за граничного значення водно-ресурсної безпеки – 1700 м³/рік [1].

Середні багаторічні запаси поверхневих вод України становлять 87,1 км³/рік (без урахування об'єму стоку р. Дунай по Кілійському рукаву – 122,7 км³/рік), тобто в Україні у пересічний за водністю рік потенційні запаси поверхневих вод становлять близько 209,8 км³. У межах країни в середній за водністю рік формується 52,4 км² поверхневих вод. У маловодні роки за 75-95% забезпеченості цей показник становить відповідно 41,4 і 29,7 км³. Близько 75% поверхневого стоку формується поза межами України (транзитний стік) і надходить із території РФ, Білорусі, Румунії. На місцевий стік припадає 25% загальної кількості водних ресурсів. Такий баланс породжує ризики транскордонного забруднення вод і часткового виснаження їх запасів [8]. Дані по ресурсам річкового стоку Карпатського регіону наведено в табл.1.

Таблиця 1 – Ресурси річкового стоку Карпатського регіону, км³/рік [3].

Адміністративна одиниця (область)	Площа тис. км ²	Місцевий стік	Приплив	Загальні ресурси	Відтік
Закарпатська	12.8	7.92	5.37	13.30	13.30
Івано-Франківська	13.9	4.59	4.81	9.40	7.87
Львівська	21.8	4.92	0.63	5.55	5.49
Тернопільська	13.8	1.81	5.45	7.26	8.63
Чернівецька	8.1	1.23	8.88	10.10	10.40
Загалом	56.6	20.47	25.14	45.61	45.69

За нашими розрахунками загальні ресурси річкового стоку Карпатського регіону складають 45.61 км³/рік.

Нами газохроматографічним методом обстежені гідромінеральні ресурси курортів Прикарпатського регіону (сmt. Моршин, м.Немирів, санаторій "Черче", м. Великий Любень, санаторій "Любень Великий", санаторій "Горинь", сmt. Сходниця, м.Трускавець, с.Помярки) - дев'ять родовищ на вміст стійких хлорорганічних пестицидів ДДТ і його метаболітів: п,п'-ДДТ, п,п'-ДДЕ, о,п' - ДДД; ГХЦГ і його ізомерів - α-ГХЦГ, - β-ГХЦГ, γ-ГХЦГ, альдрин, гептахлор, дилор, фосфорорганічних пестицидів - метафос, карбофос, похідних симметриазинів – симазин, атразин, фторорганічних пестицидів – трефлан.

Проведені також дослідження [6,7,10] об'єктів навколишнього середовища курорту м.Трускавець. Встановлено, що в мінеральній воді рівні вмісту зазначених пестицидів коливаються в межах 10⁻⁷ - 10⁻⁴ мг/л, а в лікувальних грязях санаторіїв "Черче" і "Любень Великий" складають 10⁻⁷ - 10⁻² мг/кг (табл. 1, 2, 3).

Таблиця 1- Вміст пестицидів у гідромінеральних ресурсах Прикарпатського регіону, 1989 р. (мг/л, мг/кг)

№ П/п	Місце відбору	Об'єкт	Σ ДДТ	Σ ГХЦГ	Дилор	Метафос	Карбофос	Число пестицидів і їхніх метаболітів у пробі
1	Сmt.Моршин Сверд.17	Вода	1.7x10 ⁻⁶	4.6x10 ⁻⁶	3.5x10 ⁻⁶	Н.вияв.	Н.вияв.	6
2	Сmt.Моршин Джерело 6	Вода	3x10 ⁻⁷	1.5x10 ⁻⁶	5.2x10 ⁻⁶	6.6x10 ⁻⁶	Н.вияв.	7
3	Сmt.Моршин Джерело 6 з бювета	Вода	1.6x10 ⁻⁶	1.7x10 ⁻⁷	2.2x10 ⁻⁵	Н. вияв.	Н. вияв.	4
4	Сmt.Моршин Джерело 4	Вода	2x10 ⁻⁶	1x10 ⁻⁷	1.4x10 ⁻⁵	Н. вияв.	5x10 ⁻⁶	4
5	М. Немирів, сверд.20	Вода	2x10 ⁻⁷	2.2x10 ⁻⁴	1.2x10 ⁻³	Н. вияв.	Н. вияв.	4
6	Санаторій «Горинь», Джерело 2	Вода	5.1x10 ⁻⁵	6.6x10 ⁻⁵	1x10 ⁻⁷	4.3x10 ⁻⁶	1x10 ⁻⁷	6
7	Санаторій «Горинь», Джерело 3	Вода	3x10 ⁻⁷	2.5x10 ⁻⁴	2.4x10 ⁻³	Н. вияв.	Н. вияв.	5
8	Санаторій «Черче», Джерело 2	Вода	1x10 ⁻⁷	1x10 ⁻⁷	4.8x10 ⁻⁴	Н.вияв.	1x10 ⁻⁷	4
9	М.Великий Любень	Вода	2x10 ⁻⁷	6.3x10 ⁻⁵	4.1x10 ⁻⁴	Н. вияв.	1x10 ⁻⁷	5
10	Санаторій «Любень Великий»	Лікувальна грязь	3x10 ⁻⁷	2x10 ⁻⁷	2.1x10 ⁻²	3.1x10 ⁻²	1x10 ⁻⁷	8
11	Санаторій «Черче»	Лікувальна грязь	3x10 ⁻⁷	4.7x10 ⁻²	1x10 ⁻⁷	1x10 ⁻⁷	1x10 ⁻⁷	8
12	Р. Стрий	Вода	4.8x10 ⁻⁵	2.4x10 ⁻⁵	1.7x10 ⁻⁵	2.4x10 ⁻⁶	Н. вияв.	6

Таблиця 2 -Пестициди в мінеральній воді курорту Трускавець,1989 р.

(мг/дм³)

№ п/п	Місце відбору Тип води	№ сверд.	ΣДДТ	ΣГХЦГ	Метафос	Симазин+атразин	Д*
1	М.Трускавець, «Нафтуся»	5к	6×10^{-7}	2.2×10^{-7}	1×10^{-7}	Н. вияв.	9.2×10^{-7}
2	«-»	22-н	1.1×10^{-6}	6×10^{-7}	Н. вияв.	«-»	1.7×10^{-6}
3	«-»	16-но	7×10^{-7}	5×10^{-7}	«-»	«-»	1.2×10^{-6}
4	«-»	1-но	7×10^{-7}	4×10^{-7}	«-»	«-»	1.1×10^{-6}
5	«-»	8-но	3×10^{-7}	4×10^{-7}	«-»	«-»	7×10^{-7}
6	«-»	9-н	3.5×10^{-7}	8×10^{-7}	«-»	1×10^{-8}	1.15×10^{-6}
7	«-»	21-н	4.5×10^{-7}	6×10^{-7}	«-»	Н. вияв.	1.05×10^{-6}
8	«-»	2-рг	1.5×10^{-7}	4×10^{-7}	«-»	«-»	5.5×10^{-7}
9	«-»	35-рг	7×10^{-7}	6×10^{-7}	1×10^{-7}	«-»	1.3×10^{-6}
10	С. Помярки	121-рг	3.5×10^{-7}	1.6×10^{-6}	Н. вияв.	5×10^{-8}	1.95×10^{-6}
11	«Нафтуся»	133-рг	9×10^{-7}	7×10^{-7}	1×10^{-7}	2×10^{-7}	1.9×10^{-6}
12		120-рг	1×10^{-7}	3×10^{-7}	Н. вияв.	Н. вияв.	4×10^{-7}
13		122-рг	2×10^{-7}	6×10^{-7}	«-»	«-»	8×10^{-7}
14	Смт. Сходниця «Нафтуся»	10	1.5×10^{-7}	6×10^{-7}	1×10^{-7}	«-»	8.5×10^{-7}

Д* - сумарна концентрація пестицидів

Таблиця 3 - Пестициди в об'єктах навколишнього середовища курорту «Трускавець», 1999 р. (мг/дм³, мг/кг)

№ п/п	Місце відбору	Об'єкт	Σ ДДТ	Σ ГХЦГ	Альд-рин	Гепта-хлор	Треф-лан	Д*
1	Бювет мінеральних вод, вул.Тарасевича	Вода «Нафтуся»	3.9×10^{-4}	6.2×10^{-6}	Н. вияв.	Н. вияв.	6×10^{-8}	3.9×10^{-4}
2	«-»	Вода «Марія»	1.7×10^{-4}	Н. вияв.	Н. вияв.	Н.вияв.	3×10^{-8}	1.7×10^{-4}
3	Санаторій «Каштан», корпус №7, вул. В.Биласа	Вода Питна	2.1×10^{-4}	4.2×10^{-6}	Н. вияв.	Н. вияв.	3×10^{-8}	2.1×10^{-4}
4	«-»	Рослин- ність	2×10^{-3}	3.5×10^{-4}	1.8×10^{-4}	Н. вияв.	3.9×10^{-6}	2.5×10^{-3}
5	Бальнео-озокерито-лічєбниця, вул Шевчеко, 2	Озоке-рит	1.5×10^{-4}	2×10^{-4}	Н. вияв.	Н. вияв.	1.3×10^{-6}	1.5×10^{-4}
6.	У Бювета,вул. Тарасевича	Ґрунт	1.3×10^{-2}	Н. вияв.	Н. вияв.	Н. вияв.	Н. вияв.	1.3×10^{-2}

Примітка. Д* - сумарна концентрація пестицидів
Н. вияв. – не виявлено

По нашим розрахункам на 2023 рік концентрація ДДТ зменшилась на 2-3 порядки в залежності від природних умов. Концентрація ГХЦГ залишилась на тому ж рівні тому, що його продовжували застосовувати.

Вода джерела «Нафтуся» №1, розташованого на території курорту «Трускавець» [2], і джерела №2 у с.Помярки (3 км від курорту) слабомінералізована, гідрокарбонатно-кальцієво-магнієва. До складу води

«Нафтуся» входять летучі сірчаністі вуглеводні, важкі жирні кислоти нафтового походження, що у сполученні зі слабкою радіоактивністю (0.125-0.224 кюрі/л) і іншими, ще точно не встановленими властивостями створюють неповторні лікувальні якості цієї воістину унікальної води.

Використовувана в лікувальних цілях мінеральна вода типу «Нафтуся» по хімічному складу являє собою прісну гідрокарбонатну кальцієво-магнієву воду з загальною мінералізацією 0.6-0.8 г/л. По вмісту основних компонентів і мінералізації вода джерела «Нафтуся» не відрізняється від прісних вод інших джерел, експлуатованих курортом, і лише присутність у ній органічних речовин типу бітумів і гуминів, а також невеликих кількостей сірководню (до 1.5 мг/л) додають їй специфічний запах і присмак.

Органічні речовини у воді «Нафтуся» представлені бітумами (до 25 мг/л), жирними кислотами, фенолами, нафтовими кислотами, гуминовими речовинами; з мікрокомпонентів у ній виявлені марганець, свинець, стронцій.

Розчинений у воді газ, представлений переважно азотом (64%) і вуглекислою (до 20%); газонасиченість вод складає 45-53 мг/л.

Формування мінеральних вод типу «Нафтуся» відбувається завдяки збагаченню прісних підземних вод летучими з'єднаннями нафти й озокериту, що ясно розсіяні в гірських породах району, а в окремих місцях утворюють великі скопчення [4, 9].

Нами була обстежена вода «Нафтуся» свердловин 5к, 22-н, 16-но, 1-но, 8-но, 9-н, 21-н, 2-рг, 35-рг м.Трускавець, свердловини 121-рг, 133-рг, 122-рг с.Помярки, ист.10 смт. Сходниця (табл. 2).

Проведені дослідження мінеральної води, озокериту, водопровідної води, ґрунту курорту «Трускавець» (табл. 3). Установлено, що у воді «Нафтуся» з бювета мінеральних вод (вул. Тарасевича) містяться Σ ДДТ, Σ ГХЦГ, трефлан) у концентрації, мг/дм³ відповідно ($3.9 \cdot 10^{-4}$, $6.2 \cdot 10^{-6}$, $6 \cdot 10^{-8}$).

У воді «Марія» (Σ ДДТ, трефлан) знаходяться в концентрації, мг/дм³ відповідно ($1.7 \cdot 10^{-4}$, $3 \cdot 10^{-8}$).

У питній воді (вул. В. Биласа, санаторій «Каштан», корпус №7) (Σ ДДТ, Σ ГХЦГ, трефлан) присутні в концентрації, мг/дм³ відповідно ($2.1 \cdot 10^{-4}$, $4.2 \cdot 10^{-6}$, $3 \cdot 10^{-8}$).

Озокерит (Бальнеоозокеритолічебниця, вул. Шевченко, 2) (Σ ДДТ, Σ ГХЦГ, трефлан) знаходяться відповідно, мг/кг ($1.5 \cdot 10^{-4}$, $2 \cdot 10^{-4}$, $1.3 \cdot 10^{-6}$).

Ґрунт у бювета (вул. Тарасевича) містить Σ ДДТ на рівні 1.3×10^{-2} мг/кг.

Рослинність (вул. В. Биласа) (Σ ДДТ, Σ ГХЦГ, альдрин, трефлан) знаходяться в концентрації, мг/кг відповідно ($2 \cdot 10^{-3}$, $3.5 \cdot 10^{-4}$, $1.8 \cdot 10^{-4}$, $3.9 \cdot 10^{-6}$).

Рівні вмісту зазначених пестицидів Σ ДДТ і метаболітів, Σ ГХЦГ і його ізомерів коливаються в межах від 10^{-4} до 10^{-6} мг/л, що на 1-2 порядки нижче ГДК. Повторне обстеження показало, що ретроспективне забруднення (ДДТ, ГХЦГ зберігається, очевидно, це пов'язано з підвищеним вмістом органічної речовини в мінеральних водах типу «Нафтуся». Зіставляючи отримані результати з існуючими гігієнічними нормативами шкідливих речовин водних об'єктів господарсько-питного і культурно-побутового водокористування, відзначаємо відсутність перевищення ГДК. Однак, одночасна наявність у пробах води декількох пестицидів насторожує, тому що сумарний ефект їхньої дії на організм людини практично не вивчений.

У мінеральній воді типу "Нафтуся", що містить підвищені кількості органічної речовини, спостерігається деяка тенденція до збільшення вмісту Σ ГХЦГ і Σ ДДТ у порівнянні з мінеральною водою інших різновидів.

З огляду на те, що пестициди відносяться до числа найбільш небезпечних забруднюючих речовин навколишнього середовища (дані ВООЗ і ін. міжнародних

організацій), необхідно віднести їх до одного з важливих факторів, що впливають на якість гідромінеральних ресурсів.

На нашу думку, пестициди потенціюють дію антропогенних забруднювачей (радіонуклідів, важких металів), що у комплексі можуть руйнувати генетичну й імунну системи людини.

ВИСНОВКИ

Аналіз ситуації на родовищах мінеральних вод курортів Прикарпатського регіону свідчить про початкові стадії зміни якості мінеральних вод і лікувальних грязей у результаті антропогенної діяльності людини, що надалі при безконтрольному відношенні може викликати необоротні негативні наслідки.

Для повноцінного лікування громадян на курортах Прикарпатського регіону необхідно виключити застосування пестицидів в округах санітарної охорони гідромінеральної бази курортів, а також поблизу їхніх границь. Систематично проводити контроль за вмістом пестицидів у мінеральних водах і лікувальних грязях.

Перелік посилань

1. Бабинець А.Е. *Гидрогеологические районы территории Украинской ССР//Тр. Первого украинского гидрогеологического совещания.*- К.: Изд-во АН УССР, 1961.-Т.1.- С.26-35.

2. Бабинець А.Е., Гордиенко Е.Е., Денисова В.Р. *Лечебные минеральные воды и курорты Украины.* - К.: Академия наук УССР, 1963.-165С.

3. Галецький Л.С., Пастухов В.Г.(ред.). *Геодинамічна карта України. Пояснювальна записка.* – К., 1993.-213с.

4. *Гидрогеология СССР. Т. V. Украинская ССР, Ред. Ф.А. Руденко.*-М.:Недра, 1971.- 614с.

5. *Лечебные минеральные воды типа “Нафтуся”/Бабинець А. Е. , Шестопалов В.М., Моисеева Н.П. и др.* –ДО.: Наук. Думка, 1986.-192С.

6. Моложанова Е.Г., Шестопалов В.М., Осокина Н.П. и др. *Содержание пестицидов в гидроминеральных ресурсах// Ежегодник содержания остаточных количеств пестицидов в объектах природной среды Советского союза.*-Обнинск.: Госкомгидромет, 1989. Ч.6.Книга 2.-С.111-114.

7. Осокина Н.П., Шестопалов В.М. *Содержание стойких хлорорганических пестицидов в минеральных водах курорта «Трускавец» // Материалы Международной научно-практической конф. «Вода и здоровье»* - О.:Астропринт, 2001.- С.163-166.

8. *Стратегія використання ресурсів питних підземних вод для водопостачання: у 2 т./за ред. Е.А. Ставицького, Г.І. Рудька, С.О. Яковлева.* – Чернівці: Букрек, 2011. – Т.1. – 348 с.

9. Шестопалов В.М., Моисеева Н.П. *Вопросы формирования минеральных вод типа “Нафтуся”// Проблемы мінеральних вод. Збірник наукових праць.* – К.: “Карбон ЛТД”, 2002.-180С.

10. Шестопалов В.М., Осокина Н.П. *Содержание сельскохозяйственных загрязнителей в гидроминеральных ресурсах Прикарпатского региона// Вісник УБЕНТЗ №4-ДО., 1998.-С.19-20.*

**ПРИРОДНІ І ТЕХНОГЕННІ ЗАБРУДНЕННЯ ПОВЕРХНЕВИХ ТА
ПРІСНИХ ПІДЗЕМНИХ ВОД
ТРУСКАВЕЦЬКОГО КУРОРТНО-РЕКРЕАЦІЙНОГО РАЙОНУ**

Іванна Колодій, Олеся Савчак

Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України, Львів, Україна

ivannakolodiy@gmail.com

**NATURAL AND TECHNOGENIC POLLUTION OF SURFACE
AND FRESH GROUNDWATER OF THE TRUSKAVETS RESORT
AND RECREATION AREA**

I. Kolodiy, O. Savchak

Institute of Geology & Geochemistry of Combustible Minerals of NASU

The Truskavets resort and recreation area is located at the border of the Pre-Carpathian foredeep and Folded Carpathians. The hydrogeochemical conditions of the region were affected both by the presence of salt-bearing Miocene formations of the Vorotyshchensk sediments and technogenic activity. The total mineralization, main salt components, *pH*, fluorine content, nitrogen compounds, silicon and a number of metals, especially toxic ones such as plumbum, chromium, copper, etc., were analyzed to assess the chemical pollution of the waters of the studied area.

Води, поверхневі і підземні, є елементами довкілля, що вимагають раціонального використання і охорони. Їх забруднення внаслідок техногенези – одна з глобальних проблем державного і міжнародного значення.

Під забрудненням вод розуміють зміну хімічних, фізичних, біологічних властивостей у кількостях, що роблять воду непридатною для використання. Переважно забруднення стосується прісних вод питного призначення – зростання мінералізації, рівень макро-і мікрокомпонентів – органічних і неорганічних сполук.

В Україні обов'язковим є виконання Державних санітарних правил і норм (ДСанПіН) «Вода питна. Гігієнічні вимоги до якості води централізованого господарсько-питного водопостачання», затверджених наказом Міністерства охорони здоров'я України від 12.05.2010 р. №400 [1].

Для оцінки хімічного забруднення вод досліджуваної території аналізувались загальна мінералізація, основні сольові компоненти, *pH*, вмісти фтору, сполуки нітрогену, кремній та ряд металів, особливо таких токсичних, як свинець, хром, мідь та ін. Проби води відбирались з колодязів, відкритих водопливів і водойм, в т.ч. штучних водойм (ставки, “хвостосховища” та ін.), та природних джерел мінеральних та лікувальних вод Трускавця та Східниці.

Трускавецький курортно-рекреаційний район (КРР) розташований на стику Передкарпатського прогину і Карпатської гірсько-складчастої споруди. На гідрогеохімічні умови району вплинули як наявність соленосних міоценових утворень воротищенської світи, так і техногенна діяльність (видобуток солі, нафти, озокериту). Тут головно розповсюджені ґрунтові води гідрокарбонатного кальцієвого складу, як в гірській частині, так і на Мражниці. та на північ до Дрогобича. Локально (окремими плямами) розповсюджені гідрокарбонатно-хлоридні, хлоридно-гідрокарбонатні та хлоридні кальцієво-натрієві і натрієво-кальцієві води. Хлоридність пов'язана із забрудненням типових гідрокарбонатних кальцієвих вод водами вилуговування соленосних порід (хлориди натрію переважають на забруднених ділянках Борислава, Стебника, Сольця, де на поверхні залягають соленосні воротищенські глини [2].

У понад ста проб води було проаналізовано мінералізація, *pH*, вміст хлору,

сульфатів, бікарбонатів, карбонатів, натрію, кальцію, магнію та мікроелементів: F, Mn, Cr, Pb, Rb, Cs, Ni, Mo, V, Zn, La, Cu, Sn, Ag, Ba, Sr, Fe, Cd, Ti, Li, Al, Hg, Ga, Ge, Sc та мікрокомпоненти: NO_2^- , NO_3^- , NH_4^+ , феноли. Серед вивчених проб (приблизно 80%) домінують гідрокарбонатні– кальцієві, кальцієво-натрієві, кальцієво-магнієві, натрієві, з мінералізацією до 1 г/л. Друга велика група (близько 25%) – хлоридно-гідрокарбонатні води. Основна їх маса прісна, в поодиноких пробах мінералізація переважає 1 г/л. Третя група – хлоридні та гідрокарбонатно-хлоридні. Серед них хлоридно-натрієві найбільш мінералізовані (6-13 г/л), а також гідрокарбонатно-хлоридні натрієво-кальцієві [3]. В поодиноких пробах зустрічаються сульфатно-гідрокарбонатно-хлоридні або сульфатно-хлоридні з підвищеною мінералізацією. В одній з проб техногенного походження (відстійник нафтоперегінного заводу) вода сульфатно-натрієвого складу з мінералізацією 3 г/л. Із проаналізованої сукупності вод 21% не відповідає нормам гранично-допустимих концентрацій (ГДК). Серед них крім вод мінеральних джерел і водойм зустрічаються води колодязів Стебника, Борислава, Держичів, Сольця, Дрогобича. 80% проб відповідає нормам ГДК, решта має кислу реакцію нижчу за 6,5. Твердість вод 70% проб відповідає нормам ГДК, решта перевищує ГДК і відноситься до твердих. За вмістом хлору близько 8% проб перевищує норми ГДК і становить 0,35 г/л, решта нижче норм ГДК.

Сульфатність в 96% проб знаходиться в межах норми, решта більша 0,5 г/л. Серед мікрокомпонентів фтор присутній в кількостях менших за нижню межу ГДК, тобто всі води району невідповідають санітарній нормі. Це негативно позначається на стані зубів населення. Іон NO_2^- перевищує ГДК у 9 пробах (менше 8%), іон NO_3^- перевищує норми ГДК у 20% проб (понад 45 мг/л), головним чином в колодязях (22 проби). І в одній пробі струмка с. Солець.

На вміст фенолів проаналізовано 23 проби, з яких 65% перевищують норми ГДК. За винятком двох проб всі вони одержані з поверхневих водопливів і водойм.

Із мікроелементів повсюдно в 90-100% проб зустрічаються (Fe, Si, Cu, Mn, La, Ba, Ti, Al). Для 75% проб характерні Ag, Mo, Ni, Zn. В 25% проб встановлені: Cr, Pb, V, Li. В 10% проб встановлено: Cd, Rb, Co, Sn, Cs. Зіставляючи проаналізовані проби стосовно компонентів, що лімітуються ГДК, можна зробити висновки, що проби, які задовольняють нормам ГДК складають 4% від загальної кількості. 60% проб не відповідають нормам ГДК за вмістом 1-3 компонентів і є слабо забрудненими. Проби, що не задовольняють ГДК, за 4-6 показниками віднесені до вод середньої забрудненості (29%). Решта 7% складають дуже забруднені проби, які не відповідають нормам ГДК за 7-10 показниками. Ці води встановлені в потоках с. Станіля, колодязях Борислава, Почаєві, Держичах. Найхарактернішими забруднювачами вод Трускавецького КРР є феноли, барій, амоній, марганець, титан, алюміній, загально мінералізація перевищує 1 г/л, NO_3^- . Щодо NO_2^- , Cl^- , Fe, SO_4 , то ними уражено 10% всіх проб.

Із проаналізованих залежностей впливає, що оскільки лантан і титан мають сильні зв'язки з мінералізацією хлором і натрієм, то збагачення лантаном і титаном вод проходить при вилуговуванні соленосних порід. В той же час присутність заліза, міді, марганцю і стронцію, зумовлена обставинами формування вод четвертинних відкладів і суттєво від вилуговування порід не залежить.

Таким чином, збагаченість вод Трускавецького КРР повсюдними елементами є природною і визначається умовами їх складу (90-100%). Екстремально високі вмісти цих елементів можуть бути наслідком техногенезу.

Встановлено деякі особливості забруднень по території Трускавецького КРР. Найбільш мінералізованими є ґрунтові поверхневі води на ділянках виходів

на поверхню соленосних глин воротищинської світи (м. Стебник, с. Станиля, Солець, Колпець, Модрич та околиці с. Держиці). Причиною можуть бути процеси формування ґрунтових вод в техногенно порушеному ландшафті (карст, соляні ями) або скидання розсолів в “хвостосховища”, як наприклад у Стебнику, мінералізація води досягає 13 г/л. Непридатні для користування водою колодязі з мінералізацією з понад 1 г/л виявлені в Бориславі, Стебнику, Дрогобичі.

Феноли встановлені у 85% проб поверхневих водозливів та в третині колодязів. Найбільше забруднені р. Тисмениця в Губичах, “хвостосховище” в Стебнику, потік в Тустановичах. У колодязях феноли понад 0,001 мг/л встановлені в новому Кропивнику та Бориславі.

З аналізу гідрогеохімічних матеріалів випливає, що найбільш ураженими хлоридами натрію є поверхневі води. Це забруднення є як природним, зважаючи на наявність в районі соленосних глин, так і техногенним, внаслідок скидання в потоки розсолів бальнеологічних закладів, хімічних виробництв тощо.

Стосовно фенолів, NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ можна вважати їх результатом використання азотних добрив та стоків нафтопродуктів.

Аналіз сукупності характеристик хімічного складу свідчить про те, що в районі досліджень існує два різновиди вод: гідрокарбонатні кальцієві або натрієво-кальцієві та гідрокарбонатно-хлоридні і хлоридногідрокарбонатні. Перші характеризують четвертинні відклади Складчастих Карпат і Передкарпатського прогину, містять залізо, барій, марганець, титан. Другі – сформовані під впливом соленосних відкладів, що збагачують води хлором, натрієм, сульфатами, а також стронцієм, алюмінієм, міддю, кремнієм і певною мірою лантаном. Ці води мають більшу мінералізацію і твердість, менший *pH*.

Таким чином, частина забруднювачів, концентрація яких перевищує норми ГДК є природними.

Захищеність ґрунтових вод в Трускавецькому КРР недостатня, оскільки глибина залягання їх дзеркала менше 5 м або водоносний горизонт перекритий товщею з добрими фільтраційними властивостями (коефіцієнт фільтрації більший за 1 м/добу). В цьому районі розташовані курорт Трускавець, м. Стебник, с. Станиля, Колпець, Солець, Модрич, частина Борислава і Дроговича, де є промислові підприємства. Тому тут є умови забруднення підземних вод (сховища промислових стічних вод є причиною забруднень так само як і соле-, золо-, породовідвали, сміттєзвалища),

Порівняно з Бориславом, Дрогобичем, Стебником та навколишніми селами більш чистими є ґрунтові води Східниці та Трускавця. Якість мінеральних вод типу “Нафтуса” загалом відповідає нормам.

1. ДСанПіН «Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною» (ДСанПіН 2.2.4-171-10)/Наказ МОЗ України № 400 від 12.05.2010р. – Київ, 2010. – 48с.
2. Колодій В. В., Колодій І. В. Про можливість виявлення техногенних забруднень природних вод Трускавецького курортно-рекреаційного району // Застосування математичних методів і комп'ютерних технологій при вирішенні задач геохімії і охорони навколишнього середовища. Тези доп. 2-го між. нар. симпозіуму. – Львів, 1994. С.24-25.
3. Колодій В. В., Колодій І. В., Пертицька У. І., Гаєвський В. Г. Екологічний стан поверхневих та прісних підземних вод Трускавецького курортно-рекреаційного району. – Геологія і геохімія горючих копалин . – № 3-4 (96-97). – 1996. – С.150-161.

**ЕКОЛОГО-ГЕОХІМІЧНА ХАРАКТЕРИСТИКА ПРИРОДНИХ ВОД В
МЕЖАХ БОРИСЛАВСЬКО-ПОКУТСЬКОГО НАФТОГАЗОНОСНОГО
РАЙОНУ**

*Галина МЕДВІДЬ, Ольга ТЕЛЕГУЗ, Марія КОСТЬ, Василь ГАРАСИМЧУК,
Ірина САХНЮК, Орія МАЙКУТ, Соломія КАЛЬМУК*

*Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України, Львів, Україна
halmedvid@gmail.com*

**ECOLOGICAL-GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF SURFACE AND
GROUNDWATERS WITHIN OF BORYSLAV-POKUTTIA OIL AND GAS-
BEARING REGION**

*Halyna MEDVID, Olha TELEHUZ, Maria KOST', Vasyl HARASYMCHUK,
Iryna SAKHNYUK, Orysia MAYKUT, Solomiya KALMUK*

Institute of Geology and Geochemistry of combustible minerals of NAS of Ukraine

Ecological and geochemical studies of natural waters within the Boryslav-Pokut oil-and-gas-bearing district were carried out. The waters of the tributaries of the Dniester River are characterized by mineralization of 0.25–0.75 g/dm³, and total hardness of 2.81–7.15 mg-eq./dm³, pH–6.74–8.15 units pH and mixed anionic (with a predominance of hydro carbonate, rarely sulfates, chlorides) and cationic (with a predominance of calcium, rarely magnesium or sodium) composition. Elevated values of mineralization - 2.96 g/dm³, total hardness - 14.45 mg-eq./dm³, the composition of sodium sulfate-chloride water were established in the waters of the Slonysia River (Truskavets). The studied groundwater is contaminated with components, the contents of which are several times higher than the limit value. Most of the waters are polluted with potassium (80% of wells).

Актуальність контролю еколого-геохімічного стану водних об'єктів і водних ресурсів зумовлена значним погіршенням їхнього стану в межах територій нафтогазовидобку. Причинами погіршення якості води можуть бути як збільшення масштабів техногенного впливу на всі компоненти довкілля, зокрема на стан поверхневих і підземних вод, так і збільшення скидання стічних вод від промисловості та сільського господарства.

Авторами проведено еколого-геохімічні дослідження природних вод, відібраних у 35 точках в межах Бориславсько-Покутського нафтогазоносного району (рис.). Роботу проведено в рамках виконання бюджетної теми "Гідрогеологічні умови формування вуглеводневих покладів Бориславсько-Покутського нафтогазоносного району та вплив видобувної промисловості на стан поверхневої і підземної гідросфери".

Аналітичні дослідження показників хімічного складу поверхневих і ґрунтових вод проведено в атестованій хіміко-аналітичній лабораторії ПТГК НАН України. Визначено такі показники: рН, мінералізацію, концентрації Натрію, Калію, Кальцію, Магнію, хлоридів, сульфатів, гідрокарбонатів, сполук амонію, нітритів, нітратів, Феруму та ін. При інтерпретації геохімічних показників складу ґрунтових вод використано нормативи гранично допустимих концентрацій для води питної (ГДКп), призначеної для споживання людиною [1].

Бориславсько-Покутський нафтогазоносний район належить до Передкарпатської нафтогазоносної області Західного нафтогазоносного регіону України. Тут зосереджені 43 родовища у відкладах флішу крейди і палеогену, з них 32 нафтові і нафтогазові і 11 нафтогазоконденсатні. Глибини залягання покладів від поверхні до 5 800 м [2].

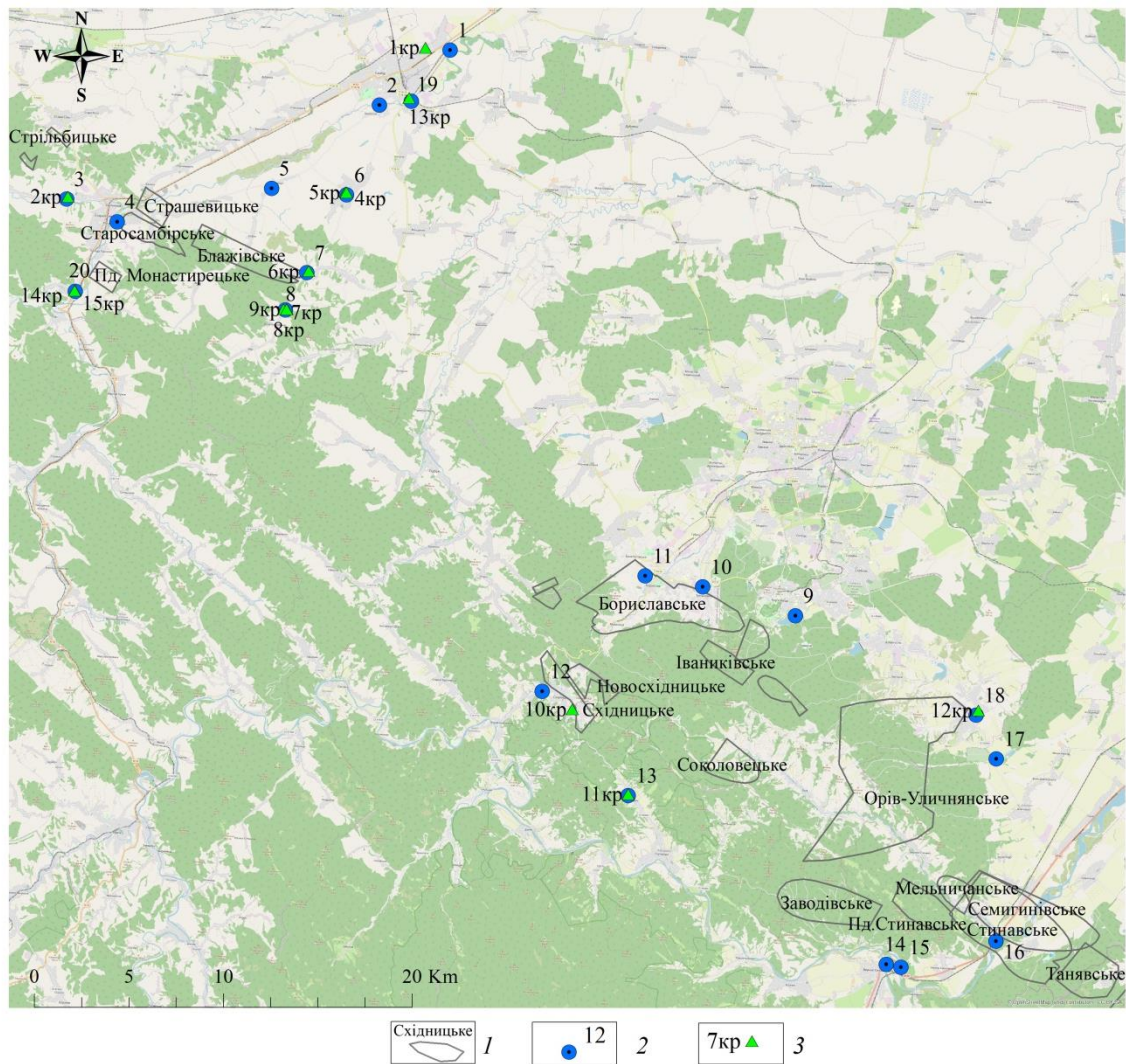


Рис. Схема відбору проб: 1 – контур вуглеводневого покладу; 2 – точки відбору поверхневих вод; 3 – точки відбору підземних вод

Води допливів р. Дністер характеризуються мінералізацією $0,25\text{--}0,75\text{ г/дм}^3$, загальною твердістю $2,81\text{--}7,15\text{ мг-екв./дм}^3$, рН– $6,74\text{--}8,15$ од. рН та змішаним аніонним (із переважанням гідрокарбонатів, рідше сульфатів, хлоридів) і катіонним (із переважанням кальцію, рідше магнію чи натрію) складом.

Гідрокарбонатні кальцієві води встановлені в р. Млинівка (м. Самбір), р. Яблунька (с. Стрільбичі), р. Стинівка, р. Уричанка (с. Урич). Такому типові вод відповідають води більшості поверхневих водойм, четвертинних відкладів, а також водоносних горизонтів корінних порід західного регіону України [4].

Води річок Кшелянка, Блажів (с. Блажів), Волянка (с. Воля Блажівська), Лошани (м. Борислав), Тисмениця (м. Борислав) – хлоридно-гідрокарбонатні натрієво-кальцієві, р. Уличанка (с. Уличне) – гідрокарбонатно-хлоридні кальцієво-натрієві. У водах р. Слониця (м. Трускавець) встановлено підвищені значення мінералізації – $2,96\text{ г/дм}^3$, загальної твердості – $14,45\text{ мг-екв./дм}^3$, за складом вода сульфатно-хлоридна натрієва.

Кількість розчиненого кисню в поверхневих водах приток р. Дністер знаходиться в межах від $4,5$ до $9,8\text{ мг О}_2\text{/дм}^3$. Його найменший вміст зафіксований у воді р. Східниця (с-ще Східниця), що, імовірно, зумовлено надходженням господарсько-побутових стічних вод. Найбільші вмісти показника встановлено в

р. Яблунька (с. Стрільбичі), де відсутній вплив антропогенних чинників та інтенсивно відбуваються процеси самоочищення і відновлення природних вод.

Значення перманганатної окиснюваності становили для більшості річок 2,6–5,8 мг О/дм³, і лише у річках Уличанка, Блажів, Млинівка, Оріб – 7,8–12,4. Індикатором органічного забруднення є показник біохімічного споживання кисню за 5 діб, який у водах річок коливався в межах від 0,7–0,85 (р. Стинівка, Яблунька, Волянка, Слониця) до 10–19 мг О₂ /дм³ (Дністер (м. Старий Самбір), Оріб (с. Чуква), Млинівка (м. Самбір)).

Результати аналізів підземних вод показали, що вони є переважно гідрокарбонатного кальцієвого складу, гідрокарбонатно-натрієвого типу за Суліним. Проте, на запит жителів с. Воля-Блажівська було відібрано і проаналізовано води із двох криниць (точка 8кр, глибина 3 м; точка 9кр, глибина 8 м) одного домогосподарства. Аналітичним шляхом встановлено, що за складом відібрані проби виявились хлоридного кальцієво-натрієвого складу, хлоридно-кальцієвого типу (див. рис.). Вони характеризуються підвищеною мінералізацією (3,3–5,9 г/дм³), слабкокислі, з підвищеним вмістом Натрію (3,96–7,33 ГДКп), Калію (3,41–6,81), Кальцію (2,04–2,86), хлориду (5,12–10,13), Кремнію (1,01–1,05) та значенням окиснюваності перманганатної (1,24–2,56), і відповідно до [1] є непридатними до споживання. Ймовірно, обидві пробурені свердловини натрапили на підземні води солевмісних відкладів воротищенської світи нижнього неогену [5]. Тоді як вода із криниці (точка 7кр, глибина 4 м) сусіднього домогосподарства, розташованого на протилежному березі річки Волянка, за складом гідрокарбонатна кальцієва, мінералізація 0,5 г/дм³, значення окиснюваності перманганатної складає 1,1 мгО/дм³, що свідчить про її придатність до споживання.

Встановлено, що більшість криничних вод з п'ятнадцяти відібраних проб містять компоненти, які за вмістом перевищують нормативні значення, і тільки води з криниць в селах Урич, Воля-Блажівська та Блажів відповідають санітарним нормам, а це 20 % проаналізованих проб. Слід зазначити, що в усіх досліджуваних ґрунтових водах не виявлено перевищення санітарно-хімічних показників безпечності та якості питної води за вмістом нітратів та фосфатів.

1. ДСанПіН "Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною" (ДСанПіН 2.2.4-171-10) / Наказ МОЗ України № 400 від 12.05.2010 р. – Київ, 2010. – 48 с.

2. Крупський Ю. Західний нафтогазоносний регіон України. Минуле, сучасність та перспективи // Вісник Львівського університету. – Серія геологічна. – 2018. – Вип. 32. – С. 3–12.

3. Природа Львівської області / за ред. К. І. Геренчука. – Львів: Вища школа. Вид-во при Львів. ун-ті, 1972. – 151 с.

4. Штогрин, О. Д., Гавриленко, К. С. Підземні води західних областей України. – Київ: Наукова думка, 1968. – 138 с.

5. Павлюк В. Вплив геологічних факторів на екзогенні процеси міоценових соленосних відкладів Українського Передкарпаття // Геологія і геохімія горючих копалин. – 2010. – № 2 (151). – С. 89–104.

**ХАРАКТРИСТИКА ВОДОНОСНИХ ГОРИЗОНТІВ
ЛЬВІВСЬКО-ВОЛИНСЬКОГО БАСЕЙНУ
ТА ЧИННИКИ, ЩО ВПЛИВАЮТЬ НА ЇХ ЕКОЛОГІЧНИЙ СТАН**

Ірина БУЧИНСЬКА, Ріта КРУГЛОВА

*Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України, м. Львів, Україна
igggk@mail.lviv.ua, ibuchynska@ukr.net*

**CHARACTERISTICS OF AQUIFER HORIZONS
LVIV-VOLYN COAL BASIN
AND FACTORS AFFECTING THEIR ENVIRONMENTAL STATE**

Iryna BUCHYNSKA, Rita KRUGLOVA

*Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals of NAS of Ukraine,
Lviv, Ukraine*

Проаналізовано четвертинний, сенонський, юрський і карбоновий водоносні горизонти. Охарактеризовано породи, до яких вони приурочені, узагальнено матеріали щодо їх поширення і складу. Основними чинниками, що впливають на стан водоносних горизонтів є зміни геодинамічних режимів на шахтних полях, що зумовили значне порушення гідрогеологічних умов для басейна в цілому. Видобуток вугілля упродовж багатьох років вівся без закладання виробленого гірничого простору, що призвело до утворення значних локальних та регіональних депресійних лійок (просідання) різної площі. Це спричинило зміни умов живлення, транзиту і розвантаження існуючих водоносних горизонтів.

Quaternary, Senonian, Jurassic and Carboniferous aquifers were analyzed. The breeds to which they belong are characterized, and the material on their distribution and composition is summarized. The main factors affecting the state of aquifers are changes in geodynamic regimes in mine fields, which caused a significant disturbance of hydrogeological conditions for the basin as a whole. For many years, coal mining was carried out without establishing the developed mining space, which led to the formation of significant local and regional depressions (subsidence) of various areas. This caused changes in the conditions of feeding, transit and discharge of existing aquifers.

Львівсько-Волинський кам'яновугільний басейн (ЛВБ) є основною паливно-енергетичною базою західних областей України і стає критично важливими в контексті забезпечення енергетичної стабільності як у період дії військового стану, так і під час післявоєнного відновлення країни.

Сучасний екологічний стан території басейну історично пов'язаний з тим, що екологічні заходи та вимоги, які закладалися в проекти будівництва шахт у 50–60 роки минулого століття, не були настільки вагомими та високими, як сучасні. Та й проектні рішення навіть із заниженнями екологічними вимогами не виконувалися в повному обсязі або не передбачали всіх наслідків впливу на середовище, що і призвело до значного забруднення ґрунтів, поверхневих та підземних вод, повітря [1]. Освоєння ЛВБ велось зі значними відхиленнями від вимог охорони довкілля, зі скидом мінералізованих шахтних вод у ріки, розташуванням відвалів порід у пониженнях рельєфу, на межиріччі.

Зміни геодинамічних умов на шахтних полях зумовили значне порушення гідрогеологічних умов для родовища і басейна в цілому. Відбувалося інтенсивне дренавання та виснаження водоносних горизонтів карбону і покривних відкладів. Видобуток вугілля упродовж багатьох років вівся без закладання виробленого гірничого простору, що зумовило значні локальні та регіональні депресійні лійки різної площі. Це призвело до змін умов живлення, транзиту і розвантаження існуючих водоносних горизонтів. Відзначається вплив гірничих виробок на водні

об'єкти – джерела, колодязі, річки, водойми [2].

У зоні впливу вугільних підприємств Червоноградського геолого-промислового району ЛВБ виділяють четвертинний, сенонський, юрський і карбонівий водоносні горизонти. У нашій роботі узагальнені матеріали, що всебічно характеризують основні водоносні горизонти басейну.

Четвертинний водоносний горизонт приурочений до четвертинних відкладів, які представлені різновидами суглинків, глин і пісків. Підземні води четвертинних відкладів розвинуті практично повсюди, їхня водозбагаченість нерівномірна і залежить від літологічного складу, положення у рельєфі та кількості атмосферних опадів [3]. Залежно від літологічного складу і потужності відкладів притоки води в шахтні стволи з четвертинного горизонту складає значення від часток кубічних метрів до 10–20 м³/г. Цей горизонт належить ґрунтових, безнапірних вод. Його водозбагаченість залежить головним чином від гіпсометричного розміщення району – найбільша в долинах річок та ярів [4]. Насичені водою піщано-глинисті породи деколи набувають пливунних властивостей. Водопором четвертинного горизонту є щільні суглинки або безпосередньо мергель сенонського ярусу, на якому залягає на більшій частині території четвертинна товща.

Незначна водозбагаченість четвертинного горизонту в цілому виключає його як джерело централізованого водопостачання, залишаючи за ним можливість бути використаним для вільного водозбору при обмеженій потребі у воді [5].

Сенонський водоносний горизонт приурочений до верхньої тріщинуватої зони мергелів сенонського ярусу верхньої крейди. Це типовий напірний горизонт тріщинного типу, який відзначається великою потужністю та дуже значним поширенням на площі [4]. Тріщинуватість мергелів сягає – 100–120 м. Вона виникла в результаті складних процесів давнього вивітрювання, у північній частині басейну (Волинське родовище) поширена на глибину від 25 до 115 м. Сітка тріщин дуже розгалужена і складна, інтервали найбільш ефективної тріщинуватості чергуються з монолітними ділянками без певної закономірності. Найефективніша відкрита тріщинуватість, що практично сприяє руху води, приурочена до інтервалу на глибині від 30 до 75 м. Нижче цієї глибини тріщинуватість поступово затухає і глибше 100 м спостерігається у вигляді волокнуподібні тріщинуватості. З глибини 115 м мергельна товща, набуваючи підвищеної механічної міцності, стає одночасно майже монолітною і практично безводною [4].

Потужність водоносного горизонту значно змінюється від 60–98 м на півночі басейну до 44–70 м у південній частині. Характерною особливістю верхньосенонського напірного водоносного горизонту є непостійність його водозбагаченості, як по вертикалі геологічного розрізу, так і по площі поширення, що зумовлене характером тріщинуватості, мінімальної на вододільних площах і максимальної на понижених елементах рельєфу. Останнім пояснюється різне обводнення мергелю: на вододілах незначне, на схилах підвищене і по долинах рік і балок високе. Це формує різко відмінні питомі дебіти – від тисячних часток літра в секунду до 20–25 л в секунду [5].

На південь, в бік області живлення, простежується спочатку поступове, а потім різке зменшення обводнення горизонту. Напори підземних вод збільшуються від вододілів (рівні нижче покрівлі кам'яних відкладів) до русел рік, де вони досягають 20–30 м, залежно від потужності четвертинних відкладів і зони кольматації [3].

За якістю води верхньосенонського горизонту відносяться до гідрокарбонатно-кальцієвого типу. Мінералізація близько 500 мг/л. Жорсткість

15–20°. Серед катіонів превалює кальцій, вміст якого складає 75–160 мг/л. Кількість натрію незначна – 2–50 мг/л, а магнію – не більше 20 мг/л. Серед аніонів домінуючими в розчині є гідрокарбонатні, вміст хлора в основному не перевищує 30 мг/л, але іноді сягає 50 мг/л. Води придатні для пиття без додаткового очищення.

Нижньосенонські води, поширені у вертикальному розрізі до глибини 175–180 м, містяться в основному в тріщинах мергелевої товщі сенона. Це перехідна зона, що є продовженням сенонського водоносного горизонту в області загасання тріщинуватості з вельми ускладненими умовами циркуляції. Водозбагаченість зони обумовлена виключно характером тріщинуватості мергеля, а гранична глибина проникнення води залежить від типу сучасного рельєфу поверхні. Не дивлячись на величезну різницю ступеня обводнення між верхньою (сенонський водоносний горизонт) і нижньою зонами мергеля, вони гідравлічно пов'язані і утворюють єдину високонапірну систему. За складом дуже близькі до вод сенонського водоносного горизонту.

Сучасні гідрогеохімічні властивості водоносного горизонту у відкладах верхньої крейди склались як з природних чинників, так і під впливом техногенезу – нераціональної розробки родовища кам'яного вугілля, його збагачення, інтенсивного житлового та промислового будівництва, введення в експлуатацію потужних водозаборів централізованого водопостачання [3].

Юрський водоносний горизонт. Юрські відклади в басейні поширені не повсюдно. Юрські води відносяться до типу сингенетичних реліктових, захоронені під потужною товщею верхньокрейдових відкладів, нижня частина яких є щільною і водонепроникною. Обводненість відкладів юри в південній частині басейну дещо підвищена внаслідок помітного збільшення потужності пісковиків, які впливають і на обводнення карбону. Вся товща юри в цій частині басейну за характером осадків розчленована на два комплекси: нижній – піщано-глинистий потужністю 34,5 м і верхній – піщаний потужністю 21 м [4].

Піщано-глинистий комплекс представлений в основному щільними, тонкопіскуватими, строкатоколірними (переважно червоно-бурими) глинами потужністю до 30 м з численними включеннями валунів ясно-сірих щільних пісковиків розміром до 2–3 м і зрідка – до 4–5 м в поперечнику. У верхній частині піщано-глинистого комплексу присутні пісковики, часом конгломератовидні, та конгломерати до 4,5 м потужності.

Верхній піщаний комплекс складений пухкими кварцово-глауконітовими і кварцовими пісковиками та пісками, конгломератами та конгломератовидними пісковиками, піщанистими глинами і алевролітами. Біля півночі басейну юрські води приурочені до верхньої частини товщі ясно-сірих дрібнозернистих пісковиків потужністю до 16 м [5].

Води юрського горизонту, залягаючи безпосередньо на кам'яновугільних породах, сполучаються з водоносними горизонтами карбону, утворюючи загальний водоносний горизонт. Питомі дебіти (0,0028–0,0031 л/сек) вказують на відносно малу водонасиченість пісковиків. Фільтраційна здатність юрських пісковиків – 0,054–0,15 л/добу. Юрські води в межах Волинського родовища хлоридно-карбонатнонатрієві, а в південній частині басейну хлориднонатрієві різної мінералізації, яка збільшується в південно-західному напрямку. На Межиріченському родовищі на ділянці шахти Великомоствівська притік юрських високонапірних вод в стоволи шахти не перевищував 25 м³/г. Проблема при проходженні виробками юрських відкладів залежить не від кількості поступаючої води, а від слабкої стійкості обводнених і досить рихлих піщаних та глинистих порід [5].

Характерними особливостями юрських вод є їх високі напори (33–

39 атм), великі радіуси впливу (4,5–5 км) і відносно низька фільтраційна властивість водовмісних порід, яка змінюється в широких межах – від 0,37 до 0,15 л/добу. Поряд з цим породам властива нормальна для цього типу ґрунтів водовіддача, що сприяє проведенню ефективного дренажу юрських вод.

Кам'яновугільні води приурочені до пісковиків, вапняків і вугільних пластів, утворюють горизонт високонапірних вод пластово-тріщинного типу та мають поверхнєве розповсюдження внаслідок роз'єднування їх щільними глинистими сланцями [6].

Кам'яновугільні води за своєю природою – захоронені реліктові, вони обмежені виключно статичними запасами, не маючи в природному стані поповнення ззовні. Від сенонського водоносного горизонту вони відокремлені потужною водотривкою товщею туронської крейди, що особливо яскраво виражено на півдні басейну [4].

Води намюрського ярусу приурочені до пісковиків і вугілля. Дослідні роботи, проведені по вивченню характеру обводнення і фільтраційних властивостей порід намюрського ярусу, повсюдно показали залежність їх дебіту від пониження, властивого басейну для кам'яновугільного горизонту взагалі.

На Волинському родовищі дебіт серпуховських вод при потужності водовмісних порід 10–12 м в більшості змінюється від 0,13 до 0,28 л/сек і питомий дебіт – у межах 0,0022–0,0045 л/сек. На Межирічинському родовищі при потужності водовмісних порід понад 50 м їх дебіт становить 0,11–0,60 л/сек і питомий дебіт – 0,0015–0,036 л/сек. Приблизно такі самі показники характеризують дебіт вод з тих же відкладів і на Забузькому родовищі [5].

Різноманіття гідрогеологічних особливостей обумовлене багатьма чинниками. Серед останніх домінуючою є тріщинуватість, особливо тріщинуватість тектонічного характеру. Разом з цим істотне значення мають умови і глибина залягання власне вугільних пластів і вміщуючих бічних порід. Потужність пісковиків і число їх прошарків, що не зазнали тектонічних порушень, ще не характеризують ступінь водозбагаченості.

Води концентруються в тріщинах вугільних пластів, які при розкритті шахтами, а також підготовчими і очисними виробками діючих шахт швидко дренуються. Надходження води в цих випадках простежувалося головним чином у вигляді невеликих струменевих течій з виробок.

Пласти вугілля в звичайних умовах характеризуються малим обводненням, основна частина їх дренується шахтними стволами, за винятком місць хвилястого залягання пластів вугілля, де на понижених ділянках затримується частина води. Зажаті з лежачого і висячого боків водонепроникними породами водовмісні вугільні пласти не мають зв'язку з іншими водовмісними шарами. Лише в місцях безпосереднього їх контакту з пісковиками або близького залягання останніх поповнюються вони їх водами, хоч це і не відбивається помітно на загальних притоках.

Загальна обводненість карбону низька, обчислюється за питомим дебітом тисячними і десятитисячними частками літра за секунду. Природно, що на вугілля при цьому припадає зовсім мізерна кількість води [5].

Вікові запаси концентруються в тріщинах вугілля, при відкритті шахтними виробками швидко дренуються до повного осушіння. Приплив води в таких випадках відбувається головним чином у вигляді невеликих струмкових виділень із забою, а також способом стікання із стінок і вижимів з підосви виробок. Тривалість подібних водопроявлень обмежується в середньому 10–20 добами, іноді трохи більше, і протікає з різною інтенсивністю, поступово затухаючи в часі. Кількісні показники водопритоків

дуже незначні, практично не перевищують- 1–2, рідше 3–5 м³/год [5].

Серед пісковиків найбільшою обводненістю характеризується «сріблястий» пісковик, що залягає нижче робочих вугільних пластів.

За хімічним складом води на півночі переважно хлоридно-гідрокарбонатнатрієві з мінералізацією 92–2500 мг/л, в окремих випадках дещо вищі. Вміст натрію становить від 300 до 800 мг/л, частіше за все 500 міліграм/л. Вміст кальцію 20–200 мг/л, зрідка вище, магнію значно менше – 2–10 мг/л, хлору 200–600 мг/л. Гідрокарбонатні аніони знаходяться в найбільших кількостях – 500–800 мг/л. Вміст сульфатних аніонів переважно складає близько 50 мг/л, але іноді зростає до 150–300 мг/л і вище.

Найголовнішими іонами в серпуховських водах є гідрокарбонатні, хлор, натрій, на півдні басейну різко переважають хлор і натрій; води такого типу приурочені до зон метанових газів. Гідрокарбонати, що є на півночі переважаючим компонентом намюрських вод, в південних районах басейну містяться в кількостях 280–450 мг/л і знаходяться в зворотній залежності від вмісту хлоридів [6].

Води візейського ярусу розкриті на глибинах 500–600 м і глибше. Вони приурочені в основному до тріщинуватих порід – пісковиків і вапняків. По своїй динамічній характеристиці відносяться до високонапірних пластових вод. Обводненість відкладів візейського віку в порівнянні з намюрськими дещо вища, а їх мінералізація у декілька разів більша. Зміна хімічного складу вод за площею також підлягає тенденції зростання мінералізації з півночі на південь. Води характеризуються хлориднатрієвим складом, слабо лужні (рН = 7,2–8,0).

За вмістом солей і мінералізацією з глибиною виявляється чітко виражена зональність, що представляє закономірну зміну типів вод зверху вниз в цілому по басейну.

Головним хімічним компонентом досліджених вод є хлористий натрій, вміст якого досягає 85 % всієї кількості сухого залишку [6]. Майже у всіх зонах присутній сульфат кальцію, а в деяких – сульфат магнію і натрію. Сульфати, таким чином, містяться майже у всіх пробах. В той же час деякі дослідники особливо підкреслюють, що характерною межею підземних вод Львівсько-Волинського басейну слід визнати незначний вміст в них сульфатів, а у водах південної частини басейну (Межиріченське родовище) сульфати вже присутні в значних кількостях; в цілому спостерігається тенденція збільшення мінералізації вод з півночі на південь [5].

Кожен з водоносних горизонтів площ вуглевидобутку ЛВБ потрапляє під вплив зміни геодинамічних режимів, що пов'язано з експлуатацією шахт. Вуглевидобуток спричиняє порушення умов живлення водоносних горизонтів карбону і покривних відкладів, напрямків руху підземних вод, місць їх розвантаження, формування водоприливів у вугільні виробки. Гірничі розробки порушують гідрогеологію ґрунтів, призводять до збільшення об'єму шахтних вод, які забруднені хлорвмісними сполуками, містять солі заліза, мангану, міді, цинку. Особливо небезпечними для людини є важкі метали та метали-отрути ртуть, селен, арсен, свинець [2]. Загалом у гірничовидобувних районах відбувається різка інтенсифікація водообміну, особливо в перших від поверхні водоносних горизонтів, посилення живлення атмосферними опадами, значне зменшенні кількості підземних вод, що розвантажуються в гідрографічну мережу, активізації шахтних водоприливів, зміна гідрологічного режиму місцевих рік. Розвиток вуглевидобувного комплексу ЛВБ пов'язують з перспективою введення в експлуатацію нових шахт. Необхідним є врахування усіх процесів, що впливають на екологічну ситуацію регіону, з врахуванням можливих змін гідрогеологічної і гідрологічної обстановки.

1. *Постанова Кабінету Міністрів України від 31.08.99 р. за № 1206 “Про концепцію поліпшення екологічного стану гірничовидобувних районів України”*
2. *Екологічна безпека вугільних родовищ України / За ред. Г. І. Рудька, О. І. Бондаря. – Київ-Чернівці: Берек, 2016. – 608 с.*
3. *Бучацька Г. Гідрогеологічні умови та гідрогеохімічна зональність Львівсько-Волинського вугільного басейну. – Вісник Львів. Ун-ту. Серія геол. 2009. Вип. 23. С. 175–183*
4. *Кушнирук В. А. Газоносность угольной толщи Львовско-Волинского угольного бассейна. К., Наук. думка. 1978. – С. – 81 – 84.*
5. *Бобровник Д. П., Блдірєва Т. О., Іщенко О. М.. Львівсько-волинський кам'яновугільний басейн. – К.: Вид-во ан урср, 1962. – 144 с.*
6. *Кушнирук В. А. Геологическое строение и тектонические особенности Львовско-Волинского каменноугольного бассейна. Киев: Наукова думка, 1968. – 132 с.*

РОЗПОДІЛ СТРОНЦІУ В НИЗИННИХ ТОРФАХ ЛЬВІВСЬКОЇ ОБЛАСТІ

Мирослава ЯКОВЕНКО, Юрій ХОХА

Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України

79060, Львів, Україна, вул. Наукова, 3-а

E-mail: khoha_yury@ukr.net, myroslavakoshil@ukr.net,

DISTRIBUTION OF STRONTIUM IN LOW PEAT OF LVIV REGION

Myroslava YAKOVENKO, Yuriy KHOKHA

Institute of geology and geochemistry of combustible minerals of NAS of Ukraine, Lviv

The distribution of the Strontium in the low peat of the Lviv region, based on the results of 248 ash peat samples collected at depths of 0.1-7 m on 110 representative areas for the Lviv region, identified as independent peat deposits, analyzed by a spectral semi-quantitative analysis of the content of 21 chemical elements (Be, P, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Sr, Y, Zr, Mo, Ag, Sn, Ba, Yb, Pb) and other geochemical characteristics of the peat (pH, ash content, humidity, degree of decomposition, humus content, CaO, P₂O₅, K₂O, hydrolyzed nitrogen, ammonia nitrogen). The content of Sr in the peat of the Lviv region ranges from 40-3190 mg/kg (average content 483.75 mg/kg, median content (background content) - 250 mg/kg), which is due to natural-climatic, geological, lithological, hydrogeochemical and anthropogenic factors.

Key words: peat, peat deposit, Strontium, microelement composition, concentration, Clark concentration, accumulation, migration.

Стронцій - досить поширений елемент (15-й за поширеністю, за ним слідує Барій і трохи відстає Фтор), літофільний, катіоногенний елемент з постійною валентністю, рухомий у будь-якому геохімічному середовищі, вуглефільний; за своїми геохімічними та біохімічними властивостями катіони Sr²⁺ дуже схожі на Ca²⁺, а Sr²⁺, зокрема, дуже близький за розмірами до Ca²⁺.

Стронцій доволі поширений мікроелемент у земній корі: кларк Sr в земній корі за О. П. Виноградовим [1] - 340 мг/кг (або 0,034 масових %). Стронцій не зустрічається в земній корі у вільній формі і в основному присутній у вигляді катіонів Sr²⁺. Відомо близько 30 мінералів Sr [2] і лише два з них поширені в природі (в деяких системах біосфери та в гідротермальних умовах): досить розповсюджений целестин (SrSO₄) та більш рідкісний стронціаніт (SrCO₃).

Проведені дослідження з геохімії Sr в торф'яних покладах і родовищах Львівської області показали нерівномірний характер його розподілу в межах родовищ, районів та області не тільки по латералі, а й у вертикальних профілях торф'яних покладів, що обумовлено, як природно-кліматичними, геологічними, літологічними, гідро-геохімічними та антропогенними факторами [3].

Стронцій у торфах Львівської області характеризується високою дисперсією, варіабельністю (коеф. варіації – 116,61, ст. відхилення - 564,11), що може свідчити про різкі відміни в умовах його поступлення в торф'яний поклад, накопичення його рослинами і закріплення на торф'яному біогеохімічному бар'єрі. Стронцій є широко розповсюдженим елементом з дуже інтенсивним накопиченням в торфах Львівської області – він має високий процент зустрічальності, коефіцієнт зустрічальності елемента, кларкові концентрації > 1 (Z > 75 % тобто виявлений в 99 % проб / в усіх пробах; ККср > 1).

Вміст Sr в торфах Львівської області коливається в межах 40-3190 мг/кг, середній вміст 483,75 мг/кг, вміст за медіаною (фоновий вміст) – 250 мг/кг. Стронцій в досліджуваних торфах має вищекларкові концентрації в порівняння з літосферою, земною корою, ґрунтами, наземними рослинами. Коефіцієнт концентрації Sr відносно літосфери за О. П. Виноградовим [1] = 1,42; відносно

кларків ґрунтів за Н. Bowen [4] $KK = 1,94$; відносно фонових значень в ґрунтах України [5] $Kc = 4,56$; відносно кларків наземних рослин за Д. П. Малюгою [1] $KK = 1,61$.

Порівняння середнього вмісту Sr у торфовищах Львівської області України з літературними даними для торфовищ Естонії [6] показує, що торфовища Львівської області дуже багаті на Стронцій, причому концентрації його в останніх на порядок вищі (середній вміст 483,75 мг/кг, вміст за медіаною – 250 мг/кг і, відповідно торфи Естонії – середній вміст 21,9 мг/кг, вміст за медіаною – 18 мг/кг).

В торфах Львівської області відмічені аномальні вмісти Стронцію, які досягають в деяких пробах декількох десятків відсотків (0,1–0,3%) при фоновому вмісті за медіанним значенням 0,025%. Аномальні вмісти Стронцію в золі торфів Львівської області виявлено (територіально-адміністративне районування подано за кодифікатором до змін у 2020 р.):

1) на площах поширення мергельної товщі, алевролітів, пісковиків, вапняків пізньо-крейдової (K2) епохи, де відмічено прояви целестину: - центральна частина Львівської області, територія Жовківського та Кам'яно-Буського районів, р-ща 88 – Ситихів, 85 – Баси, 86 – Дідилів, 82 – Дорошів, 83 – Гребенці; - північно-західна частина Львівської області, територія Сокальського району, р-ща 41 – Пасека; 42 – Подільське I; 43 – Подільське II; 44 – Савчин; 48 – Спасів; 50 – Діброва; 51 – Карів; 52 – Зубків; 96 – Поториця; - північно-східна частина Львівської області, територія Буського району, р-ще 66 – Ожидів;

2) на площах поширення відкладів міоценової епохи, в т.ч. сірконосних відкладів (глини, гіпсоангідрити, вапняки хемогенні, вапняки метасоматичні) тираської світи середнього міоцену (баденію) (N1ts) з рудопроявами целестину, в складі якої присутній карбонатний комплекс, який представлений целестино-карбонатними породами: - південно-східна частина Львівської області, Жидачівський район, р-ще 38 – Чорний Острів; - центральна частина Львівської області, територія Городоцького та Пустомитівського районів, р-ща 71 – Лесновичі II; 74 – Черляни; 79 – Острів (Острів-Сердиця).

Досліджувані торфи Львівської області належать до низинного типу з підвищеним вмістом зольної частини – зольність (А) в середньому становить 41% і генетично обумовлена вторинними процесами внесення неорганічної осадової речовини, мінеральних частинок у торф'яну масу (поверхневими водами, атмосферними опадами та в результаті інфільтрації ґрунтових вод), та залежить від хімічного складу підживлюючих торфове родовище вод, сильної забезпеченості елементів водно-мінеральним живленням рослин, і швидкого біологічного кругообігу. Тому і вміст Стронцію перевищує кларкові вмісти його в золі наземних рослин. Кореляційного зв'язку між зольністю та ступенем розкладання, R (геоботанічним складом торфів) не виявлено. Ступінь розкладання органічної речовини коливається близько 28%.

Стронцій в торфах Львівської області є переважно природного походження (за рахунок сорбції органічною речовиною торфу). Його високі концентрації визначаються геолого-геохімічними умовами залягання торф'яних покладів та зумовлені наступними чинниками: - генезисом, мінералогічним складом та поширенням корінних осадових підстилаючих ґрунтоутворюючих порід з проявами целестину та високим вмістом Стронцію (верхньокрейдові відклади, K2 – мергелі алевроліти, пісковики, вапняки, гіпси, ангідрити [3, 7, 8]; середньоміоценові (баденські тираської світи, N1ts) відклади, в т.ч. сірконосні – глини, гіпсоангідрити, вапняки хемогенні, вапняки метасоматичні); - збагаченням Sr сірчаних руд Передкарпаття, які у 1980-тих роках минулого сторіччя вважались потенційною сировиною для добування його сполук (Подорожненське сірчане

родовище [9]; - наносами мінеральних включень, руйнуванням в областях живлення басейнів седиментації порід та руд з високими концентраціями елемента, диференціацією в процесі міграції; - впливом біогеохімічних і гідрологічних процесів, що відбуваються на досліджуваній території, особливостями водно-мінерального живлення торф'яних ґрунтів, наявністю підземних вод, водоносних горизонтів, збагачених Sr (верхньокрейдовий і нижньобаденський); - високою зольністю торфу; - різноманітністю та ботанічним складом рослин-торфоутворювачів; - можливим надходженнями з атмосфери.

Таким чином, на характеристики розподілу і концентрації Sr у торфовищах Львівщини головним чином впливає хімічний, мінералогічний і петрологічний склад корінних порід області зносу під час процесів вивітрювання; рельєф і клімат місцевості, геоморфологічні, тектонічні та гідрогеологічні умови району від яких залежить інтенсивність процесів вивітрювання порід областей зносу, ступінь перетворення теригенного матеріалу в процесах вивітрювання, швидкість нагромадження біомаси та швидкість її розкладу; особливості водно-мінерального живлення торфовища.

Високі концентрації Стронцію в торфах Львівської області, відображають локальні регіональні процеси концентрації елемента в торф'яній масі, і можуть свідчити про накопичення Sr природного та антропогенного походження у верхній частині торф'яного профілю. Спостерігається збагачення Sr верхніх інтервалів покладів (0-1 м) родовищ північно-східної частини Львівської області (Малополіська торф'яна область).

Перелік посилань

1. Войткевич, Г. В., Мирошников, А. Е., Поваренных, А. С., Прохоров, В. Г. и др. (1970). *Краткий справочник по геохимии*. Москва: Недра, 280.
2. Чертко, Н. К., & Чертко, Э. Н. (2008). *Геохимия и экология химических элементов: Справочное пособие*. Мн.: Издательский центр БГУ, 140.
3. Яковенко, М. (2022). *Геохімічні особливості нагромадження і міграції стронцію в торфах Львівської області*. *Геологія і геохімія горючих копалин*, № № 1–2 (187–188), 58–70. <https://doi.org/10.15407/ggcm2022.01-02.058>
4. Bowen, H.J.M. (1979). *Environment Chemistry of the Elements*. London-New-York-Toronto-Sydney-San Francisco: Academic Press, 250.
5. Клос, В. Р., Бірке, М.; Жовинський, Е. Я.; Акінфієв, Г. О.; Амаїшукелі, Ю. А.; & Кламенс, Р. (2012). *Регіональні геохімічні дослідження ґрунтів України в рамках міжнародного проекту з геохімічного картування сільськогосподарських та пасовищних земель Європи (GEMAS). Пошукова та екологічна геохімія*, 1, 51–66.
6. Orru, H., & Orru, M. (2006). *Sources and distribution of trace elements in Estonian peat*. *Global and Planetary Change*, 53(4), 249–258. <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2006.03.007>
7. Яковенко, М., Хоха, Ю., & Любчак, О. (2021). *Розподіл хімічних елементів в низинних торфах Львівської області*. *Геологія і геохімія горючих копалин*, № 3–4 (184), 65–72. <https://doi.org/10.15407/ggcm2021.03-04.065>
8. Яковенко, М., Хоха, Ю., & Любчак, О. (2022). *Геохімічні особливості накопичення і міграції важких металів у торфах Львівської області*. *Вісник Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна, серія «Геологія. Географія. Екологія»*, (56), 105–121. <https://doi.org/10.26565/2410-7360-2022-56-07>
9. Кушнир, С. В., Шутер, Я. Н., Паньків, Р. П., & Сребродольский, Б. И. (1982). *Основные формы нахождения стронция в серных рудах Предкарпатья*. *Геология и геохимия неметаллических ископаемых*. Киев: Наук. думка, 102–108.

**ВПЛИВ РЕКРЕАЦІЙНОГО НАВАНТАЖЕННЯ НА
СТОКОРЕГУЛЮВАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ ҐРУНТІВ
У НПП «БОЙКІВЩИНА»**

¹*Igor KULCHYTSKYI-ZHYHAYLO, ²Vasyl KOVALCHYN*
¹*Національний лісотехнічний університет України, Львів, Україна*
²*Національний природний парк «Бойківщина», смт Бориня, Україна*
ikylchytiski@ukr.net

**INFLUENCE OF RECREATION LOAD ON REGULATION OF FLOW
BY SOILS IN THE NNP "BOIKIVSHCHYNA"**

¹*Igor KULCHYTSKYI-ZHYHAYLO, ²Vasyl KOVALCHYN*
¹*Ukrainian national forestry university*
²*National Nature Park "Boikivshchyna"*

In the "Boikivshchyna" National Nature Park, the change under the influence of trampling of soil properties, which determine the flow-regulating properties of forest ecosystems, was investigated. An increase in volumetric mass, a decrease in soil porosity and the standard of runoff transformation were established.

Вступ

В процесі рекреаційного навантаження і витоптування ґрунт поступово ущільнюється, що спричиняє зміну його структури та водно-фізичних властивостей. У результаті погіршується здатність лісових екосистем переводити частину поверхневого стоку води в ґрунтовий, зменшуючи при цьому водну ерозію ґрунтів і максимальні витрати водопіль та паводків [1,3].

Методика

Для визначення водно-фізичних властивостей ґрунту відбиралися зразки з непорушеним ґрунтовим складом, для цього користувалися металевим циліндром, об'єм якого 273 м³, Проби для кожної категорії стану ґрунту (непорушений ґрунт, стежки другої категорії, площинне витоптування) бралися в 4-кратній повторності.

Оцінки переведення поверхневого стоку води в ґрунтовий здійснена запропонованим проф. В.Н.Даниликом [2] приладом - стокоміром (рис.1) для визначення стокорегулювальної ролі лісу. Ним визначався норматив трансформації стоку (НТС), який характеризує інтенсивність переведення поверхневого стоку в внутрішньоґрунтовий і підземний. Фізичний зміст НТС: шар поверхневого стоку величиною 1мм, переведений дослідним об'єктом у внутрішньоґрунтовий за 1с. Величина НТС визначається відношенням шару внутрішньоґрунтового стоку до його тривалості.

Результати

Об'ємною масою ґрунту (для однакових ґрунтів) визначається водний, повітряний і температурний режим і, відповідно, біохімічні процеси в ґрунті та режим основних елементів живлення рослин. Одночасно гідрологічна роль лісової рослинності в значній мірі проявляється завдяки впливу лісу на водно-фізичні властивості ґрунту.

Ми вивчали зміну об'ємної маси та загальної шпаруватості ґрунтів на ділянках з різним ступенем рекреаційного навантаження. Результати розрахунків приведені в табл. 1.



Рис. 1. Стокомір Данилика

Таблиця 1. Водно-фізичні властивості 10-см шару ґрунту в залежності від рекреаційного навантаження

№ пр. площі	Варіанти витоптаності	Відносна вологість, %	Об'ємна маса d , г/см ³	Об'ємна маса твердої фази d_t г/см ³	Загальна шпаруватість P , %
1	Непорушений	73,4	0,787	3,16	75,1
	Стежки категорії I	72,5	1,017	2,55	60,2
	Площинне витоптування	69,6	1,465	3,07	52,3
3	Непорушений	69,0	0,702	3,37	79,2
	Стежки категорії I	71,3	1,213	2,97	59,1
	Площинне витоптування	68,2	1,595	3,28	51,3

Середні для двох пробних площ значення шпаруватості у розрізі категорій витоптаності наведено на рис. 2

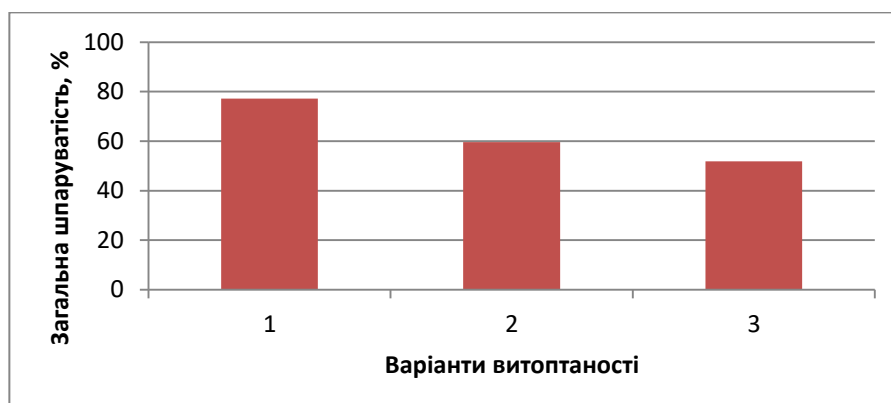


Рис. 2 . Загальна шпаруватість ґрунту на ділянках різної витоптаності
1 – непорушений ґрунт; 2 – стежки II категорії; 3 – площинне витоптування

Зміна під впливом рекреаційного навантаження об'ємної маси i , особливо, шпаруватості не могла не вплинути на водопоглинання з верхнього шару ґрунту,

яким в значній мірі визначається стокорегулювальна функція лісу - здатність лісонасаджень в більшій мірі, ніж незаліснених територій переводити поверхневий стік в ґрунтовий і глибокий підземний.

Величини нормативу трансформації стоку, які були розраховані як середні з 12-ти повторностей наведені в табл. 2.

Досить високі значення коефіцієнта поверхневого стоку в насадженнях на непошкоджених ділянках (0,25) на перший погляд не узгоджуються з твердженням про відсутність у лісах елементарного поверхневого стоку, тобто стоку води безпосередньо по поверхні ґрунту. В природних умовах, при середній інтенсивності дощів, в лісах стік по поверхні найчастіше справді відсутній. В нашому ж досліді інтенсивність надходження води в стокомір висока - 3,3мм/с і тому ґрунт не встигає всмокстати її. Така інтенсивність зволоження була запропонована авторами стокоміру, щоб мати змогу вловити різницю в трансформації стоку ділянками з високою водопроникністю.

З 50 мм води, що надходить в інфільтраційну камеру, на непорушених ділянках в ґрунтовий стік переходить 36,1-37,3мм, а при площинному витоштуванні - 3,8-4,7 мм.

Таблиця 2. Трансформація поверхневого стоку води ґрунтом

Категорії витоштаності	Коефіцієнт стоку		Шар стоку, мм		Норматив трансформації стоку W, мм/с
	Поверхн.	Ґрунтов.	Поверхн.	Ґрунтов.	
Пробна площа № 1					
Непорушені ділянки	0,28	0,72	13,9	36,1	2,41
Стежки 2 категорії	0,62	0,38	31,0	19,0	1,27
Площинне витоштування	0,92	0,08	46,2	3,8	0,25
Пробна площа № 2					
Непорушені ділянки	0,25	0,75	12,7	37,3	2,5
Стежки 2 категорії	0,60	0,40	30,0	20,0	1,33
Площинне витоштування	0,91	0,09	45,3	4,7	0,32

Примітка: загальний об'єм стоку в одному досліді - 500см³, тривалість стоку - 15 секунд, площа всмоктування -100см².

Результати статистичної обробки даних про зміну нормативу трансформації стоку наведені в табл. 3. Зниження W при витоштуванні відбувається достовірно на високих рівнях значимості.

Норматив трансформації стоку W є якісно іншим показником порівняно з швидкістю інфільтрації, яка визначається за допомогою інфільтрометра. Значення W менші, бо при її отриманні в досліді відсутній напір стовпа води і менш відчутне бокове розтікання.

Випробування стокоміру Данилика-Макаренка показали можливість його використання при вивченні змін водно-фізичних властивостей ґрунтів у результаті їх ущільнення.

Таблиця 3. Оцінка достовірності різниці нормативу трансформації стоку на різних категоріях витоптаності за критерієм Стьюдента

Об'єкти, що порівнюються	ПП №1	ПП №2	Табличне значення (для 5% рівня)
Непорушений ґрунт – стежки 2 категорії	26,3	32,1	2,07
Непорушений ґрунт – площинне витоптування	54,5	54,6	2,07
Стежки 2 категорії - площинне витоптування	22,8	24,6	2,07

Висновки

Об'ємна маса і загальна шпаруватість значно змінюються під впливом витоптування. На стежках II категорії об'ємна маса збільшується порівняно з непорушеною ділянкою в цьому ж місці на 29-73%, загальна шпаруватість ґрунту зменшується на 20-34%. Ще більші зміни спостерігаються при площинному витоптуванні, де об'ємна маса збільшується порівняно з контролем на 86-127%, шпаруватість зменшується на 44-54%.

На непорушених ділянках поверхневий стік становить тільки четверту частину (25-28%) від загального стоку. Коефіцієнт поверхневого стоку при витоптуванні зростає до 0,60-0,62 на стежках 2 категорії і до 0,91-0,92 при площинному витоптуванні.

Норматив трансформації стоку W при середньому значенні 2,46 мм/с знижується на стежках 2 категорії в 1,9 разів, при площинному витоптуванні - в 8,8 разів. Різниця між значенням W на непорушених та витоптаних ділянках за критерієм Стьюдента достовірна на 5% рівні. Абсолютні значення W , проте, залишаються досить високими, що, очевидно, пов'язане з конструкцією приладу і інтенсивністю водоподачі в досліді.

При площинному витоптуванні W становить 20-25% від його значення на стежках 2 категорії, де він лише в 2 рази менший, ніж на непорушених ділянках. Отже на стежках є умови для переведення в підземний стік перших порцій поверхневого стоку, що можуть надходити з ділянок площинного витоптування.

Норматив трансформації стоку є чутливим показником інтенсивності переведення поверхневого стоку в ґрунтовий. В подальших роботах, на нашу думку, слід досліджувати W при різній інтенсивності надходження води в стокомір, що більш відповідали би реальним природним умовам.

Література

1. Chang M. *Forest hydrology. An introduction to Water and Forests. Sec. Ed.* / M. Chang. – Boca Raton, London, New York: Taylor & Francis Group, 2006. – 474 p.
2. Данилик В.М., *Експрес-метод определения стокорегулирующей роли леса*/В.Данилик, Г.Макаренко //Лесоведение. – 1992. - №6. – С. 60 – 67.
3. Чубатий О. В. *Гірські ліси – регулятори водного режиму* / О. Чубатий. – Ужгород: Карпати, 1984. – 104 с.

МОНІТОРИНГ ОЦІНКИ ЯКОСТІ ПИТНОЇ ВОДИ У ПІВНІЧНО-ЗАХІДНІЙ ЧАСТИНІ СМТ. БРЮХОВИЧІ (ВУЛ. ОЖИНОВА)

*Оксана Кохан, Галина Занкович, Соломія Кальмук, Ірина Сахнюк,
Юрій Герльовський*

*Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України, м. Львів, Україна
e-mail: zankovuch@gmail.com*

MONITORING OF ASSESSMENT OF DRINKING WATER QUALITY IN THE NORTH-WESTERN PART OF BRYUKHOVYCHI (OZHYNNOVA STREET)

*Oksana. Kohan, Halyna Zankovych, Solomiya Kalmuk., Iryna Sakhnyuk,
Yuriy Herlovskiy*

*Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals of NASU, Lviv,
Ukraine.*

Проведено моніторинг якості питної води із двох свердловин глибиною 48-48,5 м. з смт. Брюховичі на території приватних осель по вул. Ожинова за період 2012-2023 рр. За результатами досліджень вміст хімічних компонентів збільшується або в деяких випадках зменшується з часом. За хімічним складом вода змінюється від гідрокарбонатно-кальцій-натрієвого до гідрокарбонатно-натрій-кальцієвого типу у свердловині 1 (жоден показник не перевищує норми питної води) та від хлорид-сульфатно-натрій-кальцієвого до сульфат-хлоридно-натрій-кальцієвого типу у свердловині 2 (макрокомпоненти та санітарно-хімічні показники (2012р.) перевищують норми питної води).

Брюховичі – одне із селищ розташованих на околицях м. Львова. Воно лежить на стику Сянсько-Дністровської вододільної рівнини та Розточчя. Через південно-західну частину селища проходить Головний Європейський вододіл, що ділить басейни рік Балтики та Чорномор'я. Вулиця Ожинова знаходиться у північно-західній частині смт. Брюховичі (рис. 1).

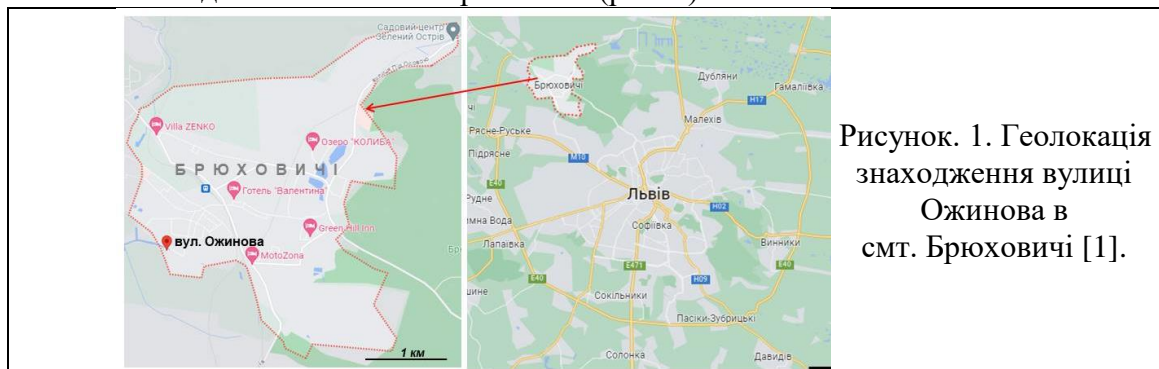


Рисунок. 1. Геолокація знаходження вулиці Ожинова в смт. Брюховичі [1].

На теперішній час смт. Брюховичі дуже розбудовується і у швидкому темпі. Збільшується приріст населення, чим і зумовлена проблема у забезпеченні даного селища такою важливою і необхідною сировиною, як питна вода.

Найбільш поширеними на території досліджень є: верхньокрейдовий водоносний горизонт і підземні води неогенового водоносного комплексу (нижньобаденський (опільський) водоносний горизонт) [2].

Авторами проведено моніторинг якості питної води із двох свердловин глибиною 48-48,5м, за період 2012р. – 2023р. (проби відібрані у 2012р. та у 2023р.), які пробурені на території приватних осель по вул. Ожиновій, а саме: буд.1 (49°53'48.8"N 23°55'50.4"E) та буд.2 (49°53'49.4"N 23°55'48.7"E). Віддаль між свердловинами становить приблизно 30 м. Зауважимо, що порівняно з 2012р. змінено глибину свердловини буд. 2 - 48,5 м (попередня глибина – 58 м).

У 2012р. аналітичні дослідження проб води виконано згідно з ДСТУ та ГОСТами в атестованій лабораторії спектральних і хімічних методів аналізу Інституту геології та геохімії горючих копалин НАН України [3], а у 2023р. – в науково-дослідній геотехнічній лабораторії ТзОВ “НВПТ “Геол-Тех”. Визначено макрокомпоненти, санітарно-хімічні та окремі токсикологічні показники хімічного складу води. Проведено порівняльний аналіз вод з двох свердловин. Результати моніторингу якості питної води наведені у таблиці 1. У таблиці 2 наведено формули Курлова, які характеризують тип вод.

**Таблиця 1. Моніторинг питної води 2012-2023рр.
(смт. Брюховичі, вул. Ожинова)**

Показник	Місце відбору проби (№ будинку)				ГДК ¹ [4]
	вул. Ожинова				
Роки відбору проб	2012р.	2023р.	2012р.	2023р.	
Глибина, м	48	48	58	48,5	
Макрокомпонентний (хімічний) склад води					
pH, од.pH	7,30	7,24	6,95	7,33	6,5-8,5
Мінералізація, мг/дм ³	598,4	741,9	1714,2	1672,5	≤1500
Твердість загальна, мг-екв/дм ³	4,3	6,6	10,7	11,2	≤10,0
Сульфати (SO ₄ ²⁻), мг/дм ³	87,0	181,1	481,0	514,4	≤500
Хлориди (Cl ⁻), мг/дм ³	43,8	127,6	418,4	343,9	≤350
Гідрокарбонати (HCO ₃ ⁻), мг/дм ³	305,0	341,6	268,4	305,0	-
Кальцій (Ca), мг/дм ³	74,1	104,2	160,0	160,3	≤130
Магній (Mg), мг/дм ³	7,3	17,0	32,8	38,9	≤80
Натрій (Na), мг/дм ³	73,8	127,7	324,9	285,2	≤200
Калій (K), мг/дм ³	6,0	12,7	24,0	24,8	-
Санітарно-хімічні показники					
Амоній (NH ₄ ⁺), мг/дм ³	1,18	0,00	4,29	2,10	≤2,6
Нітриди (NO ₂ ⁻), мг/дм ³	0,005	0,001	<0,003	0,50	≤3,3
Нітрати (NO ₃ ⁻), мг/дм ³	<0,45	<0,45	<0,45	<0,45	≥50,0
Токсикологічні показники хімічного складу води					
Залізо (Fe), мг/дм ³	0,21	0,10	0,30	0,42	≤1,0
Манган (Mn), мг/дм ³	0,003	0,001	0,006	0,001	≤0,5

Примітка. 1. Взяті нормативи для питної води з колодязів та каптажів джерел. За відсутності даних – для питної води з інших джерел водопостачання.

Згідно отриманих результатів вода із свердловин 1 і 2 за водневим показником – нейтральна. За ступенем мінералізації вода свердловини 1 відноситься до прісних вод, а у свердловині 2 – до слабо солонуватих вод і перевищує гранично-допустимі концентрації для питної води [4]. За величиною жорсткості у свердловині 1 вода змінюється від помірно твердої (2012р.) до твердої (2023р.). В другій свердловині вода дуже тверда.

Щодо свердловини 1, то концентрації макрокомпонентів (SO₄²⁻, Cl⁻, HCO₃⁻, Ca, Mg, Na, K) у 2023 році збільшились, деяких майже в три рази, але жоден з цих

компонентів не перевищує гранично-допустимі норми для питної води [4]. Як санітарно-хімічні так і токсикологічні показники хімічного складу води зменшились. Це є свідченням того, що немає зовнішніх забруднень. Цього не можна сказати про свердловину 2. Тут концентрації таких макрокомпонентів, як Сульфати, Гідрокарбонати, Кальцій, Магній та Калій – збільшились, а вміст Хлоридів і Натрію – зменшився. Незважаючи на такі коливання збільшення-зменшення, вміст Сульфатів, Кальцію та Натрію перевищує гранично-допустимі концентрації для питної води [4]. Наявність вмісту Амонію, збільшення Нітритів та Заліза у 2023 році є свідченням незахищеності водоносного горизонту [2] та не дотримання облаштування перших поясів зон санітарної охорони водних об'єктів.

За формулою Курлова (табл.2) вода змінює свій хімічний склад від гідрокарбонатно-кальцій-натрієвого (2012 р.) до гідрокарбонатно-натрій-кальцієвого типу (2023 р.) у свердловині 1 (вул. Ожинова 1). Та від хлорид-сульфатно-натрій-кальцієвого (2012 р.) до сульфат-хлоридно-натрій-кальцієвого типу (2023 р.) у свердловині 2 (вул. Ожинова 2).

Таблиця 2. Макрохімічний склад вод

Місце відбору проби (№ будинку)	Формула Курлова (2012р.)	Формула Курлова (2023р.)
<i>вул. Ожинова,1</i>	$M_{0,60} \frac{HCO_3 62 SO_4 23 Cl 15}{Ca 48 Na 41 Mg 8 K 2 NH_4 1} pH 7,30$	$M_{0,74} \frac{HCO_3 43 SO_4 29 Cl 28}{Na 45 Ca 42 Mg 11 K 2} pH 7,24$
<i>вул. Ожинова,2</i>	$M_{1,71} \frac{Cl 45 SO_4 38 HCO_3 17}{Na 55 Ca 31 Mg 11 K 2 NH_4 1} pH 6,95$	$M_{1,67} \frac{SO_4 42 Cl 38 HCO_3 20}{Na 51 Ca 33 Mg 13 K 3} pH 7,33$

За класифікацією Суліна вода свердловини 1 є гідрокарбонатно-натрієвого генетичного типу, а свердловини 2 – сульфатно-натрієвого генетичного типу континентального походження.

Отже, вміст компонентів у воді змінюється у просторі й часі хаотично. Це є свідченням про неприродні причини виникнення. Що підтверджує гідрогеологічну незахищеність та не дотримання облаштування перших поясів зон санітарної охорони водних об'єктів в межах вул. Ожинова і це призвело до поверхневих забруднень водоносних горизонтів в смт. Брюховичі. Якщо вміст макрокомпонентів зростатиме в такій послідовності, то вода із свердловини 1 через 6-7 років стане теж як із свердловини 2 непридатною для споживання. Адже постійне споживання води із збільшеним вмістом компонентів за гранично-допустиму концентрацію негативно впливає на здоров'я людини.

1. <https://www.google.com/maps/place/Брюховичі,+Львівська+область>

2. Ю. М. Андрейчук, П. К. Волошин, Г. С. Савка, Ю. Я. Шандра, В. М. Шушняк. Нова спеціальна гідрогеологічна карта Львова // Ресурси природних вод Карпатського регіону (Проблеми охорони та раціонального використання): Зб. наук. ст. XIX Міжнар. наук.-практ. конф. (Львів, 8-9 жовтня, 2020р.): – Львів, 2020р. - С. 6-9.

3. Кальмук С. Д., Сахнюк І. І., Мандзя О. Б. Оцінка якості питної води у північно-західній частині Брюхович // Ресурси природних вод Карпатського регіону (Проблеми охорони та раціонального використання): Зб. наук. ст. XII Міжнар. наук.-практ. конф. (Львів, 30-31 травня 2013р.). - Львів, 2013р. - С. 122-124.

4. Гігієнічні вимоги до питної води, призначеної до споживання людиною. ДсанПіН 2.2.4-171-10 / Наказ МОЗ України № 400 від 12.05.2010р. - Київ, 2010 – 48 с.

**ОСОБЛИВОСТІ ГЕОЛОГО-ГІДРОГЕОЛОГІЧНИХ УМОВ ДОЛИНИ
Р. ОПІР У СКОЛІВСЬКИХ БЕСКИДАХ**

Є. І. Кондратюк¹, гідрогеолог, k.yevhen14@gmail.com

*В. Є. Шлапінський², старший науковий співробітник ІГГГК НАНУ,
vlash.ukr@gmail.com*

*Я.Г. Лазарук², головний науковий співробітник ІГГГК НАНУ,
lazaruk_s@i.ua*

1 – ТЗОВ "КВАРЦ", м. Моршин

2 – Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України, м. Львів

**FEATURES OF THE GEOLOGICAL AND HYDROGEOLOGICAL
CONDITIONS OF THE OPIR RIVER VALLEY IN THE SKOLE BESKIDS**

Yevhen Kondratyuk¹, hydrogeologist, k.yevhen14@gmail.com

V. Ye. Shlapinsky², research scientist of IGGCM of NASU, vlash.ukr@gmail.com

Ya. H. Lazaruk², chief researcher at IGGCM of NASU, lazaruk_s@i.ua

1-«Kvarts» Ltd., Morshyn, Ukraine

*1 – Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals
of National Academy of Sciences of Ukraine, Lviv*

Skole Beskids are located in the Eastern Beskids where flysch deposits of the Cretaceous-Paleogene age are spread. In tectonic terms the area belongs to the Skibovyi and Krosnenskyi nappes. Groundwater that prevails in the area of active water transfer is of the bicarbonate calcium or sodium-calcium type, deeper it turns into the sodium chloride type with mineralization up to 50-100 g/dm³. One can find waters with specific components and properties like sulfide, iron, with a high content of organic substances, iodine, bromine and aluminum. Such a variety of groundwaters contributes to the development of resort infrastructure, which, unfortunately, is very limited here.

Сколівські Бескиди це гірський масив в Українських Карпатах, який лежить у межиріччі Стрию — Опору — Мізунки, в межах Львівської та (частково) Івано-Франківської областей. З північного сходу масив межує з Передкарпаттям, з північного заходу — з Верхньодністровськими Бескидами, з південного заходу і півдня — зі Стрийсько-Сянською Верховиною та Верховинським Вододільним хребтом, з південного сходу — з Горганями. Майже по центру цієї геоморфологічної області протікає з півдня на північ р. Опір, яка впоперек перетинає гірські хребти. Площа водозбору в створі водомірного поста Сколе становить 743 км². Максимальна витрата – 393 м³/с, мінімальна – 4,15 м³/с, а середня – 15,7 м³/с. Середній модуль стоку становить 20,46 л/с*км². Мінімальна витрата 95% забезпеченості – 1,7 м³/с, а середня річна амплітуда коливання рівня – 212 см.

В геологічному відношенні територія Сколівських Бескидів розташована переважно в Скибовому покриві Українських Карпат. Невелика південна їхня частина відноситься до передової ланки Кросненського покриву (Турківський субпокрив)-(Рис.1).

Скибовий покрив крайня та найдовша (280 км) безкоренева тектонічна структурна одиниця I-го рангу Складчастих Українських Карпат, яка простежується від кордону з Польщею до кордону з Румунією.

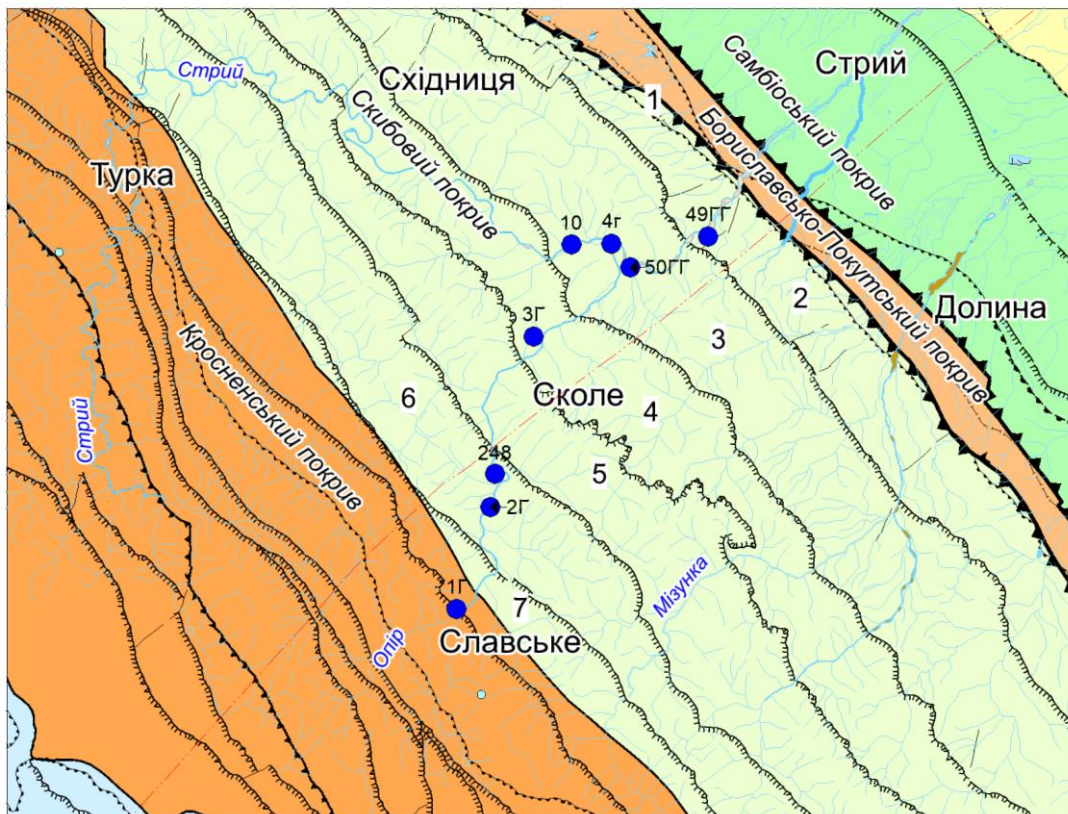
З північного сходу покрив насунутий на Бориславсько-Покутський покрив. З південного заходу його обмежує Кросненський покрив. У межах Скибового покриву виділяють сім скиб (від зовнішнього краю): Берегову (1), Орівську (2), Сколівську (3), Парашки (4), Зелем'янки (5), Рожанки (6) і Славську (7) (Рис 1).

Характерною особливістю Скибового покриву є розвиток своєрідних структур III рангу – скиб, які в свою чергу складаються з низки лусок. Скиби відзначаються значними горизонтальними переміщеннями відносно сусідніх одиниць такого ж порядку і невеликими амплітудами насування лусок у межах скиби. У зв'язку з цим в границях однієї скиби, як правило, спостерігаються порівняно невеликі зміни в літології стратиграфічних одиниць, які їх складають.

Кросненський покрив розташований між Скибовим і Дуклянсько-Чорногорським покривами. За різко відмінними літотипами крейди-палеогену його розділено на два субпокриви – Турківський і Бітлянсько-Свидовецький.

Тектонічна схема Українських Карпат
(фрагмент)

Масштаб 1:500 000



Склали В. Шлапінський, В. Кузовенко, 2020.

Обидва покриви складені відкладами флішової формації крейдо - палеогенового віку.

Згідно з принципами структурно-гідрогеологічного районування територія Сколівських Бескидів лежить у регіоні I порядку - Карпатській водоносній системі (ВС). За умовами формування та поширення підземних вод тут можна виділити гідрогеологічні райони Кросненської та Скибової зон, для яких характерно посилення активного та значного водообміну з глибиною. Цьому сприяють специфічні тектонічні структури та різноманітні розломи, які мають глибинне закладання та є провідниками мінералізованих вод. Літологічна різноманітність флішових відкладів, представлених ритмічним чергуванням тонких верств пісковиків, алевролітів і аргілітів крейдового і палеогенового віку,

інтенсивна складчастість, сильне розчленування поверхні та екзогенна тріщинуватість сприяє процесам змішування підземних вод різних зон водообміну. В результаті формуються строкатий хімічний склад підземних, зокрема й мінеральних вод з різноманітними мікроелементами та специфічними сполуками. Все це визначає складність гідрогеологічних умов території, яку по праву можна віднести до третьої – дуже складної групи за гідрогеологічними умовами.

За умовами циркуляції, води флішових відкладів Скибової зони тріщині, порово-тріщині, тріщино-пластові. Фільтрація підземних вод відбувається з вододілів (зона живлення) в долини рік і струмків (зона розвантаження).

Основним джерелом формування природних ресурсів є атмосферні опади, які інфільтруються у верхню зону тріщинуватих порід. Тектонічні особливості території, зокрема в долині річки Опір відіграють двояку роль. З одного боку вони зумовлюють наявність зон тріщинуватості, що при інтенсивних неотектонічних рухах сприяє водообміну між водоносними комплексами різних глибин, про що свідчать виходи на денну поверхню мінералізованих і сірководневих вод. З іншого - ускладнюють умови залягання і циркуляції води даної території, де водоносні відклади не утворюють витриманих по площі горизонтів. В окремих тектонічно ослаблених ділянках мінералізовані води досягають земної поверхні, як спостерігалось в свердловинах №№ 1г, 3г, 4г, 50гг, дж. 248) (рис. 1).

За умовами водообміну в Карпатській ВС на сьогодні виділяються дві зони: активного та уповільненого водообміну. Зона активного водообміну розвинена до глибини 400-500 м [1, 2], часом більше [4, 5]. Підземні води мають значні напори, при цьому деякі свердловини переливаються. Водоносність порід невелика. Дебіти свердловин рідко перевищують 80-150 м³/добу при пониженнях рівня до 10 м. Дебіти джерел сильно змінюються від десятих і сотих часток до 1,0-5,0 дм³/с. Глибше умови водообміну з поверхнею ускладнюються, змінюється хімічний склад і збільшується мінералізація вод. Прісні води гідрокарбонатного кальцієвого складу, що залягають у верхній частині розрізу, вже на глибині 150-200 м змінюються гідрокарбонатними натрієвими водами з мінералізацією 3-5 г/дм³.

В залежності від складу водовмісних порід у глибоких горизонтах можуть формуватися такі ж гідрокарбонатні натрієві води, але з мінералізацією до 1,0 г/дм³, що вносить певні корективи в гідрохімічну зональність. Зокрема таке явище спостерігається у підземних водах, які містяться у фліші Кросненського покриву. Так, на площах Лімна, Вовче, Бориня, Бітля і Тухолька на значних глибинах (3 – 5 км) присутні води переважно гідрокарбонатного натрієвого складу малої мінералізації. Відсутність або незначна поширеність соленосних відкладів у піднасуві Кросненського покриву, зумовила порівняно невелику мінералізацію підземних вод в їх складі, а з надходженням конденсаційних вод вони ставали ще менш мінералізованими.

Для вод Скибового покриву загалом характерна наступна тенденція – з глибиною мінералізація вод зростає. На глибинах більше 600-1300 м поширені води хлоридного натрієвого складу з мінералізацією 20-50 г/дм³ і більше. Це води зони уповільненого та застійного водообміну і, як правило, законтурні води нафтових родовищ. Загалом вважається, що ця закономірність зумовлена впливом соленосних міоценових утворень Передкарпатського прогину, які знаходяться під насувом Карпат.

Крім основних компонентів підземних вод сполук натрію, кальцію, магнію вони містять мікрокомпоненти, які відіграють велику роль у метаболізмі людини. До них відносяться насамперед сполуки бромю і йоду.

На думку Р.В. Мальської вміст бромиду в підземних водах напряму залежить від мінералізації води; чим вище мінералізація, тим вище вміст бромиду [4, 5].

Характерним у цьому плані є долина р. Опір, в якій по всій довжині спостерігаються підземні води з мінералізацією від 3-4 г/дм³ до 50-90 г/дм³ (рис. 1). Іншою особливістю цієї території є розкриття таких солоних та розсолених вод на незначних глибинах, до 100-150 м (табл. 1), що можна пояснити приуроченістю долини річки до потужної ослабленої зони тріщинуватості, пов'язаної з тектонічними факторами, хоча будь які значні розломи вздовж Опора не проявилися. Однак відомо, що саме річки прокладають свої русла в ослаблених зонах земної поверхні, де живлення їх відбувається в тому числі й завдяки розвантаженню підземних вод з глибини.

Таблиця 1 – Водопункти в долині р. Опір з підвищеною мінералізацією підземних вод

№№ водопунктів	Глибина, м	Інтервал випробування, від - до, м	Дебіт, дм ³ /с	Загальна мінералізація г/дм ³	Формула іонного складу
св.49ГГ	101	50-101	0,8	4,53	$\frac{Cl_{172}HCO_{3.28}}{M_{4,5} \text{---} N_{8,0}}$ Na ₉₈ Ca ₁
св. 4Г	56	23-56	2,9	29,8	$\frac{Cl_{199}}{M_{30} \text{---} pH_{7,0}}$ Na ₆₉ Ca ₁₉ Mg ₁₁
св. 50ГГ	49	9,0-49	3,60	43,0	$\frac{Cl_{199}}{M_{43} \text{---} pH_{7,5}}$ Na ₇₆ Ca ₁₉ Mg ₄
св. 3Г	153	88-132	3,3	24,3	$\frac{Cl_{199}}{M_{24} \text{---}}$ Na ₈₀ Ca ₁₉
дж. 248	?	0	0,1	87,66	$\frac{Cl_{1100}}{M_{88} \text{---} pH_{6,8}}$ Na ₇₈ Ca ₁₈ Mg ₄
св. 2Г	153	16-99	2,7	2,39	$\frac{Cl_{163}HCO_{3.37}}{M_{2,4} \text{---}}$ Na ₉₈ Ca ₁
св. 1Г	155	7,0-84	0,5	3,4	$\frac{HCO_{3.60}Cl_{139}}{M_{3,4} \text{---} pH_{8,0}}$ Na ₉₉

Описуване далі джерело . можливо пов'язане з зоною розлому, який проходить вздовж русла р. Опор.

У Сколівських Бескидах відомі йодо-бромні води. У літературі згадується, що на першій надзаплавній терасі правого схилу р. Опір, в місті впадіння в неї р. Зелем'янки до 2-ї світової війни існувала свердловина глибиною біля 800 м. Вода зі свердловини (Br-120 мг/л, В₂О₃ -0,47 г/л) використовувалася для лікувальних ванн, на зруйнованому під час війни курорті Зелем'янка. У цьому ж письмовому джерелі фігурують і такі цифри: мінералізація води - 87 г/дм³ (табл. 1, дж. 248), Br-240 мг/дм³ [6]. Інші дослідники повідомляли, що поблизу с. Гребенів виходить джерело солоної води хлоридного натрієвого складу з вмістом йоду 1-6 мг/дм³ і бромиду 43 мг/дм³ [5].

Джерелом виводяться хлоридні натрієві розсоли з мінералізацією близько 90 г/дм³. Дебіт його складає 8,6 м³/добу. Крім того, у воді виявлено залізо в кількості до 30 мг/дм³ і бром (до 81 мг/дм³ (дані 2003 року). Розсоли можуть використовуватись для бальнеологічних потреб у вигляді ванн (купелей), як це й було на кліматичному та бальнеологічному курорті Зелем'янка. Аналогічні води застосовуються на курортах Трускавець, Моршин (дж. №1), у Сколівській райлікарні (св. 3г).

Для ванн використовуються розсоли в розведенні до 30 г/дм³, на одну ванну витрачається 100 л води мінералізацією 80 г/дм³. Отже, при продуктивності джерела 8,0 м³/добу можливо приготувати біля 80 ванн для лікування захворювань центральної і периферійної нервової систем, опорно-рухового апарату, шкіри та ін.

Крім того, тут зустрічаються води збагачені йодом і бромом, які надходять припустимо у відклади флішу з глибини по зонах тектонічних порушень. Так, у свердловині 1-Сколе, забуреній в 1962 р. (вибій-4090 м) в інтервалі глибин 4000-3987 м, стрийська світа верхньої крейди, отримано приплив високомінералізованої води (310,35-328,6 г/дм³) хлоридного натрієвого складу з великим вмістом ортоборної кислоти (H₃BO₃)-740 мг/л. У складі водорозчинних газів зафіксовано аномальний вміст гелію-0,145-0,186%.

Висновок. На сьогоднішній день перспективи розвитку та використання гідромінеральної бази описуваної території значні, хоча при сьогоднішніх реаліях очікувати швидких інвестицій складно. Крім охарактеризованих вод з підвищеною мінералізацією, поблизу впадіння р. Опір у р. Стрий розвідане та частково використовується Верхньосиньовидненське родовище підземних мінеральних вод (св. 10, рис. 1). Воно складається з двох ділянок: на одній виводяться води з підвищеним умістом органічних речовин, лікувальна дія яких аналогічна всесвітньо відомій воді «Нафтуся», інша виводить содові води з мінералізацією біля 2,0 г/дм³. Загальні запаси становлять 40 та 20 м³/добу відповідно.

Регіон Сколівських Бескидів має великий рекреаційно-туристичний потенціал, є привабливим для відпочиваючих і туристів з промислово-розвинутих районів, де загострена екологічна ситуація і це можна та потрібно використати. Це сприятиме не тільки економічному розвитку району, але й забезпечуватиме оздоровлення та якісний відпочинок громадян нашої країни в екологічно сприятливих умовах, адже, поки що, рекреаційні якості місцевості близькі до ідеальних.

Література

1. *Бабинец А.Е., Марус В. И., Койнов И.М. Минеральные и термальные воды Советских Карпат. Киев, "Наукова думка", 1978. 160 с.*
2. *Гавриленко К. С. Підземні води західних областей України / К. С. Гавриленко, О. Д. Штогрин, В. М. Щепак. – К.: Наук, думка, 1968. – 220 с.*
3. *Кузовенко В.В., Глушко В.В., Мышкин Л.П., Шлапинский В.Е. Изучение геолого-геофизических материалов по Скибовой и Кросненской зонам Складчатых Карпат с целью выявления перспективных на нефть и газ объектов за 1988-1990 г.г. ПГО "Западукргеология". – Львов, 1990. – 186 с. Фонди ДП "Західукргеология."*
4. *Мальская Р.В. Геохимия подземных вод Предкарпатского прогиба и Скибовой зоны Карпат. Автореф.дис.. канд.геол-минерал наук. – Львов, 1965–21 с.*
5. *Мышкин Л.П., Мальская Р.В., Недбайло П.П. Поисковые и*

ревизионные работы на бром, йод и бор в подземных водах на площадях Залуж, Струтын и др. и сбор материалов по площадях на которые будут производиться специальные разведочные работы на бром, йод и бор. Трест Львовнефтегазразведка. Т.1. Львов, 1962.

6. *Овчинников А.М., Овчинникова Л.К. Отчет о работах Карпатской геологической экспедиции. Т.VII. Москва, 1949.*
7. *Формування мінеральних вод України [Текст] : [монографія] / В. М. Шестопалов [та ін.] ; ред. В. М. Шестопалов ; НАН України, Інститут геологічних наук. - К. : Наукова думка, 2009. - 312 с. : рис., табл. - Бібліогр.: с. 293-308.*

АНАЛІЗ ПРОБЛЕМИ САНІТАРНОЇ ОХОРОНИ ВОДОЙМ АЗОТОВМІСНИМИ ДЕТЕРГЕНТАМИ

В.В. Бабієнко, І.В. Сахарова

Одеський національний медичний університет

ANALYSIS OF THE PROBLEM OF SANITARY PROTECTION WITH WATER WITH NITROGEN-CONTAINING DETERGENTS

V.V. Babienko, I. V. Sakharova

Odessa National Medical University

Аналіз даних літератури показав обмеженість відомості про біологічну активність і вплив азотовмісних поверхнево-активних речовини (детергентів) на умови водокористування. Це не дозволяє прогнозувати їх шкідливий вплив на водоймища, здоров'я населення в процесі виробництва і в випадку потрапляння азотовмісних ПАР в джерела водопостачання.

Досліджено ступінь небезпеки азотовмісних ПАР у воді водних об'єктів за критеріями стабільності та впливу їх на органолептичні властивості води, санітарний режим водойм, деструкції та трансформації; вивчено особливості механізму біологічної дії азотовмісних ПАР; оцінено можливі віддалені наслідки впливу азотовмісних ПАР у модельному токсикологічному експерименті; визначено характер морфологічних даних внутрішніх органів у лабораторних тварин в умовах впливу азотовмісних ПАР; визначено нешкідливі рівні впливу азотовмісних ПАР та на основі цього обґрунтувати ГДК їх у воді водних об'єктів.

Встановлено, що азотовмісні поверхнево-активні речовини ФОМ-9, неол ФОМ 9-4, неол ФОМ 9-12 і неол ФОМ 9-20 в концентраціях вище 5,0 мг/л здатні змінювати органолептичні властивості води, порушувати процеси самоочищення водойм, стимулювати ріст і розмноження сапрофітної мікрофлори, пригнічувати життєдіяльність водних організмів (дафнії), тим самим негативно впливаючи на умови водокористування. Азотовмісні ПАР належать до високо стабільних речовин. Період їх напіврозпаду становить більше одного року. Метаболіти азотовмісних поверхнево-активних речовин (альдегіди, спирти, кетони, вуглеводні, діоксан) є низькомолекулярними високотоксичними сполуками, які мають радіоміметичні та мембранотропні властивості, здатні ушкоджувати всі органи, системи і функції, викликаючи в організмі вільнорадикальну патологію.

В модельному токсикологічному експерименті встановлено, що особливостями біологічної дії азотовмісних детергентів є здатність впливати на клітинні мембрани і проникати через них. Виявлено, що речовини в дозі $I/100$ ЛД₅₀ приводили до збільшення фракцій фосфатиділінозита, лізофосфатидіхоліна, лізофосфатиділеталонаміна в мембранах печінки та еритроцитів. Азотовмісні ПАР в дозі $I/100$ ЛД₅₀ збільшують всі параметри мікросомального окиснення, прискорюють швидкість ендogenous дихання, окислення НАДФН, окиснення НАДФН в присутності ЕДТА, перекисного окислення ліпідів, призводять до збільшення концентрації цитохрому P₄₅₀. Інтенсифікація перекисного окиснення ліпідів під впливом азотовмісних ПАР в $I/100$ ЛД₅₀ вірогідно ($P < 0,05$) підтверджується зростанням вмісту малонового діальдегіду та діє нових кон'югатів. Вплив азотовмісних ПАР призводить до перерозподілу мікроелементів в органах і тканинах експериментальних тварин, а саме: підвищенню в сироватці крові вмісту калію, натрію, кальцію, магнію, міді, цинку і заліза; у печінці під - зниження калію, кальцію і магнію, наднирниках –

відповідно міді, цинку, нирках – натрію, серці – відповідно магнію, міді, селезінці – відповідно цинку, кальцію (на прикладі ФОМ-9).

Азотовмісні ПАР здатні негативно впливати на підтримання гомеостазу, адаптаційні здібності та стан гормонального статусу організму. Це доведено збільшенням спорідненості адренорецепторів до лігандів і зниженням кількості даного типу рецепторів.. На прикладі ПАР ФОМ-9 і неонол ФОМ 9-4 встановлено підвищення активності фосфодіестерази, яка є внутрішньоклітинним фактором регуляції циклічних нуклеотидів. Азотовмісні ПАР порушують обмін тіроксину, трийодтироніну, тиреотропіну, інсуліну, глюкагону, глюкози, кальцитоніну, адренкортикотропіну і фолікулостимулюючого гормонів. Неонол ФОМ 9-12, ФОМ-9, неонол ФОМ 9-4 підвищують рівень ПГЕ₂, ПГЕ, 6-кето-ПГФ₁ і лейкотрієну В₄, а також знижують пул ПГЕ₁, ПГФ₂ і лейкотрієну С₄.

Вивчення впливу азотовмісних ПАР в дозі 1/10, 1/100 ЛД₅₀ показало, що ці сполуки здатні викликати гонадотоксичний ефект. У модельному токсикологічному експерименті при пероральному впливі досліджувані речовини здатні пригнічувати гуморальний і клітинний імунітет, змінювати імунобіологічну реактивність організму. Зміни морфологічної структури внутрішніх органів лабораторних тварин, які знаходилися в умовах впливу азотовмісних ПАР, відображували суттєве функціональне напруження, яке в ділянці структурно-функціональних одиниць призводило до дистрофічних та деструктивних змін. У модельному токсикологічному експерименті в дозі 1/10 і 1/100 ЛД₅₀ азотовмісні поверхнево-активні речовини знижують активність антиоксидантної системи, порушують біоенергетику і окисне фосфорилування. Недіючою у всіх випадках була доза 1/1000 ЛД₅₀. Лімітуюча ознака шкідливості речовин при обґрунтуванні їх гранично допустимої концентрації у воді - органолептична (здатність утворювати піну у водних розчинах). ГДК обґрунтована на рівні 0,5; 1,0; 1,0; 1,0 мг/л відповідно для ФОМ-9, неонола ФОМ 9-4, неонола ФОМ 9-12 і неонола ФОМ 9-20.

Результати проведених досліджень дозволили науково обґрунтувати нешкідливі рівні вмісту азотовмісних ПАР у воді водних об'єктів, які не порушують органолептичні властивості води, процеси природного самоочищення водойм, не впливають на організм теплокровних тварин; виявити особливості механізму біологічної дії азотовмісних ПАР, встановлені основні патогенетичні ланки структурно-метаболічних порушень; довести, що розвиток оксидативного стресу в результаті дії досліджуваних речовин на організм обумовлюється порушенням процесів біоенергетики, окисного фосфорилування й окислювально-відновних процесів з наступною інактивацією ферментних систем, що каталізують ці механізми; отримати дані про біологічну активність і потенційну небезпеку продуктів деструкції і трансформації азотовмісних ПАР; науково обґрунтувати заходи профілактики несприятливого впливу азотовмісних ПАР на санітарний стан водойм.

Практичне значення полягає в обґрунтуванні чотирьох гранично допустимих концентрацій азотовмісних ПАР в воді водойм господарсько-питного й культурно-побутового призначення для використання при проведенні санітарного нагляду; створити та впровадити програму профілактики негативного впливу азотовмісних ПАР на стан води водних об'єктів.

Таким чином, обґрунтовано прогноз потенційної небезпеки азотовмісних детергентів для людини та навколишнього середовища і розроблено їх нешкідливі рівні вмісту у воді водних об'єктів; отримана комплексна токсиколого-гігієнічна характеристика продуктів деструкції і трансформації азотовмісних ПАР; розкриті особливості механізму біологічної дії азотовмісних детергентів.

ЩОДО АКТУАЛЬНОСТІ ВОДНИХ ІНФЕКЦІЙ

В.В. Бабієнко, А.В. Мокієнко

Одеський національний медичний університет

REGARDING THE RELEVANCE OF AQUATIC INFECTIONS

V.V. Babienko, A.V. Mokienko

Odessa National Medical University

Представлено конспективний анонс монографії «Вода та інфекції. Патогени та їх інактивація». Обґрунтовано необхідність вивчення проблеми водно-обумовлених інфекцій в Україні.

Необхідність охорони ресурсів і очищення питної води стала очевидною, коли було встановлено зв'язок між бактеріями в питній воді та спалахами різних захворювань. Одним із перших спалахів, з якого було отримано переконливі докази, був спалах черевного тифу 1919 року в Пфорцхаймі (Німеччина), який спричинив 4000 випадків черевного тифу та 400 смертей. Під час цієї епідемії вдалося довести, що питна вода була забруднена санітарними відходами, які застосовувалися як добриво на замерзлому сільськогосподарському полі. Зв'язок між забрудненням води та спалахом хвороби призвів не лише до створення охоронюваних територій як джерел виробництва питної води, а й до знезараження очищеної води, щоб видалити якомога більше бактерій, що залишилися.

Сьогодні в більшості індустріально розвинутих країн питну воду зараховують до продуктів харчування, а до її якості та безпеки встановлюють високі стандарти. Суворі вимоги до мікробіологічних факторів визначають, що вміст бактерій має бути дуже низьким і не повинно бути виявлено патогенних мікроорганізмів [1].

Ці суворі вимоги щодо відсутності патогенів, однак, мають значення лише для класичних патогенів, таких як *Vibrio cholerae* і *Salmonella typhi*. Відкриття нових патогенів і нове розуміння мікробіології питної води вимагало більш ретельного ставлення до появи потенційно патогенних бактерій, вірусів і паразитів. Останні рекомендації та законодавство (Директива Ради Європейського Союзу [2] та рекомендації ВООЗ [3]) стверджують, що питна вода повинна містити патогенні мікроорганізми лише в такій низькій кількості, щоб ризик зараження інфекціями, що передаються через воду, був нижчим за прийнятну межу.

На думку автора [4], основні проблемні питання у площині «вода - патогени» наступні.

(1) Безпечна питна вода для всіх є однією з головних проблем ХХІ століття.

(2) Мікробіологічний контроль питної води повинен бути скрізь нормою.

(3) Звичайний основний мікробіологічний аналіз питної води повинен проводитися шляхом визначення наявності *Escherichia coli* культуральними методами. Онлайн-моніторинг активності глюкуронідази наразі є надто нечутливим, щоб замінити культуральне виявлення *E. coli*, але є цінним додатковим інструментом для моніторингу з високою тимчасовою роздільною здатністю. За наявності фінансових ресурсів визначення коліформ слід доповнювати кількісним визначенням ентерококів.

(4) Потрібні додаткові дослідження, щоб перевірити надійність аміаку для попереднього скринінгу екстрених спалахів фекального забруднення.

(5) Фінансові ресурси мають бути спрямовані на краще розуміння екології та поведінки фекальних бактерій людини та тварин у водах навколишнього середовища.

Виконання вимог та вирішення питань вимагає захисту ресурсів і

дбайливого ставлення до води джерел, точного контролю якості процесу очищення, адекватної оцінки патогенів у питній воді як основи для подальшого вдосконалення процесу очищення та нових нормативних актів [1].

Аналіз літератури свідчить про величезність та глобальність інфекційних водних захворювань. Повідомлена чисельність лише частково відбиває справжній масштаб проблеми. Особливо це стосується ендемічних захворювань, які широко поширені і в розвинених, і в країнах, що розвиваються. Способи виживання патогенів гарантують, що ніякий підхід до обробки не буде повністю успішним усуненням всіх патогенів з питної води. Однак багаторазові бар'єри та оптимізація обробки можуть допомогти мінімізувати ризики.

Суть вирішення проблем водно-обумовлених інфекцій в нашій країні полягає у необхідності їх централізованого досконального вивчення. Це можна зробити тільки в окремому міжгалузевому референтному центрі. Концепція такого центру під робочою назвою «АКВАЦЕНТР» давно є. Такий центр міг би стати консолідуючим органом залучення всього наукового потенціалу до вирішення різноманітних завдань, починаючи з гідробіології і закінчуючи впровадженням конкретних технологій під конкретні проблеми водопостачання та водовідведення. У рамках такого центру мають бути створені з прицілом на плідну роботу спеціалізовані лабораторії різного профілю, зокрема гігієністів-водників. Центр має видавати кілька наукових журналів, наприклад «Вода та здоров'я». Центр має бути науково-методичним органом для перепідготовки співробітників у найширшому діапазоні спеціальностей. Прототипом такого центру може стати ГО «Всеукраїнське водне товариство WaterNet» та Центр сучасних водних технологій при хіміко-технологічному факультеті НТУУ КПІ ім. Ігоря Сікорського.

Тому, заключна фраза, з нашої точки зору, має бути наступною: «Якщо говорити про прагнення кудись, наприклад, про інтеграцію у світову спільноту, в першу чергу у Європу, слід, насамперед, навести лад у власному домі. Це безпосередньо стосується ладу з питною водою, в якій, як у краплі чистої води, відображається якість життя» [5-9].

Перелік посилань

1. Ford T. E. *Microbiological Safety of Drinking Water: United States and Global Perspectives. Environ Health Perspect.* 107. 1999 (Suppl 1). P. 191-206.
2. Directive (EU) 2020/2184 on the quality of water intended for human consumption of the European Parliament and of the Council. 16 December 2020. Режим доступу: <https://lawthek.eu/detail/d7a5c23d-6ca3-4a5a-b6a2-96e6fd6264b7/en/SINGLE>
3. *Guidelines for drinking-water quality: fourth edition incorporating the first addendum.* Geneva: World Health Organization; 2017. 631 p. Licence: CC BY-NC-SA 3.0 IGO. Режим доступу: <https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/254637/9789241549950-eng.pdf>
4. Cabral J. P. S. *Water Microbiology. Bacterial pathogens and Water. Int. J. Environ. Res. Public Health.* 2010. V. 7. P. 3657-3703.
5. *Вода и водно-обусловленные инфекции.* А.В. Мокиенко и др. Одесса. «Лерадрук». 2008. Т.1. 412 с.
6. *Вода и водно – обусловленные инфекции.* А.В. Мокиенко и др. Одесса. ООО «РА «АРТ – В». 2008. Т.2. 288 с.
7. Мокиенко А.В. *Вода и водно-обусловленные инфекции.* 2021. Т.1. 611 с. URI: <https://repo.odmu.edu.ua:443/xmlui/handle/123456789/11209>
8. Мокиенко А.В. *Вода и водно-обусловленные инфекции.* 2021. Т. 2. 408 с. URI: <https://repo.odmu.edu.ua:443/xmlui/handle/123456789/10873>.
9. Бабієнко В. В., Мокієнко А. В. *Вода та інфекції. Патогени та їх інактивація.* Одеса : Прес-кур'єр, 2023. 584 с.

ПИТНА ВОДА
ЯК ЧИННИК ВПЛИВУ НА ЗАХВОРЮВАНІСТЬ ДІТЕЙ ДІАРЕЄЮ
В.В. Бабієнко, А.В. Мокієнко, Д.В. Валькевич
Одеський національний медичний університет

DRINKING WATER AS FACTOR
OF THE IMPACT ON THE INCIDENCE OF CHILDREN WITH
DIARRHEA
V.V. Babienko, A.V. Mokiyenko, D.V. Valkevich
Odessa National Medical University

Представлено конспективний аналіз проблеми впливу якості питної води та захворюваністю дітей на діарею. Обґрунтовано необхідність надання безпечної та постійно доступної водопровідної води в домівки.

За даними Спільної програми моніторингу водопостачання, санітарії та гігієни ВООЗ-ЮНІСЕФ, у 2020 році 2,0 мільярди людей не мали доступу до безпечних послуг питної води [1]. Попередні систематичні огляди надавали оцінки ефективності очищення води в місці використання (POU) [2]. Систематичний огляд, зосереджений на впливі каналізації на частоту діареї, включав дослідження з 1 січня 1966 р. до 28 лютого 2010 р. [3]. В систематичному огляді різних типів втручань WASH здійснено пошук літератури до початку 2016 р. і знайдено лише одне дослідження, яке повідомляло про забезпечення високоякісною водопровідною водою і два дослідження про безперервне водопостачання [4].

Не виявлено додаткового зниження захворюваності через водопровідну питну воду в приміщеннях порівняно з іншими вдосконаленими джерелами. Цей висновок може бути наслідком двох можливих пояснень. По-перше, водопровідна вода в умовах обмежених ресурсів може мати високий ризик фекального забруднення через недостатню дезінфекцію або її відсутність; мікробний ріст і біоплівки; витоки, що ускладнюються низьким тиском і переривчастістю, що призводить до зворотного потоку або проникнення ґрунтових вод; а також навмисне розривання труб для отримання доступу до води [5, 6]. По-друге, переривчасте водопостачання є значною проблемою в країнах з низьким і середнім доходом (LMICs), яка впливає як на якість, так і на кількість води, і, за оцінками, це стосується сотень мільйонів людей [7]. Дослідження, проведені в Ефіопії та Єгипті, надали докази вищого ризику діареї серед людей з періодичним водопостачанням, ніж серед тих, хто має безперервне водопостачання. По-третє, зберігання питної води пов'язане зі значним ризиком повторного забруднення, і більшість втручань у водопостачання в приміщеннях, включених до цього аналізу, повідомляють про постійне зберігання води в домогосподарствах.

Інші дослідження показують, що забезпечення водою в приміщеннях є важливим для загального добробуту через переваги для якості життя, такі як можливість перерозподіляти час, який раніше витрачався на збір води, для отримання доходу або дозвілля, позитивний вплив на здоров'я (наприклад, на розлади опорно-рухового апарату), зменшення витрат праці та калорій, і потенційне збільшення кількості води для інших видів діяльності. Ці переваги можуть бути особливо актуальними для жінок, які несуть більшу частину тягаря збору води в усьому світі.

Визначено лише два дослідження переходу від покращеного джерела води на території до вищої якості води та одне дослідження щодо переходу від покращеного джерела води на території до постійного водопостачання. Під час

цих втручань питна вода не була вільна від мікробного забруднення і все ще зберігалася на рівні домогосподарств після впровадження втручання. Два переходи до першого та другого сценарію одночасно могли б більш адекватно представляти безпечні послуги з питної води, як визначено Спільною програмою моніторингу водопостачання, санітарії та гігієни. Однак, такого низького рівня ризику наразі не досягнуто в жодному дослідженні питної води в LMICs. Таким чином, найбільш оцінене зниження ризику діареї внаслідок покращення питної води, ймовірно, є недооцінкою того, чого можна досягти, постачаючи безпечну та адекватну питну воду.

Результати попереднього огляду [4] значною мірою узгоджуються з висновками цього мета-аналізу; однак цей огляд виявив менше зниження ризику діареї з питною водою вищої якості, що постачається на території. Для цієї категорії впливу було мало доказів; таким чином, нові докази суттєво змінили оцінки. Попередній Кокранівський огляд втручань у питну воду, який востаннє оновлювався у 2014 році та мав вужчі критерії включення, ніж у цьому огляді, виявив подібні висновки для очищення води в ROU, але не надав об'єднаних оцінок для покращення водопостачання на основі джерел, водопостачання домогосподарствами, або вищої якості води, що подається в приміщення.

Висновки огляду [6] свідчать про те, що водопостачання забезпечує підвищений захист від збудників діареї. У цьому мета-аналізі представлені оцінки ефекту за типом втручання та за відповідним порівняльним рівнем впливу WASH замість поєднання результатів неоднорідних втручань у сфері водопостачання. Автори вважають, що додаткові докази щодо очищення води ROU навряд чи суттєво змінять результати цього аналізу. Це припущення підтверджується порівнянням з результатами попередніх оглядів. Доказів щодо впливу на здоров'я надання питної води вищої якості, що постачається в приміщення мало. Надання безпечних послуг включатиме поєднання чистої та постійно доступної водопровідної води в домівки. Без доказів цього не можна повністю відобразити переваги для здоров'я, яких можна досягти за допомогою надання безпечних і адекватних послуг водопостачання у всьому світі.

Перелік посилань.

1. WHO, UNICEF. *Progress on household drinking water, sanitation and hygiene 2000-2020: five years into the SDGs*. Geneva: World Health Organization and the United Nations Children's Fund. 2021.
2. *Interventions to improve water quality for preventing diarrhoea*. T.F. Clasen et al. *Cochrane Database Syst Rev*. 2015. V. 10. CD004794.
3. Norman G., Pedley S., Takkouche B. *Effects of sewerage on diarrhoea and enteric infections: a systematic review and meta-analysis*. *Lancet Infect Dis*. 2010. V. 10. P. 536-544.
4. *Impact of drinking water, sanitation and handwashing with soap on childhood diarrhoeal disease: updated meta-analysis and meta-regression*. J. Wolf et al. *Trop Med Int Health*. 2018. V. 23. P. 508-525.
5. Galiani S., Gonzalez-Rozada M., Schargrotsky E. *Water expansions in Shantytowns: health and savings*. *Economica*. 2009. V. 76. P. 607-622.
6. *Effectiveness of interventions to improve drinking water, sanitation, and handwashing with soap on risk of diarrhoeal disease in children in low-income and middle-income settings: a systematic review and meta-analysis*. J. Wolf et al. *Lancet*. 2022. V.400. P. 48–59.
7. Kumpel E., Nelson K.L. *Intermittent water supply: prevalence, practice, and microbial water quality*. *Environ Sci Technol*. 2016. V. 50. P. 542-553.

ЗАСТОСУВАННЯ ІОН-СЕЛЕКТИВНИХ ЕЛЕКТРОДІВ ДЛЯ АНАЛІЗУ ВОДИ (ОГЛЯД)

Ігор ПОЛЮЖИН, Степан КОЛОБИЧ, Зеновій ЗНАК

*Національний університет «Львівська політехніка», м.Львів, Україна
ihor.p.poliuzhyn@lpnu.ua*

APPLICATION OF ION-SELECTIVE ELECTRODES FOR WATER ANALYSIS (REVIEW)

Ihor POLIUZHYN, Stepan KOLOBYCH, Zenovii ZNAK

Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine

Summary. The current state is considered for water analysis applications of potentiometry with ion-selective electrodes (ISE). Sensitivity values, pX ranges, and pH limits for ISE applications for cations and anions are summarized. An overview was made for the results of scientific works related to new ISEs development for the study of water ionic composition.

Потенціометрія з іон-селективними електродами (ISE - Ion-Selective Electrode) широко використовується для аналізу вод завдяки високій продуктивності, низькій вартості, простоті використання, швидкому часу відгуку (< 90 с), широкому лінійному концентраційному діапазоні (~ 5 порядків), універсальності (катиони та аніони), а також можливістю для мініатюризації та залученню в автономні системи моніторингу [1-3]. У практику лабораторій впроваджено використання ISE для визначення іонів, що описано в багатьох нормативних аналітичних документах, наприклад для нітратів [4], нітритів [5], фторидів [6]. Зауважимо, що ISE використовуються не тільки для аналізу вод різного призначення та походження (питна вода, природні та стічні води, вода, як теплоносії при виробництві енергії), але й для клінічних аналізів, дослідження ґрунтів та агропродуктів, для аналітичного контролю виробництва фармацевтичних препаратів, харчових продуктів та напоїв, добрив, паперу та процесів електролізу, для моніторингу об'єктів довкілля, а також для визначення активності ензимів [7]. Серед книжок, що стосуються ISE, відзначимо монографію чеських авторів [8], яка перевидавалася кілька разів, починаючи з 1983 року. Відзначимо також річні збірники робіт, які присвячені ISE [9,10], а також видання з методології [11]. Електрохімічний, зокрема потенціометричний, аналіз біологічних рідин – це окрема галузь практичної іонометрії [12-14]. Необхідність дослідження мікрооб'єктів зумовила розвиток дизайну та виготовлення мікроелектродів [15-18]. Розвивається також конструювання потенціометричних сенсорів, що монтуються («одягаються» - *wearable sensors*) на певну ділянку тіла, де треба проводити моніторинг [18]. Загальновідомим є застосування ISE потенціометрії для гідрохімічних досліджень – визначення концентрації катіонів (натрій, калій, кальцій, магній) та аніонів (хлорид, нітрат, сульфат та карбонат) в різних типах вод (поверхневі, морські, дощова вода [1]). Декларовані метрологічні характеристики деяких комерційних електродів за результатами пошуку в мережі Інтернет приведені в таблиці 1. Цікаво, що ISE для іонів літію, натрію, калію, срібла працюють в кислій ділянці, тобто без рН компенсації впливу іонів Гідрогену. Для комерційних ISE згідно [<https://www.ntsensors.com/products/>] вказані величини $\pm(10-20)\%$ для відносної відтворюваності результатів визначення концентрації при межі калібрування 10 - 1000 мг/л.

Очевидно, що для правильного вибору та властивої роботи з комерційними

ISE необхідно ознайомитися з відповідною технічною документацією. Відзначимо, що з метою підтримки користувачів ISE від фірми Metrohm (https://www.metrohm.com/en_us, <https://unilab.kiev.ua/projects/metrohm/>) на мережевих сторінках Metrohm можна знайти інформацію про ISE, наприклад [19-22].

Таблиця 1

Метрологічні характеристики деяких комерційних ISE

<https://www.ntsensors.com/water-quality/> <https://www.ntsensors.com/products/>

Іон	Межі концентрації, мг/л	Межі рХ	Межі рН	Чутливість, мВ/декада
H^+	$10^{-10} - 10^{-4}$	10 – 4	4 – 10	54 ± 5
NH_4^+	0,09 – 9000	5,32 – 0,32	4 – 8,5	54 ± 5
Li^+	0,09 – 9000	4,89 – (-0,12)	2 – 12	54 ± 5
Na^+	2,3 – 23000	4 – 0	1 – 9	54 ± 5
K^+	0,3 – 39000	5,11 – 0	1 – 9	54 ± 5
Ag^+	0,1 – 10000	6,03 – 1,03	1 – 9	54 ± 5
Mg^{2+}	2,4 – 2400	4 – 1	3 – 8,5	24 ± 5
Ca^{2+}	0,4 – 4000	4 – 1	3,4 – 8	24 ± 5
Cu^{2+}	0,1 – 3000	5,80 – 1,32	4 – 8,5	24 ± 5
F^-	0,1 – 1900	5,28 – 1,00	4 – 8,5	54 ± 5
Cl^-	1,3 – 35000	4,44 – 0,01	2 – 12,5	54 ± 5
Br^-	0,4 – 8000	5,30 – 1,00	1 – 12	54 ± 5
I^-	0,1 – 10000	6,10 – 1,10	2 – 12	54 ± 5
NO_3^-	0,6 – 31000	5,01 – 0,30	2 – 11	56 ± 4
NO_2^-	0,5 – 1000	4,96 – 1,66	4.5 – 6	54 ± 5
ClO_4^-	1 – 1000	5,00 – 2,00	1 – 11	54 ± 5

При різноманітності результатів наукових досліджень, щодо розробки нових ISE, однак в комерційних ISE чутливі елементи (мембрани) мають дуже вузький асортимент за інформацією монографії [19] (стор.7), що відображено в таблиці 2. Зауважимо, що для Na^+ у випадку ISE з скляною мембраною необхідно дотримуватися умови $pH > (pNa+4)$ на відміну від ISE з полімерною мембраною, де ця умова відсутня. Крім того, для Na^+ ISE з різними мембранами є різниця у іонах, які інтерферують з іоном Na^+ -скло: Li^+ , K^+ , Ag^+ , а полімер: SCN^- , CH_3COO^- . В підручнику [20] (стор.11) детально вказано усі інтерферуючі іони та межі їх допустимих концентрацій для різних комерційних ISE.

Таблиця 2

Чутливі елементи (мембрани) комерційних ISE згідно монографії [19]

Матеріал мембрани	Іони, які визначаються ISE-потенціометрично
Скло	H^+ , Na^+
Кристал	F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SCN^- , S^{2-} , Ag^+ , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}
Полімерна плівка	Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , NO_3^- , BF_4^-

При виборі ISE треба розуміти два основні терміни [23]: 1) межі вимірювання – це концентрації, вище та нижче яких вже не спостерігається зміни потенціалу ISE; 2) лінійний діапазон вимірювання – це межі логарифма активності (концентрації) X-іона, де існує лінійна залежність ISE-потенціалу від $pX = -lg[a(X)] \approx -lg[X]$. Отже межі вимірювання (*measuring range*) є вужчими, ніж лінійний діапазон вимірювання (*linear range*), який використовується для калібрування приладів з певними електродами. Відзначимо серед виробників ISE

крім Metrohm ще таких: SENTEK (<https://www.sentek.co.uk/>), HACH (<https://www.hach.com/>), XYLEM (<https://www.xylen.com/en-us/>), HANNA (<https://www.hannainstruments.co.uk/>), Thermo Fisher Scientific (<https://www.thermofisher.com/>), HORIBA Instruments Inc. (<https://www.horiba.com/>).

Незважаючи на величезну кількість досліджень, які вже виконані стосовно створення нових чутливих елементів для ISE, роботи в цьому напрямку продовжуються про що свідчать оглядові публікації в цій галузі. В оглядовій роботі [24] турецьких дослідників розглянуто розробки ISE для 30 органічних речовин, які використовуються як фармацевтичні субстанції, а також для інших реальних проб, зокрема для води. Деякі метрологічні характеристики сенсорів ISE для іонів металів за даними огляду [24] приведено в таблиці 3 (згруповано за зростанням заряду, належністю до певної підгрупи періодичної системи елементів та масою іона), а також дано різницю ΔpX між межею детектування та нижньою межею лінійного діапазону. Закономірно, величина ΔpX у всіх випадках є додатною, однак для іону Hg^{2+} $\Delta pX = -0,75$, що вказує на ймовірну помилку у порядку величини. При порівнянні даних з таблиць 1 та 3 спостерігається різниця у робочих межах pX та pH для іонів Li^+ , K^+ , Ag^+ , Mg^{2+} , Cu^{2+} .

Таблиця 3

Характеристики чутливих елементів ISE для іонів металів за даними [24]

Іон	Межі pX	Межі pH	Чутливість, мВ/декада	Межа детектування pX	ΔpX
Li^+	4,00 – 1,00	4,0 – 8,0	$58,5 \pm 1$	4,52	0,52
K^+	5,11 – 0,82	5,0 – 7,0	55 ± 15	7,00	1,89
Ag^+	5,00 – 1,00	2,0 – 11,0	-	6,14	1,14
Be^{2+}	5,52 – 1,52	4,0 – 7,5	$29,4 \pm 0,3$	5,69	0,17
Mg^{2+}	9,00 – 2,00	3,4 – 8,9	$29,9 \pm 0,7$	9,30	0,30
Sr^{2+}	7,00 – 2,00	2,5 – 10,5	29,4	7,57	0,57
Ba^{2+}	6,00 – 2,00	3,4 – 10,6	$29,7 \pm 0,3$	6,28	0,28
Cu^{2+}	5,00 – 1,00	2,0 – 10,0	$30,0 \pm 0,2$	5,06	0,06
Zn^{2+}	5,01 – 1,00	2,5 – 4,3	$28,0 \pm 1,0$	6,30	1,29
Cd^{2+}	6,00 – 1,00	2,8 – 8,1	$30,1 \pm 1,0$	6,07	0,07
Hg^{2+}	6,00 – 2,00	1,8 – 3,3	$29,7 \pm 0,7$	5,25	-0,75
Mn^{2+}	6,00 – 1,00	4,0 – 8,0	$29,6 \pm 0,5$	6,39	0,39
Co^{2+}	5,27 – 1,00	2,5 – 6,0	30	5,52	0,25
Ni^{2+}	6,00 – 1,00	3,0 – 7,6	$28,9 \pm 1,0$	6,05	0,05
Pb^{2+}	5,00 – 2,00	3,0 – 6,5	29,9	5,66	0,66
Al^{3+}	6,00 – 1,00	2,0 – 7,8	-	6,26	0,26
Ti^{3+}	6,00 – 2,00	0,2 – 5,0	$29,17 \pm 0,24$	6,10	0,10
Cr^{3+}	7,00 – 2,00	2,9 – 6,1	$20,6 \pm 0,2$	7,06	0,06
Fe^{3+}	6,00 – 2,00	4,0 – 8,61	$46,7 \pm 0,5$	6,20	0,20
Bi^{3+}	6,30 – 2,00	3,0 – 6,0	19,8	7,08	0,78

В оглядовій роботі [25] розглянуто ISE, що характеризуються високою селективністю, низькою межею виявлення та швидким часом відгуку для таких іонів токсичних металів: Co^{2+} ; Cr^{3+} ; Cd^{2+} ; Pb^{2+} ; Hg^{2+} ; Zn^{2+} ; Ni^{2+} ; Fe^{3+} ; Cu^{2+} ; Ag^+ . В таблиці 4 дано величини чутливості, діапазони pX та межі pH для застосування ISE з найвищим pX нижньої концентрації на основі додатків роботи [26]. Як видно з таблиці 4 для кожного іона високе pX досягається для різних іонофорів, що очевидно зумовлено високою специфічністю певних органічних сполук до відповідних іонів. Діаграма показана на рис.1 дає можливість порівняти сенсори ISE, що розглянуті в роботах [24] та [25], на основі величини pX нижньої концентрації лінійного діапазону. Рисунок 1 показує, що різниця у відповідних

молярних концентраціях знаходиться в межах в 10 - 1000 разів ($\Delta pX=1-3$), і зауважимо, що для Cr^{3+} для різних сенсорів нижня концентрація лінійного діапазону є однаковою - величина $pX=7,00$.

Таблиця 4

Характеристики сенсорів ISE для іонів токсичних металів за даними [26]

Іон	Межі pX	Межі pH	Чутливість, мВ/декада	Іонофор
Ag^+	7.25 – 1,00	3,0 – 8,0	59,3	Schiff-base lariat ether chelates (A_6) of 4,13-diaza-18-crown ether
Cu^{2+}	8.00 – 1,00	2,7 – 6,2	29	5,6,7,8,9,10-hexahydro-2H-1,13,4,7,10-benzodioxatriazacyclopentadecine-3,11(4H,12H)-dione
Zn^{2+}	6.85 – 1,00	3,5 – 7,8	$29,4 \pm 0,2$	Potassium hydrotris(N-tert-butyl-2-thioimidazolyl) borate [KTt-Bu] and potassium hydrotris(3-tert-butyl-5-isopropyl-1-pyrazolyl)borate [KTpt-Bu,i-Pr]
Cd^{2+}	8.30 – 1,00	2,0 – 8,5	30,0	2,2'-(1Z,1'Z)-(1E,1'E)-(1,2-phenylenebis(methan-1-yl-1-ylidene))bis (azaan-1-yl-1-ylidene) bis(methylene) bis(azan-1-yl-1-ylidene) bis(methan-1-yl ylidene) diphenol
Hg^{2+}	8.00 – 1,00	2,0 – 11,5	$29,8 \pm 1,0$	bis(benzoyl acetone) diethylene triamine
Co^{2+}	7.10 – 1,00	2,0 – 9,0	$30 \pm 0,2$	N,N'-bis(salicylidene)-3,4-diaminotoluene
Ni^{2+}	7.15 – 1,00	3,0 – 8,0	29	2,9-(2-methoxyaniline) ₂ -4,11-Me ₂ -[14]-1,4,8,11-tetraene-1,5,8,12-N ₄
Pb^{2+}	8,00 – 4,00	3,0 – 7,0	$29,7 \pm 0,7$	orthonitrophenyloctylether (NPOE)
Cr^{3+}	7.00 – 2,00	1,7 – 6,5	19,8	oxalic acid bis (cyclohexylidene hydrazide)
Fe^{3+}	9.00 – 2,00	1,8 – 4,5	$19,5 \pm 0,4$	N-(2-hydroxyethyl)ethylenediamine-N,N',N''-triacetic acid (NTA)

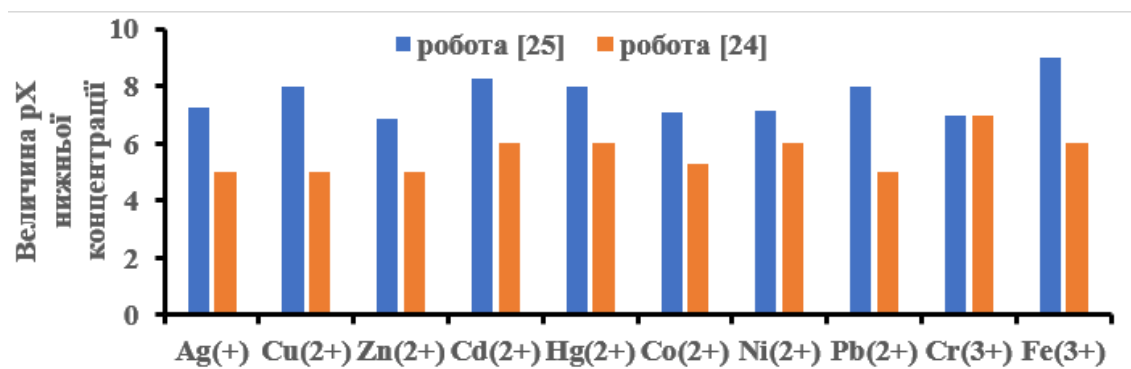


Рис. 1. Величини pX нижньої концентрації лінійного діапазону сенсорів ISE для токсичних металів, що розглянуті в роботах [24] та [25]

В огляді [27], який присячений ISE на основі полімерних мембран для визначення Pb^{2+} в питній воді, звертають увагу на тривалість експлуатації різних типів ISE, що може бути в межах від кількох днів і аж до 15 місяців. В оригінальній роботі [28], яка згадується в огляді [27] щодо досягнення межі виявлення (детектування, LOD – Limit Of Detection) 3×10^{-9} М Pb^{2+} (рХ=8.52) в пробах природної та питної води, цікавим є порівняння результатів визначення свинцю іонометрією з комерційним іонофором “lead ionophore IV” та атомно-емісійною спектроскопією з індуктивно-зв’язаною плазмою та мас-спектрометричним фіксуванням сигналу (ICP-MS), що узагальнено на рис.2. Проби води згідно [28] при рН~8 іони Pb^{2+} утворює комплекси з карбонат аніонами, тому вимірювання проводили при рН=4 (підкислення проби води 1М HNO_3) як прямим методом, так і методом добавок. На рис.2 відсутній результат для проби, де спостерігалось суттєва різниця між результатами ISE та ICP-MS. Ця проба містила 1300 мкг/л іонів Cu^{2+} і за даними ICP-MS - 2,6 мкг/л іонів Pb^{2+} і при цьому результат для ISE був 10 мкг/л Pb^{2+} , тобто молярне перевищення $Cu^{2+}/Pb^{2+}=20300 / 12,5 = 1624$ рази. Згідно [28] іони Гідрогену та Cu^{2+} - це основні інтерферуючі іони при визначенні Pb^{2+} в природних та питній воді. При концентраціях Pb^{2+} в межах 0,01-1 мкг/л (ICP-MS) результати ISE є завищеними і мінімальна відносна похибка складає біля 30 %. Зауважимо молярне перевищення Cu^{2+}/Pb^{2+} для цих проб було в межах 0,98-196. На рис.3 узагальнено вплив молярного перевищення Cu^{2+}/Pb^{2+} на відносне відхилення результатів ISE від ICP-MS.

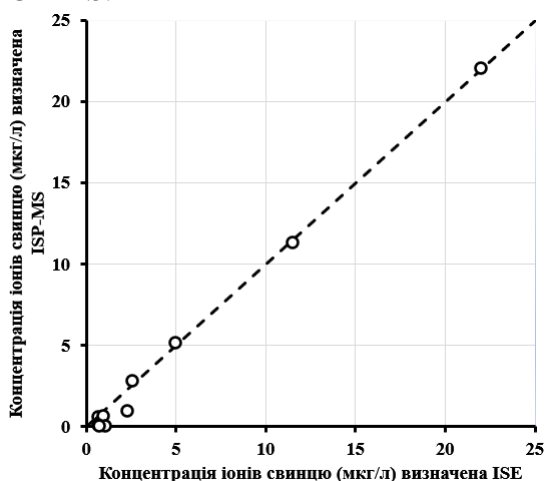


Рис. 2. Порівняння результатів ISE та ICP-MS для визначення Pb^{2+} згідно [28]

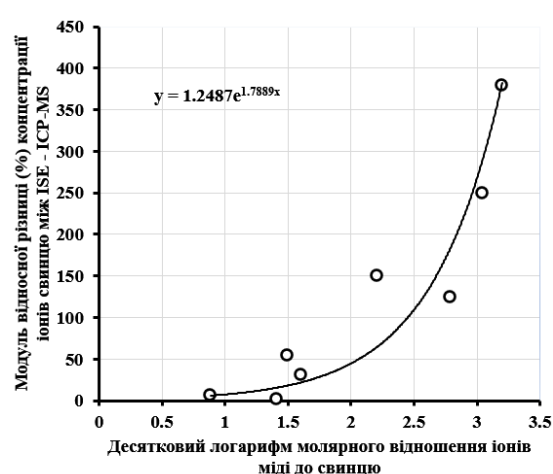


Рис. 3. Вплив молярного перевищення Cu^{2+}/Pb^{2+} на відносне відхилення результатів ISE від ICP-MS згідно [28]

Щодо потенціометричного ISE-визначення Pb^{2+} відзначимо, що в оглядовій роботі [29] розглянуто селективні іонофори. Вказується [29], що найкращий комерційний іонофор для Pb^{2+} – це “lead ionophore IV” – тіоамідне похідне паратрет-бутил-калік[4]арену. Крім того, в роботі [29] зроблено табличний підсумок іонофорів для Pb^{2+} за період 1997-2013 рр. з приблизно 40 публікацій.

В оглядовій роботі [18] розглянуто потенціометричні сенсори із твердими контактними іоноселективними електродами (Solid-Contact Ion-Selective Electrodes - SC-ISEs) та твердими контактними електродами порівняння для екологічного моніторингу. Замість внутрішнього електрода порівняння та внутрішнього розчину SC-ISE має твердий матеріал, який не повинен поляризуватися при протіканні вхідного струму вимірювального підсилювача, а також цей матеріал повинен мати певні окисно-відновні та іонообмінні властивості. В роботі [18] звертають увагу на публікацію [30], яка стосується SC-ISE для визначення Pb^{2+} у водах річок, лиманів та каналів Ірландії та Фінляндії

методом добавок і де у порівнянні з результатами ICP-MS, як референтним методом, відносні відхилення знаходяться в межах від -1,2% до 62,5 % (зауважимо, що в роботі [30] допущені помилки із знаком цієї величини) і в більшості випадків SC-ISE-результати визначення Pb^{2+} є вищими, ніж ICP-MS.

В оглядовій роботі [3] розглянуто публікації в галузі мембранних ISE для аналізу води в довіллі безпосередньо на місці (In Situ). Згідно узагальнення інформації [3] зокрема впроваджено в практику моніторингу вод такі ISEs: pH , CO_2 , NH_4^+ , K^+ , NO_3^- , Cu^{2+} . Приведено [3] приклади In Situ аналітичних комплексів для ISE-визначення нітратів в морській воді, де зменшують концентрацію інтерферуючих хлорид аніонів з допомогою електрохімічної пробопідготовки в режимі «In-Line» [31]. Про ISE для стічних вод наприклад з мережі [32].

1. Midgley, D., & Torrance, K. (1991). *Potentiometric Water Analysis*. Wiley.
2. Forster, R. J., & Keyes, T. E. (2000). *Ion-selective electrodes in environmental analysis*. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. <https://doi.org/10.1002/9780470027318.a0837>
3. Crespo, G. A. (2017). *Recent advances in ion-selective membrane electrodes for in situ environmental water analysis*. *Electrochimica Acta*, 245, 1023–1034. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.05.159>
4. SW-846 Test Method 9210A: *Potentiometric Determination of Nitrate in Aqueous Samples with an Ion-Selective Electrode* - <https://www.epa.gov/hw-sw846/sw-846-test-method-9210a-potentiometric-determination-nitrate-aqueous-samples-ion>
5. SW-846 Test Method 9216: *Potentiometric Determination of Nitrite in Aqueous Samples with Ion-Selective Electrode* - <https://www.epa.gov/hw-sw846/sw-846-test-method-9216-potentiometric-determination-nitrite-aqueous-samples-ion-selective>
6. SW-846 Test Method 9214: *Potentiometric Determination of Fluoride in Aqueous Samples with Ion-Selective Electrode*. - <https://www.epa.gov/hw-sw846/sw-846-test-method-9214-potentiometric-determination-fluoride-aqueous-samples-ion>
7. Mikhelson K.N. (2013). *Ion-Selective Electrodes*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg - <https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-642-36886-8>
8. Koryta, J., & Štulík, K. (2009). *Ion-selective electrodes*. Cambridge University Press.
9. Freiser, H. *Ion-Selective Electrodes in Analytical Chemistry*. Vol.1 (1978), Vol.2 (1980). - Plenum Press.
10. *Ion-Selective Electrode Reviews Volume 1 (1980) - Volume 7 (1985)*. Edited by J.D.R. THOMAS - UWIST, Cardiff, Wales - PERGAMON PRESS. <https://www.sciencedirect.com/bookseries/ion-selective-electrode-reviews/volumes>
11. Covington, A. K. (1979). *Ion-Selective Electrode Methodology*. Vol.1&2.- CRC Press. - ISBN 0-8493-5247-9 (v.1) & ISBN 0-8493-5248-7 (v.2)
12. Koryta, J. (1980). *Medical and biological applications of electrochemical devices*. Wiley.
13. Manickam, P., Kanagavel, V., Sonawane, A., Thipperudraswamy, S. P., & Bhansali, S. (2019). *Electrochemical systems for Healthcare Applications*. *Bioelectrochemical Interface Engineering*, 385–409. <https://doi.org/10.1002/9781119611103.ch20>
14. Lee, B. H., & Daniele, M. A. (2021). *Electrochemical wearable devices*. *Encyclopedia of Electrochemistry*, 1–34. <https://doi.org/10.1002/9783527610426.bard030113>
15. Berman, H. J. (1974). *Ion-Selective Microelectrodes*. - Plenum Press.
16. Thomas, R. C. (1978). *Ion-Sensitive Intercellular Microelectrodes. How to Make and Use Them*—Acad. Press, London.
17. Ammann, D. (1986). *Ion-selective microelectrodes principles, design and Application*. Springer.

18. Zuliani, C., & Diamond, D. (2012). *Opportunities and challenges of using ion-selective electrodes in environmental monitoring and wearable sensors*. *Electrochimica Acta*, 84, 29–34. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.04.147>
19. Haider, Chr. (2004) *Electrodes in Potentiometry*. Monograph-Teachware. 8.015.5013. - Metrohm AG. https://www.metrohm.com/en_us/products/8/0155/80155013.html
20. *Ion-selective electrodes (ISE)*. Manual 8.109.8042EN / 2021-10-01. Switzerland, Metrohm AG. <https://www.metrohm.com/en/products/8/1098/81098042.html>
21. *Ion-selective electrodes: General tips – Part 1*.- 21.02.2022 Article. https://www.metrohm.com/en_us/discover/blog/20-21/ion-selective-electrodesgeneraltipspart-11.html
22. *Ion-selective electrodes: Standard addition and direct measurement – Part 2*. - May 2, 2022, Article. - https://www.metrohm.com/en_us/discover/blog/20-21/ion-selective-electrodes--standard-addition-and-direct-measureme.html
23. *Overcoming difficulties in ion measurement: Tips for standard addition and direct measurement*. - WHITE PAPER. - Metrohm AG. https://www.metrohm.com/en_vn/products/ph-ion-measurement/overcoming-difficulties-in-ion-measurement--tips-for-standard-ad.html
24. Isildak, Ö., & Özbek, O. (2020). *Application of potentiometric sensors in real samples*. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 51(3), 218–231. <https://doi.org/10.1080/10408347.2019.1711013>
25. Gupta, V. K., Ganjali, M. R., Norouzi, P., Khani, H., Nayak, A., & Agarwal, S. (2011). *Electrochemical analysis of some toxic metals by ion-selective electrodes*. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 41(4), 282–313. <https://doi.org/10.1080/10408347.2011.589773>
26. *Supplemental material for Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 41(4), 282–313. Gupta, V.K., et al. (2011) <https://doi.org/10.1080/10408347.2011.589773> <https://www.tandfonline.com/doi/suppl/10.1080/10408347.2011.589773?scroll=top&role=tab&aria-labelledby=suppl>
27. Tang, X., Wang, P.-Y., & Buchter, G. (2018). *Ion-selective electrodes for detection of lead (II) in drinking water: A mini-review*. *Environments*, 5(9), 95. <https://doi.org/10.3390/environments5090095>
28. Ceresa, A., Bakker, E., Hattendorf, B., Günther, D., & Pretsch, E. (2001). *Potentiometric polymeric membrane electrodes for measurement of environmental samples at trace levels: New requirements for selectivities and measuring protocols, and comparison with ICPMS*. *Analytical Chemistry*, 73(2), 343–351. <https://doi.org/10.1021/ac001034s>
29. Guziński, M., Lisak, G., Kupis, J., Jasiński, A., & Bocheńska, M. (2013). *Lead(II)-selective ionophores for ion-selective electrodes: A Review*. *Analytica Chimica Acta*, 791, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2013.04.044>
30. Anastasova, S., Radu, A., Matzeu, G., Zuliani, C., Mattinen, U., Bobacka, J., & Diamond, D. (2012). *Disposable solid-contact ion-selective electrodes for environmental monitoring of lead with ppb limit-of-detection*. *Electrochimica Acta*, 73, 93–97. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.10.089>
31. Cuartero, M., Crespo, G. A., & Bakker, E. (2015). *Tandem electrochemical desalination–potentiometric nitrate sensing for seawater analysis*. *Analytical Chemistry*, 87(16), 8084–8089. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b01973>
32. YSI Staff (Nov 03, 2022) *Best practices with ion selective electrode (ISE) sensors: Wastewater Process Monitoring*. <https://www.ysi.com/ysi-blog/water-blogged-blog/2022/11/best-practices-with-ion-selective-electrode-ise-sensors-wastewater-process-monitoring>

Розділ 2

**РЕКРЕАЦІЙНО-БАЛЬНЕОЛОГІЧНИЙ ПОТЕНЦІАЛ
КАРПАТСЬКОГО РЕГІОНУ ТА УКРАЇНИ**

Chapter 2

**RECREATION AND SPA POTENTIAL OF THE
CARPATHIAN REGION AND UKRAINE**

РЕКРЕАЦІЙНИЙ ПОТЕНЦІАЛ ВОДНИХ РЕСУРСІВ ІВАНО-ФРАНКІВСЬКОЇ ОБЛАСТІ

Оксана Ошуркевич-Панківська, Юрій Панківський
Національний Лісотехнічний університет України, м. Львів, Україна
oshurkevych-pankivska@nltu.edu.ua, pankivskyi@nltu.edu.ua

THE RECREATION POTENTIAL OF WATER RESOURCES OF IVANO-FRANKIVSK REGION

Oksana Oshurkevych-Pankivska, Yuriy Pankivskyi
Ukrainian National Forestry University, Lviv, Ukraine

Abstract. The recreation potential of the administrative districts of Ivano-Frankivsk region has been assessed on the basis of the analysis of local features of surface water bodies and mineral and thermal water sources. The possibility and main directions of the recreational load increasing on the natural water objects of the region have been studied.

Івано-Франківщина є одним із найбільш привабливих та популярних туристично-рекреаційних регіонів України. Визначальними природними рекреаційними ресурсами області є гірський ландшафт, висока залісненість, значна кількість поверхневих водних об'єктів, наявність бальнеологічних ресурсів, сприятливе екологічне становище. Хороші передумови для розвитку туристичної індустрії забезпечує вигідне географічне положення області та зручні транспортні шляхи.

Проте, при надмірному тривалому рекреаційному навантаженні природне середовище зазнає негативного, а іноді незворотного впливу. Тому, у теперішній час актуальним і необхідним стає режим обмеженого і збалансованого рекреаційного природокористування, організованого на принципах безперервності і невиснажливості з метою забезпечення нормального функціонування та самовідновлення екосистеми. Одним з найважливіших показників при плануванні екологічно-обґрунтованого рекреаційно-туристичного господарства є розрахунок оптимальної рекреаційної ємності природних рекреаційних ресурсів.

З метою оцінки рекреаційного потенціалу річок Івано-Франківської області на основі даних про кількість і протяжність русел річок наведених у Екологічному паспорті області [1] визначено приуроченість річок до меж сучасних адміністративних районів, здійснено поділ річок на категорії (великі, середні малі) та для кожної річкової системи розраховано мінімальне, максимальне та середнє рекреаційне навантаження для літніх тижневих та дводенних відпочинкових турів згідно з методикою [2].

Найбільшою річкою у Івано-Франківській області є р. Дністер, його притоки р. Свіча, р. Лімниця та р. Бистриця. Великою річкою Франківщини також є р. Прут (ліва притока Дунаю).

Кількість річок і, відповідно сумарна протяжність їх русел не сильно варіює по території області. Найбільш «водними» є Косівський та Івано-Франківський райони. Територією Косівського району протікає 1936 річок (майже усі вони є «малими») з сумарною протяжністю русел 3222 км, а на території Франківського – 1015 річок (чотири з яких є «великими») сумарною протяжністю 2827 км. Територією Коломийського району протікає найменша кількість річок – 750, проте загальна протяжність їх русел (2342 км) не є меншою за середнє по області значення. Річки Верховинського району мають мінімальну загальну протяжність (64 км), тому їх рекреаційна ємність є мінімальною – потенційно можлива кількість туристів тут у десятки разів менша у порівнянні з іншими районами області.

Середня рекреаційна ємність усіх інших районів приблизно однакова і

коливається в межах від 1,6 до 2,1 млн. осіб протягом теплого періоду року для дводенних відпочинкових турів та від 0,4 до 0,6 млн. осіб для тижневих турів.

З метою оцінки рекреаційного потенціалу озер Івано-Франківської області на основі даних Екологічного паспорту області [1], а саме кількості об'єктів у кожному адміністративному районі та їх площі поверхні дзеркала, розраховано мінімальне, максимальне та середнє рекреаційне навантаження для літніх тижневих та дводенних відпочинкових турів згідно з методикою [2, 3].

На території Івано-Франківської області природних озер є небагато. Представлені вони невеликими озерами, які утворилися в старицях річок та в древньольодовикових формах рельєфу Чорногірського хребта Карпат, а також карстовими озерами незначного розміру.

Максимальна кількість озер (73) і найбільша сумарна площа акваторії (1,5 км²) характерна для Івано-Франківського району, тому його рекреаційна ємність за цим ресурсом є найбільшою - 3941 особа при тижневих і 13795 осіб при дводенних відпочинкових турах. Рекреаційна ємність озер Коломийського району у 2 рази, Калуського у 4 рази, а Косівського у 12 разів менша, ніж Івано-Франківського. На території Верховинського та Надвірнянського районів відсутні озера, придатні для рекреації.

Оскільки, в офіційних джерелах [1, 4] інформація про джерела мінеральних вод і грязей, на які надано спеціальні дозволи на користування у Івано-Франківській області, обмежена даними про загальну кількість джерел мінеральних лікувальних ресурсів та їхні сумарні баластові запаси на території області, то рекреаційну ємність цих ресурсів змогли розрахувати лише для території цілої області. Потенційне рекреаційне навантаження розраховане з використанням методики [2] за числовими значеннями сумарних баластових запасів мінеральних вод і грязей та нормативних показників споживання кожного з ресурсів на один курс лікування.

Результати розрахунків показали, що потенційні рекреаційні ресурси мінеральних вод області досить значні і можуть досягати більш ніж 10 млн. осіб/рік, що більш ніж у сім разів перевищує кількість населення області. Рекреаційна ємність ресурсів лікувальних грязей значно менша і становить лише 7012 осіб/рік.

Отже, загальне потенційне рекреаційне навантаження на водні природні рекреаційні об'єкти Івано-Франківщини може досягати 20 млн. осіб/рік, що у 15 разів перевищує кількість населення області. Максимальну рекреаційну ємність мають бальнеологічні ресурси області (понад 10 млн. осіб/рік), меншу - поверхневі води (8,9 млн. осіб/рік), і порівняно незначну мінеральні грязі (7012 осіб). На території області є хороші передумови для збільшення фактичного рекреаційного навантаження, зокрема, за рахунок збільшення обсягів видобування мінеральних вод та грязей.

Список використаних джерел

1. Екологічний паспорт Івано-Франківської області за 2022 рік. Департамент екології та природних ресурсів Івано-Франківської ОДА. – Режим доступу: <https://www.if.gov.ua/dovkillya/ekologichni-pasporti-ivano-frankivskoyi-oblasti>
2. Алешугіна Н.О. Туристичні ресурси України. – Чернігів: Чернігівський національний технологічний університет, 2015. – 44 с.
3. Кравців В.С., Гринів Л.С., Копач М.В., Кузик С.П. Науково-методичні засади реформування рекреаційної сфери. - Львів: НАН України, 1999. - 78 с.
4. Державна служба геології та надр України. Реєстр виданих спецдозволів на користування надрами. – Режим доступу: <https://www.geo.gov.ua/>

СТАН ЯКОСТІ МІНЕРАЛЬНИХ ВОД ПІДДІЛЯНОК ПОЛЯНА КВАСОВА ТА САНАТОРІЙ «СОНЯЧНЕ ЗАКАРПАТТЯ» ПОЛЯНСЬКОГО РОДОВИЩА

Оксана ЦУРКАН, Анатолій ПОГРЕБНИЙ, Наталія ОЛІЙНИК
ДУ «Український науково-дослідний інститут медичної реабілітації та курортології МОЗ України», м. Одеса, Україна
pgrb@ukr.net

STATUS OF THE QUALITY OF THE MINERAL WATERS OF THE POLYANA KVASOVA SUBDIVISIONS AND SANATORIUM «SONYACHNE ZAKARPATTYA» OF THE POLYANSKY DEPOSIT

O. TSURKAN, A. POGREBNIY, N. OLIIYUK
State institution «Ukrainian Research Institute of Medical Rehabilitation and Balneology of the Ministry of Health of Ukraine», Odesa

The article analyzes data on the mineral waters of the subdivisions of Polyana Kvasov and sanatorium «Sonyachne Zakarpattya» of the Polyana deposit for more than 20 years of operation of the deposit. Some changes in the MV were determined, namely, a decrease in total mineralization and the content of orthobonic acid with a stable macrocomponent composition. Based on the results of many years of research, the question arises regarding the development of a single technological scheme for the development of the deposit.

Специфічні умови формування мінеральних вод Полянського родовища Закарпатської області потребують чіткого підходу щодо їх експлуатації, а саме режиму водовідбору. Мінеральні води являють собою як правило двокомпонентну систему суміші мінеральних і прісних вод. Залежно від конкретних умов обміну з прісними приповерхневими водами на водозабірних ділянках простежується чітка закономірність зростання загальної мінералізації вод з глибиною.

При перевищенні обсягів водовідбору зі свердловин компенсація їх витрат може відбуватися за рахунок поповнення приповерхневими прісними водами, що призведе до значного розпріснення глибинних вод. Тобто, режим експлуатації підземних вод може суттєво вплинути на якісні показники мінеральних вод.

В геоструктурному відношенні Полянське родовище мінеральних вод розташовано на південному схилі Східних Карпат, в межах Дуклянської структурно-фаціальній зони флішевої міогеосинкліналі. Просторово і генетично воно приурочено до регіонального Латорицького розлому, який перетинає в меридіональному напрямку Дуклянську зону, і пов'язане з потужною (500–1000 м) піщаною товщею бачавської світи верхньої крейди (рис. 1).

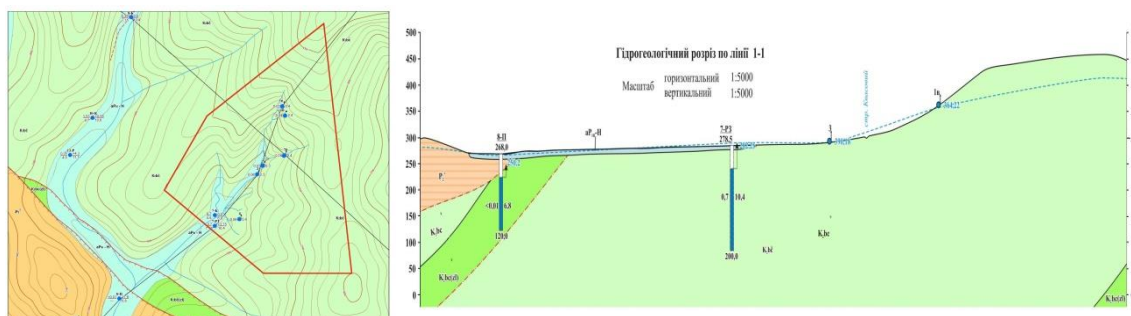


Рисунок 1 – Фрагмент гідрогеологічної карти з розрізом підділянки Поляна Квасова

Впродовж 2020-2023 рр. на ряді підділянок Полянського родовища

проведено дослідні роботи з повторної геолого-економічної оцінки експлуатаційних запасів, завершено роботи на підділянках Поляна Квасова (свр. № 7-РЗ) та санаторію «Сонячне Закарпаття» (свр. № 8-к(р)) (рис. 2) [1, 2].



Рисунок 2 – Розташування підділянок Полянського родовища мінеральних вод, щодо яких виконано повторну геолого-економічну оцінку запасів

Експлуатація мінеральних вод даних підділянок здійснюється різними водокористувачами в рамках затверджених запасів, що визначено протоколом ДКЗ України від 13.04.98 р. № 462 (табл.1).

Таблиця 1 – Запаси мінеральних вод досліджених підділянок Полянського родовища відповідно до протоколу ДКЗ України від 13.04.98 р. № 462.

Підділянка родовища	№№ свердловин	Запаси по категоріях (м ³ /доб)		
		А	В	С ₁
1. Поляна Квасова	1-рз (7-РЗ)	60	-	-
2. Санаторій «Сонячне Закарпаття»	8-р (8-к)	28	-	-

За результатами сучасних дослідних робіт гідрогеологічні параметри свердловин представлено у табл. 2.1.

Таблиця 2 – Геолого-гідрогеологічні параметри свердловин підділянок Полянського родовища

№ свр..	Глибина свр., м	Геол. індекс	Водовмісні породи	Інтервал водовідбору, м	Статич. рівень, м	Динаміч. рівень, м	Дебіт, м ³ /h
7-РЗ	200,0	К ₂ bc	пісковики	52,0-200,0	0,5	2,90-3,05	2,5
8-к(р)	120,0			42,0-120,0	52,0	18,0	28,0

З метою розробки Довідки про кондиції ДУ «Укр. НДІ МР та К МОЗ України» проаналізовано результати моніторингових досліджень щодо якості мінеральних вод свр. № 7-РЗ та № 8-к(р) більш, чим за 20-ти річний період експлуатації родовища, додатково, на сучасному етапі, проведено режимні спостереження за основним фізико-хімічним складом, включно з визначенням вмісту специфічних сполук. Гідрохімічні спостереження проводились при експлуатаційному режимі роботи свердловин.

За даними моніторингових досліджень (табл. 3, рис. 3,4) відмічається деяке зниження загальної мінералізації вод як по свр. № 7-РЗ, так і по свр. № 8-к(р).

Щодо свр. № 7-РЗ з 2000 р. по 2009 р. коливання загальної мінералізації вод відбувалось у межах від 10,07 г/дм³ до 11,58 г/дм³, з 2015 р. і по теперішній час – у межах від 7,40 г/дм³ до 10,82 г/дм³ (переважно від 9,0 до 10,0 г/дм³). Стосовно свр. № 8-к(р) до 2003 р. загальна мінералізація вод як правило перевищувала 10,0 г/дм³, а з 2004 р. по 2023 р. її коливання відбувались у межах від 7,33 г/дм³ до 9,33 г/дм³.

Відповідно до загальної мінералізації також відмічається деяке зниження і вмісту ортоборної кислоти.

Таблиця 3 – Основний фізико-хімічний склад мінеральних вод підділянок Полянського родовища.

Підділянка № свр.	Мінералізація, г/дм ³	Формула хімічного складу води	рН од. рН	Специфічні сполуки, мг/дм ³		Рік досліджен ь
				H ₃ BO ₃	CO ₂	
Поляна Квасова свр. № 7-РЗ	10,07- 11,58	HCO ₃ 87-89 Cl 11-14 (Na ⁺ +K ⁺) 93-96Ca3-4	6,5- 6,7	156,5- 280,0	1320,0- 2330,0	2000- 2009
	7,40- 10,82	HCO ₃ 87-90 Cl 10-13 (Na ⁺ +K ⁺) 93-95 Ca 3-5	6,6- 6,8	105,0- 243,7	1070,0- 2943,4	2015- 2022
Сонячне Закарпаття свр. № 8-к(р)	10,31- 10,72	HCO ₃ 89-90 Cl 10-11 (Na+K) 95 Ca 4-5	-	208,0- 285,5	-	2000- 2003
	7,33- 9,33	HCO ₃ 88-91 Cl 9-12 (Na+K) 93-95 Ca 4-6	6,25- 6,85	148,0- 226,5	1250,0- 1750,0	2004- 2023

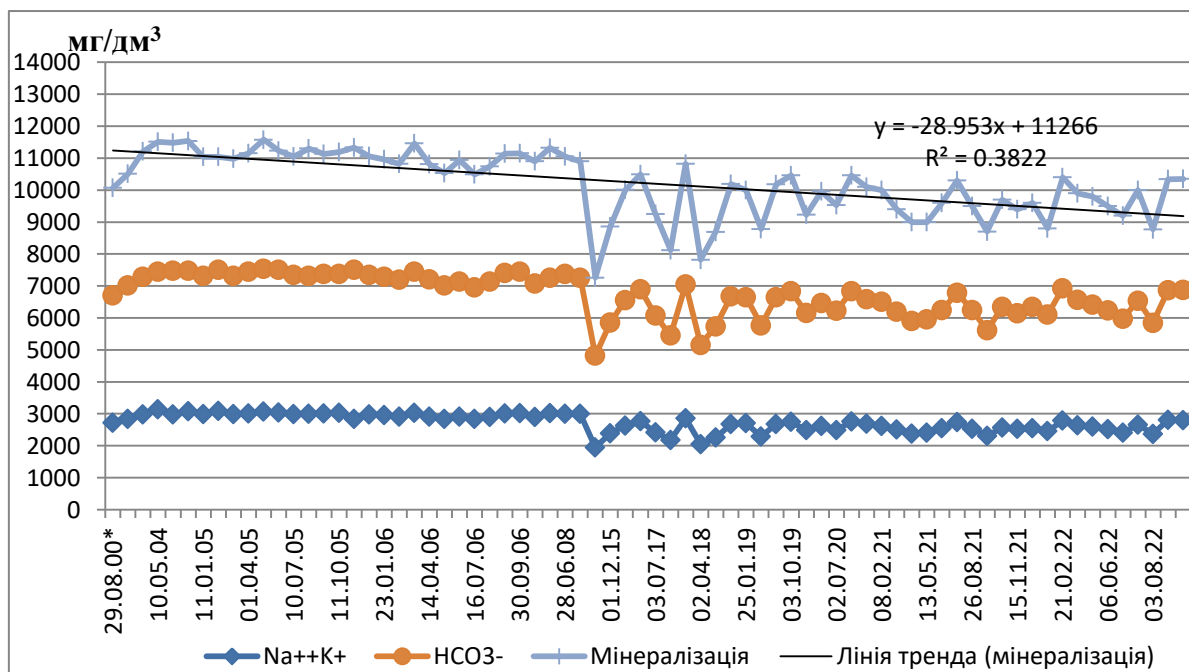


Рисунок 3 – Коливання загальної мінералізації та вмісту основних макрокомпонентів МВ свр. № 7-РЗ

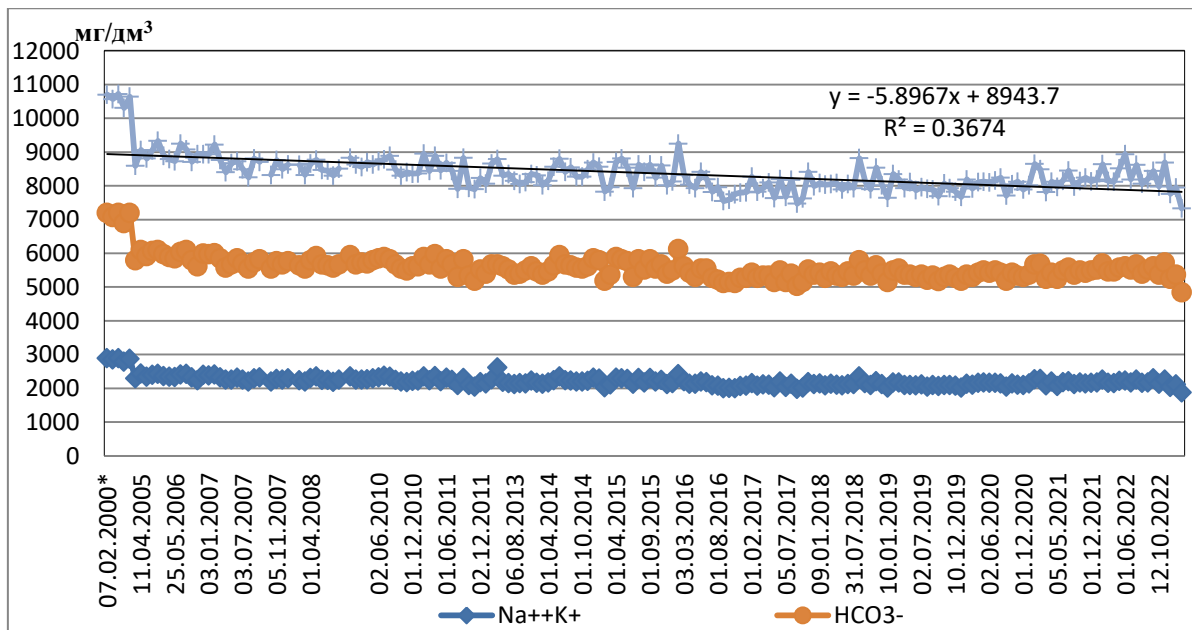


Рисунок 4 – Коливання загальної мінералізації та вмісту основних макрокомпонентів МВ свр. № 8-к(р)

Компоненти та сполуки, які нормуються ДСТУ 878-93 – стронцій, хром, цинк, свинець, мідь, ванадій, кадмій, фтор, барій, нікель, манган, сурма, органічні речовини містяться у концентраціях, нижчих за гранично допустимі. Селен, ртуть, уран, радій, миш'як, феноли, нітрити, нітрати, ціаніди або не виявлено, або їхній вміст – нижчий за чутливість методик визначення [3].

За показниками радіаційної якості та санітарно-бактеріологічним станом води відповідають вимогам чинних нормативних документів.

Враховуючи складні специфічні умови формування мінеральних вод Полянського родовища, а також те, що окремі ділянки гідравлічно пов'язані, доцільно було б розробити загальну єдину технологічну схему розробки родовища.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

[1] Обґрунтування Довідки про кондиції на мінеральні води свердловини № 7-РЗ с. Поляна Мукачівського району Закарпатської області (підділянка Поляна Квасова Полянського родовища): Звіт. — Одеса: ДУ "Укр. НДІ МР та К МОЗ України", 2022. — 44 с.

[2] Обґрунтування довідки про кондиції на мінеральні води свр. № 8-к(р) с. Поляна Мукачівського району Закарпатської області: Звіт. — Одеса: ДУ "Укр. НДІ МР та К МОЗ України", 2022. — 55 с.

[3] Води мінеральні фасовані. Технічні умови. ДСТУ 878-93. Київ: Держстандарт України, 1993. — 88 с.

**БАЛЬНЕОЛОГІЧНИЙ ПОТЕНЦІАЛ ПРОЯВІВ
СЕРЕДНЬОМІНЕРАЛІЗОВАНИХ ХЛОРИДНИХ НАТРІЄВИХ
ПРИРОДНИХ ЛІКУВАЛЬНИХ ВОД КАРПАТСЬКОГО РЕГІОНУ**
Т.М. Безверхнюк, О.І. Цуркан, А.Ю. Кисилевська, Х.О. Коєва, Н.П. Олійник
ДУ «Український науково-дослідний інститут медичної реабілітації та
курортології МОЗ України», м. Одеса, Україна
kisilevskaya07@gmail.com

**THE BALNEOLOGICAL POTENTIAL OF THE MANIFESTATIONS OF
MEDIUM-MINERALIZED SODIUM CHLORIDE NATURAL MEDICINAL
WATERS OF THE CARPATHIAN REGION**

T.M. Bezverkhniuk, O.I. Tsurkan A.U. Kysylevska, K.O. Koieva, N.P. Oliinyk
State institution "Ukrainian Research Institute of Medical Rehabilitation and
Balneology of the Ministry of Health of Ukraine", Odesa

The article presents data on the balneological potential of moderately mineralized sodium chloride natural healing waters of the Carpathian region. The current state of their study and practical use in medical practice is characterized. These mineral waters are used both for external and internal use for the purpose of treatment. They can also be used in the form of inhalations and the preparation of diluted low-mineralized therapeutic and therapeutic table waters. This will increase the effectiveness of providing rehabilitation and sanatorium-resort services.

Карпатський регіон має всі передумови для інтенсивного розвитку різних видів туризму і рекреації, санаторно-курортної галузі і оздоровчої діяльності.

Найбільше серед природних лікувальних ресурсів регіон представлено мінеральними водами різних бальнеологічних груп – природними столовими, природними лікувально-столовими, природними лікувальними.

Мінеральні води (МВ), зокрема, природні лікувально-столові та лікувальні, чинять лікувальну та профілактичну дію на організм людини, що зумовлена або підвищеним вмістом біологічно активних компонентів, їх іонним чи газовим складом, або загальним іонно-сольовим складом води. До переваг застосування природних МВ відносять: практичну відсутність протипоказань, алергічних реакцій; можливість тривалого застосування, у тому числі в амбулаторних умовах з використанням фасованих МВ. В залежності від властивостей мінеральних лікувальних вод їх використання можливе у санаторно-курортних умовах у вигляді зовнішніх та внутрішніх процедур і в позакурортному використанні – застосування МВ у фасованому вигляді [1].

Серед середньомінералізованих (5–10 г/л) МВ в Карпатському регіоні, особливо в Закарпатській області, найбільш поширені, гідрокарбонатні натрієві води. Хлоридні натрієві середньомінералізовані МВ є недооціненими з точки зору їх бальнеологічного потенціалу (табл. 1).

Таблиця 1 – Середньомінералізовані хлоридні натрієві природні лікувальні води Карпатського регіону та їх сучасний стан використання*

№ з/	Водопункт	Мінералізація, г/л; тип води	Специфічні компоненти	Використання
Закарпатська область				
1	свр. № 2-Хуст, м. Хуст	8,98; хлоридна натрієва	–	- вивчається щодо можливості практичного використання;
2	свр. № 50-С, с. Гут, Берегів- ський р-н	6,71-8,40; кремнієва, борна хлоридна натрієва	кремній, бор, термальна	- є перспективною для використання в сан.-кур. галузі зовнішньо (ванни, інгаляції)

		термальна		
3	свр. № 28-Т, с. Косонь, Берегівський р-н	8,83-9,20; борна хлоридна натрієва термальна	бор, термальна	- вивчається щодо можливості практичного використання; - є перспективною для використання в сан.-кур. галузі зовнішньо (ванни, інгаляції)
4	свр. № 16-П, с. Косонь, Берегівський р-н	8,00-12,0**; борна хлоридна натрієва термальна	бор, термальна	- оформлено МБВ***; - використовується в сан.-кур. галузі зовнішньо;
5	свр. №№ 15-Т, 15-ТД м. Берегове	7,0-12,50**; борна хлоридна натрієва термальна	діоксид вуглецю, бор, термальна	- є перспективною для інгаляцій
Львівська область				
6	свр. № 9-Б, м. Трускавець, Дрогобицький р-н	5,5-9,5; сульфатно- хлоридна натрієва	–	- оформлено МБВ***; - використовується в сан.-кур. галузі внутрішньо (питне лікування); - є перспективною для інгаляцій і приготування розведених маломінералі- зованих лікувальних і лікувально-столових вод
Чернівецька область				
7	свр. № 3 Р/Е, с. Сергії, Вижницький р-н	7,25-8,20; борна хлоридна натрієва	бор	- оформлено МБВ**; - використовується в сан.-кур. галузі зовнішньо (ванни) та приготування розведеної маломінералізованої лікувальної води
8	свр. № 1 д/мв, с. Брусниця, Вижницький р-н	9,20-9,50; йодна, борна хлоридна натрієва з підвищеним умістом бром	йод, бор, бром	- МБВ** не оформлено; - є перспективною для використання в сан.-кур. галузі зовнішньо (ванни, інгаляції) та для приготування розведених маломінералізованих вод
9	свр. № 31, с. Брусниця, Вижницький р-н	5,50-7,15; сульфідна гідрокарбонатно- хлоридна натрієва	сірководень	- МБВ** не оформлено; - є перспективною для використання в сан.-кур. галузі зовнішньо (ванни, інгаляції)
10	свр. № 507-р, с. Брусниця, Вижницький р-н	7,39-7,43; сульфідна сульфатно- хлоридна натрієва	сірководень	
11	свр. № 509-р, с. Чорторія, Вижницький р-н	5,15-6,13; сульфідна гідрокарбонатно- хлоридна натрієва	сірководень	
12	свр. № 510-р, с. Зеленів, Вижницький р-н	6,00-6,20; сульфідна гідрокарбонатно- хлоридна, хлоридна натрієва	сірководень	
13	джерело № 2, с. Василівка, Дністровський р-н	8,67; сульфідна сульфатно- хлоридна натрієва	сірководень	

Примітка. 1. – Інформація згідно з даними Державного кадастру природних

лікувальних ресурсів України. 2. – *** – МВ є середньомінералізованими-високомінералізованими. 3. – ** – МБВ – медичний (бальнеологічний) висновок, оформлений згідно з Наказом МОЗ України [2].

Результати табл. 1 вказують на наявність у Карпатському регіоні тринадцяти проявів середньомінералізованих хлоридних натрієвих природних лікувальних вод. Більшість з них мають також наявність специфічних компонентів та сполук, які перевищують бальнеологічну норму [2].

У Закарпатській області переважна більшість водопроявів середньомінералізованих хлоридних натрієвих МВ є термальними. МВ, в основному, містять кремній, бор, діоксид вуглецю, які перевищують бальнеологічну норму [2]. Водопрояви с. Косонь (свр. № 16-П) та м. Берегове (свр. №№ 15-Т, 15-ТД) мають оформлені МБВ щодо зовнішнього використання. Показаннями для МВ є захворювання кістково-м'язової системи і сполучної тканини, нервові порушення тощо. За умови оформлення МБВ на МВ свр. № 2-Хуст м. Хуст, свр. № 50-С с. Гут, свр. № 28-Т с. Косонь, води свердловин можуть використовуватися не лише для ванн, а й для інгаляцій, зрошень тощо. Інгаляції з хлоридними натрієвими МВ знижують гіперактивність дихальних шляхів та мають протизапальний ефект [3], отже їх можна застосовувати і в програмах реабілітації хворих, які перенесли коронавірусну хворобу. Також їх можна використовувати у приготуванні розведених маломінералізованих лікувальних і лікувально-столових вод (фасованої продукції) для питного лікування.

У Львівській області МВ свр. № 9-Б, яка активно використовується у м. Трускавець, окрім хлоридів, має інший домінуючий аніон – сульфати. МВ збільшує утворення та відтік жовчі, запобігає каменеутворенню в жовчному міхурі. Хлориди, які містяться у МВ, позитивно впливають на моторно-евакуаторну функцію шлунку. МВ свр. № 9-Б чинить регулюючий вплив на стан основних органів функціональної системи детоксикації організму – печінку, шлунково-кишковий тракт, нирки [4]. Згідно з МБВ МВ свр. № 9-Б може використовуватися для внутрішнього застосування з лікувальною метою при хронічних гастритах, виразковій хворобі шлунку і дванадцятипалої кишки, холециститі, дискинезії жовчовивідних шляхів, хронічних панкреатитах, пієлонефритах, сечокиислому діатезі. Разом з тим МВ свр. № 9-Б є перспективною для інгаляцій і приготування розведених маломінералізованих лікувальних і лікувально-столових вод.

Чернівецька область найбільше представлена середньомінералізованими хлоридними натрієвими МВ – їх сім.

На МВ свр. № 3 Р/Е с. Сергії оформлено два МБВ. МВ може використовуватися у лікувальній практиці при зовнішньому застосуванні. Ванни з цією водою чинять регулюючий вплив на функціональний стан центральної нервової системи. МВ показано для лікування захворювань шкіри (екземи, псоріаз, дерматити) та опіків. Ванни з МВ нормалізують судинний тонус, зокрема й периферичних вен. МВ свр. № 3 Р/Е можуть використовуватися також і в розведеному стані (оформлено МБВ) для питного лікування. Для цього МВ свр. № 3 Р/Е розводять слабкомінералізованою МВ свр. № 1 Р/Е 1:5 [4].

П'ять з семи середньомінералізованих хлоридних натрієвих МВ Чернівецької області є сульфідними. Прогнозовано їх можливо використовувати для лікування захворювань шкіри, опорно-рухового апарату, серцево-судинної системи, порушень психоемоційної сфери, станів після перенесених інсультів та черепно-мозкових травм [4].

Окрім застосування у вигляді ванн, МВ свр. № 1 д/мв, свр. № 31, свр. № 507-р, свр. № 509-р с. Чорторія, свр. № 510-р с. Зеленів і джерела № 2 с. Василівка можливо використовувати також для інгаляцій з метою лікування захворювань дихальних шляхів, у тому числі у програмах реабілітації хворих, які перенесли коронавірусну хворобу. Сульфідні МВ у вигляді інгаляцій чинять антиоксидантну, протизапальну

і протівірусну дію. Інгаляційна дія на респіраторні епітеліальні клітини природних джерел сірководню може перешкоджати проникненню SARS-CoV-2 в епітеліальні клітини дихальних шляхів і, отже, потенційно запобігати поширенню вірусу в нижні дихальні шляхи та легені [5].

Отже сьогодні, під час зростання потреб в подоланні викликів, з якими зіткнулася система реабілітації та санаторно-курортна система нашої країни, важливим є розвиток спроможностей закладів цих систем. Залучення всіх ресурсів, зокрема й бальнеологічного потенціалу наявних природних лікувальних ресурсів Карпатського регіону, а саме – мінеральних вод, дозволить підвищити ефективність надання реабілітаційних та санаторно-курортних послуг і інтенсифікувати розвиток туристичної та оздоровчої діяльності в регіоні.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

[1] *Природні лікувальні ресурси: абетка користувача: інформаційно-аналітичний довідник / за заг. ред. Бабова К. Д., Безверхнюк Т. М., Кисилевської А. Ю.: Державна установа «Український науково-дослідний інститут медичної реабілітації та курортології МОЗ України». — «Поліграф»: Одеса, 2021. — 76 с.*

[2] *Про затвердження Порядку здійснення медико-біологічної оцінки якості та цінності природних лікувальних ресурсів, визначення методів їх використання : наказ від 02.06.2003 р. № 243. — URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0752-03#>*

[3] *Zajac D, Russjan E, Kostrzon M, Kaczyńska K. Inhalations with Brine Solution from the 'Wieliczka' Salt Mine Diminish Airway Hyperreactivity and Inflammation in a Murine Model of Non-Atopic Asthma. Int J Mol Sci. 2020 Jul 7;21(13):4798. doi: 10.3390/ijms21134798.*

[4] *Чернівецька область: природні лікувальні ресурси та рекреаційний потенціал розвитку [колективна монографія] / авторський колектив: д.м.н., проф. Бабов К.Д., д.держ.упр., проф. Безверхнюк Т.М., Бойко О.С., к.техн.н., с.н.с. Кисилевська А.Ю., к.геогр.н., с.н.с. Цуркан О.І. — Одеса: ДУ «Укр. НДІ МР та К МОЗ України», 2022. — 106 с.*

[5] *Braga PC, Dal Sasso M, Culici M, Spallino A, Marabini L, Bianchi T, Nappi G. Effects of sulphurous water on human neutrophil elastase release. Ther Adv Respir Dis. 2010 Dec;4(6):333-40. doi: 10.1177/1753465810376783*

ВОДА У БІОТЕХНОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСАХ

Тетяна СТРИКАЛЕНКО

*Одеський національний технологічний університет, м. Одеса, Україна
alpha_water@ukr.net*

WATER IN BIOTECHNOLOGICAL PROCESSES

Tatyana STRIKALENKO

Odesa National University of Technology

Резюме Сучасний етап розвитку промислової біотехнології дозволяє перейти до широкого використання мікробіологічних продуцентів, що потребує ретельного вивчення і впровадження технологій забезпечення їх активності та життєстійкості. В роботі обґрунтовано важливість вибору технології підготовки води на таких виробництвах задля створення умов оптимального мінерального гомеостазу для функціонування клітин та отримання необхідного і сталого результату.

Перед розробниками технологій підготовки води чи не щороку постають вимоги, обумовлені низкою причин: прискореними темпами змін клімату, зростанням чисельності населення і змінами соціально-економічного розвитку та моделей споживання [1, 2]. Серед «водних» проблем, що розглядались і були висвітлені на заходах, зустрічах та конференціях, присвячених Всесвітньому Дню води-2023 (WWD-2023) та виконанню Water Action Agenda, ми проаналізували деякі, що можуть мати суттєвий вплив на розвиток харчової промисловості та пов'язаних з нею бізнесів, біотехнології та біоінженерії, і можуть бути цікавими для нашої країни.

Особливе значення у життєдіяльності усіх організмів і клітин мають вода і водні розчини, тому що переважна більшість процесів у природі здійснюється саме в них [3-5]. Без води і мінеральних солей неможливим є життя ні організму, ні клітини. Мінеральні солі складають близько 1-1.5 % загальної маси клітини, проте саме вони суттєво впливають на здійснення хімічних/біохімічних реакцій в цих клітинах – як складові ферментів, через зміну рН середовища тощо, а колообіг води є універсальним носієм продуктів обміну речовин між клітиною та зовнішнім світом [5, 6].

Біотехнологія як наука і система заходів, що забезпечують цільову спрямованість процесів життєдіяльності живих організмів для промислового одержання цінних продуктів, була започаткована працями Л. Пастера ще у XIX ст. [7, 8]. Головною ланкою біотехнологічного процесу, який визначає його сутність, є клітина, тому що саме в ній синтезується цільовий продукт. Біоінженерія практикує вивчення і застосування певних живих форм, організмів (рослинної сировини, бактерій тощо) для створення і використання різноманітних ферментів у виробництві, зокрема, харчових продуктів, медичних препаратів, біопалива т. і. [4, 5, 9, 10]. Сучасний етап розвитку біотехнології, біоінженерії потребує створення надійних систем вивчення та управління властивостями живих клітин як продуцентів таких необхідних речовин [7, 8]. Обґрунтування важливості створення умов оптимального мінерального гомеостазу для функціонування клітин та отримання необхідного і сталого результату у біотехнології, біоінженерних рішеннях ми виконали шляхом аналізу джерел інформації та матеріалів деяких власних досліджень [11-13 та ін.].

Забезпечення гомеостазу метаболізму в організмі реально відбувається тоді, коли питна вода містить повний набір вітальних і органотропно-облігантних хімічних елементів у оптимальних концентраціях, співвідношення добового

надходження яких (з водою та харчами сумарно) складає 370:1 [1, 9, 14, 15]. Так організм отримує вітальні йони, що приймають участь в усіх метаболічних процесах (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , HCO_3^- , SO_4^-), а також природні органотропно-облігантні хімічні елементи (Fe , Mn , Cu , Zn , Co , Mo , F , I), які є обов'язковими компонентами окремих біологічних структур і кофакторами в біохімічних реакціях [14, 16]. Зокрема, вітальний йон Mg^{2+} активує фосфогідролази, фосфотрансферази, приймає участь у реакціях з піруваткіназою, АТФазою і його вважають найбільш активним каталізатором біохімічних реакцій [16, 17]. Йон Na^+ є активним учасником реакцій з АТФазою плазматичних мембран; K^+ – з піруватфосфокіназою та K^+ АТФазою; Na^+ K^+ АТФаза є ферментом усіх клітин у тварин.

До ферментів, що активуються вітальними йонами, можна віднести близько 80 % ензимних реакцій організму [17, 18]. В окремих випадках йони питної води не лише активують, а можуть інгібувати ензимні реакції, наприклад, Ca^{2+} . Це, певною мірою, визначається концентрацією конкретних йонів. Так, при зростанні концентрації, наприклад, Mg^{2+} вище оптимуму, швидкість ферментативних реакцій зменшується. Це підтверджує наявність дозової залежності в системах «хімічний елемент – фермент – біосубстрат», що свідчить про важливість і необхідність гігієнічного обґрунтування вмісту йонів у воді [11-13, 16-18].

Менш активні природні облігантні елементи (активують близько 20 % ензимних реакцій): Zn^{2+} активує алкогольдегідрогеназу, лактат – і глутаматдегідрогенази, карбоангідразу, аргіназу, входить до складу карбоксипептидази; Cu^{2+} активує цитохромоксидазу, тирозиназу, церулоплазмін; Mn^{2+} – фосфотрансферазу; Fe^{2+} (3+) – цитохромоксидазу, пероксидазу, каталазу, ферродоксин; Mo^{2+} активує альдегідоксидазу і ксантинооксидазу; Co^{2+} є коферментом у складі гліцил-гліцин-дипептидази і метил-СоА-карбонілмутази (похідного вітаміну В12); F^+ входить до складу м'язів, кісток, тканин залоз, зубів, а I^+ приймає участь у синтезі та секреції тироксину і трийод-тиронину [12-18].

Безумовно, на рівні організму, обмін речовин і, зокрема, мінеральний обмін, регулюють гуморальні/нейро-гуморальні чинники, що є активаторами внутрішньоклітинних процесів. Проте активність внутрішньоклітинних ферментів, особливо у мікроорганізмів, є автономним процесом, що дозволяє «вижити» їм при зміні середовища – це добре відомо і використовується з давніх часів (випікання хліба, виробництво вина, кисломолочних продуктів тощо) [4, 5, 7, 18].

Сучасний етап розвитку промислової біотехнології дозволяє перейти до широкого використання мікробіологічних продуцентів, що потребує ретельного вивчення і впровадження сучасних технологій забезпечення їх активності та життєстійкості з урахуванням усіх аспектів організації виробництва. Зокрема, важливим має бути використання води певної якості, яка може зменшити інтенсивність «хімічної травми» внаслідок зміни середовища культивування клітин (зміни рівноважного стану *in vitro*, який надзвичайно важко і, одночасно, важливо контролювати для забезпечення сталого і необхідного результату) [4, 9, 10, 11, 13, 18-20]. Десятки фізико-хімічних параметрів середовища культивування, що підлягають контролю на виробничому етапі біотехнологічного процесу (переважно – автоматичному і в динаміці), нерідко потребують корекції (у разі їх відхилення від заданих характеристик): внесення необхідних компонентів або їх видалення. Незважаючи на те, що воду використовують «лише» для приготування поживного середовища, є суттєві відмінності у реагуванні клітин на природну та знесолену воду [1, 19], а тому вони повинні бути обов'язково враховані при виборі технології підготовки води на таких виробництвах - задля створення умов

оптимального мінерального гомеостазу для функціонування клітин та отримання необхідного і сталого результату.

Перелік посилань на джерела інформації

1. *Water technology: trends 2023*. URL: <https://www.idrica.com/wp-content/uploads/2023/02/Idrica-Water-Technology-Trends-2023-EN.pdf>
2. *Partnerships and cooperation for water. The UN World Water Development Report 2023 - Paris: UNESCO, 2023. 212p.* URL: <https://www.unwater.org/publications/un-world-water-development-report-2023>
3. *Bielik V., Kolisek M. Bioaccessibility and bioavailability of minerals in relation to a healthy gut microbiome/ // International Journal of Molecular Sciences, 2021, 22.*
4. *Москалев Ю. И. Минеральный обмен. – М.: Медицина, 1985. 288 с.*
5. *Skrypnik K., Suliburska, J. Association Between the Gut Microbiota and Mineral Metabolism. Journal of the science of food and agriculture, 2018, 98, 7, P. 2449-2460.*
6. *Антонченко В. Я. Микроскопическая теория воды в порах мембран. — Киев: Наукова думка, 1983. 160с.*
7. *Biotechnology: State of the Art and Prospects of Development: Proc. of Intern. Congr. 2005-2019.* URL: www.mosbiotechworld.ru
8. *Biotechnology and Quality of Life. Мат-лы междунар. научно-практ. конф. «Биотехнология и качество жизни» 18-20 Марта 2014 г.- М.: ЗАО «Экспобиохим-технологии», РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014.*
9. *Gadd G. Metals, minerals and microbes: geomicrobiology and bioremediation. Microbiology, 2010, 156 Pt 3, P. 609-643*
10. *Brenner A., Persson K.M., Russell L., Rosborg I., Kozisek F. Technical and Mineral Level Effects of Water Treatment. - In: Drinking Water Minerals and Mineral Balance. Ed: Rosborg I. Springer, Environmental Science, 2015. P.103-117*
11. *Strikalenko T. Ecotoxicology of the Drinking Water. /Ecological Chemistry: Abstracts Third Intern. Conf.-Chisinau, Moldova. – Chisinau, 2005. P70-71.*
12. *Марієвський В. Ф., Стрікаленко Т. В., Нижник Ю. В. та ін. Повышение химической безвредности питьевой воды. /ЕТЕВК-2009: 3б. доп. міжнар. конгресу.- К.:ТОВ «Гнозіс», 2009. С.93-96..*
13. *Стрікаленко Т. В., Скубій Н. В. Вода як об'єкт біотехнології та її біотехнологічні функції /Перспективи майбутнього та реалії сьогодення в технологіях водопідготовки: Мат. міжнар. науково-практ. конф 18-19.11.2015., НУХТ - К.: Центр учбової літ-ри, 2015. С.96.*
14. *Gintam B., Shukla R., Khan A. Water Minerals Associated in Health Risks: A Review - Research and reviews: J. of medical and health sciences, 2019,8. P.17-24*
15. *Rosborg I. The Positive Effects of Drinking Water on Mineral Balance; Optimum Nutrient Ratios and Protection Against Toxic Elements by Nutrient Elements. Eds: Rosborg, I, Kozisek, F. Springer, Environmental Science 2019. P.161-165*
16. *Трофимович Е. М. Метаболизм питьевой воды. Гигиенический аспект /Мат-лы Пленума НС РФ по ЭЧ и ГОС. – М: ОМН РАН, 2016. С.428–431.*
17. *Ленинджер А. Биохимия. – М.: Мир. 1985.*
18. *Rosborg I. Interactions Between Different Elements – the Need for Mineral Balance? In: Drinking Water Minerals and Mineral Balance. Ed: Rosborg I. Springer, Environmental Science, 2015. P. 125-128*
19. *Rosborg I., Kozisek, F., Ferrante M. Health Effects of De-mineralization of Drinking Water. In: Drinking Water Minerals and Mineral Balance: Importance, Health Significance, Safety Precautions. Eds: Rosborg, I, Kozisek, F. Springer, Environmental Science 2019. P.149-160.*
20. *Rosborg, I., Kožíšek, F. Drinking Water Regulations Today and a View for the Future. – Там же. P. 167-175.*

Розділ 3

**ВОДОПОСТАЧАННЯ ТА ПРОБЛЕМИ
РАЦІОНАЛЬНОГО ВИКОРИСТАННЯ ПРІСНИХ ВОД**

Chapter 3

**WATER SUPPLY AND PROBLEMS OF RATIONAL USE
OF FRESH WATER**

**РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДНИХ ВИМІРЮВАНЬ ВИТРАТ ПОТОКУ
УЛЬТРАЗВУКОВИМ ВИТРАТОМІРОМ В ЗОНІ ВПЛИВУ НЕПРЯМИХ
ДІЛЯНОК ВОДОПРОВОДУ**

Микола БОСАК, Іван МАТЛАЙ

Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів, Україна

ivan.i.matlai@lpnu.ua

**RESULTS OF EXPERIMENTAL MEASUREMENTS OF WATER FLOW RATE
WITH AN ULTRASONIC FLOW METER IN THE ZONE OF INFLUENCE OF
INDIRECT SECTIONS OF THE WATER PIPELINE**

Mykola BOSAK, Ivan MATLAI

Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine

Анотація.

Представлено результати дослідного використання ультразвукового витратоміра «Дніпро – 7У» на коротких прямих ділянках водопроводу, обмежених поворотами, звуженням тощо. При вимірюванні витрат води в трубопроводах ультразвуковим витратоміром (УЗВ), інструкцією до приладу регламентується необхідність прямої ділянки трубопроводу певної довжини. Проте, часто, для вимірювання витрат води УЗВ на насосних станціях або на водопроводах в приміщеннях, немає прямої ділянки труб такої довжини. Одночасно відсутня інформація про абсолютні чи відносні величини зниження точності вимірювань витрати води в разі розміщення УЗВ в зонах впливу від непрямих частин трубопроводу. Тому дослідження ступені впливу непрямих ділянок водопроводу на точність вимірювання витрат води УЗВ є актуальним.

Аналіз останніх досліджень і публікацій.

З відомих сучасних методів вимірювання витрати води ультразвуковий відрізняється надійною роботою, зручною діагностикою, широким діапазоном вимірювань. За принципом роботи ультразвукові витратоміри поділяють на: частотні, фазові, одноканальні, багатоканальні [1]. Вважається що ультразвукові витратоміри є перспективними для комерційного обліку витрат води [2], оскільки мають досить високу точність. У науковій статті [3] приведено результати вимірювань стоку води в річці за допомогою гідрометричного млинка та ультразвукового витратоміра. Отримані результати були однакові або відрізнялись не більше ніж на 5%.

Точність УЗВ забезпечується при використанні їх на прямолінійних ділянках водопроводу де епюра швидкостей води в перетині симетрична [4-6].

Збільшуючи кількість пар датчиків, можна точніше врахувати епюру швидкостей потоку у поперечному перерізі труби [7]. Але більше чотирьох акустичних каналів не доцільно [7], бо ускладнюється програмна обробка інформації УЗВ а похибка вимірювань знижується несуттєво ($\pm 0,1\%$). Швидкість звукових сигналів між датчиками УЗВ збільшується в напрямку течії води, і зменшується в протилежному напрямку.

У роботі [8] представлено результати досліджень, з переміщенням УЗВ по контуру труби, розподілу швидкості газу в семи перерізах на ділянці трубопроводу де було встановлене коліно. Визначено, що похибка однопроменевих УЗВ із діаметральними акустичними каналами під кутом 45° або 135° є менш залежною від впливів повороту труби на віддалі УЗВ від $30D$ до $100D$ після коліна 90° . Таке розташування датчиків дозволяє забезпечити похибку вимірювання швидкості потоку що не перевищує 1%. Стверджується що однопроменеві УЗВ не забезпечують надійних та точних вимірювань в умовах

спотвореного профілю швидкості потоку. Дана робота, на відміну від нашої, стосується газового середовища.

Оцінка впливу епюри швидкості потоку на похибки вимірювання УЗВ виконано також в роботі [9]. Здійснено чисельне моделювання УЗВ, для гідравлічного опору, розташованого на різних відстанях від витратоміра, що дозволило визначити необхідну довжину прямої ділянки перед приладом. Проте в опублікованому обсязі роботи [9] конкретні показники не представлені.

З метою зменшення похибки вимірювань однопроменевих та багатопроменевих УЗВ проводиться їх удосконалення [10]. Точність вимірювань УЗВ підвищується якщо прилад оснащений спеціальним модулем, що реєструє різницю декількох імпульсів в одному пакеті [11].

Окремі дослідники УЗВ пропонують зменшити в них обсяг електронних розрахунків [12]. Внаслідок цього зменшиться необхідна його потужність. А додаткові похибки, які виникають в такому модифікованому наближеному методі, усуваються математичними процедурами. Такі УЗВ найбільше придатні для вимірювання газового потоку.

В проаналізованих публікаціях недостатньо виконаних досліджень та інформації про використання УЗВ на ділянках впливу непрямих частин водопроводу. Завдання нашої роботи: дослідити зміни точності вимірювань витрати води УЗВ, при встановленні його в зоні впливу поворотів, звуження труби тощо.

Характеристика дослідного водопроводу та методика досліджень.

Дослідження виконувалось на устаткуванні лабораторії кафедри гідротехніки та водної інженерії НУ «Львівська політехніка». Проведено серії дослідів для оцінки впливу різних типів непрямих ділянок на точність вимірювань ультразвуковим витратоміром «Дніпро – 7У»: впливу коліна (90°) водопроводу; звуження водопроводу з діаметру $D_y = 100$ мм на $D_y = 75$ мм; торцевого відгалуження.

Спочатку проведено паралельний контроль точності показів УЗВ на водопроводі $D = 100$ мм, в діапазоні витрат води $0,94 \dots 4,70$ $\text{дм}^3/\text{с}$, з результатами вимірювань на стандартизованому трикутному водозливі 90° (рис. 1).

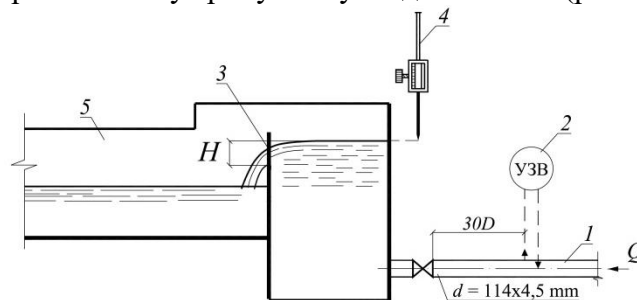


Рис. 1. Схема дослідного паралельного вимірювання витрати води УЗВ та стандартизованим мірним водозливом: 1 – водопровід в якому вимірювалась витрата води; 2 – УЗВ; 3 – мірний трикутний водозлив; 4 – голчастий рівнемір.

Рівні води, перед мірним водозливом, вимірювались голчастим рівнеміром з точністю $0,05$ мм. Витрата води для трикутного водозливу визначена за формулою:

$$Q = 1,4H^{2,5}. \quad (1)$$

де H – напір води перед водозливом, м.

Методику вимірювань приладом УЗВ прийнято відповідно до «Інструкції використання приладу». Подача води приладом УЗВ в кожному досліді фіксувалась після стабілізації показників витрат води на моніторі УЗВ і як

середня з 5-8 показів на моніторі приладу. Відхилення показів вимірювань витрати води за двома способами було не суттєвим і знаходилося в межах 0-5,2%, що в абсолютних числах становило 0,00...0,13 дм³/с. Якщо врахувати також, що точність розрахунків при визначенні витрати води трикутним водозливом не є абсолютною і становить в межах 1-5%, то точність використаного УЗВ «Дніпро – 7У» підтверджена і відповідає його паспортним параметрам.

Результати дослідного застосування УЗВ на ділянці впливу концентричного звуження та прямого відгалуження водопроводу.

Вимірювання витрати води УЗВ «Дніпро – 7У» було виконано на віддалі $1,5D$ перед концентричним звуженням труби 100x75мм. Перед прямим відгалуженням дослідні вимірювання виконувалися на віддалі $4,5D$ (рис. 2).

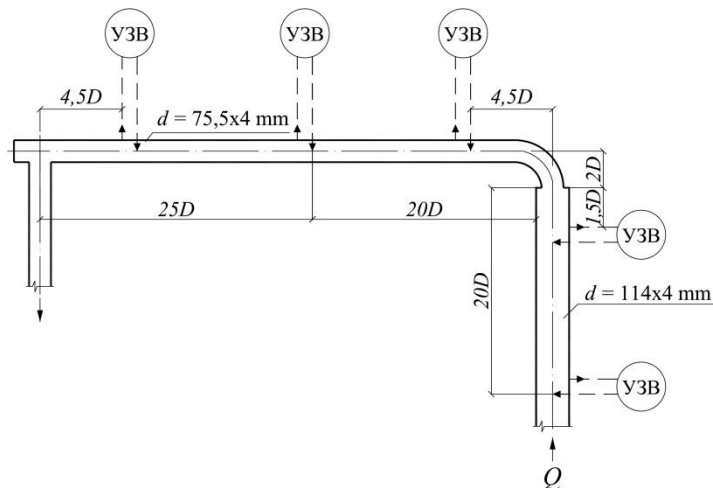


Рис. 2. Схема порівняльних вимірювань УЗВ на прямих ділянках водопроводу та на ділянках впливу (перед концентричним звуженням, перед торцевим відгалуженням, після коліна 90°).

Вимірювання витрати води за допомогою УЗВ перед концентричним звуженням водопроводу дають прийнятні результати з похибкою 1,2...4,1%. При малих та максимальних витратах води в трубопроводі похибка збільшується до 6%. Як правило покази УЗВ витрат води в зоні впливу нижчі. Із декількох площин вимірювання, перед звуженням труби, можна вибрати одну де покази УЗВ найбільші і там виконувати вимірювання для практичних цілей. Концентричний перехід (звуження або розширення) на трубопроводі не суттєво змінює епюру швидкостей в напірному водопроводі, як в нашому експерименті навіть на відстані $1,5D$. Тому для практичного застосування достатня пряма ділянка в межах $5D$... $8D$. В експериментальній схемі досліджень безпосередньо за концентричним переходом наявне коліно 90°. Останнє дещо впливало на точність показів УЗВ проте концентричний перехід перед коліном – значно знижує цей вплив. Отже наявність концентричного звуження або розширення водопроводу (перед поворотом) є стабілізатором епюри швидкостей води та забезпеченням точності вимірювань УЗВ. З врахуванням епюри швидкостей в напірних трубопроводах можна прогнозувати, що довжина впливу на УЗВ непрямої ділянки залежить також від величини тиску у даному водопроводі та зменшується для труб більшого діаметру.

В зоні впливу прямого відгалуження досить висока точність вимірювань номінальних та максимальних витрат води, з відхиленням не більше 1-2%. При малій витраті води в трубопроводі похибка вимірювань збільшується до 5%. Характерно, що на ділянці впливу покази УЗВ як правило трохи вищі фактичних витрати води. Останнє може бути наслідком зміни епюри швидкостей – від

заокругленої, характерної для сталої турбулентної течії, до витягнутої в зоні впливу відгалуження.

Дослідне застосування УЗВ на ділянці впливу поворотів водопроводу - коліном 90° .

Вимірювання витрати води за допомогою УЗВ виконано на ділянках впливу колін 90° на віддалі $3,5D$ та $4D$ (рис. 3, а, б).

а)

б)

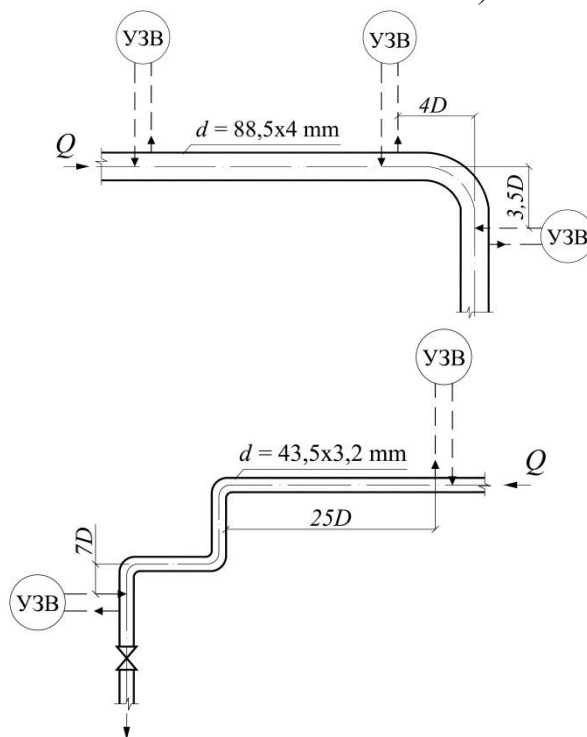


Рис. 3. Схема порівняльних вимірювань УЗВ на прямій ділянці водопроводу та на ділянках впливу поворотів: а) перед та після коліна 90° на трубі $D = 88,5 \times 4 \text{ mm}$; б) після коліна на трубі $D = 43,5 \times 3,2 \text{ mm}$;

При застосуванні УЗВ «Дніпро» для вимірювання витрати води в зоні впливу після повороту труби $D = 88,5 \times 4 \text{ mm}$ на віддалі $4D$ виявлено:

- покази УЗВ на прямій ділянці близькі до середніх вимірів у двох взаємно перпендикулярних площинах лише в діапазоні нижчих та середніх витратах води у водопроводі;

- при вищих та максимальних витратах води покази УЗВ на прямій ділянці та виміри у двох взаємно перпендикулярних площинах після повороту розрізняються на 16-36%.

Колінчатий поворот ($D = 88,5 \times 4 \text{ mm}$) суттєво впливає на точність вимірювань витрати води перед ним. Вища точність вимірів спостерігалась у горизонтальній площині, що ймовірно обумовлено формою епюри швидкостей в цьому напрямку. Аналогічно, що можуть відрізнятися результати вимірювань на вертикальній чи горизонтальній ділянці водопроводу через відмінність епюр швидкостей.

Вимірювання УЗВ витрати води після повороту труби $D = 42,3 \times 2,8 \text{ mm}$ (на вертикальній ділянці труби) та на прямій ділянці показали близькі результати в діапазоні середніх експлуатаційних витрат води. Результати вимірювань малих та низьких витрат води на прямій ділянці та в двох напрямках після повороту розрізняються на 14% та більше. Похибка вимірювання максимальних витрат води на даній ділянці становила 30,9%.

Ймовірно, що в програмній обробці інформації УЗВ «Дніпро – 7У» (а також аналогічних) не закладений принцип визначення середньої швидкості води у випадках її несиметричної епюри.

Висновки

Недоліком приладів УЗВ є те, що вони не запрограмовані на точне вимірювання витрати води у випадку несиметричної епюри швидкостей води. Тому вимагається певна довжина прямих ділянок водопроводу, яка часто не забезпечується в реальних умовах експлуатації систем водопостачання. Наявність концентричного звуження або розширення водопроводу (перед поворотом) є стабілізатором епюри швидкостей води та забезпеченням точності вимірювань УЗВ. Тому для застосування УЗВ перед концентричним переходом достатньо прямої ділянки довжиною $5-7D$, або коротшої, при незначному зниженні точності вимірювань. В зоні впливу прямого відгалуження досить висока точність вимірювань (1-2%) при середніх та максимальних витратах води, якщо визначати методом середнього значення з двох взаємно перпендикулярних площин. Точність вимірювань даним способом в області малих витрат води в трубопроводі трохи нижча – біля 5%. Використання УЗВ в зоні впливу після повороту труби – методом середніх значень з двох взаємно перпендикулярних площин допустиме лише для малих та середніх витрат води в даній системі. При вищих та максимальних витратах води, похибка вимірювання становить більше 20%.

Список використаних літературних джерел

1. Білинський Й.Й., Стасюк М.О., Гладішевський М.В. (2015). *Аналіз методів і засобів контролю витрат рідких і газоподібних середовищ та їхня класифікація. Наукові праці ВНТУ, «Автоматика та інформаційно-вимірювальна техніка». 1. с. 1-11.*
2. Guiping, Yu & Xiaoming, Ma. (2019). *Economy Value of High Precision Ultrasound Flowmeter. Journal of Physics: Conference Series. 1237(2):022009.*
3. Іванова Н.О., Настюк М.Г., Нікоряк В.В. (2013). *Можливості використання сучасних методів вимірювання морфометричних та гідравлічних параметрів поверхневих водотоків (на прикладі річок басейнів Верхнього Пруту та Сірету). Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія: Наук. збірник Т. 1(28). с. 51-60.*
4. ISO 4064-1:2005 "Measurement of water flow in fully charged closed conduits - Meters for cold potable water and hot water. Part 1: Specifications".
5. ISO 4064-2:2005 "Measurement of water flow in fully charged closed conduits – Meters for cold potable water and hot water – Part 2: Installation requirements".
6. Коробко І. В., Писарець Є.В., Писарець А.В. (2016). *Оцінка якості визначення об'єму та об'ємної витрати води. Вісник НТУУ"КПІ". Серія приладобудування. Вип. 51(1). с. 89 – 94.*
7. F. Matiko, V. Roman, H. Matiko, D. Yalinskyi. (2021). *Investigation of ultrasonic flowmeter error in distorted flow using two-peak Salami functions. Energy Engineering and Control Systems, Vol. 7, No. 2, pp. 144 – 151.*
8. Roman, Vitalii & Matiko, Fedir. (2013). *Дослідження похибки вимірювання швидкості потоку за допомогою ультразвукового перетворювача із діаметральним акустичним каналом. Вимірювальна техніка та метрологія. – 2013. – Вип. 74. – С. 58-64.*
9. Брацлавський В. В., Писарець А. В. (2019). *Оцінка впливу епюри розподілу швидкості потоку на метрологічні характеристики витратоміра. XV Всеукраїнська науково-практична конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Ефективність інженерних рішень у приладобудуванні», 10-11 грудня 2019 року, КПІ ім. Ігоря Сікорського, м. Київ, Україна. с. 206 –208.*

10. Jagatheesaperumal, Senthil & Sundaram, Kalyana & Arunachalam, Kamaraj. (2020). *A comprehensive review on accuracy in ultrasonic flow measurement using reconfigurable systems and deep learning approaches*. *AIP Advances*. 10(10):16.
11. Grzelak, Sławomir & Czoków, Jarosław & Kowalski, Marcin & Zieliński, Marek. (2014). *Ultrasonic Flow Measurement with High Resolution*. *Metrology and Measurement Systems*. 21. 305-316.
12. Yazdanshenasshad, Behroz & Safizadeh, Mir. (2019). *Reducing the additional error caused by the time difference method in transit-time ultrasonic flow meters*. *IET Science, Measurement & Technology*. 13(6).

ТРАНЗИТНІ НАПОРИ ТА ВИТРАТИ ПРИ ПЕРЕХОДІ ДОЩОПРИЙМАЧІВ З РЕЖИМУ ВОДОЗЛИВУ У РЕЖИМ ВИТІКАННЯ КРІЗЬ ОТВОРИ

П.В. Мусак, Є.С. Маковський, В.М. Жук

Національний університет "Львівська політехніка", м. Львів, Україна

pavlo.v.mysak@lpnu.ua

TRANSIENT HEADS AND FLOW RATES OF STORMWATER INLETS FROM THE WEIR TO THE ORIFICE MODE

P.V. Mysak, Y.S. Makovskyi, V.M. Zhuk

Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine

Transient water heads and flow rates corresponding to the transition from the weir to the orifice mode are obtained for three typical stormwater inlets. These parameters are compared with the throughput capacities of the outlet drainage pipes. The shortcomings of the relevant engineering methods of hydraulic calculation of stormwater inlets are analyzed, and a general algorithm for determining the type of flow and hydraulic mode of the stormwater inlet is developed.

Урбанізація та зміни клімату призводять до постійного зростання гідравлічного навантаження на існуючі водовідвідні системи. Однією з основних причин підтоплення міських територій внаслідок випадання інтенсивних злив є недостатня пропускна здатність дощоприймачів. Основною гідравлічною характеристикою будь-якого дощоприймача є залежність його пропускної здатності від напору води перед дощоприймачем. Залежно від витрати притоку та конструкційних параметрів дощоприймача та відповідного трубопроводу можлива безнапірна або напірна течія дощових вод, причому безнапірна течія може відбуватися у режимі водозливу або в режимі отвору [1]. Перехід течії від режиму водозливу до режиму отвору супроводжується значно слабшим зростанням пропускної здатності при подальшому збільшенні глибини потоку, що проявляється у наступному швидкому підтопленні дощоприймача та прилеглої території. Метою роботи є чисельний аналіз гідравлічних характеристик типових дощоприймачів та водовідвідних трубопроводів з виявленням та кількісною оцінкою факторів, які впливають на тип та режим течії крізь дощоприймач.

Якщо витрата притоку є меншою за пропускну здатність відповідного трубопроводу дощоприймача, течія поверхневих стічних вод крізь дощоприймач є безнапірною, тобто характеризується розривом струменя після водоприймальної решітки, а також безнапірною течією у відповідній трубі, що з'єднує дощоприймач з водовідвідним колектором. Безнапірна течія крізь дощоприймач по мірі зростання витрати притоку можлива у двох принципово різних режимах, а саме в режимі водозливу з широким порогом (ВШП) або в режимі витікання крізь отвори водоприймальної решітки [2, 3].

Пропускна здатність дощоприймача у режимі ВШП [1, 2]:

$$Q_w = \left(\frac{2}{3}\right)^{3/2} C_w L_w \sqrt{g} h^{3/2} \quad (1)$$

де C_w – коефіцієнт витрати ВШП; L_w – ширина водозливу, яка для дощоприймачів дорівнює периметру водоприймальної решітки зі сторін притоку води; h – геометричний напір, який визначають як висоту позначки вільної поверхні води відносно горизонтальної вхідної площини водоприймальної решітки.

Пропускна здатність дощоприймачів у режимі отвору за безнапірної течії крізь систему "дощоприймач – відповідний трубопровід" визначають за формулою напірного витікання крізь малий отвір [1–3]:

$$Q_o = C_o \omega_o \sqrt{2gh}, \quad (2)$$

де C_o – коефіцієнт витрати отворів дощоприймача; ω_o – площа живого перерізу отворів водоприймача.

Транзитну глибину h_{tr} , що відповідає переходу водоприймача з режиму водозливу в режим отвору, зазвичай визначають з умови рівності пропускної здатності для обох цих режимів [1, 3]:

$$h_{tr} = \frac{3\sqrt{3}C_o\omega_o}{2C_wL_w}, \quad (3)$$

звідки транзитна витрата:

$$Q_{tr} = (C_o\omega_o)^{3/2} \sqrt{\frac{3\sqrt{3}g}{C_wL_w}}. \quad (4)$$

Таким чином, і транзитна глибина h_{tr} , і транзитна витрата дощоприймача Q_{tr} , визначаються лише геометричними параметрами водоприймальної решітки та коефіцієнтами витрати в режимі ВШП та режимі отворів. Коефіцієнти витрати в загальному випадку є складними функціями як геометричних параметрів решітки та геометричного напору, так і значень безрозмірних критерії подібності, зокрема, числа Фруда в режимі ВШП та числа Рейнольдса в режимі отворів.

У інженерній методиці НЕС-22 [3], яку широко використовують в США та в багатьох країнах світу, коефіцієнти витрати водоприймальних решіток приймаються сталими та рівними $C_w=0,974$ та $C_o=0,67$. В Україні на цей час зазвичай використовують методику, представлену в довіднику [4], згідно з якою $C_w=0,909$ та $C_o=0,452$. Значення коефіцієнта витрати в режимі ВШП за цими двома методами відрізняються на 6,7%, та є в межах діапазону зміни цього коефіцієнта, отриманого у різних дослідженнях [1, 2]. З іншого боку, коефіцієнт витрати в режимі отворів $C_o=0,452$ виглядає суттєво заниженим. Наприклад, базовий довідник з гідравлічних розрахунків [5], що використовується в Україні, вказує на те, що для великих донних отворів з впливом бічного стиснення коефіцієнт витрати $C_o=0,65-0,7$, що дуже добре кореспондує зі значенням $C_o=0,67$, прийнятим у методиці НЕС-22 [3]. Чисельний аналіз вказує на те, що значення $C_o=0,452$ є більш прийнятним у якості коефіцієнта витрати для напірної течії крізь систему дощоприймач – водовідвідний трубопровід, проте відповідає лише певному конкретному значенню довжини відвідного трубопроводу, що не коректно, зважаючи на суттєву варіативність цього параметра. Наприклад, для найпростіших дощоприймачів без гідравлічних затворів, сміттєзатримувальних пристроїв і т.п. коефіцієнт витрати системи дощоприймач – відвідний трубопровід за його діаметра 200 мм та довжини від 2 м до 40 м змінюється відповідно у межах від 0,72 до 0,39. З іншого боку, для напірної течії структура рівняння (2) для напірного витікання крізь отвір зберігається, але замість площі отворів решітки має використовуватися площа живого перерізу відвідного трубопроводу, а замість геометричного напору відносно площини решітки – напір відносно осі відвідного трубопроводу.

Виконано порівняння розрахункових транзитних напорів і витрат для трьох типових дощоприймачів за умов двостороннього притоку за двома описаними вище інженерними методиками [3, 4]. Розглянуто типовий малий дощоприймач Д(А15) з габаритними розмірами чавунної водоприймальної решітки 580×300 мм та мінімально допустимою згідно ДСТУ Б В.2.5-26:2005 [6] площею отворів $\omega_o=0,05$ м², великий дощоприймач типу ДВ(В125) чи ДМ(С250) з чавунною решіткою 800×400 мм та площею отворів 0,075 м², а також пластиковий блочний дощоприймач Vodaland Basic 400×400 з чарунковою сталевною оцинкованою решіткою 390×390 мм (клас навантаження А15) з площею отворів $\omega_o=0,106$ м²

(табл. 1). Транзитні напори за методом [4] становлять 72,1 % від аналогічних напорів, визначених за методикою НЕС-22 [3], а транзитні витрати за [3] в 1,75 ази перевищують відповідні значення, отримані за методикою [4].

Таблиця 1– Розрахункові транзитні напори та витрати для типових дощоприймачів за умов двостороннього притоку за різними методиками

Тип дощоприймача	Тип решітки	НЕС-22 [3]		Методика [4]	
		h_{tr} , мм	Q_{tr} , л/с	h_{tr} , мм	Q_{tr} , л/с
Малий Д(А15)	чавунна 580×300 мм, $\omega_0 = 500 \text{ см}^2$	101,6	47,3	73,3	27,1
Великий ДВ(В125) або магістральний ДМ(С250)	чавунна 800×400 мм, $\omega_0 = 750 \text{ см}^2$	111,7	74,4	80,6	42,6
Vodaland Basic 400	сталева 390×390 мм, $\omega_0 = 1060 \text{ см}^2$	243,0	155,1	175,4	88,8

Для оцінки діапазонів безнапірної течії крізь дощоприймачі визначено пропускні здатності типового відповідного трубопроводу з регламентованими ДБН В.2.5-75:2013 номінальним діаметром 200 мм та поздовжнім похилом 0,02. Внутрішній діаметр водовідвідних труб з номінальним діаметром 200 мм суттєво відрізняється, залежно від матеріалу та типу труб. Наприклад, для найпоширеніших на цей час безнапірних каналізаційних труб з пластикових матеріалів (поліетилен, поліпропілен чи полівінілхлорид) внутрішній діаметр змінюється від 197,1 мм для труб, виконаних за стандартом DN(ID) до 188,2 мм для труб за стандартом DN(OD) з кільцевою жорсткістю SN 8 кПа. Пропускна здатність таких труб, що відповідає переходу від безнапірної до напірної течії в трубі, та, відповідно, початку заповнення водою корпусу дощоприймача, змінюється в межах від $Q_{np} = 58,2$ л/с до $Q_{np} = 51,5$ л/с відповідно. Таким чином, у трьох з шести розрахункових випадків, наведених у табл. 1, транзитна витрата перевищує пропускну здатність типового водовідвідного трубопроводу, що відповідає переходу від безнапірної течії в режимі ВШП напряду до напірної течії крізь систему дощоприймач – відвідний трубопровід, оминаючи безнапірне витікання в режимі отворів.

Висновок. Для трьох типових дощоприймачів визначено транзитні напори та витрати, що відповідають переходу з режиму ВШП до режиму витікання крізь отвори, а також порівняно ці характерні витрати з пропускними здатностями водовідвідних труб. Проаналізовано недоліки інженерних методів гідравлічного розрахунку дощоприймачів, розроблено загальний алгоритм визначення типу течії та режиму роботи дощоприймача.

1. Guo J.C.Y., MacKenzie K.A., Mommandi A. Design of street sump inlet. *Journal of Hydraulic Engineering*. 2009, 135(11), 1000–1004.

2. Cárdenas-Quintero M., Carvajal-Serna F. Review of the hydraulic capacity of urban grate inlet: a global and Latin American perspective. *Water Science & Technology*. 2021, 83(11), 2575–2596.

3. НЕС-22. *Urban Drainage Design Manual: Hydraulic*. Third edition. U.S. Department of Transportation, FHWA. Washington, D.C., 2009.

4. Курганов А.М., Федоров Н.Ф. Гидравлические расчеты системы водоснабжения и водоотведения: Справочник. Л.: Стройиздат, 1986, 440 с.

5. Справочник по гидравлике. Под ред. В.А. Большакова. Київ: Вища школа, 1984, 343 с.

6. ДСТУ Б В.2.5-26:2005. Люки оглядових колодязів і дощоприймачі зливостічних колодязів. Технічні умови. Київ, 2005.

ВІДНОСНІ ПОХИБКИ ЛОКАЛІЗАЦІЇ ОДИНОЧНИХ ПРИХОВАНИХ ВИТОКІВ У ВОДОПРОВІДНИХ МЕРЕЖАХ ЗА МЕТОДОМ ГІДРАВЛІЧНОГО ГРАДІЄНТА

Т.С. Боднар, В.М. Жук

*Національний університет “Львівська політехніка”, м. Львів, Україна
bodnar.taras302097@gmail.com*

RELATIVE ERRORS IN THE LOCATION OF SINGLE HIDDEN LEAKS IN WATER NETWORKS USING THE HYDRAULIC GRADIENT METHOD

T.S. Bodnar, V.M. Zhuk

Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine

Numerical analysis of the localization accuracy of a single hidden leak in a section of the water supply network using the hydraulic gradient method allowed obtaining the dependence of the maximum relative span errors of determining the coordinates of the leak on the internal diameter of the pipeline and excess pressure. For typical orifices with an area of 2 cm² in old steel or cast iron pipes, the hydraulic gradient method is ineffective even with diameters DN ≥ 125 mm. An increase in excess pressure from 20 m to 60 m leads to a slight increase in the maximum leak localization errors by 1.06–1.16 times for diameters from 50 mm to 200 mm, respectively.

Швидке виявлення та локалізація витоків води з напірних мереж є на сьогодні одним з найважливіших практичних завдань у галузі водопостачання. Приховані витоки становлять значну частку від загальних втрат води в системах водопостачання, що суттєво зростає зі збільшенням віку та погіршенням технічного стану трубопроводів. Найпростішим гідравлічним методом локалізації прихованого одиночного витoku на ділянці напірної мережі є метод гідравлічного градієнта, розроблений ще на початку ХХ століття [1], та детально проаналізований та поглиблений у працях [2;3]. Ідея методу гідравлічного градієнта полягає у побудові ліній п'єзометричного напору на ділянці водопроводу за даними натурного вимірювання тиску принаймні у трьох точках. Метод вимагає наявності запірно-регулювальної арматури на початку та в кінці ділянки, а також відсутності бічних відгалужень на ділянці, або ж, за наявності, можливості їх повного перекриття. Перевагами методу гідравлічного градієнта є простота як самого методу, так і його технічної реалізації. Основними недоліками методу є його повна неефективність за наявності на ділянці двох і більше прихованих витоків, а у випадку одиночного витoku – як правило, великі похибки визначення його координати. *Метою роботи* є аналіз приведених похибок визначення координати одиночного прихованого витoku на ділянці водопровідної мережі за допомогою методу гідравлічного градієнта.

За методом гідравлічного градієнта координату точки витoku L_{leak} , що визначається як відстань по трасі водопроводу від початку ділянки АВ (т. А) до шуканої точки одиночного витoku (т. D), знаходять за формулою:

$$L_{leak} = \frac{(H_{p,A} - H_{p,B})}{(H_{p,A} - H_{p,C})} L_C, \quad (1)$$

де $H_{p,A}$, $H_{p,B}$, $H_{p,C}$ – п'єзометричні напори у вузлах А, В, С відповідно, м; L_C – відстань по трасі трубопроводу від вузла початкової точки А до точки вимірювання тиску С, м.

На точність локалізації одиночного витoku в загальному випадку впливають похибки визначення надлишкового тиску у 3 характерних точках, площі свища, внутрішнього діаметра та еквівалентної шорсткості трубопроводу, в'язкості водопровідної води, а також співвідношення довжин L_C / L_{leak} .

Оскільки витрата на інтервалі DB відсутня, то п'єзометричні напори в точках В і D – однакові, а напір витікання води крізь прихований витік у т. D:

$$H_{o,D} = H_{p,B} - Z_D + \frac{\alpha V_l^2}{2g}, \quad (2)$$

де Z_D – геометричний напір (позначка верху труби у т. D), м; α – коефіцієнт кінетичної енергії; V_l – середня швидкість потоку в трубі на інтервалі AC, м/с:

$$V_l = \frac{4Q_{leak}}{\pi d^2}, \quad (3)$$

де Q_{leak} – об'ємна витрата витоку, м³/с; d – внутрішній діаметр труб, м.

Згідно з рівнянням витікання рідини крізь малий отвір:

$$Q_{leak} = \mu_o \omega_o \sqrt{2gH_{o,D}}, \quad (4)$$

де μ_o – коефіцієнт витрати; ω_o – площа отвору-свища, м².

З врахуванням рівнянь (2) і (3) розрахункова витрата витоку:

$$Q_{leak} = \mu_o \omega_o \sqrt{2g} \sqrt{\frac{\pi^2 d^4 (H_{p,B} - Z_D)}{(\pi^2 d^4 - 16\alpha \mu_o^2 \omega_o^2)}} \quad (5)$$

Різниці п'єзометричних напорів у рівнянні (1) дорівнюють відповідним втратам напору:

$$(H_{p,A} - H_{p,B}) = h_{w,AD}; \quad (H_{p,A} - H_{p,C}) = h_{w,AC}, \quad (6)$$

де $h_{w,AD}$, $h_{w,AC}$ – загальні втрати напору на ділянках AD та AC відповідно; згідно з методикою ДБН В.2.5-74:2013 [4]:

$$h_{w,AD} = K_m I L_{leak}; \quad h_{w,AC} = K_m I L_C; \quad (7)$$

де K_m – коефіцієнт, що враховує місцеві втрати напору, $K_m = 1,1-1,2$; I – гідралічний похил на водопровідній ділянці з урахуванням опору стикових з'єднань, згідно з ДБН В.2.5-74:2013 [4]:

$$I = (A_1 / 2g) \cdot [(A_0 + C/V)^m / d^{m+1}] \cdot V^2 \quad (8)$$

де A_0 , A_1 , C та m – коефіцієнти, що залежать від матеріалу та стану труб.

Відносні похибки визначення позначок верху труб у точках А, В і С, а також похибка вимірювання довжини L_C є на 1–2 порядки меншими за похибки вимірювання надлишкових тисків у точках А, В, С, що дозволяє ними знехтувати.

Складністю методу гідралічного градієнта є невизначеність координати проміжної точки С, у якій потрібно виконати земляні роботи та виміряти надлишковий тиск. Враховуючи, що густина ймовірності розташування прихованого витоку по довжині ділянки є однаковою, ймовірність потрапляння витоку нижче за течією від проміжної точки С (що є необхідною умовою для локалізації витоку) зростає зі зменшенням довжини L_C . З іншого боку, похибка методу за всіх однакових інших умов є обернено пропорційною до довжини L_C , тобто різко зростає зі зменшенням L_C . За таких умов найбільш обґрунтованою тактикою вибору координати т. С є метод половинного ділення ділянки АВ. Тоді першу проміжну точку C_1 вибирають посередині ділянки АВ ($L_C = L/2$), і у випадку наявності витоку на другій половині ділянки виконують його локалізацію. Якщо ж витік має місце у деякій точці на першій половині ділянки, виникає необхідність у повторному виборі проміжної точки C_2 , координату якої приймають рівною $L/4$ і т.д. Таким чином, похибка та затрати для реалізації методу гідралічного градієнта істотно залежать від координати прихованого витоку і різко зростають з її зменшенням.

Нижче представлено результати чисельного аналізу приведеної похибки локалізації витоку для типових середніх значень параметрів прихованих витоків $\mu_o = 0,6$; $\omega_o = 2 \text{ см}^2$ [5] для різних значень надлишкового напору та внутрішнього діаметра водопровідної ділянки, складеної з найпоширеніших на практиці та найпроблемніших з точки зору аварійності неволевих сталевих і чавунних труб без

внутрішнього захисного покриття або з бітумним захисним покриттям. У табл. 1 представлено результати для найбільш оптимістичного сценарію, коли прихований витік має місце на другій половині ділянки. Прийнято найпоширеніші на практиці діаметри сталевих труб з номінальними діаметрами в діапазоні 50–200 мм, що відповідають ДСТУ 8943:2019 [6]. За фіксованої площі отвору 2 см² точність методу гідравлічного градієнта різко падає зі зменшенням діаметра труб, і вже при DN ≥ 125 мм максимальні приведені похибки надто великі для практичного виявлення прихованого витіку. Збільшення надлишкового тиску в трубопроводі від 20 м до 60 м зумовлює відносно незначне збільшення максимальної приведеної похибки локалізації витіку в 1,06–1,16 рази відповідно для діаметрів від 50 мм до 200 мм.

Таблиця 1 – Максимально можливі приведені похибки визначення координати одиночного витіку $\Delta L_{leak}/L$ (%) за методом гідравлічного градієнта (ненові сталеві та чавунні труби; $\mu_0 = 0,6$; $\omega_0 = 2$ см²)

Номінальний діаметр DN, мм	Внутрішній діаметр d, м	$\Delta L_{leak}/L$, %, за напору H_B , м:				
		20	30	40	50	60
50	0,051	0,56	0,57	0,58	0,59	0,60
63	0,063	1,62	1,67	1,70	1,73	1,75
80	0,081	5,60	5,82	5,97	6,08	6,17
100	0,099	14,9	15,6	16,1	16,4	16,7
125	0,124	44,3	46,5	48,1	49,3	50,3
150	0,149	107	113	117	120	123
200	0,207	512	541	562	580	594

Висновки. Чисельний аналіз точності локалізації одиночного прихованого витіку на ділянці водопровідної мережі за допомогою методу гідравлічного градієнта дозволив отримати залежності максимальних приведених похибок визначення координати витіку від внутрішнього діаметра трубопроводу та надлишкового тиску на ділянці. Для нормативних свищів площею 2 см² у ненових сталевих і чавунних трубах метод гідравлічного градієнта неефективний вже при діаметрах DN ≥ 125 мм. Збільшення надлишкового тиску від 20 м до 60 м зумовлює незначне збільшення максимальної приведеної похибки локалізації витіку в 1,06–1,16 рази відповідно для діаметрів від 50 мм до 200 мм.

1. Babbitt H.E., Amsbary F.C., Gwinn D.R. *The detection of leaks in underground pipes [with discussion]. Journal (American Water Works Association). 1920. 7(4), 589–595. <https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.1920.tb12084.x>.*

2. Colombo A.F., Lee P., Karney B.W. *A selective literature review of transient-based leak detection methods. Journal of Hydro-Environment Research. 2009. 2(4), 212–227. <https://doi.org/10.1016/j.jher.2009.02.003>.*

3. Meniconi S., Capponi C., Frisinghelli M., Brunone B. *Leak detection in a real transmission main through transient tests: Deeds and misdeeds. Water Resources Research. 2021. 57(3), e2020WR027838. <https://doi.org/10.1029/2020WR027838>.*

4. ДБН В.2.5-74:2013. *Водопостачання. Зовнішні мережі та споруди. Основні положення проектування. Київ: Мінрегіон України, 2012.*

5. *Методика розрахунку втрат питної води підприємствами, які надають послуги з централізованого водопостачання. Наказ Мінрегіону України від 25.06.2014 № 180.*

6. ДСТУ 8943:2019. *Труби сталеві електрозварні. Технічні умови. Київ: ДП "УкрНДНЦ", 2020.*

ЗМІННІСТЬ КОЕФІЦІЄНТА ТЕРТЯ У ДИФЕРЕНЦІАЛЬНОМУ РІВНЯННІ ДЛЯ НАПІРНИХ ПОТОКІВ РІДИН У ТРУБОПРОВОДАХ-ЗБИРАЧАХ

В. В. Чернюк¹, д. т. н., проф., В. Є. Фасуляк¹, аспірант

І. В. Бігун², PhD, інженер-технолог 1 категорії, М. В. Чернюк¹, студент

¹ – Національний університет “Львівська політехніка”, Україна, Львів;

² – Львівське міське комунальне підприємство “Львівводоканал”

VARIABILITY OF FRICTION FACTOR IN DIFFERENTIAL EQUATION FOR ENFORCED FLUID FLOW IN COLLECTOR-PIPELINES

V. V. Cherniuk¹, doctor of technical sciences, prof., V. Ye. Fasulak¹, post-graduate student, I. V. Bihun², PhD, process engineer of 1st category, M. V. Cherniuk¹ student

¹ – Lviv Polytechnic National University, Ukraine, Lviv;

² - Lviv City Communal Enterprise “Lvivvodokanal”

Mathematical expressions for calculation of head losses for friction along a pressure collector-pipeline for laminar and the further three segments of turbulent flow sequentially situated along the flow are obtained in differential form. The hydraulic friction factor is expressed in terms of working head $Z_{(x)}$ in the collector-pipeline and the length dx .

Key words: hydraulic friction factor, pressure collector-pipeline.

1 Вступ

Напірні трубопроводи-збирачі (ТЗ) застосовуються у різних галузях техніки, зокрема у водопостачанні (горизонтальні водозбори, променеві водозабори, очисні споруди), водовідведенні (очисні споруди), гідромеліорації (осушні системи), вентиляції (витяжні системи), енергетиці (трубчасті водозабори на ставах-охолодниках та паропроводи-збирачі на атомних і теплових електричних станціях), авіаційній промисловості (відведення газів з камер для випробовування реактивних двигунів) й ін.

2 Аналіз літературних даних

Проведено різні дослідження роботи напірних ТЗ. Переважно це чисельні експерименти, рідше - лабораторні та натурні. Притік рідини у ТЗ нерівномірний. Він зростає уздовж ТЗ за нелінійним законом. Запропоновано аналітичні методи гідравлічного розрахунку напірних ТЗ. Усі вони містять спрощувальні допущення. Тому не відображають адекватно реальні характеристики потоку в ТЗ. Проте точного гідравлічного розрахунку ТЗ можна досягти опираючись на теорію напірних потоків зі змінною шляховою витратою, котра ґрунтується на диференціальних рівняннях [1, с. 4].

Диференціальне рівняння напірного руху рідини зі змінною по довжині потоку витратою, опубліковано Петровим Г. А. [2, с. 18]:

$$d\left(\frac{\alpha_o V^2}{2g}\right) + \frac{dp}{\rho g} + dz + i_f dx + \frac{\alpha_o (V - v \cos \beta) \cdot V}{g} \frac{dQ}{Q} = 0. \quad (1)$$

Запропоновано низку підходів до розв'язання рівняння (1). Ю. М. Константинов [3] і В. В. Смыслов [4] допускали, що швидкість V потоку у ТЗ постійна, ТЗ прокладено горизонтально, а кут приєднання струменів до основного потоку $\beta = 90^\circ$. Однак, при $\beta = 90^\circ$ множник $v \cos \beta = 0$, отож випадає з рівняння (1). А. М. Кравчук [5] рекомендує брати: $\lambda = const$ уздовж ТЗ; $m = v \cos \beta / V = 0$.

Літературний аналіз свідчить, що при гідравлічних розрахунках напірних трубопроводів-збирачів усі автори беруть постійне значення гідравлічного коефіцієнта тертя λ по усій довжині ТЗ. Однак, це не відповідає дійсності. Єгоров А. І. [6] застерігає, що неповне врахування конструктивних параметрів ТЗ і гідродинамічних характеристик потоку зі змінною шляховою витратою спричиняє серйозні прорахунки при проектуванні ТЗ, що в свою чергу послаблює ефективність їх роботи.

3 Постановка проблеми

Потік рідини у трубопроводі-збирачі формується за рахунок притоку струменів крізь отвори у його стінках. Витрата рідини уздовж ТЗ збільшується. Відповідно зростають гідравлічні втрати напору і затрата енергії на створення швидкісного напору потоку $V^2/2g$. П'єзометрична лінія 3 та лінія повного напору 4 уздовж потоку в ТЗ опускаються (рис. 1). Різниця між рівнем A_0 рідини зовні ТЗ та повним напором $p/\rho g + V^2/2g$ потоку усередині ТЗ, є робочим напором Z , під дією якого струмені рідини вливаються у ТЗ.

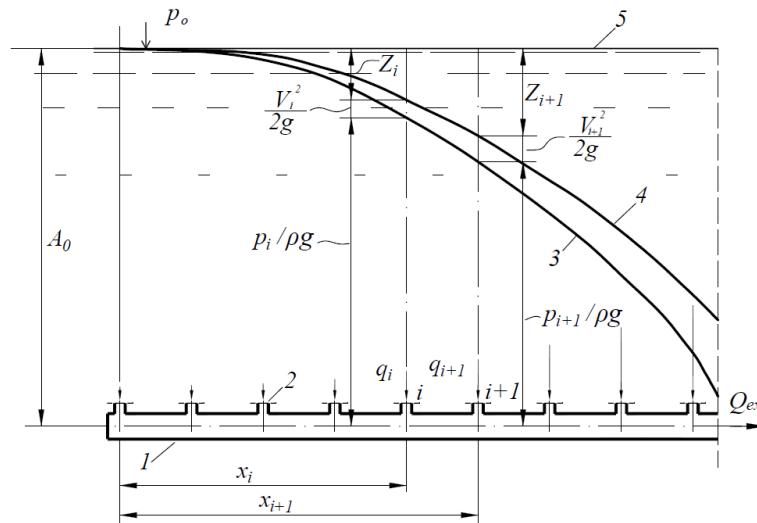


Рис. 1. Схема роботи напірного трубопроводу-збирача: 1 – ТЗ; 2 – входні отвори (насадки); 3 – п'єзометрична лінія для потоку в ТЗ; 4 – те саме, лінія повного напору; 5 – рівень рідини зовні ТЗ

Оскільки робочий напір Z зростає здовж потоку, то збільшується шляховий притік струменів у ТЗ: $Q_{(x)} = \mu \omega \sqrt{2gZ_{(x)}}$. Тому приплив рідини уздовж ТЗ є нерівномірним. На практиці постає задача зменшувати нерівномірність шляхового притоку рідини в ТЗ. Щоб адекватно розв'язати цю задачу необхідно у диференціальному рівнянні руху рідини зі змінною витратою (1) урахувати змінне значення гідравлічного коефіцієнта тертя λ . Також потрібно враховувати, що кут β приєднання струменів до потоку рідини в ТЗ, буває відмінним від

прямого кута.

Мета роботи – отримати у диференціальному вигляді залежності для обчислення змінного значення гідравлічного коефіцієнта тертя λ .

4 Виведення диференціального рівняння

Опираючись на розрахункову схему нахиленого до обрїю трубопроводу-збирача, який розширюється й омивається зовнішнім потоком з приєднанням до нього струменя (рис. 2), а також прийнявши, що приріст тиску p вздовж осі ТЗ позитивний, для нескінченно короткої ділянки потоку довжиною dx склали гідравлічне рівняння зміни кількості руху:

$$\alpha_o \rho(Q + dQ)(V + dV) + \alpha_o \rho dQ \cdot v \cos \varphi - \alpha_o \rho QV = \rho \Omega - (p + dp)(\Omega + d\Omega) + (p + dp/2)d\Omega - \rho g(\Omega + d\Omega/2) \sin \psi \cdot dx - \rho g(\Omega + d\Omega/2) dh_x. \quad (2)$$

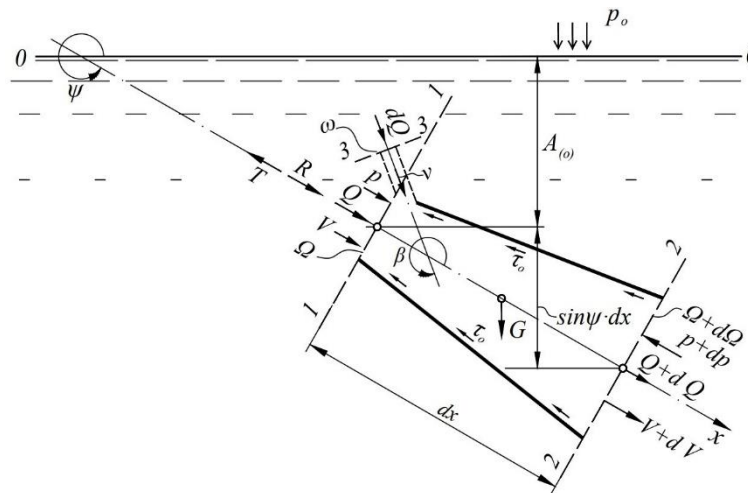


Рис. 2. Розрахункова схема приєднання струменя до трубопроводу-збирача

Взявши до уваги, що для циліндричного ТЗ витрата $Q = \Omega \cdot V$, після виконання алгебраїчних дій і знехтувавши нескінченно малими величинами другого порядку, із рівняння (2) нами отримано диференціальне рівняння напірного руху рідини зі шляховим приєднанням маси:

$$\frac{\alpha_o(2V - v \cos \beta)dV}{g} + d\left(\frac{p}{\rho g}\right) + \sin \psi \cdot dx + dh_x = 0, \quad (3)$$

Диференційне рівняння (3) включає шість змінних величин: V, dV, v, dp, dh_x, dx , одна з яких довжина dx є незалежною.

5 – Диференціал втрат напору на тертя по довжині ТЗ

5.1 Загальні положення

Виразимо змінні рівняння (3) через повний робочий напір $Z_{(x)}$ і незалежну змінну відстань x (рис. 1). Беремо до уваги, що потік в ТЗ формується дискретним приєднанням до нього струменів, які проникають у ТЗ під дією повного напору $Z_{(x)}$.

Отже, витрата струменя, котрий входить крізь отвір у трубопровід-збирач:

$$q_{(x)} = \mu \omega \sqrt{2gZ_{(x)}} = bZ_{(x)}^{1/2}. \quad (4)$$

Диференціал витрати рідини, котра вливається в ТЗ на його ділянці з довжиною dx :

$$dQ_{(x)} = nq_{(x)}dx = n\mu\omega\sqrt{2gZ_{(x)}}dx = bZ_{(x)}^{1/2}dx, \quad (5)$$

де n – кількість вхідних отворів, яка припадає на одиницю довжини ТЗ, m^{-1} ; ω – площа одного вхідного отвору; μ – коефіцієнт його витрати; b – сталий множник:

$$b = n\mu\omega\sqrt{2g} = const, m^{1.5}/s. \quad (6)$$

Витрата рідини, котра транспортується в ТЗ:

$$Q_{(x)} = Q_{tr} + b \int_0^x Z_{(x)}^{1/2} dx, \quad (7)$$

де Q_{tr} – транзитна витрата рідини на вході на розрахункову ділянку ТЗ.

Середня швидкість потоку в ТЗ:

$$V_{(x)} = \frac{Q_{(x)}}{\Omega} = \frac{Q_{tr} + b \int_0^x Z_{(x)}^{1/2} dx}{\Omega}. \quad (8)$$

Диференціал середньої швидкості потоку в ТЗ визначимо з рівняння (5):

$$dV_{(x)} = d\left(\frac{Q_{(x)}}{\Omega}\right) = \frac{bZ_{(x)}^{1/2} dx}{\Omega}. \quad (9)$$

Диференціал втрат напору $dh_{(x)}$ на нескінченно короткій ділянці довжиною dx циліндричного ТЗ, розміщеній між сусідніми вхідними отворами у стінці ТЗ, з достатнім ступенем точності можна визначити так само, як при рівномірному русі рідини з формули Дарсі-Вайсбаха [7, с. 124]. З урахуванням формули (7) запишемо:

$$dh_{(x)} = d\left(\lambda_{(x)} \frac{x}{D} \frac{V_{(x)}^2}{2g}\right) = \frac{l}{2g\Omega^2 D} d\left[\lambda_{(x)} \left(Q_{tr} + b \int_0^x Z_{(x)}^{1/2} dx\right)^2 x\right], \quad (10)$$

де D – внутрішній діаметр ТЗ.

Коефіцієнт Дарсі $\lambda_{(x)} = f(\bar{\Delta}; Re_{(x)})$, де: Δ_{eq} – еквівалентна шорсткість стінок труби; $\bar{\Delta} = \Delta_{eq}/D$ – відносна шорсткість стінок труби; $Re_{(x)} = f(V_{(x)}, D, \nu)$ – критерій Рейнольдса,

$$Re_{(x)} = \frac{V_{(x)}D}{\nu} = \frac{(Q_{tr} + b \int_0^x Z_{(x)}^{1/2} dx)D}{\Omega\nu}, \quad (11)$$

де ν – кінематична в'язкість рідини, що тече в ТЗ.

На початку довгого ТЗ (рис. 1) реалізується ламінарний режим течії. Далі за потоком послідовно розташовані три ділянки опору турбулентного режиму течії: гідравлічно гладких труб; перехідна; гідравлічно шорстких труб. Коефіцієнт Дарсі, залежно від $Re_{(x)}$ та $\bar{\Delta} = \Delta/D$ приймає неоднакові значення на кожній з цих ділянок течії (рис. 3).

5.2 Ламінарний режим течії рідини

Для ламінарної течії рідини (крива a на рис. 3), котра реалізується при $Re_{(x)} \leq 2320$, коефіцієнт Дарсі обчислюється за формулою Пуазейля $\lambda_{(x)} = 64/Re_{(x)}$ і з урахуванням виразу (11) записується так:

$$\lambda_{(x)} = \frac{64}{\text{Re}_{(x)}} = \frac{64\Omega \cdot \nu}{\left(Q_{tr} + b \int_0^x Z_{(x)}^{1/2} dx\right) D}. \quad (12)$$

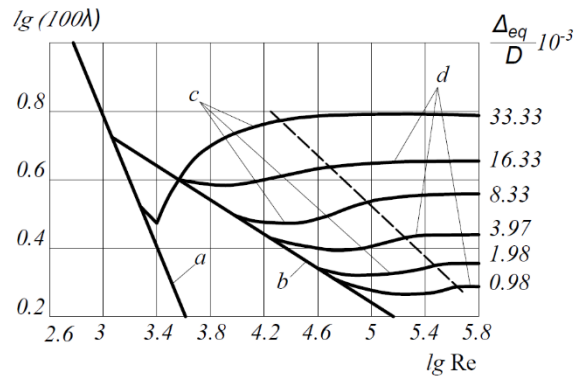


Рис. 3. Залежність $\lambda_{(x)} = f(\bar{\Delta}; \text{Re}_{(x)})$: а – зона ламінарного режиму течії; б, с, d - зона турбулентного режиму течії (ділянки: б – гідравлічно гладких труб, с – перехідна, d – гідравлічно шорстких труб [7, с. 94]

Підставивши вираз (12) у формулу (10) отримали диференціал втрат напору $dh_{(x)}$ для ламінарного режиму течії рідини в ТЗ:

$$dh_{(x)} = \frac{32 \cdot \nu}{g\Omega \cdot D^2} \left(Q_{tr} + b \int_0^x Z_{(x)}^{1/2} dx + bZ_{(x)}^{1/2} x \right) dx. \quad (13)$$

5.3 Ділянка гідравлічно гладких труб турбулентної течії

Для ділянки опору гідравлічно гладких труб турбулентного режиму течії рідини (крива *b* на рис. 3), що реалізується при $\text{Re}_{(x)} (\Delta_{eq(x)} / D_{(x)}) < 10$, коефіцієнт Дарсі обчислюється за формулою Блазіуса $\lambda_{(x)} = 0.3164 / \text{Re}_{(x)}^{0.25}$ і з урахуванням (11) має такий вигляд:

$$\lambda_{(x)} = \frac{0,3164}{\text{Re}_{(x)}^{0.25}} = \frac{0.3164(\Omega\nu)^{0.25}}{\left[\left(Q_{tr} + b \int_0^x Z_{(x)}^{1/2} dx \right) D \right]^{0.25}}. \quad (14)$$

Після підставлення виразу (14) у формулу (10) отримали диференціал втрат напору $dh_{(x)}$ для ділянки опору гідравлічно гладких труб турбулентного режиму течії рідини в ТЗ:

$$dh_{(x)} = \frac{0.1582\nu^{0.25}}{g\Omega^{1.75} D^{1.25}} \left[\left(Q_{tr} + b \int_0^x Z_{(x)}^{1/2} dx \right)^{1.75} + 1.75 \left(Q_{tr} + b \int_0^x Z_{(x)}^{1/2} dx \right)^{0.75} Z_{(x)}^{1/2} x \right] dx. \quad (15)$$

5.4 Перехідна ділянка турбулентної течії

Для перехідної ділянки турбулентного режиму течії рідини (криві *c* на рис. 3), яка реалізується при $10 < \text{Re}_{(x)} (\Delta_{eq(x)} / D_{(x)}) < 500$, коефіцієнт Дарсі обчислюють за формулою А. Д. Альтшуля, яка з урахуванням виразу (11) записується так:

$$\lambda_{(x)} = 0.11 \left(\frac{\Delta_{eq}}{D} + \frac{68}{\text{Re}_{(x)}} \right)^{0.25} = 0.11 \left[\frac{\Delta_{eq}}{D} + \frac{68\Omega\nu}{\left(Q_{tr} + b \int_0^x Z_{(x)}^{1/2} dx \right) D} \right]^{0.25}. \quad (16)$$

Підставивши вираз (16) у формулу (10) отримали диференціал втрат напору $dh_{(x)}$ для перехідної ділянки турбулентного режиму течії рідини в ТЗ:

$$dh_{(x)} = \frac{0.11}{2g\omega^2 D} \left[\frac{\Delta_{eq}}{D} + \frac{68\Omega v}{\left(Q_{tr} + b \int_0^x Z_{(x)}^{1/2} dx \right) D} \right]^{0.25} \left\{ \frac{0.25 \left(Q_{tr} + b \int_0^x Z_{(x)}^{1/2} dx \right)^2 x}{\left[\frac{\Delta_{eq}}{D} + \frac{68\Omega v}{\left(Q_{tr} + b \int_0^x Z_{(x)}^{1/2} dx \right) D} \right]} + \left(Q_{tr} + b \int_0^x Z_{(x)}^{1/2} dx \right)^2 dx + 2x \cdot \left(Q_{tr} + b \int_0^x Z_{(x)}^{1/2} dx \right) \cdot b Z_{(x)}^{1/2} dx \right\}. \quad (17)$$

5.5 Ділянка гідравлічно шорстких труб турбулентної течії

Для ділянки гідравлічно шорстких труб турбулентного режиму течії (криві d на рис. 3), $Re_{(x)}(\Delta_{eq(x)} / D_{(x)}) \geq 500$, коефіцієнт λ обчислюють за формулою

Б. Л. Шифрінсона:

$$\lambda_{(x)} = 0.11 \left(\Delta_{eq(x)} / D_{(x)} \right)^{0.25}. \quad (18)$$

Диференціал втрат напору для ділянки гідравлічно шорстких труб турбулентного режиму течії є таким:

$$dh_{(x)} = \frac{0.11}{2g\Omega^2 D} \left(\frac{\Delta_{eq}}{D} \right)^{0.25} \left[\left(Q_{tr} + b \int_0^x Z_{(x)}^{1/2} dx \right)^2 dx + 2x \cdot \left(Q_{tr} + b \int_0^x Z_{(x)}^{1/2} dx \right) \cdot b Z_{(x)}^{1/2} dx \right]. \quad (19)$$

Замість формули (19) може використовуватись вираз (17).

6 Висновок

Диференціали втрат напору на тертя dh_x по довжині трубопроводу-збирача виражено через повний робочий напір $Z_{(x)}$ потоку рідини в ТЗ та незалежну змінну відстань dx .

Список використаних літературних джерел

1. Навоян Х. А. Примеры гидравлических расчётов водопропускных сооружений. – Киев: Будівельник, 1975. – 148 с.
2. Петров Г. А. Гидравлика переменной массы (Движение жидкости с изменением расхода вдоль пути). – Харьков: Харьковский государственный университет. – 1964. – 224 с.
3. Константинов Ю. М., Смыслов В. В. К расчету дырчатых труб с присоединением расхода вдоль пути / Гидравлика и гидротехника. Науч.-техн. сб. – Выпуск 4. – Киев: Техника. – 1966. – С. 118-127.
4. Смыслов В. В. К расчету сборных трубопроводов / Гидравлика и гидротехника: Науч.-техн. сб. – Выпуск 30. – Киев: Техника. – 1980. – С. 60-65.
5. Кравчук А. М. Чернишев Д. О., Кравчук О. А. Гідравліка напірних перфорованих трубопроводів очисних споруд систем водопостачання та водовідведення: монографія / Київ: Київський національний університет будівництва й архітектури. 2021. – 207 с.
6. Егоров А. И. Гидравлика напорных трубчатых систем в водопроводных очистных сооружениях. – М.: Стройиздат, 1984. – 95 с.
7. Константинов Ю. М. Гидравлика: Ученик. – Киев: Вища школа, 1988. – 398 с.

МЕТОДИ ЗМЕНШЕННЯ ВТРАТ ВОДИ НА ВИПАРОВУВАННЯ З ПОВЕРХНЕВИХ ВОДНИХ ОБ'ЄКТІВ

О.Б. Грицив¹, В.А. Регуш², В.М. Жук², А.Я. Регуш³

¹ ТзОВ «Асоціація інженерних підприємств» м. Львів.

Національний університет "Львівська політехніка", м. Львів

² Національний університет "Львівська політехніка", м. Львів

³ Львівський національний університет природокористування, м. Львів

METHODS OF REDUCING THE WATER LOSSES DUE TO EVAPORATION FROM THE SURFACE OF WATER BODIES

O.B. Hrytsiv¹, V.A. Regush², V.M. Zhuk², A.Y. Regush³

¹ Association of Engineering Enterprises Ltd., Lviv

² Lviv Polytechnic National University, Lviv

³ Lviv National Environmental University, Lviv

Methods of reducing water evaporation from surface water bodies based on protective coatings are given. Protective films and shading balls reduce evaporation by blocking solar radiation to the water surface, reducing surface wind action and trapping water vapor on the water surface. These methods are characterized by aesthetics, their designs fit well into the architectural ensembles of hotels, rest houses, sanatoriums.

Враховуючи глобальний дефіцит водних ресурсів упродовж останніх десятиліть увага науковців прикута до активних пошуків, апробації та впровадження різних методів для зниження втрат води на випаровування. В роботі [1] проаналізовано наявні дані щодо тенденцій зміни висоти шару води, що випаровується з водойм, розташованих у різних регіонах України та відмічені перспективні шляхи зниження випаровування з поверхневих водних об'єктів. Проте практичне значення мають також наявні методи зменшення випаровування, які можуть бути корисними для захисту малих водойм, як природних (ставки, озера та ін.) так і штучних (басейнів, протипожежних резервуарів та ін.)

В загальному випадку величина випаровування залежить не тільки від географічного положення водного об'єкту, а також його геометричних розмірів. В зв'язку з цим слід відмітити наступні методи зменшення випаровування [9]:

1. Поглиблення водойми з одночасним зменшенням розмірів в плані, що дозволяє зменшити площу випаровування;
2. Насадження на берегах та на водоймі рослинності, що створює додаткове затінення та зменшує вплив вітру;
3. Для штучних водойм влаштування водонепроникного дна, що унеможлиблює інфільтрацію;
4. Влаштування захисного покриття над водоймою;
5. Влаштування захисної плівки із спеціальних добавок.

Через свою інноваційність два останні методи заслуговують особливої уваги. В роботі [2] автори детально опрацювали методику зменшення випаровування за допомогою ультра-тонких плівок полідиметилсилоксанів марок ПДМС-100 та ПДМС-200 товщиною 1 мкм. Отримано динаміку зміни в часі добових значень ефекту зменшення випаровування за допомогою плівок ПДМС, а також сумарного ефекту від початку досліджень.

В даній роботі наведемо приклади використання захисних покриттів.

Велика кількість досліджень ефективності використання захисних покриттів для водойм проводились в Австралії. У південно-східному Квінсленді ефект зменшення випаровування досліджувався на основі застосування плаваючих або

підвісних пластин (рис.1) [3].

Підвісні пластини (розглядаються як плівки) – це горизонтальні вітрилоподібні конструкції, які підвішені над водними поверхнями і підтримуються сталевими тросами та опорами. Підвісні системи характеризуються за їх прольотом та навантаженням. Матеріал плівок може відрізнитися від пористих тінювих екранів до непроникної пластмаси. Плівка зменшує випаровування за рахунок блокування сонячного випромінювання на поверхню води і відповідно зменшує споживання теплової енергії. Внаслідок чого знижується температура та потенціал поверхні води для випаровування. Покриття також зменшують поверхневу дію вітру, знижуючи градієнт тиску вітру над водою. Плівки затримують водяну пару на поверхні води, тим самим підвищуючи рівень вологості в пограничному шарі. Ефективність економії води залежить від того, як встановлюються плівки та від кількості водяної пари яка може проходити крізь матеріал.

Плаваючі пластини плавають на поверхні води і бувають модульні та плоскі. Вони відбивають частину сонячного випромінювання і виступають фізичними бар'єрами для проходження водяної пари як вертикально, так і горизонтально. На відміну від підвісних плівок, плаваючі пластини не передбачають опорних конструкцій, однак при наявності течії їх потрібно закріпити на водній поверхні за допомогою кріплення. У той час більшість плаваючих покривних виробів розроблені переважно для невеликих водойм. На практиці застосовують пластини з різних матеріалів, кольорів та форм. Недоліком модульних систем є часткове покривання водної поверхні, що дозволяє воді випаровуватися через непокриті проміжки.



Рис.1. Типи захисних покрив над водоймами [9]:

(a) плаваючі модулі AquaCap (Burston, 2002); (b) Листи тину E-VapCap (контроль випаровування Системи, 2006); (c) Підвісні проникні плівки (Netpro) ; (d) Підвісні непроникні плівки SuperSpan (Finn and Barnes, 2007).

Ефективність економії води залежить від конструкцій та форм модулів, а також матеріалу. Зрозуміло, що підвісні та плаваючі плівки є найефективнішими механізмами зменшення випаровування, оскільки вони значно зменшують надходження сонячної енергії випромінювання, і зменшують швидкість вітру безпосередньо над водою. Загалом, дослідження показують, що плівки можуть забезпечити ефективність зменшення випаровування більш ніж на 60%, а також зменшують заростання водойми водоростями, зменшують температуру води та знижують рівень розчиненого кисню. Отже, слід зауважити, що частково або

повністю покрити водойма може спричинити серйозне погіршення стану місцевої екосистеми [9].

Альтернативний метод накриття водних поверхонь – використання затінюючих кульок (рис. 2) [4]. Департамент води та енергетики США (LADWP) вперше використовував ці кульки в Каліфорнії в 2011 році для запобігання випаровування води та блокування УФ-променів, а також для запобігання утворенню шкідливих організмів та водоростей. Для дослідження використовували 4-дюймові чорні кульки з поліетилену високої щільності чорного кольору. Дослідження показали, що затінюючі кульки зменшили випаровування на водосховищі на 43-45%.

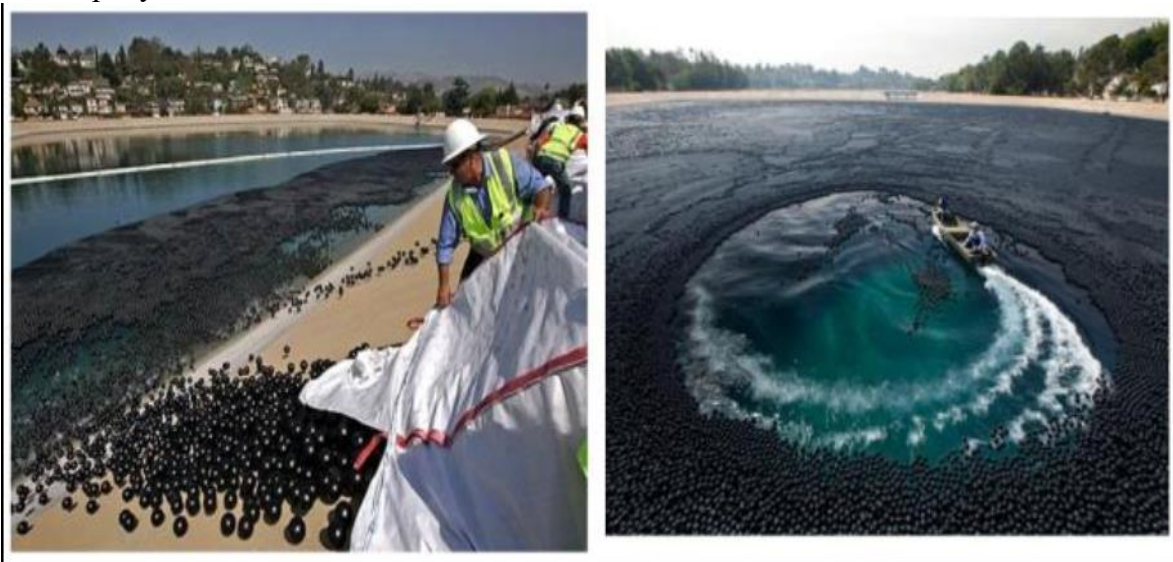


Рис.2. Затінюючі кульки [4].

Висновки

Наведено методи зменшення випаровування води з поверхневих водних об'єктів на основі захисних покриттів. Захисні плівки та затінюючі кульки зменшують випаровування за рахунок блокування сонячного випромінювання на поверхню води, зменшення поверхневої дії вітру та затримання водяної пари на поверхні води. Ці методи характеризуються естетичністю, їх конструкції вдало вписуються в архітектурні ансамблі готелів, будинків відпочинку, санаторіїв.

1. Жук В.М. *Актуальність та шляхи зменшення втрат води на випаровування з поверхневих водних об'єктів в Україні* / В.М. Жук, О.Б. Гриців, А.Я. Регуш // *Ресурси природних вод Карпатського регіону / Проблеми охорони та раціонального використання. Матеріали Дев'ятнадцятої міжнародної науково-практичної конференції (м.Львів, 8–9 жовтня, 2020 р.): збірник наукових статей – Львів: Національний університет «Львівська політехніка», 2020. – С25-28.*

2. Zhuk V., Rehush A., Burchenya S., Hrytsiv O. 2021. Long-term retardation of water evaporation by ultra-thin layers of polydimethylsiloxanes in the indoor conditions. *Journal of Ecological Engineering*, 22(8), 33-40.

3. Xi Yao, Hong Zhang, Charles Lemckert, Adam Brook, Peter Schouten. *Evaporation Reduction by Suspended and Floating Covers: Overview, Modelling and Efficiency. Urban Water Security Research Alliance Technical Report № 28/2010.* – С. 1–17.

4. Yara Waheeb Youssef, Anna Khodzinskaya. *A Review of Evaporation Reduction Methods from Water Surfaces. E3S Web of Conferences 97.* <https://doi.org/10.1051/e3sconf>.

ДОСЛІДЖЕННЯ ПИТАННЯ ФОРМУВАННЯ ЯКОСТІ ПОЛИВНОЇ ВОДИ

Сергій Усатий, Людмила Усата

Інститут водних проблем і меліорації НААН, м. Київ, Україна

usata.lg@gmail.com

RESEARCH ON THE FORMATION OF IRRIGATION WATER QUALITY

Serhii Usatyi, Liudmyla Usata

Institute of Water Problems and Land Reclamation of NAAS, Kyiv, Ukraine

The research results indicate the existing danger of losing the efficiency of drip irrigation systems due to the increased content of suspended particles of organic origin and confirm the conclusion that it is necessary to manage the quality of irrigation water by improving the technological schemes of water treatment and the design of drip irrigation systems.

На сьогодні реалізація завдання покращення якості водних джерел України відбувається в умовах повномасштабної агресії РФ та кліматичних змін, де основні заходи з поліпшення екологічного стану водних ресурсів базуються на інтегрованому управлінні за басейновим принципом [1, 7]. Якість води у поверхневих і підземних водних джерелах формується в дуже динамічних умовах та визначається інтенсивністю і напрямками фізичних, хімічних та біологічних процесів у воді, які прямо або опосередковано залежать від умов навколишнього середовища.

Формування складу поливної води, яка проходить шлях від джерела зрошення до водозбору, а потім до систем краплинного зрошення, визначається зовнішнім і внутрішнім водообміном, водним режимом та швидкістю води в джерелах зрошення. При цьому зміна рівня води та швидкості течії і витрат в джерелах зрошення призводить до значних коливань хімічного і біологічного складу водних мас [2-5], які можуть погіршувати придатність води у поливний період. Основними метеорологічними елементами, якими визначаються просторовий розподіл, сезонна варіабельність хімічного, біологічного і фізико-хімічного складу води у водних джерелах є атмосферні опади, температура і процес випаровування [4, 6]. Серед різноманіття гідрологічних чинників вагомими вважається об'єм водного стоку, гідродинамічні процеси, гідрофізичні показники водних мас та донні відклади.

Однією з причин забруднення водних об'єктів є поверхневий стік з сільськогосподарських угідь з інтенсивним використанням добрив і засобів захисту рослин [3, 4, 5]. Господарська діяльність, що ведеться в межах водозборів річок призводить до негативного впливу на загальний стан водних екосистем [6]. Серед різноманітних компонентів хімічного складу вод, які надходять до водних об'єктів від точкових та розподільних джерел, найбільшу увагу приділяють органічні речовини та біогенні елементи [5, 6, 7, 9]. Органічне забруднення поверхневих вод зумовлено надходженням продуктів життєдіяльності живих організмів, основна небезпека від яких полягає у споживанні розчиненого у воді кисню та їх окиснення, а далі - у формуванні умов дефіциту кисню, що призводять до значних порушень біологічних угруповань. Серед біогенних речовин домінуючу роль відіграють сполуки фосфору і азоту, де фосфор частіше лімітує розвиток автотрофних організмів [4, 5, 8]. Нітратне забруднення води забезпечується надмірним внесенням мінеральних і органічних добрив, неправильним зберіганням відходів тваринництва, відсутністю системи

каналізування в сільських житлових масивах, які призводять до збільшення концентрацій азотовмісних сполук у поверхневих і підземних водних джерелах. Наявність лісових насаджень і лісосмуг навколо водних об'єктів знижує забруднення води біогенними сполуками, поглинаючи та очищуючи води поверхневого стоку, однак сучасні площі таких насаджень є недостатніми для цього.

З підвищенням температури води у поверхневих джерелах на фоні високого вмісту біогенних елементів відбувається стимулювання евтрофікації і забруднення водних об'єктів, які обмежують їх використання для систем краплинного зрошення. У періоди зливових опадів, які, наприклад, були частими у поливному сезоні 2021 р., посилення процесів мінералізації і гуміфікації у ґрунтах збільшувало ймовірність надходження у поверхневі і підземні води водорозчинних солей. У 70 % досліджених об'єктів дощі зливого характеру посилювали емісію сполук азоту, фосфору і гумусових речовин із водозбірних територій та їх потрапляння у водні джерела. Найбільш забрудненими були відкриті водойми і річки у ландшафтах з еродованими, деградованими і гідроморфними ґрунтами. Упродовж весняного і літнього періодів джерела зрошення характеризувалися підвищеним вмістом розчинного заліза (рис. 1, 2), яке обмежувало придатність води для зрошення за технічними критеріями та вимагало додаткової водопідготовки відповідними заходами і технічними засобами.

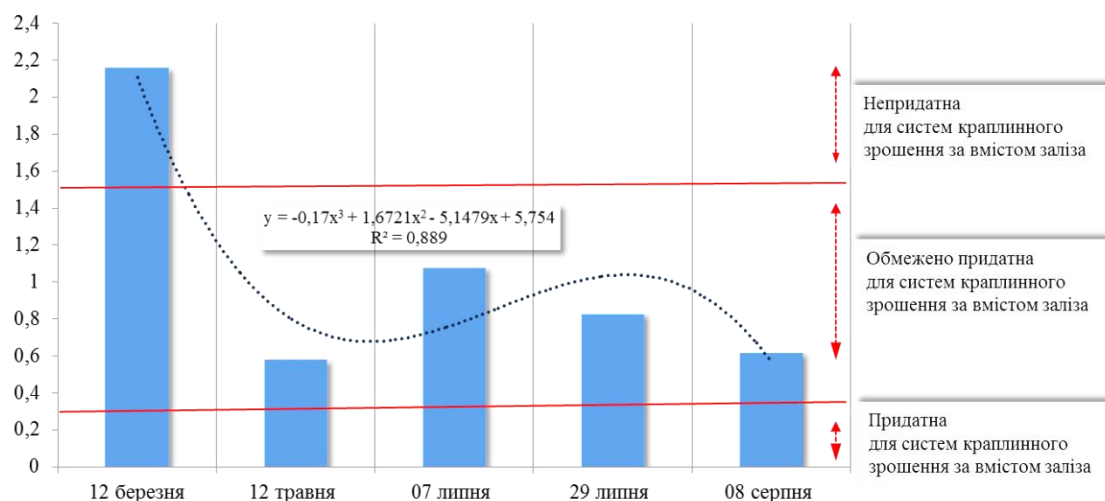


Рисунок 1 – Зміна придатності поливної води для зрошення залежно від вмісту розчинного заліза (мг/дм³) (р. Верке Закарпатської обл.)

У малопроточних річках, ставках і водосховищах поєднання антропогенних чинників з природними явищами (кліматичними, гідрологічними, гідрохімічними та ін.) зумовило значне погіршення якості води за хімічними показниками (рис. 2). Підвищена концентрація біогенних сполук у поєднанні з високою температурою посилювали ріст і розмноження гідробіонтів у джерелах зрошення, про що свідчить пряма залежність їх кількості, видів, чисельності та біомаси. З підвищенням температури води до 23,0 °С кількість гідробіонтів зростала та досягала максимальних показників, а, досягнувши рівня більше 26,5 °С, знижувалася у видовому складі. Потрапивши з водних джерел до систем краплинного зрошення вода проходить шлях по поливних трубопроводах, в яких створюються сприятливі поживні умови для гідробіонтів. Після фертигації (внесення добрив з поливною водою) у поливних трубопроводах залишаються

мінеральні сполуки (залишки мінеральних добрив), які стають поживним середовищем для вегетації гідробіонтів у світлонепроникних умовах.

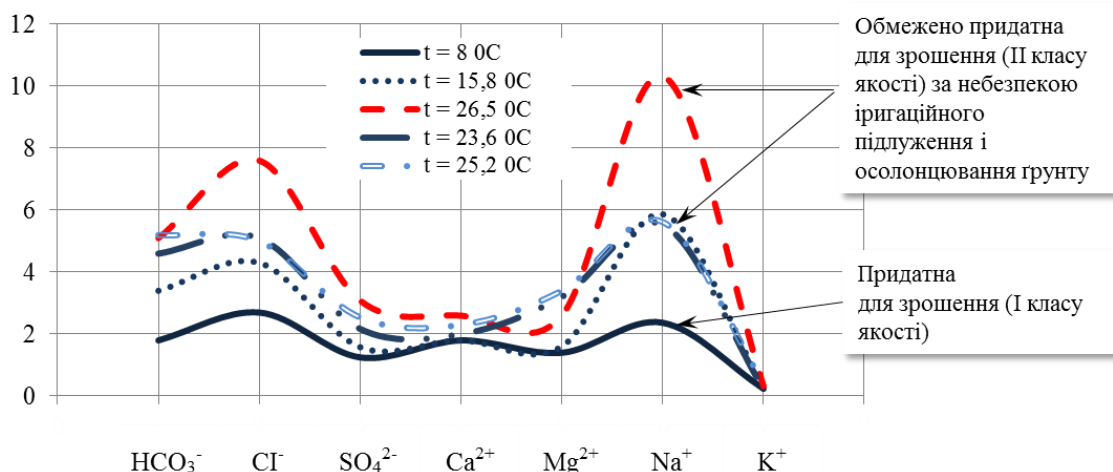


Рисунок 2 – Динаміка хімічного складу (мекв/дм³) поливної води та її придатність для зрошення залежно від температури (р. Верке Закарпатської обл.)

У поливній воді, відібраній з поливних трубопроводів, вміст азоту у 2,0 рази перевищував вміст у воді, відібраній відразу після фільтрації, а вміст фосфору – у 10,3 рази відповідно, що свідчить про формування у поливних трубопроводах відмінного від природних умов поживного середовища, достатнього для розвитку гідробіонтів [10]. Встановлений зв'язок між вмістом азоту, фосфору і гідробіонтів є дуже тісним (рис. 3).

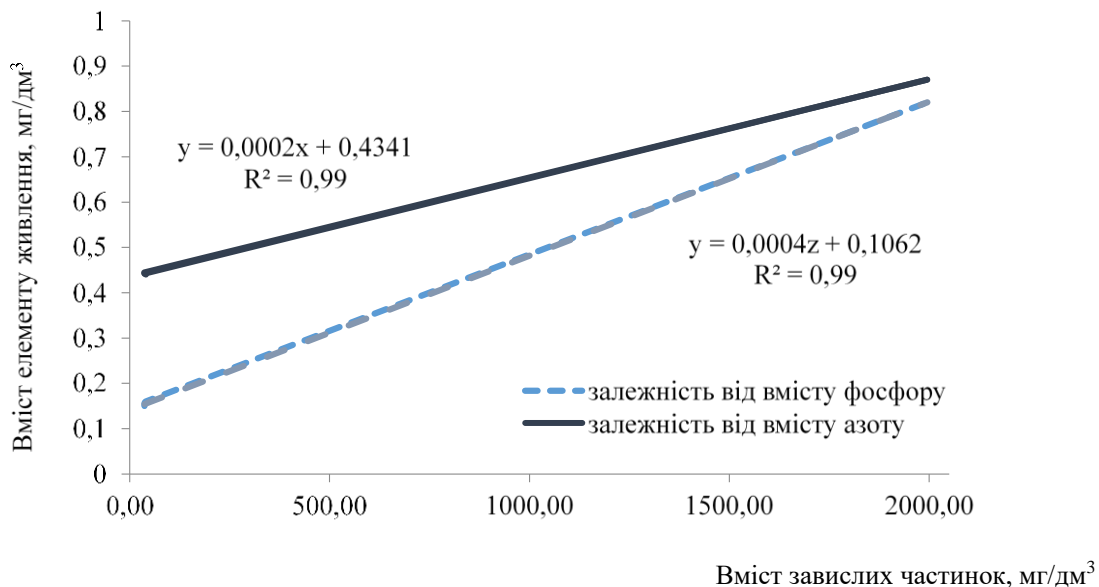


Рисунок 3 - Залежність вмісту завислих частинок органічного походження (гідробіонти) від загального вмісту азоту і фосфору у воді систем краплинного зрошення

Дослідженнями встановлено наявність процесу формування стійких комплексів завислих частинок органічного походження (гідробіонтів та детриту) безпосередньо в поливній мережі систем краплинного зрошення. Високе таксономічне і кількісне різноманіття цих комплексів запропоновано класифікувати в якості біологічної загрози системам краплинного зрошення, що

обумовлює втрату працездатності краплинних водовипусків.

Прогнозуючи зростаючий дефіцит водних ресурсів через воєнні дії та кліматичні зміни, використання краплинного зрошення як найбільш енергоефективного способу поливу стає викликом для зрошувального землеробства пов'язаного з необхідністю забезпечення систем зрошення поливною водою нормативної якості. Результати досліджень свідчать про існуючу небезпеку втрати працездатності систем краплинного зрошення через підвищений вміст завислих частинок органічного походження та підтверджують висновок про необхідність управління якістю води за рахунок удосконалення технологічних схем водопідготовки і конструкцій систем краплинного зрошення та розроблення конструкцій краплинних водовипусків, витратні характеристики яких не залежатимуть від вмісту завислих частинок.

Необхідність виконання досліджень обумовлена відсутністю нових знань, які б надали можливість описати процеси формування якості води на шляху її транспортування від джерела зрошення до точки водоподачі та дозволили б комплексно оцінити і завчасно передбачити її вплив на працездатність систем краплинного зрошення, меліоративний стан ґрунтів та продуктивність рослин за різних умов водо- і землекористування. Отримані нові знання дозволять управляти процесами формування якості води на шляху її транспортування, прогнозувати та завчасно усувати її негативний вплив.

1. Про схвалення Водної Стратегії України на період до 2050 року URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/1134-2022-%D1%80#n8>

2. Rokochinskiy A., Bilokon V., Frolenkova N. et al. Implementation of modern approaches to evaluating the effectiveness of innovation for water treatment in irrigation. *Journal of Water and Land Development*. 2020. №45 (IV-VI). 119-125 DOI:10.24425/jwld.2020.133053

3. Лобода Н.С., Козлов М.О. Оцінка водних ресурсів річок України за середніми статистичними моделями траєкторій змін клімату RCP4.5 та RCP8.5 у період 2021-2050 роки. *Укр. гідрометеорол. журн.* 2020. Вип. 25. С. 93-104 URL: <https://doi.org/10.31481/uhmj.25.2020.09>

4. Хільчевський В.К., Осадчий В.І., Курило С.М., Регіональна гідрохімія України. К.: ВПЦ «Київський університет», 2019. 343 с.

5. Осадча Н.М. Закономірності міграції гумусових речовин у поверхневих водах України: дис. д-ра геогр. Наук. УкрНДГМІ. Київ, 2012.

6. Екологічні основи управління водними ресурсами: навч. посіб. / А.І. Томільцева, А.В. Яцик, В.Б. Мокін та ін. К.: Інститут екологічного управління та збалансованого природокористування, 2017. 200 с.

7. Основні засади (стратегія) державної екологічної політики України на період до 2030 року URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/2697-19#n14>

8. Як сільському господарству адаптуватися і зменшити негативний вплив на водні ресурси URL: <https://infoindustria.com.ua/bez-vodi-i-borshhu-ne-zvarish-yak-silskomu-gospodarstvu-adaptuvatisya-i-zmenshiti-negativnij-vpliv-na-vodni-resursi/>

9. Постанова Кабінету Міністрів України від 2 вересня 2020 р. № 766 Про нормативи екологічно безпечного зрошення, осушення, управління поливами та водовідведенням URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/766-2020-%D0%BF#Text>

10. Usatyi S., Usata L. Monitoring observations on changes in irrigation water quality. *16th International Conference Monitoring of Geological Processes and Ecological Condition of the Environment (15-18 November 2022)*. 2022. 1-5 <https://www.earthdoc.org/content/papers/10.3997/2214-4609.2022580228>

Розділ 4

СУЧАСНІ ТЕХНОЛОГІЇ ПИТНОЇ ВОДИ

Chapter 4

MODERN DRINKING WATER TECHNOLOGIES

**ОТРИМАННЯ МЕМБРАН ІЗ ЗАДАНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ
МЕТОДАМИ ХІМІЧНОЇ МОДИФІКАЦІЇ ЗВОРОТНЬООСМОТИЧНИХ
МЕМБРАН**

Артем ТИВОНЕНКО, Тетяна МІТЧЕНКО, Сергій ВАСИЛЮК
Національний технічний університет України "Київський політехнічний
інститут імені Ігоря Сікорського, Київ, Україна
E-mail: temarr98@gmail.com

**OBTAINING MEMBRANES WITH SPECIFIED PROPERTIES
USING METHODS OF CHEMICAL MODIFICATION ON REVERSE
OSMOSIS MEMBRANES**

Artem TYVONENKO, Tetiana MITCHENKO, Sergey VASILYUK
National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic
Institute"

Abstract. The process of modifying reverse osmosis membranes with various chemical substances in order to obtain membranes with higher productivity and a given selectivity was studied, and the optimal conditions for its implementation were found. The possibility of obtaining deeply purified water with a balanced mineral composition when using modified membrane samples is shown.

Introduction. Currently, humanity is increasingly faced with the problem of shortage of clean drinking water. There are many methods to counter this crisis, however, one of the main solutions for obtaining clean water remains the use of the reverse osmosis method. This method has many advantages, but there are certain disadvantages, including the low salinity of the purified water and the low performance of domestic and commercial systems. These disadvantages require the use of additional processes for the remineralization of purified water, such as the dosing of salt solutions, the use of salts for remineralization, and others. To increase the productivity of reverse osmosis household and commercial systems, storage tanks are used, which can be the epicenter of secondary microbiological contamination of water, which necessitates the use of additional disinfection methods, for example, UV emitters. These factors complicate the operation of the system and increase the cost of purified water. Exclusion of these shortcomings is possible when using membranes with increased productivity and specified selectivity to obtain water with a balanced mineral composition. As part of this work, it was planned to obtain membranes with specified properties that are based on reverse osmosis membranes using chemical modification methods.

Modification process. XLE (DOW Filmtec, USA) and TU-14 (Source Water, China) membranes were modified.

Solutions of sodium hypochlorite (Cl^+ - 1280 ppm), sodium metabisulfite ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 1%), glycerin ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ 5 %) were used as modifying agents.

The membrane sheet was processed in static conditions. The effect of active chlorine on the membrane was 30720 ppm*h. The time of membrane soaking in metabisulfite and glycerin solutions was 30 minutes. Membranes were washed with reverse osmosis water until there was no reaction to active chlorine. Drying of the membrane sheet lasted for 48 hours at room temperature.

Ten membrane samples obtained under different modes of modification were then studied. Modes of membrane modification are listed in Table 1.

Membrane testing. The process of membrane samples testing was carried out on a Sterlitech CF042 cell at a pressure of 8 bar using a model solution. During the test, the following parameters were controlled: productivity and selectivity of membrane

samples, as well as salinity, color, and pH of the model solution.

Table 1. Methods of membrane modification

No. of membrane sample	Type of membrane sheet	Membrane modification mode				
		Chlorination	Washing	Na ₂ S ₂ O ₅	Na ₂ S ₂ O ₅ +C ₃ H ₈ O ₃	Drying
1	XLE	-	-	-	-	-
2	TU-14	-	-	-	-	-
3	XLE	✓	✓	-	-	-
4	TU-14	✓	✓	-	-	-
5	XLE	✓	✓	-	-	✓
6	TU-14	✓	✓	-	-	✓
7	XLE	✓	✓	✓	-	✓
8	TU-14	✓	✓	✓	-	✓
9	XLE	✓	✓	-	✓	✓
10	TU-14	✓	✓	-	✓	✓

Results and conclusions. The results of the study of the initial and modified membranes are shown in Table 2

Table 2. Characteristics of initial and modified membranes

No. of membrane	Productivity, dm ³ /(m ² *h)	Selectivity, %	TDS, ppm	Color, deg	pH
1	65,9	92,3	18,5	0	7,4
2	69,9	94,9	12,2	0	7,4
3	78,6	68,1	76,3	0	8
4	86,6	75,3	59,0	0	7,9
5	-	-	-	-	-
6	-	-	-	-	-
7	27,1	91,7	19,6	0	7,6
8	35,2	90,6	22,2	0	7,5
9	79,3	52,9	112	0	8,2
10	85,2	50,6	117	0	8,2
Initial water	-	-	240	30	8,4

As can be seen from the above results, the best properties were demonstrated by modified membranes No. 9 and 10, which were treated with sodium hypochlorite, followed by washing with water, and treatment with a solution of sodium metabisulfite and glycerol, followed by drying. The indicated mode of modification allows to increase the productivity of the XLE membrane (DOW Filmtec, USA) by 20.3%, and TU-14 (Source Water, China) by 21.9%. At the same time, the selectivity of both membranes decreased by 39.4% and 44.3%, respectively. The salinity of the water after passing through membrane samples No. 9 and 10 was 112 and 117 ppm, respectively, pH - 8.2, and the color of the water was below the measurement level, which meets the requirements for the quality of water with a balanced mineral composition.

The obtained results demonstrated the possibility of obtaining membranes with the given performance and selectivity characteristics by chemical modification of reverse osmosis membranes XLE (DOW Filmtec, USA) and TU-14 (Source Water, China) with solutions of sodium hypochlorite, sodium metabisulfite, and glycerin. The use of the obtained samples of modified membranes allows getting deeply purified water with a balanced mineral composition.

ОЧИЩЕННЯ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ВІД ФЛУОРУ ПРИРОДНИМИ СОРБЕНТАМИ ТА ЇХ МОДИФІКОВАНИМИ ЗРАЗКАМИ

В.С. Куриленко, Н.М. Толстопалова, О.В. Сангінова, Т.І. Обушенко
Національний технічний університет України "Київський політехнічний
інститут імені Ігоря Сікорського", Київ, Україна
vi.kurylenko@kpi.ua

**PURIFICATION OF AQUEOUS SOLUTIONS FROM FLUORINE BY
NATURAL SORBENTS AND THEIR MODIFIED SAMPLES**
Viktor Kurylenko, Natali Tolstopalova, Olga Sanginova, Tatiana Obushenko
National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic
Institute", Kyiv, Ukraine

У даній роботі досліджено адсорбцію флуорид-іонів (F^-) за допомогою природних сорбентів, таких як бентоніт і цеоліт, а також їх активованих і модифікованих аналогів. Експерименти з адсорбції проводили при різних початкових концентраціях F^- та рівнях рН, досліджувалась адсорбційна ефективність бентоніту та цеоліту разом з їх активованими та модифікованими версіями за різних умов.

Флуор це елемент, що присутній у навколишньому середовищі як природним чином, так і через діяльність людини [1]. Незважаючи на його корисний вплив у низьких концентраціях, такий як запобігання карієсу, надмірне споживання флуору може шкодити здоров'ю. Надмірна концентрація флуору в питній воді, наприклад, може спричинити флюороз зубів і скелета, що є серйозною проблемою для охорони здоров'я в кількох частинах світу [2]. Таким чином, видалення надлишку флуору з джерел питної води є темою значної важливості та наукового інтересу.

Існують різні методи очищення водних розчинів від іонів флуору: осадження, мембранні процеси, електрокоагуляція, адсорбція, іонний обмін [3]–[7]. Кожен із цих методів має свої переваги та недоліки.

Адсорбція є перспективним підходом для видалення флуору завдяки своїй простоті, економічній ефективності та можливості використання різноманітних адсорбентів. Адсорбція передбачає накопичення іонів флуориду на поверхні твердого матеріалу або адсорбенту, що ефективно знижує концентрацію флуориду у воді [8]. Серед різноманітних досліджених адсорбентів природні сорбенти привернули значну увагу завдяки їх великій кількості, низькій вартості та екологічності [9]. Природні сорбенти, такі як бентоніт і цеоліт, продемонстрували багатообіцяючі результати в адсорбуванні та, таким чином, видаленні флуору з води. Ці матеріали мають перевагу в тому, що вони природного походження, недорогі та широкодоступні, що робить їх вигідними для очищення великих об'ємів води.

Ефективність природних сорбентів часто можна підвищити за допомогою процесів активації або модифікації, спрямованих на збільшення кількості активних центрів або зміну властивостей поверхні для посилення адсорбції флуору [10]. Це дослідження спрямоване на вивчення адсорбційної здатності природних сорбентів та їх активованих або модифікованих версій для видалення флуору.

Матеріали та методи: Адсорбцію проводили з використанням бентонітових та цеолітових сорбентів при різних вихідних концентраціях флуориду (3, 5, 10 та 15 мг/дм³) та рівнях рН (7,5 та 3,7), рівень рН регулювався за допомогою 0,1М

розчину HCl. Кислотну активацію сорбентів проводили розчином 2М HNO₃, а модифікацію – Al(NO₃)₃. Кількість використовуваного сорбенту становила для деяких серій експериментів 1 г на 100 см³ розчину, а для деяких становила 0,1 г на 100 см³.

Результати: Було досліджено ефективність природних цеоліту на бентоніту без регуляції рН та з регуляцією (Рис.1).

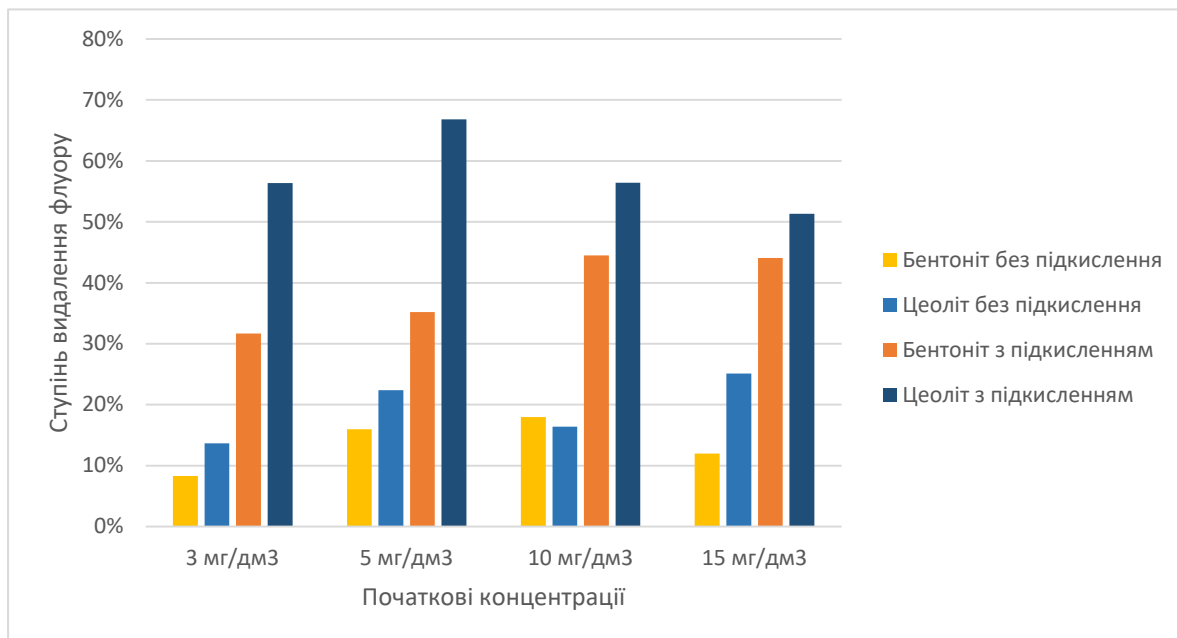


Рис.1 Порівняння ефективності природних цеоліту на бентоніту без підкислення та з підкисленням.

Бентоніт при рН 7,5 (без регулювання рН):

Ефективність адсорбції бентоніту при нерегульованому рН 7,5 була обмежена, можливо, через несприятливу електростатичну взаємодію між негативно зарядженими іонами F⁻ і слабо зарядженою поверхнею бентоніту. Відсоток видалення спочатку підвищився від 8,33% (C₀ = 3 мг/дм³) до 18% (C₀ = 10 мг/дм³), а потім зменшився до 12% (C₀ = 15 мг/дм³), що свідчить про межу адсорбційної ємності.

Цеоліт при рН 7,5 (без регулювання рН):

Цеоліт продемонстрував трохи кращу адсорбційну ефективність, ніж бентоніт при рН 7,5. Вищу ефективність можна пояснити наявністю більш доступних і активних центрів адсорбції на поверхні цеоліту порівняно з бентонітом. Проте загальна адсорбційна здатність залишалася відносно низькою, з відсотками видалення від 13,67% до 25,13%.

Бентоніт при рН 3,7 (підкислений 0,1 М HCl):

Підкислення розчину до рН 3,7 значно покращило адсорбційну ефективність бентоніту, причиною є протонування поверхні бентоніту, що сприяло адсорбції іонів F⁻ через електростатичну взаємодію. Відсоток видалення збільшувався з вищими початковими концентраціями флуору, коливаючись від 31,67% до 44,5%.

Цеоліт при рН 3,7 (підкислений 0,1 М HCl):

Подібним чином підкислення до рН 3,7 підвищило адсорбційну здатність цеоліту. Протонування поверхні цеоліту могло створити більш активні центри адсорбції, що призвело до вищого відсотка видалення флуору. Відсоток видалення коливався від 51,33% до 66,8%, причому найвища ефективність спостерігалася при C₀ = 5 мг/дм³.

Цеоліт, активований кислотою:

Кислотна активація 2М HNO_3 суттєво підвищила ефективність адсорбції цеоліту. Процес активації сприяв видаленню домішок та збільшенню кількості активних центрів адсорбції, що призвело до майже повного видалення іонів флуору у всіх початкових концентраціях через 120 хвилин. Було проведено дослідження ступеня видалення відносно часу (Рис. 2), після 15 хвилин від 96,87% до 99,57%, після 180 хвилин була досягнута рівновага у всіх зразках досягаючи ступенів видалення від 99,93% до 99,97%. В зв'язку з цим було вирішено зменшити дозу сорбенту в 10 разів в наступних дослідах.

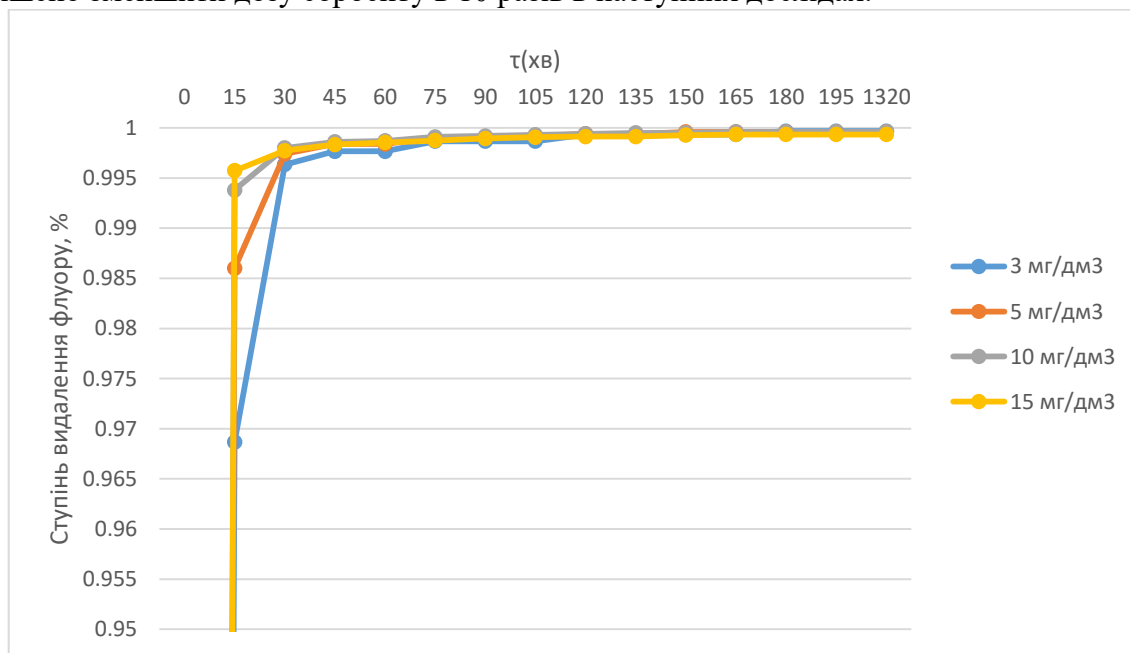


Рис. 2 Залежність ступеню видалення флуору від часу

Кислотно активований цеоліт зі зниженою кількістю сорбенту (0,1 г на 100 см^3):

Зменшення кількості сорбенту до 0,1 г на 100 см^3 знизило ступінь видалення флуору. Нижча ефективність пов'язана з недостатньою кількістю доступних місць адсорбції для іонів F^- в результаті зменшення кількості сорбенту. Відсоток видалення зменшувався від 95,97% до 52,6% зі зростанням початкової концентрації (Рис. 3).

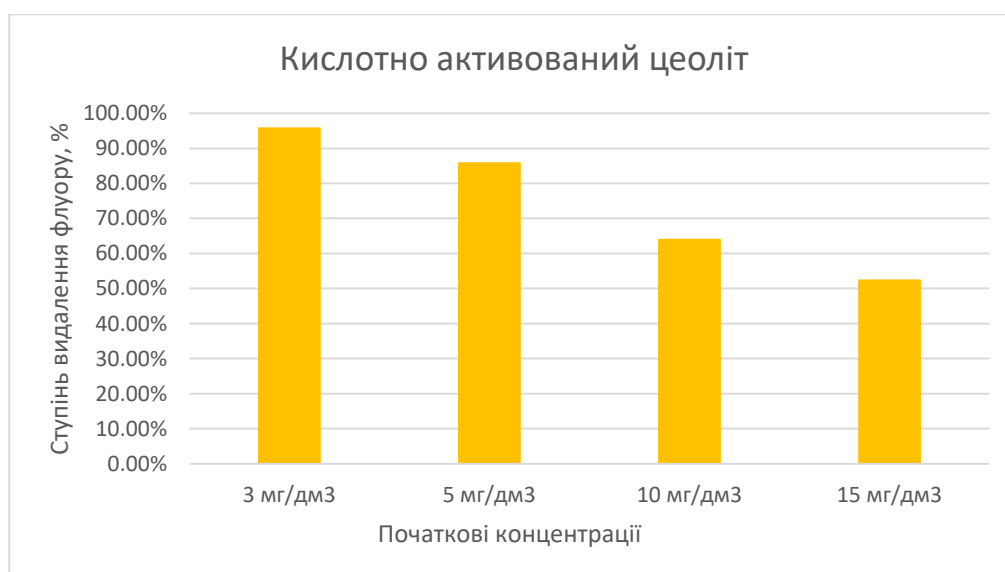


Рис. 3 Ступінь видалення флуору при зменшенні дози сорбенту

Модифікований бентоніт $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$:

Модифікація бентоніту $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ призвела до нижчої ефективності адсорбції порівняно з кислотно-активованим цеолітом. Зниження ефективності можна пояснити блокуванням або частковим зайняттям активних центрів адсорбції алюмінієм, що може перешкоджати адсорбції іонів F^- . Відсоток видалення коливався від 21,33% до 24,4%.

Експериментальні дані свідчать про те, що хоча як природні, так і активовані сорбенти можуть ефективно знижувати концентрацію флуориду, на рівень ефективності впливають такі фактори, як початкова концентрація флуориду, рН розчину та специфічний процес модифікації або активації, застосований до сорбенту.

Результати показують, що кислотна активація цеоліту та бентоніту значно підвищує їх адсорбційну ефективність, роблячи їх більш ефективними у видаленні флуору порівняно з їхніми немодифікованими формами.

- [1] W. M. Edmunds and P. L. Smedley, "Fluoride in natural waters," *Essentials of Medical Geology: Revised Edition*, pp. 311–336, Jan. 2013, doi: 10.1007/978-94-007-4375-5_13.
- [2] World Health Organization, "Fluoride in drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality," 2009.
- [3] T. Arfin and S. Waghmare, "Fluoride removal from water by various techniques: Review," *International Journal of Innovative Science, Engineering & Technology*, vol. 2, pp. 560–571, Dec. 2015.
- [4] J. Singh, P. Singh, and A. Singh, "Fluoride ions vs removal technologies: A study," *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 9, no. 6, pp. 815–824, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.06.005>.
- [5] M. Mohapatra, S. Anand, B. K. Mishra, D. E. Giles, and P. Singh, "Review of fluoride removal from drinking water," *J Environ Manage*, vol. 91, no. 1, pp. 67–77, 2009, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.08.015>.
- [6] M. Suneetha, B. Sundar, and K. Ravindhranath, "Studies on defluoridation techniques: A critical review," vol. 8, pp. 295–309, Dec. 2015.
- [7] P. Renuka and K. Pushpanjali, "Review on Defluoridation Techniques of Water 1," 2013.
- [8] A. Bhatnagar, W. Hogland, M. Marques, and M. Sillanpää, "An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications," *Chemical Engineering Journal*, vol. 219, pp. 499–511, Mar. 2013, doi: 10.1016/J.CEJ.2012.12.038.
- [9] G. Alagumuthu and M. Rajan, "Equilibrium and kinetics of adsorption of fluoride onto zirconium impregnated cashew nut shell carbon," *Chemical Engineering Journal*, vol. 158, no. 3, pp. 451–457, Apr. 2010, doi: 10.1016/J.CEJ.2010.01.017.
- [10] A. Bhatnagar, E. Kumar, and M. Sillanpää, "Fluoride removal from water by adsorption—A review," *Chemical Engineering Journal*, vol. 171, no. 3, pp. 811–840, Jul. 2011, doi: 10.1016/J.CEJ.2011.05.028.

ЗНИЖЕННЯ КАЛАМУТНОСТІ ВОДИ КЕРАМІЧНИМИ МАТРИЦЯМИ НА ОСНОВІ Al_2O_3

Ірина КОСОГІНА, Марія КОРСУНОВСЬКА

*Національний технічний університет України "Київський політехнічний
інститут імені Ігоря Сікорського", Київ, Україна
kosoginairyna@gmail.com*

REDUCTION OF WATER TURBIDITY WITH CERAMIC MATRICES BASED ON Al_2O_3

Iryna KOSOGINA, Maria KORSUNOVSKA

*National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute",
Kyiv, Ukraine*

Здійснено синтез керамічних матриць методом сухого пресування з подальшою термообробкою за температури 950 °С та 1100 °С. Досліджено вплив типу та вмісту пороутворювача на пористість синтезованих керамічних матриць. Встановлено, що найвищою пористістю - 70,3 % володіють керамічні матриці з вмістом пороутворювача гідрокарбонату амонію 16%. Зразок керамічної матриці із загальною пористістю 56,2 % з вмістом пороутворювача $CaCO_3$ 12,5 %, виготовлений за температури спікання 950 °С, продемонстрував достатньо високу ефективність 38 % очищення води від завислих речовин, які надають воді каламутності.

Останнім часом для зниження каламутності води все частіше почали використовувати мембранні технології із застосуванням полімерних та керамічних мембран. Перевагою використання полімерних мембран є їх відносно низька вартість та вузький діапазон розподілу пор, а їх недоліком – схильність до забруднення. У цьому плані керамічні мембрани є перспективнішими, оскільки вони є термічно та хімічно стійкими, легкі в очищенні та мають тривалий строк служби. Додатковою перевагою керамічних мембран, на відміну від полімерних, є їх висока стійкість до біологічного обростання.

Ефективність зниження каламутності води на керамічних та полімерних мембранах майже однакова, проте керамічні мембрани мають вищу продуктивність та повільніше забиваються. З літературних даних відомо, що 98 % завислих речовин може видалятися керамічно-мембранною фільтрацією за різних умов проведення досліджень [1].

Для видалення частинок, що викликають каламутність води, можуть бути використані керамічні мембрани, виготовлені з неорганічних матеріалів, наприклад, оксиду цирконію, глинозему, оксиду титану, карбїду чи оксиду кремнію [2]. В роботі [3] наведено результати дослідження ефективності усунення каламутності води пористими керамічними мембранами на основі SiC з додаванням до складу або невеликої кількості глини, або золи промислових відходів.

Великий інтерес представляє синтез пористих керамічних мембран з підвищеною пористістю та високою ефективністю затримання забруднюючих речовин в процесі фільтрування. Для створення високої пористості можуть бути використані такі пороутворювачі, як алюмінієва пудра, тирса, крохмаль, вуглець або органічні сполуки. В роботі [4] автори отримали симетричні плоскі металокерамічних матриці для мембран на основі суміші каоліну та алюмінію з відкритою пористістю 28,5%.

Метою дослідження було встановлення пористості зразків керамічних матриць, виготовлених методом пресування з подальшою термообробкою та

перевірка ефективності застосування отриманих матриць для видалення з води нерозчинних завислих речовин, які надають воді каламутності. Перевірка ефективності отриманих керамічних матриць здійснювалась на модельному розчині з вмістом спонділової глини 100 мг/дм³.

Матриці керамічних мембран (КМ) виготовляли методом сухого пресування попередньо подрібненої та змішаної у різних співвідношеннях вихідної сировини з подальшим спіканням. Пресування проводили за допомогою ручного гідравлічного пресу, тиск пресування 8 тон. Отримані керамічні мембранні матриці мали вигляд дисків діаметром 2,2 см та товщиною 4 мм. Склад зразків керамічних матриць наведено в таблиці 1.

Таблиця 1 - Склад зразків керамічних матриць

Зразок	Al ₂ O ₃ , %	SiO ₂ , %	NH ₄ HCO ₃ , %	CaCO ₃ , %	SiC, %	Na ₂ SiO ₃ , %	Крохмаль, %
КМ-1	41,7	8,3	-	12,5	8,3	8,3	20,9
КМ-2	41,7	8,3	12,5	-	8,3	8,3	20,9
КМ-3	41	10	14	-	10	10	15
КМ-4	39	10	16	-	10	10	15

Такі складові, як крохмаль, гідрокарбонат амонію та карбонат кальцію використовували як пороутворювачі.

Після етапу пресування сформовані зразки піддавали термообробці за температури 950 °С для зразків КМ-1 та КМ-2, а зразки КМ-3 та КМ-4 з метою підвищення міцності мембранних матриць піддавали термічній обробці за температури 1100°С. Термообробку проводили у муфельній печі, швидкість нагрівання підтримували 5 С/хв для мінімізації теплових навантажень та з поетапним нагріванням й ізотермічною витримкою за 95 °С та 350 °С впродовж 30 хвилин, а за кінцевих температур 950 °С або 1100°С – впродовж 60 хвилин. Після термообробки зразки охолоджували в муфельній печі до кімнатної температури. Всі зразки після процесу пресування тримали свою форму.

Пористість отриманих зразків визначали за методикою згідно ДСТУ ISO 5017:2014 [5]. Результати наведено в таблиці 2.

Таблиця 2 - Результати дослідження пористості зразків керамічних матриць

Зразки	Пористість відкрита, P _{відкр} , %	Пористість загальна, P _{заг} , %
КМ-1	50,3	56,2
КМ-2	54,7	65,4
КМ-3	46,4	68,1
КМ-4	47,8	70,3

Отримані дані дозволяють стверджувати, що керамічні матриці володіють достатньо високою пористістю і можуть бути використані у процесах очищення води від завислих речовин, які надають воді каламутності.

Використання більш високої кінцевої температури спікання керамічної матриці КМ-3 та КМ-4 позитивно впливає на пористість та механічну міцність отриманих зразків. Загальна пористість для зразків, витриманих за температури 1100 °С, вища, ніж для отриманих за температури 950 °С. Встановлено, що на формування відкритої пористості вплив має кількість пороутворювача у складі КМ.

Здійснено перевірку ефективності застосування отриманих керамічних матриць по відношенню до неорганічних нерозчинних забруднень, які надають

воді каламутності (рис.1).

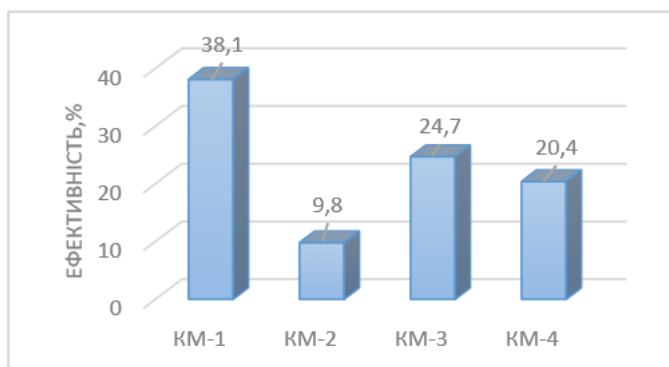


Рисунок 1 – Ефективність зниження каламутності води зразками керамічних матриць

Встановлено, що найвищою ефективністю по відношенню до нерозчинних сполук з досліджуваних керамічних матриць володіє зразок КМ-1, для якого ступінь вилучення нерозчинних речовин склав 38 %, решта зразків керамічних матриць показали ефективність від 10 % для зразка КМ-2 до 24 % для КМ-3 з вмістом пороутворювача 14 %. Така низька ефективність може бути спричинена наявністю в

керамічних матрицях пор більшого розміру ніж розмір частинок, що видаляються. Підвищити ефективність зниження каламутності можливо шляхом нанесення селективного шару на керамічні матриці, що дозволить отримати композитну структуру мембран з меншим розміром пор.

Отже, здійснено синтез керамічних матриць різного складу методом сухого пресування з подальшою термообробкою. Досліджено пористість синтезованих матриць керамічних мембран. Виявлено, що пористість керамічних матриць суттєво залежить від вмісту гідрокарбонату амонію в складі керамічної матриці. Так, при вмісті 12,5 % пористість склала 65,4 %, тоді як при вмісті 16 % NH_4HCO_3 – 70,3%. Зразок КМ-1 із загальною пористістю 56,2 % з вмістом пороутворювача 12,5 % CaCO_3 , виготовлений за температури спікання 950 °С, виявив достатньо високу ефективність очищення води від завислих речовин – на рівні 38 %.

Для підвищення ефективності зниження каламутності керамічними матрицями їх необхідно додатково модифікувати з метою отримання композитної структури мембран з меншим розміром пор.

Список використаних джерел

1. W. Park, S. Jeong, S.-J. Im, A. Jang, High turbidity water treatment by ceramic microfiltration membrane: Fouling identification and process optimization. *Environmental Technology & Innovation*. 2020, 17, 100578 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2019.100578>.
2. A. O. Serhiienko, T. A. Dontsova, O. I. Yanushevska, S. V. Nahirnayk, H.-B. Ahmad, Ceramic membranes: New trends and prospects (short review). *Water and water purification technologies. scientific and technical news*. 2020, 27 (2), P. 4–31 DOI: <https://doi.org/10.20535/2218-93002722020208817>.
3. D. Das, N. Kayal, M. D. Innocentini, Permeability behavior and wastewater filtration performance of mullite bonded porous SIC ceramic membrane prepared using coal fly ash as sintering additive. *Transactions of the Indian Ceramic Society*. 2021, 80 (3), P. 186–192 DOI: <https://doi.org/10.1080/0371750x.2021.1934122>.
4. M. Issaoui, L. Limousy, B. Lebeau, J. Bouaziz, M. Fourati, Design and characterization of flat membrane supports elaborated from kaolin and aluminum powders. *Comptes Rendus Chimie* 2016, 19 (4), P. 496–504 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.crci.2015.10.011>.
5. ДСТУ ISO 5017:2014 Вироби вогнетривкі цільні формовані. Метод визначення уявної щільності, відкритої пористості та загальної пористості (ISO 5017:1998, IDT).

ФУНКЦІОНАЛЬНІ ДОБАВКИ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА ПЕТ-ТАРИ ТА АКТУАЛЬНІСТЬ ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ МІГРАЦІЇ У ФАСОВАНІ ВОДИ ТА НАПОЇ

Олена КОВАЛЕНКО

*Одеський національний технологічний університет, Одеса, Україна
e_kov@ukr.net*

FUNCTIONAL ADDITIVES FOR THE PRODUCTION OF PET CONTAINERS AND THE RELEVANCE OF RESEARCHING THEIR MIGRATION IN PACKAGED WATER AND BEVERAGES

Olena KOVALENKO

Odesa National University of Technology, Odesa, Ukraine

Показана актуальність досліджень безпеки харчової продукції, фасованої в ПЕТ-тару. Розглянуто природу основної сировини і функціональних добавок, що використовують при виробництві такої тари. Охарактеризовано причини, що обумовлюють міграцію компонентів функціональних добавок у воду чи напої в процесі їх зберігання в полімерній тарі. Зазначено напрямки удосконалення технологій виробництва фасованих вод і напоїв з урахуванням результатів дослідження міграції токсичних домішок у харчові рідини в процесі їх зберігання в полімерній тарі.

Питання безпеки для споживачів води і напоїв, фасованих в ПЕТ-тару є актуальним. Попит на такі харчові продукти постійно зростає. Відповідно підвищується потреба на легку та зручну у використанні полімерну тару. Для сьогодення ще важливою перевагою ПЕТ-тари є можливість її утилізації з подальшою переробкою у вторинний гранулят. А він є дешевшою за первинний гранулят сировиною, знаходить застосування при виробництві технічних пластиків, а також може додаватися до первинного грануляту з метою економії ресурсів та зниження собівартості ПЕТ-тари. Із вихідного грануляту литтям під тиском виготовляють преформи, а із преформ на спеціальних машинах за високих температур видувають пляшки.

Сировиною для грануляту є поліетилентерефталат. Це напівкристалічний полімер, який відноситься до полієфірів. Його синтезують шляхом полімеризації терефталевої кислоти із етиленгліколем з подальшою поліконденсацією утворених олігомерів в присутності каталізатора. В якості каталізаторів можуть бути використані триоксид сурми, оксид титану чи інші [1, 4]. Поширеним є твердження, що полімер ПЕТ інертний по відношенню до харчової продукції та забезпечує збереження її якості при дотриманні регламентованих умов її зберігання. З цим можна погоджуватися, якщо не брати до уваги мономеру та олігомери, що не прореагували до кінця в процесі синтезу, продукти термічної деструкції полімеру, що можуть утворюватися при високотемпературному видуві пляшок, каталізатор. Вони присутні в ПЕТ-тарі, за певних умов мігрують у харчову рідину і серед них є небезпечні для людини речовини [2]. Спочатку домішки мігрують до поверхні пластику, а потім у харчовий розчин. Швидкість їх переміщення залежить від маси, розміру та заряду мігруючої частки, від її хімічних властивостей та концентрації, від нерівномірності поверхні та товщини пластику, від хімічного складу та температури харчової рідини, від умов в навколишньому середовищі тощо. Огляд досліджень процесів міграції із ПЕТ-тари у харчові рідини сурми та низки органічних речовин показав, що швидко мігрують речовини з молекулярною масою менше 600 г/моль. Переважно це неорганічні речовини, зокрема важкі метали. Серед органічних - це

формальдегід, етилен, бутадієн та інші [3]. Але і це ще не все. Недостатньо уваги приділяється речовинам, які додають при синтезі полімеру з метою покращення функціональних властивостей преформ і ПЕТ- тари. Тому метою дослідження стало вивчення призначення, хімічного складу, товарного вигляду таких добавок та здатності їх мігрувати із ПЕТ-тари у воду та напої.

Відомо про більш ніж десяток груп добавок різного призначення для синтезу полімерів. До основної сировини можуть додавати пластифікатори, хімічно активні антипірени, антиоксиданти, термостабілізатори, поглиначі кислот, нуклеатори, антистатики, мастила і ковзаючі агенти, наповнювачі та армуючі добавки, біоциди та барвники. Всі ці добавки називають функціональними, оскільки додавання їх має за мету покращити споживчі та експлуатаційні характеристики і властивості полімерної продукції, сприяти зростанню продуктивності обладнання [3]. Пластифікатори підвищують розтяжність, міцність, гнучкість і ударну стійкість полімерних матеріалів. Антипірени посилюють їх вогнестійкість. Для зниження інтенсивності окислювальної деструкції полімеру під впливом ультрафіолетового опромінення застосовують антиоксиданти або УФ-блокатори. Для зменшення інтенсивності термічного розкладання полімеру при його тривалій експлуатації за високих температур – термостабілізатори. Нуклеатори прискорюють процеси отримання полімеру, підвищують його прозорість. Антистатики знімають статичну електрику з полімеру. Мастила та ковзаючі агенти запобігають злипанню полімерних плівок одна з одною, прилипанню полімеру до металу, що в свою чергу дозволяє краще відокремлювати преформи від пресу. Біоциди стримують розвиток мікроорганізмів на поверхні тари. Барвники забезпечують різноманіття кольорів полімерних матеріалів, а наповнювачі та армуючі добавки посилюють каркас тари, її міцність та стійкість до механічних впливів. Функціональні добавки можуть бути органічного та неорганічного походження. Кількість хімічних речовин, що можуть виступати в ролі добавок, значна. Перспективною є розробка сумішей добавок комплексної дії. Вибір для виробництва функціональних добавок залежать від виду полімеру, вимог до його якості, потужності виробництва. Витрати добавок також є різними і залежать від виду та призначення полімеру [3].

Не всі із перелічених вище груп функціональних добавок використовують у виробництві ПЕТ-тари для води і напоїв. Огляд сайтів виробників функціональних добавок для виготовлення плівок, волокон і смол із поліетилентерефталату показав, що найбільш поширеними у використанні є антиоксиданти та блокатори УФ-променів, антистатики, нуклеатори, пластифікатори, ковзаючі агенти, різні наповнювачі та барвники. В якості пластифікаторів можуть бути використані сполуки органічного походження, наприклад такі як дипентилфталат, диізобутилфталат та інші [3]. Додавання аморфного кремнезему при синтезі ПЕТ забезпечує підвищену стійкість до стирання полімеру та антизлипаючі властивості полімерних плівок [4]. В якості неорганічного антиоксиданту та УФ-блокатору використовують оксид титану [4]. Серед органічних антиоксидантів поширеними є арилами́ни [3]. Як наповнювачі для полімеру ПЕТ застосовують карбонат кальцію, оксид чи гідроксид алюмінію. Карбонат кальцію зменшує коефіцієнт тертя, а також робить плавним хід полімерних плівок та волокон. Оксид алюмінію чи гідроксид алюмінію є прозорими антиблокуючими добавками [4]. Легований сурмою оксид олова можуть використовувати для забезпечення високої видимої прозорості полімеру ПЕТ, протидії статичній електриці, збереження властивостей полімеру при повторному нагріванні, зокрема на етапі видування пляшок із преформ [4]. В якості ковзаючих агентів можуть бути застосовані амідни та складні ефіри жирних

кислот, стеарати металів, воски [4]. Постачають на виробництво дисперсні добавки у вигляді порошків, колоїдних водних чи етиленгліколевих розчинів дисперсних часток. Частки дисперсної фази мають мікро- та нанорозміри [4].

Більшість функціональних добавок, доданих на етапі синтезу ПЕТ полімеру, не зв'язуються з ним. Тільки деякі з добавок, переважно органічного походження, полімеризуються і конденсуються разом із вихідними мономерами та проміжними олігомерами і стають частиною будови полімерного ланцюга [3]. Ті з органічних добавок, що не прореагували, а також частина добавок неорганічного походження за сприятливих умов здатні мігрувати у харчову рідину. Систематичне вживання води та напоїв, ненавмисно збагачених такими добавками є небезпечним для здоров'я людини. Токсичні речовини здатні накопичуватися в кістках та інших органах людини, поступово можуть призвести до різних захворювань. Тому актуальними є дослідження процесів міграції речовин, що є складовими функціональних добавок у різні за хімічним складом харчові рідини в процесі їх зберігання в ПЕТ-тарі. Такі дослідження, зокрема для фасованих природних мінеральних вод проводяться на кафедрі біоінженерії і води Одеського національного технологічного університету [5]. Передбачається, що узагальнення результатів досліджень дозволить скорегувати виробнику підходи до вибору преформ, режимів видуву пляшок, а також умов розливу води чи напої та умови зберігання готової продукції.

Перелік посилань на джерела інформації

1. Cristina Bach, Xavier Dauchy, Marie-Christine Chagnon, Serge Etienne, *Chemical compounds and toxicological assessments of drinking water stored in polyethylene terephthalate (PET) bottles: A source of controversy reviewed*, *Water Research*, Volume 46, Issue 3, 2012, Pages 571-583, ISSN 0043-1354, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.11.062>.

2. Montserrat Filella, *Antimony and PET bottles: Checking facts*, *Chemosphere*, Volume 261, 2020, 127732, ISSN 0045-6535, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127732>.

3. Hahladakis, J.N., Velis, C.A., Weber, R., Iacovidou, E., & Purnell, P. (2018). *An overview of chemical additives present in plastics: Migration, release, fate and environmental impact during their use, disposal and recycling*. *Journal of hazardous materials*, 344, 179-199.

4. NYACOL® Nano Technologies, Inc. *PET Film, Fiber and Bottle Resin Additives*. <https://www.nyacol.com/application/pet-resin-additives/> (дата звернення 28.03.2023)

5. Коваленко О.О, Скрипниченко В.М., Григор'єва Т.П. Дослідження зміни показників якості мінеральної при родної столової води в процесі її зберігання в пластиковій тарі. Зб. тез доповідей Міжн. наук.-практ. конф. [«Технології харчових продуктів і комбікормів»], (Одеса, 21-24 вересня 2021 р.) / *Одеська нац. акад. харч. технологій*. – Одеса: ОНАХТ, 2021. – С.34-35. <https://drive.google.com/file/d/1xREmUcBisQXxNkUd53F1oI4AbmNzY5jE/view>

СОРБЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ МОДИФІКОВАНОГО СРІБЛОМ КЛІНОПТИЛОЛІТУ ЩОДО ВОДЯНОЇ ПАРИ

Зеновій Знак, Вікторія Кочубей

Національний університет, «Львівська політехніка», м. Львів, Україна

zenovii.o.znak@lpnu.ua

SORPTIVE CAPACITY OF SILVER-MODIFIED CLINOPTILOLITE FOR WATER VAPOR

Zenovii Znak, Viktoria Kochubei

Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine

Areas of use of natural clinoptilolite were analyzed. The emphasis was placed on its application in water technology and medical practice. The results of the study of dehydration of clinoptilolite at different temperatures were presented. The influence of the activation temperature of clinoptilolite on its sorption capacity for silver ions was determined. The effect of modification with ions and highly dispersed silver particles on the sorption capacity of various zeolite fractions with respect to water was investigated.

Вступ

Природні цеоліти, зокрема клиноптилоліт, володіють унікальним комплексом властивостей, які зумовлюють їх різнобічне застосування у найрізноманітніших сферах нашого життя. До таких властивостей належать катіонообмінна¹ та сорбційна²⁻⁷ здатність, гемостатичні, антиоксидантні та противірусні⁸⁻⁹ властивості. Катіонообмінна здатність клиноптилоліту, зокрема, здатність міцно утримувати йони важких металів та радіонуклідів зумовлена наявністю в його складі обмінних йонів Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} . Система макро-, мезо- та мікроканалів у клиноптилоліті формує порувану структуру, яка забезпечує його високу сорбційну здатність щодо сполук різноманітної природи, зокрема, токсичних і шкідливих. Тому клиноптилоліт використовують також як своєрідні молекулярні сита.

Клиноптилоліт допускається до контакту з водою, продуктами харчування, кормів для тварин, що є головною перевагою порівняно з іншими мінералами цеолітової групи. Тому клиноптилоліт дедалі частіше використовують не тільки у технологіях підготовки води чи харчових продуктів, але й у медицині. Наприклад, цей цеоліт показав високу ефективність при лікуванні трофічних виразок та гнійних ран.

Значні запаси клиноптилоліту з високим вмістом (понад 80 %) основного мінералу, його доступність як сировини та порівняно низька вартість зумовлюють перспективність його якнайширшого застосування.

Особливо актуальним стало застосування клиноптилоліту для очищення води та у медичній практиці після початку повномасштабної агресії росії в Україні. У першому випадку клиноптилоліт має перспективу застосування як фільтрувальний матеріал та сорбент⁷, а в другому - здебільшого як сорбент та гемостатичний препарат¹⁰, наприклад, у вигляді присипок. В обох випадках, крім високої сорбційної здатності, клиноптилоліт повинен володіти антибактеріальними властивостями. Це необхідно для унеможливлення розвитку мікроорганізмів, зокрема, патогенних на частинках клиноптилоліту, що може нівелювати ефект від його застосування. Висока антибактеріальна здатність притаманна великій кількості речовин з високим окисно-відновним потенціалом, наприклад, водню пероксиду, калію перманганату, кисеньвмісним сполукам хлору, які дуже часто застосовують у медицині. Однак у процесі використання ці сполуки витрачаються, їх вміст зменшується, що призводить до втрати їх антибактеріальної здатності. Тому, враховуючи особливості застосування клиноптилоліту у зазначених випадках, необхідно: забезпечити іммобілізацію

речовин з високою окисною здатністю на поверхні та у порожнинах частинок клиноптилоліту; використати речовини з тривалою протимікробною дією; речовини-окисники не повинні наносити шкоду організму людини; іммобілізація таких речовин не повинна зменшувати сорбційну здатність клиноптилоліту, зокрема, у разі його застосування як гемостатичного засобу та загоєння ран і виразок.

До таких антибактеріальних засобів, зокрема, належить нанорозмірне срібло¹¹. Його синтезують різноманітними способами¹², зокрема, із застосуванням відновників, наприклад, полівінілпіролідону^{13, 14,15}, електрохімічно¹⁶, гальванічним заміщенням¹⁷ тощо. Останнім часом набув поширення метод отримання наночастинок та нанокомпозитів срібла в ультразвуковому полі^{17,18,19}. Підтверджено високу антибактеріальну здатність синтезованих наночастинок срібла та композитів на їх основі^{17,19,20,21}.

Срібло як антибактеріальний агент у клиноптилоліті може перебувати у двох формах. Перша – у вигляді твердофазних високодисперсних або нанорозмірних частинок, здебільшого осаджених на поверхню цеоліту. Друга – у вигляді іонів (катионів), іммобілізованих у клиноптилоліт, наприклад, за механізмом іонного обміну на еквівалентну кількість обмінних катионів, що входять до складу клиноптилоліту. Можливе також одночасне перебування у клиноптилоліті дисперсних частинок та іонів срібла.

Іони срібла володіють більшою окисною здатністю, ніж частинки, оскільки на ними рівноважна концентрація срібла незначна. Застосування акустичних коливань ультразвукового діапазону дають змогу збільшити швидкість сорбції іонів срібла та сорбційну ємність клиноптилоліту²². Але дія іонів срібла може бути нівельована, якщо у водному середовищі є сполуки, здатні реагувати з ними з утворенням важкорозчинних сполук, наприклад, хлоридів. Тому актуальним є також модифікування клиноптилоліту нуль-валентним сріблом.

Головна увага у виконаних дослідженнях надавалась саме модифікуванню цеолітів та їх антибактеріальним властивостям, але вплив модифікування на сорбційну ємність цеолітів, зокрема, щодо рідин, не досліджували. Водночас висока сорбційна здатність модифікованого сріблом клиноптилоліту щодо водних середовищ сприятиме очищенню води від поллютантів та висушуванню та загоєнню ран та виразок у разі його застосування у медичній практиці.

Мета роботи: встановити вплив модифікування природного клиноптилоліту іонами та високодисперсними частинками срібла на його сорбційну здатність щодо води.

Експериментальна частина

В дослідженнях використовували природний кліноптилоліт (Сокирницьке родовище, Закарпатська область (Україна)). Мінеральний склад породи цеоліту, %: clinoptilolite – 70-80; montmorillonite – 2-5; quartz – 5-10; feldspar – 5-10; carbonate – 1-3; mica – 1-3. Хімічний склад, % (вміст елементів виражено через їх вищі оксиди): SiO₂ – 65,0-71,3; Al₂O₃ – 11,5-13,1; CaO – 2,7-5,2; K₂O – 2,2-3,4; Fe₂O₃ – 0,7-1,9; MgO – 0,6-1,2; Na₂O – 0,2-1,3; TiO₂ – 0,1-0,3; MnO – 0,04; P₂O₅ – 0,02. Інші характеристики клиноптилоліту: Porosity – 38-46 %. Об'ємна густина – 1,040-1,080 g/cm³; сорбційна ємність щодо води – 34-38%; катіонообмінна ємність – 2,25-2,55 mEq/g.

У дослідженнях використовували фракції цеоліту, мм: 0,045-0,063; 1,0-1,5; 1,5-2,0; 2,0-2,5 (відповідно еквівалентний діаметр частинок дорівнював 0,054; 1,25; 1,75; 2,25 мм). Першу фракцію доцільно застосовувати як присипку для припинення кровотечі та лікування гнійних ран, другу, третю та четверту – як фільтрувальний матеріал для очищення води. Клиноптилоліт вказаних фракцій отримували подрібненням природного мінералу з початковими розмірами 5...6

мм у кульовому млині. Помелений цеоліт класифікували за фракціями за допомогою набору стандартних сит.

Як прекурсор для осадження частинок та імпрегнування цеоліту іонами срібла використовували розчин аргентуму нітрату (0,1 N), які готували розчиненням AgNO_3 у дистильованій воді. Відновлення іонів срібла до дисперсних частинок нуль-валентного срібла проводили 50 % водним розчином гідразину.

У дослідженнях використовували нативну форму клиноптилоліту (зберігався за кімнатної температури) та попередньо термічно активований (температура активації 100...400 °C) цеоліт. Термічну активацію за температури понад 400 °C не проводили, оскільки за цих умов сорбційна здатність клиноптилоліту зменшується²³. Під час термічної активації відбувалась дегідратація цеоліту. Ступінь дегідратації розраховували за зміною маси клиноптилоліту (фракція 0,056...0,063 мм) під час його нагрівання і до досягнення сталої маси за заданої температури. Інтегральний вміст води у досліджуваному зразку клиноптилоліту визначали за втратою маси за температури 500±10 °C.

Клиноптилоліт модифікували сріблом у конічній колбі за інтенсивного перемішування за допомогою магнітної мішалки в ізотермічному режимі за температури – 25±0,5 °C (температуру забезпечували водяним термостатом УТН-4). Масове співвідношення клиноптилоліт: розчини AgNO_3 : становило 1 : 10; маса клиноптилоліту – 10±0,05 г. Після модифікування клиноптилоліт відділяли від розчину модифікування фільтруванням на фільтрі «синя» стрічка і промивали дистильованою водою до відсутності іонів срібла у промивній воді (визначали за якісною реакцією з іоном хлору); об'єм промивної води вимірювали. Після промивання модифікований клиноптилоліт сушили у повітряно-сухому термостаті за температури 100±1 °C до сталої маси.

Для осадження на клиноптилоліті срібла у вигляді високо дисперсних частинок іони срібла, адсорбовані цеолітом, відновлювали гідразинном. Модифікований частинками Ag^0 клиноптилоліт відфільтровували, промивали дистильованою водою та сушили до сталої маси за температури 100±1 °C.

Сорбційну ємність зразків клиноптилоліту щодо води визначали за масою поглинутої водяної пари у статичних умовах за температури 30±0,1 °C. У дослідженнях використовували різні зразки цеоліту: 1 – нативна форма (без жодної підготовки); 2 – природний, попередньо висушений; 3 – модифікований іонами Ag^+ ; 4 – модифікований нуль-валентним Ag . Зразок клиноптилоліту масою 25...30 г (залежно від фракції) тонким шаром (до 3 мм) поміщали у відкриту чашку Петрі, яку розташовували в ексикаторі над дистильованою водою об'ємом 1 дм³. Ексикатор поміщали у повітряно-сухий термостат ТС-80М. Це забезпечувало сталий парціальний тиск водяної пари, що дорівнював 4,24 кПа, в ексикаторі. Чашку Петрі з цеолітом періодично зважували на електронній вазі Axis AD-500. Процес насичення проводили до досягнення сталої маси клиноптилоліту. Масу поглинутої водяної пари розраховували за різницею мас клиноптилоліту після та до насичення. Окрім того, масу поглинутої водяної пари визначали диференційно-термічним аналізом (ДТА). Цей метод також використовувався для визначення розподілу форм води (фізично адсорбованих, структурованих (координаційно зв'язаних), ізольованих молекул води) у кліноптилоліті.

Концентрацію іонів Ag^+ у розчині модифікування визначали потенціометрично з використанням вимірювального Ag -селективного (ESS-01) електрода та хлорид-срібного (EVL-1M) електрода порівняння з електролітичним ключем оригінальної конструкції, заповнений 0,1 N розчином KNO_3 . Як

вимірювальний прилад використовували мілівольтметр F-30. Перед кожним циклом досліджень Ag-селективний електрод калібрували за розчинами AgNO_3 (0,0001; 0,001; 0,01; 0,1 і 1,0 моль/дм³).

Вміст іонів Ag^+ в складі клиноптилоліту визначали також енергодисперсійним мікрорентгеноспектральним аналізом (EDX) із використанням приладу INCA Energy 350, що інтегрований в систему сканувального електронного мікроскопа Zeiss EVO-40XVP. Цим методом також визначали вміст обмінних катіонів (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) клиноптилоліту до та після модифікування.

Комплексний термічний аналіз зразків 1-4 клиноптилоліту здійснювали на дериватографі системи «Paulik, Paulik, Erdey Q-1500D». В термічних дослідженнях визначали втрату маси зразків під час нагрівання (термогравіметрія - TG), швидкість втрати маси (диференційна термогравіметрія – DTG), теплові ефекти (диференційний термічний аналіз – ДТА). Дослідження проводили в динамічному режимі зі швидкістю нагрівання 10 К/хв, в атмосфері повітря. Маса зразків становила в середньому 500 мг. Еталонною речовиною був алюмінію оксид.

3. Обговорення результатів

Відомо, що природний клиноптилоліт містить воду в різних формах, що впливає на його сорбційну здатність. Тому нами спочатку досліджено процес дегідратації природного клиноптилоліту (нативної форми), а отже, і вплив ступеня його дегідратації на сорбційну здатність щодо іонів срібла.

Збільшення температури від 100 до 400 °С призводить до закономірного збільшення ступеня дегідратації (рис. 1, 2) природного клиноптилоліту (початковий сумарний вміст води 14,85 %).

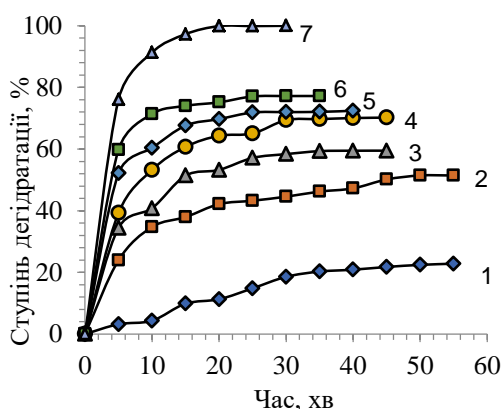


Рис. 1. Залежність ступеня дегідратації клиноптилоліту (зразок 2) від часу:

температура дегідратації, °С:
1 – 100; 2 – 150; 3 – 200; 4 – 250; 5 –

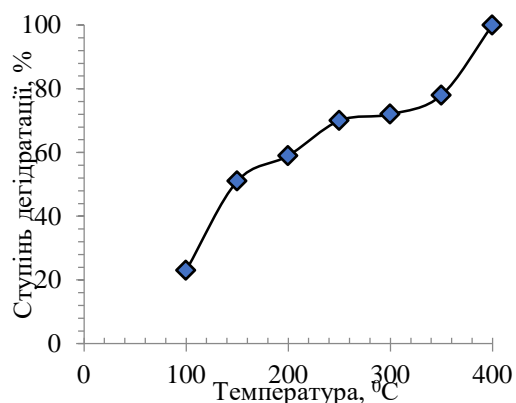


Рис. 2. Залежність ступеня дегідратації клиноптилоліту (зразок 2) від температури

Зі збільшенням температури від 150 до 400 °С ступінь дегідратації збільшується практично вдвічі (від 51,5 до 99,8 %). При цьому тривалість дегідратації до досягнення сталої маси цеоліту зменшується майже утричі (від 55 до 20 хв). Водночас сорбційна ємність, визначена за зміною концентрації іонів Ag^+ у розчині модифікування, термічно активованого клиноптилоліту щодо іонів Ag^+ зростає всього на 10 % – від 87 до 97 мг/г (рис. 3). Тому термічну активацію доцільно здійснювати за температури 150 °С, за якої досягається ступінь дегідратації близько 70 % (тривалість процесу – 30...35 хв), а вміст іонів Ag^+ становить 87...89 мг/г, що всього на ~8 % менше, ніж для температури активації 350...400 °С.

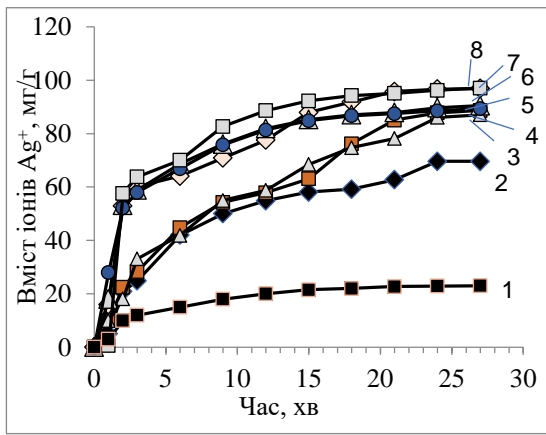


Рис. 3. Залежність вмісту іонів Ag^+ у клиноптилоліті (0,045-0,063 мм) від часу; температура активації клиноптилоліту, °C: 1 – нативна форма (без активації); 2 – 100; 3 – 150; 4 – 200; 5 – 250; 6 – 300; 7 – 350; 8 – 400

Вміст срібла в іонній або нуль-валентній формі на поверхні термічно активованого за температури 150...400 °C клиноптилоліту, визначений методом EDX, на різних ділянках змінюється від до 4,86 до 9,44 % мас. (типовий спектр EDX наведено на рис. 4); середній вміст срібла на поверхні клиноптилоліту, активованого за температури 150 °C – 7,24 %. Це зумовлене зміною елементного, передусім катіонного складу цеоліту, специфікою морфології поверхні та його полідисперсністю (рис. 5, 6).

Вміст срібла в іонній або нуль-валентній формі на поверхні термічно активованого за температури 150...400 °C клиноптилоліту, визначений методом EDX, на різних ділянках змінюється від до 4,86 до 9,44 % мас. (типовий спектр EDX наведено на рис. 4); середній вміст срібла на поверхні клиноптилоліту, активованого за температури 150 °C – 7,24 %. Це зумовлене зміною елементного, передусім катіонного складу цеоліту, специфікою морфології поверхні та його полідисперсністю (рис. 5, 6).

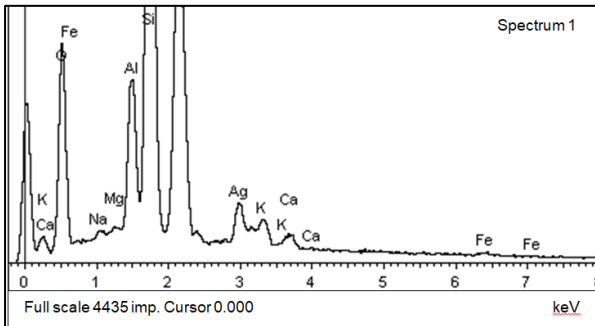


Рис. 4. Спектр EDX клиноптилоліту (0,045-0,063 мм, температура активації 150 °C), модифікованого іонами Ag^+

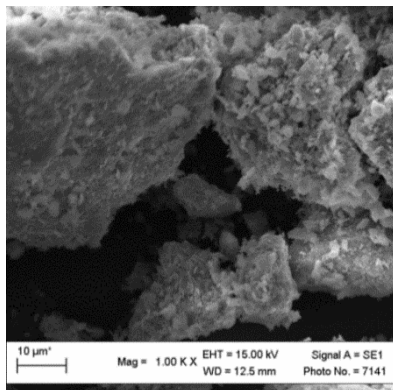


Рис. 5. Морфологія частинок клиноптилоліту (0,045-0,063 мм, температура активації 150 °C)

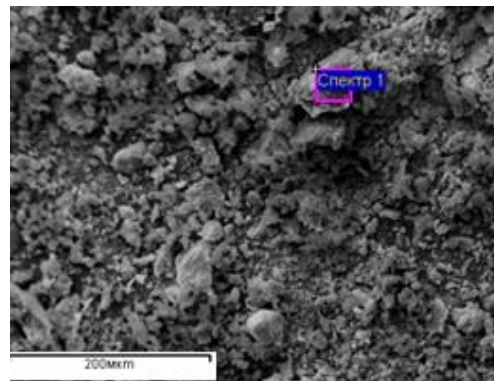


Рис. 6. ESM частинок клиноптилоліту (0,045-0,063 мм, температура активації 150 °C), модифікованого іонами Ag^+

Сорбція іонів аргентуму відбувається здебільшого за механізмом іонного обміну за рахунок обмінник катіонів клиноптилоліту. Це підтверджується зменшенням середнього вмісту таких катіонів, як Na^+ , Mg^{2+} та K^+ . Їх середній вміст у початковому клиноптилоліті дорівнював 1,39; 0,50 і 2,89 %, що відповідає 0,60; 0,42 і 0,74 мекв (разом 1,74 мекв). Загальний вміст обмінних катіонів у клиноптилоліті з урахуванням іонів Ca^{2+} (за початкового значення 1,56 % або 0,78 мекв) становив 2,52 мекв/г. Після модифікування іонами Ag^+ (за їх вмісту у клиноптилоліті 7,25 %) вміст катіонів Na^+ , Mg^{2+} та K^+ зменшувався до 0,44; 0,39 і 2,62 % відповідно. За цього вмісту іонів Ag^+ ступінь заміщення катіонів Na^+ , Mg^{2+} та K^+ становив 68,3; 22,0 і 9,3 % відповідно. Тобто було заміщено: Na^+ - 0,41 мекв

(відповідає зменшенню вмісту іону в цеоліті: $1,39 - 0,44 = 0,95$ %), Mg^{2+} - 0,092 мекв та K^+ - 0,069 мекв. Водночас вміст іонів Ca^{2+} , за початкового значення 1,56 %, практично не змінювався. Отже, всього участь в іонному обміні взяли 0,571 мекв катіонів. Селективність обміну катіонів клиноптилоліту на іони Ag^+ зменшується у ряді $Na^+ > Mg^{2+} > K^+ > Ca^{2+}$. Катіонний склад клиноптилоліту після модифікування був таким, мекв: Ag^+ - 0,67; Na^+ - 0,19; Mg^{2+} - 0,33 і K^+ - 0,67. Отже, сумарна кількість іонів Na^+ , Mg^{2+} та K^+ , які взяли участь в іонному обміні (0,571 мекв) є менша, ніж кількість іонів Ag^+ у складі клиноптилоліту (0,67 мекв). Це означає, що поглинання іонів Ag^+ відбувається саме за механізмом іонного обміну, а також має місце ефект надеквівалентного іонного обміну. Він реалізується за рахунок того, що розчин $AgNO_3$ частково сорбується клиноптилолітом і утримується в його порах.

Після відновлення іонів срібла гідразином до нуля-валентного морфологія поверхні суттєво змінюється (рис. 7).

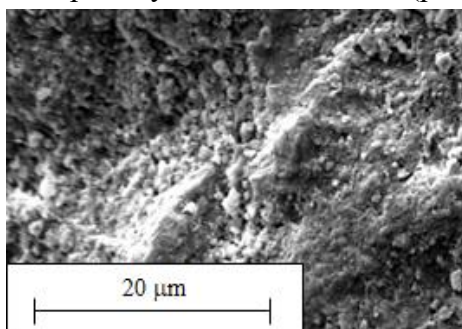


Рис. 7. Морфологія частинок клиноптилоліту (0,045-0,063 мм, температура активації 150 °С), модифікованого нуль-валентним сріблом

На поверхні чітко простежується утворення частинок різних розмірів. Спектр EDX клиноптилоліту, модифікованого нуль-валентним сріблом, є дуже схожим на спектр, наведений на рис. 4. Очевидно, що інтенсивність піків пропорційна вмісту конкретних елементів.

Зразки клиноптилоліту, термічно активовані за 100 °С без подальшого модифікування сріблом та після модифікування іонами Ag^+ або Ag^0 , характеризуються схожими значеннями сорбційної ємності щодо водяної пари (Рис. 8). Ці значення дорівнюють відповідно 0,088; 0,093 та 0,092 г/г, тоді як для нативної форми цеоліту вона дорівнювала 0,063 г/г. Отже, сорбційна ємність щодо водяних парів зразків клиноптилоліту, активованих за 100 °С, більша на 39 % (для немодифікованого) і на 46 % – для модифікованих сріблом, аніж для неактивованого цеоліту. Отже, наявність срібла, зокрема, частинок нуль-валентного не чинить негативного впливу на сорбційну ємність клиноптилоліту щодо води (водяної пари). Тобто частинки срібла не блокують канали та пори клиноптилоліту. Водночас, збільшення сорбційної ємності щодо водяних парів модифікованих сріблом зразків, порівняно, з немодифікованим, свідчить про певний позитивний вплив модифікування сріблом.

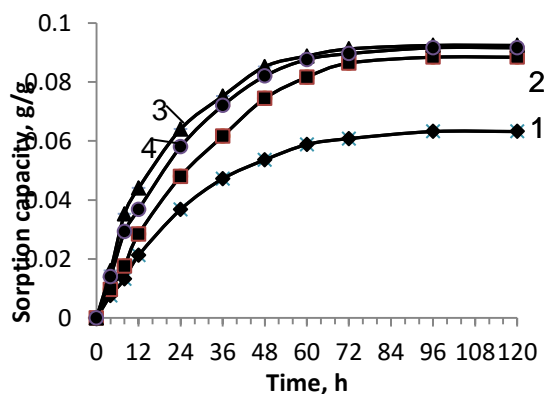


Рис. 8. Залежність сорбційної ємності клиноптилоліту (0,045-0,063 мм) щодо парів води від часу; клиноптилоліт: 1 – природній; 2 – активований за 150 °С; 3 – модифікований іонами Ag^+ та активований за 150 °С; 4 – модифікований Ag^0 та активований за 150 °С

Отримані дані підтверджуються результатами термічного аналізу отриманих зразків клиноптилоліту (Таблиця).

Таблиця

Результати термічного аналізу зразків цеоліту

Зразок	Стадія	Температурний інтервал, °С	Втрата маси, %
1 Нативна форма	I	20...197	6,22
	II	197...370	3,06
	III	370...500	0,81
2	I	20...198	8,73
	II	198...350	3,94
	III	350...488	1,38
3	I	20...199	9,09
	II	199...358	4,23
	III	358...496	1,26
4	I	20...206	9,09
	II	206...362	3,86
	III	362...486	1,12

У температурному інтервалі 20 – (197...206) °С, на першій стадії термолізу, цеоліт втрачає фізично-адсорбовану воду. Цей процес супроводжується інтенсивною втратою маси зразків, стрімким екстремумом на кривій DTG та появою глибокого ендотермічного ефекту на кривій DTA²⁴.

У температурному інтервалі (197...206) – (350...370) °С, на другій стадії термолізу, виділяється структурована вода, яка координаційно зв'язана з обмінними катіонами мінералу. Цей процес супроводжується поступовою втратою маси зразків та зміною характеру зростаючої ділянки кривої DTG.

Слід відмітити, що термічно активований зразок 2, у порівнянні з зразком природного цеоліту 2, відзначаються більшим вмістом фізично-адсорбованої та координаційної води (табл.). Термічна обробка зумовлює дифузію обмінних катіонів у внутрішні канали структури цеоліту, що викликає збільшення вільного об'єму внутрішнього кристалічного простору, здатного заповнюватись молекулами води²⁵.

В області температур (350-370) – (486-500) °С, на третій стадії термолізу, зразки цеоліту втрачають ізольовані молекули води за рахунок водневих зв'язків з ОН-групами. Цей процес супроводжується появою неглибоких екстремумів на кривих DTA DTG. За температур, вищих 500°С відбувається поступове руйнування структури та виділення конституційної води.

Термічно активований клиноптилоліт (зразок 2) відзначається більшим вмістом ізольованих поверхневих молекул води (1,38%), порівняно із нативною формою природного цеоліту (0,81%). Зростання кількості поверхневих молекул води у зразку 2 можна пояснити появою додаткових ОН-груп, які з'являються під час взаємодії поляризованих молекул води з рухливими катіонами цеоліту в процесі термічної дегідратації²⁵.

Варто відмітити, що зразки, модифіковані іонами та нуль-валентним сріблом, також відзначаються меншим вмістом ізольованих молекул води (1,26 % – зразок 3; 1,12 % – зразок 4), порівнянні із немодифікованим цеолітом (зразок 2). Відомо, що поверхневі ОН-групи здатні виступати адсорбційно-активними центрами поверхні стосовно іонів металів²⁶. При модифікації зразків відбувається часткове заповнення адсорбційних центрів поверхні іонами Ag⁺ та атомами Ag⁰.

Присутність іонів Ag⁺ на адсорбційно-активних центрах цеоліту, якими здатні служити поверхневі ОН-групи, підтверджується більшою втратою маси зразка 3 (4,23%) на другій стадії термолізу, порівняно з іншими зразками (3,06 % – зразок 1; 3,94% – зразок 2; 3,86% – зразок 4). Зростання втрати маси зразка 3 у вказаній області температур можна пояснити здатністю адсорбованих поверхнею

іонів Ag^+ зв'язувати в процесі сольватації молекули води. Водночас, схожі значення сорбційної ємності зразків 3 і 4, визначені за масою сорбованих парів води в статичних умовах, та різниця у кількості десорбованої води на другій стадії термолізу можуть свідчити про міграцію молекул води у порах клиноптилоліту, модифікованого іонами Ag^+ .

Методом EDX встановлено, що збільшення еквівалентного діаметра частинок клиноптилоліту практично не впливало на вміст обмінних катіонів та срібла (у вигляді іонів або нуль-валентного) у цеоліті. Порівняно із фракцією 0,045...0,063 мм середній вміст елементів в інших фракціях відрізнявся в межах 5...7 %. Це зумовлено тим, що метод EDX дає змогу встановити елементний склад поверхні (приповерхневого шару) частинок цеоліту. За однакових умов модифікування вміст елементів на поверхні частинок клиноптилоліту має близькі значення.

Збільшення розмірів частинок клиноптилоліту спричиняє закономірне зменшення сорбційної ємності щодо парів води (рис. 13). Це зумовлено збільшенням дифузійного опору твердої фази (клиноптилоліту) та зменшенням питомої площі поверхні частинок цеоліту зі збільшенням його розмірів, що характерно для гетерогенних процесів, зокрема, у системі «газ (пари води) – тверде тіло».

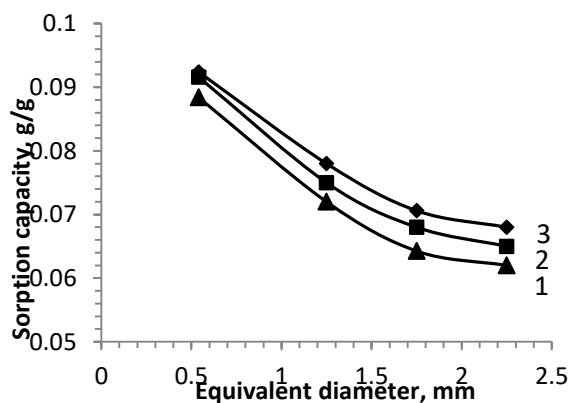


Рис. 9. Залежність сорбційної ємності клиноптилоліту щодо парів води від його еквівалентного діаметра;
клиноптилоліт (активованій за температури 150 °С):
1 – немодифікований;
2 – модифікований Ag^0 ;
3 – модифікований іонами Ag^+ .

Найбільший приріст дифузійного опору спостерігається зі збільшенням еквівалентного діаметра частинок від 0,054 (для фракції 0,045...0,063 мм) до 1,25 (фракція 1,0...1,5 мм), що зумовлено суттєвим збільшенням еквівалентного радіуса частинок.

Отримані результати однозначно свідчать, що модифікування клиноптилоліту іонним або нуль-валентним сріблом позитивно впливає на сорбційну ємність клиноптилоліту щодо парів води. Очевидно, що під час контакту з водними середовищами їх поглинання буде відбуватись подібно до сорбції парів води. Отже, одночасно із антибактеріальною дією клиноптилоліт вказаних вище фракцій володіє високою сорбційною здатністю щодо водних середовищ. Це забезпечить їх широке використання як присипок для загоювання ран та виразок, як гемостатичних засобів та фільтрувального завантаження для очищення природної води.

4. Висновки

1. Збільшення температури від 150 до 400 °С забезпечує зростання ступеня дегідратації природного клиноптилоліту від 51,5 до 99,8 %) за одночасного зменшення тривалості процесу від 55 до 20 хв.

2. Найбільший вміст іонів Ag^+ досягається після термічної активації клиноптилоліту за температур 350...400 °С, він становить 97...98 мг/г. Однак, з метою зменшення енерговитрат, процес активації клиноптилоліту доцільно проводити за температури 200...250 °С, за якої досягається ступінь дегідратації

близько 70 %, а вміст іонів Ag^+ становить 87...89 мг/г, що всього на ~8 % менше, ніж для температури активації 350...400 °С.

3. Модифікування клиноптилоліту іонами срібла відбувається за механізмом іонного обміну; встановлено, що селективність процесу заміщення обмінних катіонів клиноптилоліту на іони Ag^+ зменшується у ряді $\text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+}$. Водночас близько 15 % іонів Ag^+ поглинаються клиноптилолітом завдяки сорбції розчину аргентуму нітрату – таке явище відоме, як надеквівалентний іонний обмін.

4. Методом EDX встановлено, що розподіл срібла на поверхні частинок клиноптилоліту не рівномірний: вміст змінюється від 4,86 до 9,44 % мас., що зумовлене нерівномірністю елементного складу, зокрема, обмінних катіонів, у природному цеоліті.

5. Термічна активація клиноптилоліту очікувано сприяє збільшенню ступеня сорбції води (в умовах експерименту – водяної пари). Наявність срібла в іонному або високо дисперсному вигляді сприяє збільшенню ступеня гідратації клиноптилоліту (його сорбційної здатності щодо води) за рахунок сольватації (гідратації) іонів срібла.

Список джерел інформації

[1] Scott, M.A.; Kathleen, A.C.; Prabir, K.D. *Handbook of Zeolite Science and Technology*, Marcel Dekker Inc., USA, 2003, 1170.

[2] Kulprathipanja, S. *Zeolites in Industrial Separation and Catalysis*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2010, 593. DOI:10.1002/9783527629565

[3] Elboughdiri, N. *The Use of Natural Zeolite to Remove Heavy Metals Cu (II), Pb (II) and Cd (II), from Industrial Wastewater*. *Cogent Engineering*, 2020, 7, 1782623. doi.org/10.1080/23311916.2020.1782623.

[4] Sprynskyu, M.; Buszewski, B.; Terzyk, A.P.; Namiesnik, J. *Study of the Selection Mechanism of Heavy Metal (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} and Cd^{2+}) Adsorption on Clinoptilolite*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 304, 21–28. doi:10.1016/j.jcis.2006.07.068

[5] Wingenfelder, U.; Hansen, C.; Furrer, G.; Schulin, R. *Removal of Heavy Metals from Mine Waters by Natural Zeolites*. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39, 12, 4606- 4613. doi.org/10.1021/es048482s

[6] AL-Oud, S.S.; Ghoneim, A.M.; Nadeem, M.A.; Al Harbi, S. *Application Efficiency of Clinoptilolite Natural Zeolite for Pb^{2+} and Cu^{2+} Removal from Wastewater*. *Wulfenia*, 2015, 22, 2, 317-332.

[7] Bogdanov, B.; Georgiev, D.; Angelova, K.; Yaneva, K. *Natural Zeolites: Clinoptilolite Review, International Science Conference, Stara Zagora (Bulgaria). International Science conference "Economics and Society development on the Base of Knowledge", June 4-5, 2009; Natural & Mathematical Science: Stara Zagora (Bulgaria), 2009, 6-11.*

[8] Pavelic, S.K.; Medica, J.S.; Gumbarevic, D.; Filošević, A.; Pržulj, N.; Pavelic, K. *Critical Review on Zeolite Clinoptilolite Safety and Medical Applications in vivo*, *Frontiers in Pharmacology*, 2018, 9, 1350. Doi: 10.3389/fphar.2018.01350

[9] Mastinu, A.; Kumar, A.; Maccarinelli, G.; Bonini, S.A.; Premoli, M.; Aria, F.; Gianoncelli, A.; Memo, M. *Zeolite Clinoptilolite: Therapeutic Virtues of an Ancient Mineral*. *Review, Molecules*, 2019, 24, 1517. DOI: 10.3390/molecules24081517

[10] Pavelic, K., Hadzija, M. *Medical applications of zeolites*. In *Handbook of Zeolites Science and Technology*. New York, NY: CRC Press, 2003; pp 1143-1173.

[11] *Application of Natural Zeolites in Medicine and Cosmetology – ZEOMEDCOS. Proceedings. SWB. Baku-London, 2010, 164.*

[12] Kuntiyi, O.; Zozulya, G.; Kytsya, A.; "Green" *Synthesis of Metallic Nanoparticles by Sonoelectrochemical and Sonogalvanic Replacement Methods*. *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 2021, 9830644. <https://doi.org/10.1155/2021/9830644>

[13] Semenyuk, N.; Dudok, G.; Skorokhoda, T.; Sadova, U.; Skorokhoda, V. *Regularities of Obtaining Silver Nanoparticles in the Presence of Polyvinylpyrrolidone and their Application for Osteoplastic Composites*. *Chemistry and Chemical*

Technology, 2022, 16, 3, 404–410. <https://doi.org/10.23939/chcht16.03.404>

[14] Dudok, G.; Semenyuk, N.; Kysil, K.; Ilkiv, I.; Skorokhoda, V. *Regularities of Obtaining Silver Nanoparticles in the Presence of Polyvinylpyrrolidone*. *Proceedings of the 2021 IEEE 11th International Conference "Nanomaterials: Applications and Properties"*, Odesa, Ukraine, September 05-11, 2021, NAP 2021, pp 1-4.

<https://doi.org/10.1109/NAP51885.2021.9568511>.

[15] Semenyuk, N.; Dudok, G.; Skorokhoda, T.; Suberlyak, O. *Regularities of Obtaining and Properties of the Hydroxyapatite Filled Porous Composites Based on Polyvinylpyrrolidone*. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2014, 5(6), 12–17. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2014.27701>

[16] Kuntiyi, O.; Mazur, A.; Kytsya, A.; Karpenko, O.; Bazylyak, L.; Mertsalo, I.; Pokynbroda, T.; Prokopalo, A. *Electrochemical Synthesis of Silver Nanoparticles in Solutions of Rhamnolipid*. *Micro & Nano Letters*, 2020, 15, 802–807. <https://doi.org/10.1049/mnl.2020.0195>

[17] Zozulya, G.; Kuntiyi, O.; Mnykh, R.; Sozanskyi, M. *Synthesis of Antibacterially Active Silver Nanoparticles by Galvanic Replacement on Magnesium in Solutions of Sodium Polyacrylate in an Ultrasound*. *Chemistry and Chemical Technology*, 2021, 15, 4, 493–499.

[18] Shepida, M.; Kuntiyi, O.; Sozanskyi, M.; Sukhatskiy, Y. *Sonoelectrochemical Synthesis of Antibacterial Active Silver Nanoparticles in Rhamnolipid Slution*. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2021, Article ID 7754523.

[19] Zozulya, G.; Kuntiyi, O.; Mnykh, R.; Kytsya, A.; Bazylyak, L. *Synthesis of Silver Nanoparticles by Sonogalvanic Replacement on Aluminium Powder in Sodium Polyacrylate Solutions*. *Ultrasonics Sonochemistry*, 84, 2022, 105951. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2022.105951>

[20] Skorokhoda, V.; Semenyuk, N.; Dziaman, I.; Suberlyak, O. *Mineral fFilled Porous Composites Based on Polyvinylpyrrolidone Copolymers with Bactericidal Properties*. *Chemistry and Chemical Technology*, 2016, 10(2), 187–192. <https://doi.org/10.23939/chcht10.02.187>

[21] Znak Z.O.; Kornii S.A.; Mashtaler A.S.; Zin O.I. *Production of Nanoporous Zeolites Modified by Silver Ions with Antibacterial Properties*. *Materials Science*. 2021, 56, 4, 536–543. DOI:10.1007/s11003-021-00461-1

[22] Znak, Z.; Zin, O.; Mashtaler, A.; Korniy, S.; Sukhatskiy, Yu.; Gogate, Parag R.; Mnykh, R.; Thanekar, Pooja. *Improved Modification of Clinoptilolite with Silver Using Ultrasonic Radiation*. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2021, 73, May, 105496. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2021.105496>

[23] Yaholnyk S. H., Kochubei V.V., Trotskyi V.I., *Vplyv poperednoi termichnoi obrobky na adsorbtsiinu zdatnist zakarpatskoho klynoptylolitu*. // *Zhurnal ahrobiolohii ta ekolohii*., Lviv: 2005. - № 1-2, tom 2. – s. 173-176.

[24] Kochubei, V.V.; Yaholnyk, S.G.; Kniaz, S.V.; Parashchuk, L.Y.; Malovanyy, M.S. *Research into the Influence of Activation Conditions of Transcarpathian Clinoptilolite on its Adsorption Capacity*. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2020, 4, 80-87. doi: 10.32434/0321-4095-2020-131-4-80-87

[25] Kochubei, Viktoria; Yaholnyk, Svitlana ; Bets, Mariana, Malovanyy, Myroslav. *Use of Activated Clinoptilolite for Direct Dye-contained Wwastewater Treatment*. *Chemistry and Chemical Technology*, 2020, 14, 3, 386–393. doi.org/10.23939/chcht14.03.386

[26] Zakordonskyi, V.; Vasylechko, V.; Stashchuk, P.; Hryshchuk, H. *Termodesorbtsiia Vody y Fdsorbtsiini Vlastyvosti Zakarpatskykh Tseolitiv*. *Visnyk Lvivskoho universytetu. Serii khim.*, 2004, 44, 247-256.

ОЧИЩЕННЯ ВОДИ КОАГУЛЯНТАМИ НА ОСНОВІ АЛЮМІНАТУ НАТРІЮ

Еммануїл КИРИЧЕНКО, Роман СМОТРАЄВ, Михайло СУХИЙ, Володимир НЕФЕДОВ, Вадим МАТВЄЄВ

*Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет», Дніпро, Україна
smotr00gmail.com*

WATER TREATMENT WITH SODIUM ALUMINATE-BASED COAGULANTS

Emmanuil KYRYCHENKO, Roman SMOTRAIEV, Mykhailo SUKHYI, Volodymyr NEFEDOV, Vadym MATVIEIEV

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

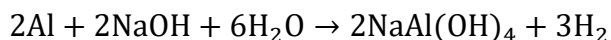
Резюме: Наведено результати досліджень ефективності одночасного очищення води від мутності та ортофосфатів за допомогою коагулянтів на основі алюмінату натрію, одержаних електрохімічним способом, та промислового коагулянту SAX-18. Встановлено дози коагулянтів, що дозволяють одержати ступінь очищення води від мутності та ортофосфатів на рівні 99%.

Коагулянти на основі сполук алюмінію є найбільш поширеними в процесах водопідготовки та водоочищення, при цьому найбільшою популярністю в останні десятиріччя користуються преполімерізовані коагулянти різної основності на основі хлоридів алюмінію. Вони достатньо ефективні при очищенні води від зважених частинок та мутності, особливо при збільшенні їх основності, але при цьому зменшується ефективність очищення води від фосфатів [1]. Тому ведеться пошук підвищення ефективності таких коагулянтів (зміна основності коагулянтів, модифікація коагулянтів, використання інших сполук алюмінію і т.д.), або пошук нових неорганічних коагулянтів, наприклад, солей цирконію [2].

У напрямку пошуку нових коагулянтів на основі сполук алюмінію перспективним є використання алюмінатів натрію, які можуть утворюватися, як побічний продукт при виробництві алюмінію, так і як основний продукт при переробці алюмінієвого лому. При цьому в останньому випадку є можливість значно зменшити ціну коагулянту за рахунок того, що основний процес розчинення алюмінію в лугу направлений на одержання водню, а алюмінат натрію є побічним продуктом, який може бути використаний як коагулянт [3].

Мета роботи – визначення ефективності одночасного очищення води від мутності та ортофосфат-іонів коагулянтами на основі алюмінату натрію.

Вихідний розчин алюмінату натрію був одержаний з алюмінієвого брухту в електрохімічному пристрої, де, як анод використовувався алюмінієвий брухт, як катод – нікель. При цьому на катоді виділявся водень, при одночасному розчиненні аноду за реакцією:



Цей метод дозволяє одержати розчин алюмінату натрію (РАН) з концентрацією по $\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 11\%$, який може бути використаний як коагулянт для очистки води.

Ефективність коагулянтів досліджували на модельній воді складу (мг/л): ортофосфати – 10 та 20; зважені речовини – 50 та 100. Дози коагулянтів 0,25-2,0 ммоль/л. Досліджено видалення мутності та ортофосфатів. Для порівняння був використаний промисловий коагулянт SAX-18 (Kemira, Швеція): $\text{C}(\text{Al}_2\text{O}_3) - 9,5 \pm 0,5\%$; густина розчину 1390-1510 г/л; $\text{pH} = 12,5 \pm 5$. При використанні обох коагулянтів в досліджувану воду також дозували визначений об'єм розчину соляної кислоти для підтримування постійного значення $\text{pH} \approx 7$.

Встановлено, що обидва коагулянти РАН та SAX-18 ефективно видаляють мутність (ступінь очищення 92,5-93,5%) навіть при низьких дозах коагулянтів (0,25 ммоль/л), а максимальний ступінь очищення від мутності за досліджуваних умов становить $99 \pm 0,25\%$. При цьому, спостерігалось збільшення ступеню очищення від мутності при зменшенні концентрації ортофосфатів у воді. Ефективність коагулянтів відрізняється не більше ніж на 0,8% за однакової дози (РАН кращий за SAX-18), що знаходиться в межах похибки експерименту.

При видаленні ортофосфатів, при малих дозах коагулянтів (0,25 ммоль/л), найвищий ступінь очистки (83,5 %) спостерігався при використанні SAX-18 і при меншій концентрації ортофосфатів. Для цих же умов ступінь очищення води від ортофосфатів РАН складав 78%. Підвищення концентрації ортофосфатів приводить до зменшення ступеню очищення води, при цьому для SAX-18 збільшення концентрації ортофосфатів у 2 рази приводило до зменшення ступеню очищення на 10 %. У випадку з РАН, для досліджуваних концентрацій, зменшення ступеню очищення при збільшенні концентрації не перевищує 1,0% в межах використовуваних доз коагулянту, що знаходиться в межах похибки експерименту. При збільшенні дози коагулянтів збільшувався ступінь очистки води від фосфатів до майже 100% при дозі коагулянтів 2,0 ммоль/л в незалежності від типу коагулянту, при цьому вже при дозі коагулянту 0,75 ммоль/л ступінь очищення води від ортофосфатів для обох коагулянтів складав більше ніж 99%.

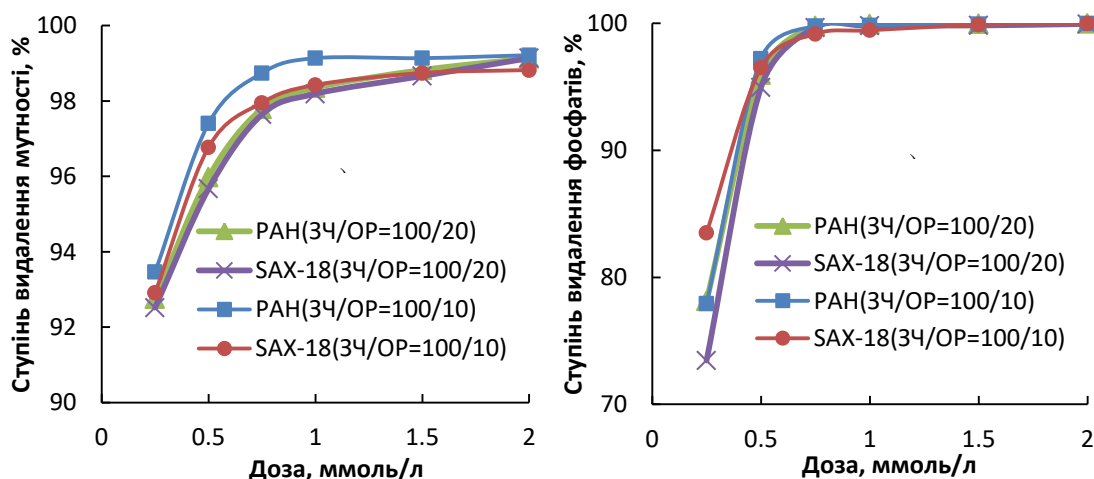


Рисунок 1 - Залежність ступеня видалення мутності (а) і ортофосфатів (б) від дози коагулянтів

Отже, при комплексній очистці води від мутності та ортофосфатів ефективність обох коагулянтів на основі алюмінату натрію приблизно однакова – для очищення води на рівні 99% при їх використанні достатня доза 1,5 ммоль/л. Тож, електрохімічний метод розчинення алюмінію для одержання водню дозволяє одержати розчин алюмінату натрію, який без додаткової обробки може бути використаний в процесах водоочистки як коагулянт.

1. Smotraiev, R., Nehrii, A., Koltsova, E., Anohina, A., Sorochkina, K., & Ratnaweera, H. (2022). Comparison of wastewater coagulation efficiency of pre-polymerised zirconium and traditional aluminium coagulants. *Journal of Water Process Engineering*, 47 doi:10.1016/j.jwpe.2022.102827.

2. Анохіна, А.О., Смотраєв, Р.В. (2020). Полімеризовані коагулянти на основі цирконію, отримані гомогенним гідролізом. *Матеріали третьої міжнародної науково-практичної конференції «Сучасні технології в науці та освіті»*. 182-185с.

3. Nefedov, V. et al. *Electrochemical production of hydrogen in reactors with reduced energy costs* (2023). *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 1156. doi:0.1088/1755-1315/1156/1/012034

ПОЛІСАХАРИДИ ДЛЯ ФЛОКУЛЯЦІЇ ДИСПЕРСІЇ ДІОКСИДУ СИЛІЦІЮ

Ольга БУДІШЕВСЬКА, Вікторія КОЧУБЕЙ

*Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів, Україна
olha.h.budishevaska@lpnu.ua*

POLYSACCHARIDES FOR FLOCCULATION OF SILICON DIOXIDE DISPERSION

*Olha BUDISHEVSKA, Viktoriia KOCHUBEI
Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine*

Cationic polysaccharides chitosan (Chit) with a degree of deacetylation of 82% and cationic starch (CS) with a degree of substitution of hydrogen in glucopyranose links for an ammonium fragment 20% were studied as flocculants for precipitation of 0,5% aqueous dispersion of silicon dioxide. Turbidimetric and thermal analysis showed that the rate of flocculation of SiO₂ particles depends on the pH of the dispersion medium, the method of its establishment, and the concentration of flocculants. At the same time, the dependence of the flocculation speed on the concentration of Hit or CC is extreme - with the existence of an optimal concentration.

Питання очищення стічних і промислових вод у сучасному світі має особливе значення. Забруднення водного басейну Землі на даний час набуває загрозливих для людства розмірів. Одним з методів очищення стічних вод є осадження забруднюючих речовин коагуляцією та флокуляцією. Широко відоме використання синтетичних аніонактивних флокулянтів, таких, як похідні гідролізованого поліакриламід (ПАМ) та кополімери акриламід та акрилової кислоти або катіонактивних флокулянтів, таких як катіонований ПАМ тощо. Синтетичні полімери, які використовують як флокулянти, зокрема, на основі ПАМ у процесі деполімеризації утворюють токсичні продукти. На відміну від них флокулянти на основі природних полімерів, такі, як хітозан, модифіковані крохмалі, альгірати та інші полісахариди є не токсичними, біодеградабельними, ефективними та економічно вигідними.

Одною з проблем очищення стічних та природних вод є видалення мікро- та нанорозмірного або колоїдного діоксиду силіцію. Показано, що наночастинки SiO₂ можуть бути токсичними, мати несприятливий вплив на кішківник людини, велика площа поверхні частинок може генерувати шкідливі оксирадикали, що викликає цитотоксичність, дифундувати у клітини організму і забезпечувати доставку зв'язаних з наночастинками токсичних забруднювачів тощо [1].

У даній роботі досліджували процес флокуляції у водній дисперсії SiO₂ під дією флокулянтів – катіонних полісахаридів хітозану (Хіт) та катіонного крохмалю (КК). КК одержували «напівсухим методом» взаємодією кукурудзяного крохмалю та катіонуючого реагенту (КР) N-2-гідрокси-3-хлоропропіл-N,N,N-триетиламоній хлориду у присутності NaOH за методикою [2]. КР синтезували за методикою [2].

Ефективність флокуляції оцінювали турбідиметрично за кінетикою освітлення 0,5% дисперсії SiO₂ у присутності Хіт або КК у залежності від рН середовища дисперсії, способу встановлення рН та від концентрації флокулянту.

Показано, що ефективну флокуляцію спостерігали у випадку, коли дисперсію SiO₂ підкислювали до рН 2, після чого вносили флокулянт, а потім встановлювали рН 5 додаванням натрій гідроксиду.

Одержані результати підтверджено термічним аналізом осадів дисперсій

SiO₂, що утворювались у присутності Хіт або КК.

Очевидно, що у кислому середовищі макромолекули катіонних полісахаридів, зокрема, Хіт, максимально іонізовані і мають розгорнуту конформацію, що сприяє їхньому абсорбуванню на поверхні частинок SiO₂. При додаванні NaOH до рН 5 ступінь іонізації макрокатіонів у адсорбційних шарах зніжується, що супроводжується втратою стабільності дисперсії та флокулюванням.

У випадку ж додавання NaOH до рН більшого за рН 5 (рН 6 – рН 11) амонійні групи у макрокатіонах Хіт зникають, унаслідок чого адсорбційні шари Хіт втрачають розчинність та зникає їхня розгалужена будова, що також не супроводжується ефективним флокулюванням. Кислотність середовища рН 5, встановлена описаним методом є оптимальною для флокулювання частинок SiO₂ під дією як Хіт, так і КК.

За оптимального рН дисперсійного середовища – рН 5, встановленому за вказаною методикою, показано, що залежність швидкості освітлення від концентрації флокулянту має екстремальний характер, тобто, існує оптимальна концентрація флокулянту. При концентрації флокулянтів меншій або більшій, ніж оптимальна, швидкість освітлення дисперсії зменшується (рис.). Очевидно, що при концентрації флокулянту, меншій за оптимальну не забезпечується формування адсорбційного шару на поверхні частинок SiO₂, який був би достатнім для ефективної флокуляції, а при більшій концентрації, відбувається формування розвиненого адсорбційно-сольватного шару полісахариду, який частково стабілізує частинки та зменшує ефективність флокуляції.

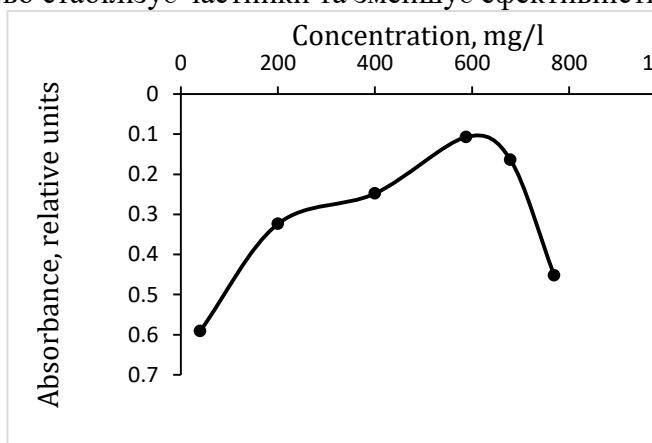


Рис. Залежність абсорбції світла при λ 560 нм (освітлення 0,5% водної дисперсії SiO₂), що спостерігали через 1000 секунд від концентрації флокулянта хітозану при рН 5,0.

Таким чином показано, що катіонні полісахариди хітозан та катіонний крохмаль можуть бути використані як флокулянти для осадження дисперсій діоксиду силіцію та для подальших досліджень процесів очищення вод за допомогою катіонних полісахаридів. Їхнє використання найефективніше за умови оптимальних концентрацій флокулянтів та оптимального рН водного середовища, встановленого вищеописаним методом.

Перелік посилань

1. Yang, Y., Faust, J. J., Schoepf, J., Hristovski, K., Capco, D. G., Herckes, P., and P. Westerhoff. (2016). Survey of food-grade silica dioxide nanomaterial occurrence, characterization, human gut impacts and fate across its lifecycle. *Science of the Total Environment*. 565, 902–912. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.01.165>

2. Oksana A. Kostyk, Olha. H. Budishevskya, Volodymyr. B. Vostres, Zoriana Y. Nadashkevych, Stanislav A. Voronov (2020). Cationic starches as flocculants. *Journal of Chemistry and Technologies*. 28(1), 17–26. <https://doi.org/10.15421/082003>

**ДОСВІД ЕКСПЛУАТАЦІЇ ФІЛЬТРУВАЛЬНИХ УСТАНОВОК ІЗ
ФІЛЬТРУВАЛЬНИМ ЗАВАНТАЖЕННЯ НА ОСНОВІ
МОДИФІКОВАНОГО ПРИРОДНОГО КЛИНОПТИЛОЛІТУ**

Жук Т.¹, Червоний Р.Г.¹, Знак З.², Машталер А.³, Пуріг М.²

¹ВАТ «АКС Мінерал», Львів, Україна

¹Кафедра хімії і технології неорганічних речовин,

²Національний університет «Львівська політехніка», Львів, Україна

³ТЗОВ «СФЕРА СІМ», Львів, Україна

**EXPERIENCE OF OPERATION OF FILTER INSTALLATIONS WITH
FILTER LOADING BASED ON MODIFIED NATURAL CLINOPTILOLITE**

Zhuk T.¹, Chervoniy R.H.¹, Znak Z.², Mashtaler A.³, Pyrih M.²

¹LTD «AKS Mineral», Lviv, Ukraine

²Department of Chemistry and Technology of Inorganic Substances,

Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine

³LTD «Sfera Sim», Lviv, Ukraine

A line of modular filter units for cleaning natural water of various compositions has been developed. They used natural clinoptilolite of different fractional composition as a filter load. Depending on the composition of the water supplied for purification, clinoptilolite is pre-modified with ions and zero-valent silver, as well as manganese(IV) oxide. If necessary, the installation is equipped with aeration, softening and additional water disinfection units. The operation of the installation is fully automated with the possibility of remote adjustment of its operation parameters.

На підставі проведеного аналізу різноманітних вітчизняних і закордонних джерел інформації показано, що природні мінерали, модифіковані іонами або високо дисперсними частинками срібла мають дуже широке застосування в різних сферах, зокрема, у технологіях водопідготовки, хімічних технологіях, медицині, косметології тощо. Контрольоване модифікування клиноптилоліту з досягненням заданого вмісту в широкому діапазоні значень іонів срібла або частинок срібла дало б змогу розширити області застосування природного клиноптилоліту.

Виконано комплекс досліджень, спрямованих на дослідження процесу модифікування природного клиноптилоліту сріблом у вільному (нуль-валентному) та іонному вигляді. Встановлено, що швидкість сорбції іонів срібла після активації цеоліту за температур 250...400 °С майже втричі більша, ніж за температур активації 100...200 °С. Однак сорбційна ємність клиноптилоліту в умовах, близьких до рівноважних, є практично однаковою для температур активації 150...400 °С. Збільшення температури модифікування від 20 до 30 °С дає змогу збільшити швидкість модифікування майже у 4 рази. Але за подальшого збільшення температури швидкість процесу змінюється незначно.

Мікробіологічними дослідженнями показано, що знезаражувальний ефект цеоліту, модифікованого сріблом, проявляється за вмісту іонів срібла не менше ніж 2 мг/г цеоліту. Виражена бактерицидна дія проявляється за вмісту срібла понад 5 мг/г. Виявлено також, що іонам срібла притаманна більша бактерицидна дія, порівняно із дисперсним сріблом.

Отримані результати стали підставою для застосування природного клиноптилоліту, модифікованого сріблом, як фільтрувального завантаження в установках підготовки природної води. Розроблено Технічні умови (далі - ТУ) на наповнювач для фільтрів води на основі цеоліту – ТУ У 20.5-43073742-002:2019.

Наповнювач, складається з матеріалів згідно з ДСТУ EN 12901, призначений для завантаження у фільтри для води та призначений для очищення вод з природних водойм, колодязів, каптажів і комунальних мереж

водопостачання. Наповнювачі завантажуються у фільтри, які складаються з роз'ємного корпусу зі штуцерами введення і виведення води. Фільтрувальне завантаження фільтра складається з декількох шарів, кожен з яких має своє призначення. При цьому склад фільтрувального завантаження можна змінювати залежно від складу води, для очищення якої призначений фільтр.

Цільове призначення шарів завантаження (допускається зворотне розташування шарів завантаження у разі зміни напрямку подавання води) (рис. 1):

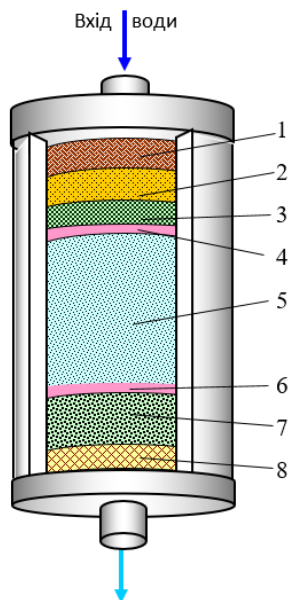


Рис. 1. Схема багатшарового фільтрувального завантаження (один з варіантів формування фільтрувального завантаження)

1 – грубий фільтр, призначений для відділення грубодисперсних частинок (іржі, піску, планктону, глини). Використовується під час підготовки води з відкритих (поверхневих) водойм, або якщо вода транспортується металевими трубами з тривалим терміном експлуатації (з високим ступенем корозії). З часом на поверхні цього шару формується осад, який надалі впродовж певного часу може відігравати роль намівного фільтра, затримуючи дрібнодисперсні та колоїдні частинки;

2 – тонкий фільтр, призначений для відділення високодисперсних і колоїдних частинок. Грубий і тонкий фільтр затримуючи частинки різної дисперсності зменшують бактеріальне навантаження на основне завантаження фільтра, оскільки на них, як правило іммобілізуються колонії мікроорганізмів;

3 – шар піролюзиту (оксиду марганцю). Цей шар засипки доцільно формувати тоді, якщо у воді міститься сірководень (сульфіди), який при цьому окислюється до нетоксичної дисперсної сірки, яка своєю чергою затримується у наступному шарі засипки – цеолітовому;

4, 6 – розділюючі (сепараторні) перфоровані прокладки, призначені для відокремлення окремих шарів, що складаються з дисперсних матеріалів, для їх розділення під час формування фільтра або демонтажу для заміни окремих шарів або їх регенерації. Водночас ці перегородки сприяють рівномірнішому розподілу потоку води по січенню фільтра. Прокладки можуть

бути виготовлені у вигляді плоских перфорованих елементів, або стаканів з перфорованим дном, в які поміщають дисперсні матеріали, що полегшує заміну цих матеріалів;

5 – головний фільтрувальний шар із частинок цеоліту – клиноптилоліту, розміром від 1 до 3 мм. Цей шар має подвійне значення: по-перше, як сорбент добре розчинних низькомолекулярних сполук та радіонуклідів; по-друге, як іонообмінний матеріал, який завдяки високій іонообмінній здатності клиноптилоліту здатний вилучати з води іони важких металів. У разі, якщо вода має високий вміст іонів металів, клиноптилоліт попередньо необхідно хімічно модифікувати, переводячи його у водневу, натрієву або амонійну форми. Іонна форма катіоніту (H^+ , Na^+ , NH_4^+) та висота його шару залежать, в основному, від сольового складу води;

7 – шар клиноптилоліту, імпрегнованого сріблом (дисперсні частинки срібла, нанесені на розвинену поверхню частинок цеоліту). Призначений для знезаражування води завдяки високій бактерицидній та пригнічувальній щодо багатьох мікроорганізмів дії срібла. Висока ефективність знезаражувальної дії цього шару досягається за рахунок дуже великої поверхні контакту води з



Рис. 3. Клиноптилоліт, модифікований іонами та високодисперсними частинками срібла

частинками срібла на поверхні та у макропорах клиноптилоліту. Можливе використання для знезаражування води частинок з нанесеним дисперсним вільним сріблом та частинок, що містять іони срібла. Ефективність такого знезараження буде вищою, однак з часом іони срібла будуть заміщуватись іонами металів (натрію, калію, магнію тощо), що містяться у воді. При цьому ефективність процесу буде знижуватись, а іони срібла можуть потрапляти в організм людини.

Швидкість цього процесу також залежить від солявого складу води. Тому форма срібла (вільне, у вигляді іонів та їх поєднання) залежить від складу води, яку будуть очищати (якщо

наперед відоме застосування фільтра у певному регіоні);

8 – шар цеоліту для фінішної фільтрації води, призначений для вловлювання частинок цеоліту, що містить срібло. Поступово адсорбуючи частинки срібла, які з часом з деякою ймовірністю можуть відриватись з поверхні клиноптилоліту внаслідок руху води, цей шар також відіграватиме роль знезаражувального шару.

Наповнювач може містити шар активованого вугілля для сорбції високомолекулярних сполук, які погано сорбуються клиноптилолітом. Його висота залежить від вмісту цих сполук у воді.

За органолептичними та фізико-хімічними показниками наповнювач, імпрегнований сріблом, відповідає вимогам і нормам, зазначених в таблиці 1.

Таблиця 1 – Показники фільтрувального завантаження

Назва показника	Норма
1 Зовнішній вигляд	Частинки або гранули залежно від фракції
2 Колір	Від світлосірого до темносірого залежно від вмісту срібла з можливим нерівномірним забарвленням
3 Розмір гранул, мм	від 0,5 до 3
4 Насипна густина, г/см ³	0,9 – 1,2
5 Вміст срібла, мг/г	0,5 – 10,0
6 Вологість, не більше %	5
5 Концентрація водневих йонів водної витяжки (рН)	5,0 – 9,5
6 Механічна міцність: - подрібненість, не більше %;	5
- стиранність, не більше %	1

На замовлення агрофірма «Рата» було виготовлено модульну фільтрувальну установку (схема подана на рис. 2) для очищення підземної води з підвищеним вмістом іонів заліза(II) – до 1,4, мг/дм³ із застосуванням як фільтрувального завантаження клиноптилоліту, модифікованого сріблом.

Срібло перебувало у вигляді іонів та нуль-валентного (по близько 2 мг/г кожного виду). Наявність срібла зумовлена тим, що воду подавали до установки старими трубопроводами через напірну вежу, в якій через періодичний контакт з повітрям розвивається мікрофлора і, як наслідок, періодично виникає бактеріальне зараження.

Технічні характеристики модульної фільтрувальної установки для вказаного підприємства такі: продуктивність – 60 м³/добу; комплектність: колона для аерації

води – 1 од. (Ø800 мм; h = 1500 мм; корпус – поліетилен харчовий; засипка – клиноптилоліт 3-5 мм); фільтрувальний елемент – 2 од. (Ø460 мм; h = 1500 мм; корпус – поліетилен харчовий; засипка – клиноптилоліт, модифікований сріблом, 1-3 мм); компресор – 1 од. (Resun ACO 006; 80 Вт, Н = 3 м; Q = 88 дм³/хв.); насос водяний – 2 од. (Pedrollo PKm 70; 600 Вт, Н = 65 м; Q_{max} = 3 м³/год); запірна арматура; корпус (профіль 40×40×3; В×Ш×Г (орієнтовно) 2350×1900×1600).

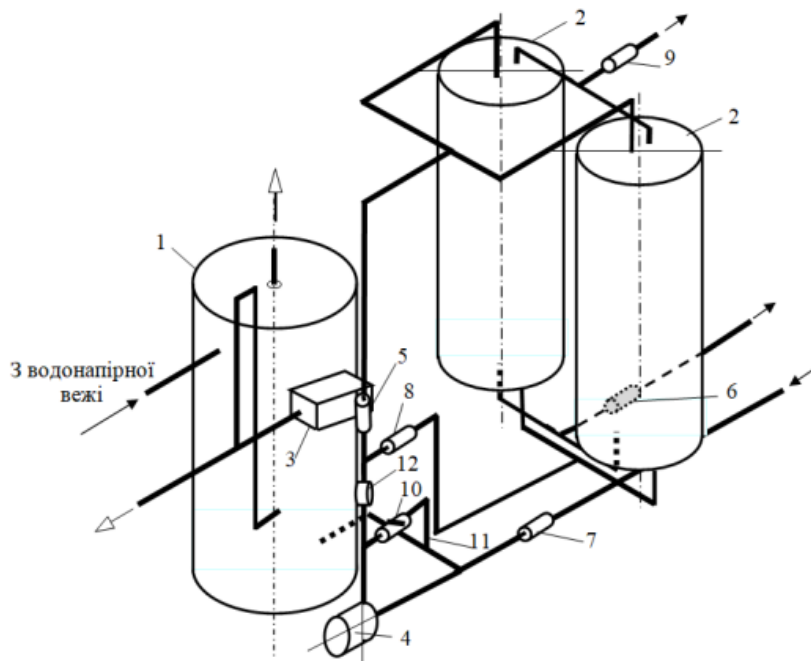


Рис. 2. Схема модульної фільтрувальної установки для очищення води:
 1 – колона аерації; 2а, 2б – фільтри; 3 – компресор; 4 – насос;
 5-9 – електромагнітні клапани; 10 – кран; 6 – водяний лічильник; 7 – байпас; 8 – крани

Установка споряджена системою автоматичного керування процесом очищення води з використанням засобів мікропроцесорної техніки. Ця система забезпечує періодичне відімкнення подачі води в установку, під час якого відбувається промивання фільтрувального завантаження від заліза гідроксидів, які затримуються завантаженням. Передбачено дистанційне керування процесом очищення через канал Інтернету, що дає змогу коригувати роботу установки у разі виникнення неполадок або збою програми.

Вода з напірної вежі надходить під тиском у верхню частину колони для аерації, у нижню частину якої компресором подають повітря. Повітря призначене для окиснення киснем заліза (II) до заліза (III), яке переходить у малорозчинний заліза гідроксид. Для збільшення швидкості окиснення заліза(II) у середній частині колони аерації розташовано шар цеоліту, на розвинутій поверхні якого відбувається взаємодія іонів заліза(II) з киснем повітря.

Вода з утвореним заліза(III) гідроксидом водяним насосом подається у два фільтри, які працюють паралельно. Витрату води регулюють байпасом. У фільтрах розміщена засипка – клиноптилоліт, модифікований сріблом, яке необхідне для унеможливлення розвитку мікроорганізмів на його поверхні. Частинки заліза(III) гідроксиду затримуються частинками модифікованого клиноптилоліту. На виході з шару фільтрувальної засипки вода проходить через шар матеріалу для тонкого очищення води. Грязеємність фільтрувального шару дає змогу працювати фільтру без промивання впродовж щонайменше 23 год. очищена вода надходить в існуючий резервуар чистої води (РЧВ) об'ємом 60 м³.

Через 23 години безперервної роботи фільтри промивають чистою водою з

РЧВ. Для цього її насосом подають у фільтри протитечійно до руху води, яка надходить на очищення. Воду після промивання фільтрів скидають у каналізацію (її можна використовувати для поливу).

Періодичне проведення аналізу води після очищення впродовж 2 років (з моменту виведення на режим) підтверджує ефективність її роботи, зокрема вміст іонів заліза(II) не перевищує $0,18 \text{ мг/дм}^3$, що відповідає нормативним показникам за ДСанПіН 2.2.4-171-10. При цьому жодного бактеріального забруднення очищеної води виявлено не було.

Розроблено також модульну установку комплексного очищення води від іонів заліза(II), мангану(II), надмірного вмісту солей твердості та окиснюваності, а також зависей. Вона охоплювали аератор (у деяких варіантах установок озонатор), фільтр, заповнений модифікованим клиноптилолітом, блоком зм'якшення води, контролером, інтерфейсом тощо. Клиноптилоліт розташований у фільтрі двома шарами: в одному із них поміщено клиноптилоліт, модифікований мангану(IV) оксидом, який відіграє роль каталізатора окиснення іонів мангану(II) та заліза(II); другий шар - цеоліт, модифікований сріблов зі вмістом $4...5 \text{ мг/дм}^3$. Загальний об'єм клиноптилолітового завантаження становив 4 дм^3 .

За рахунок озонування повітря, яке подається з озонатора у воду після фільтра грубого очищення, одночасно відбуваються такі процеси: окиснення іонів заліза(II) до іонів заліза(III) з утворенням нерозчинного гідроксиду заліза(III); окиснення іонів мангану з утворенням нерозчинного оксиду мангану; окиснення частини органічних сполук, що містяться у воді; знезаражування води. Відділення утворених нерозчинних сполук від води відбувається у фільтрі тонкого очищення, заповненого модифікованим наночастинками, що володіють бактерицидною дією, цеолітом. Через 23 години безперервної роботи фільтри промивають автоматично чистою водою з резервуару чистої води. Для цього насосом, робота якого керується програмованим контролером, у фільтрувальний елемент протитечійно до руху воду, яка надходить на очищення, подається чиста вода. Воду після промивання фільтрів автоматично скидають у збірник або каналізацію.

Надалі вода надходить на зм'якшення в іонообмінний фільтр, споряджений ємністю для розчину регенерації. Після спрацювання іонообмінної смоли її регенерують розчином кухонної солі (натрію хлоридом), яку готують у відповідній ємності. Регенерація відбувається автоматично. Розчин, що утворюється після регенерації іоніту, скидають у каналізацію. У разі необхідності забезпечення у воді вмісту іонів кальцію та магнію, що відповідають показникам фізіологічної повноцінності мінерального складу питної води, передбачена байпасна лінія перед іонообмінним фільтром, через яку подають частину води поза ним. Зм'якшена вода на виході з катіонообмінного фільтра змішується із байпасною, завдяки чому досягається раціональний вміст іонів кальцію та магнію у воді. Після системи очищення вода за вказаними вище показниками відповідала нормативним показникам.

Для широкого використання МФУ в різних сферах пропонується ряд фільтрувальних елементів діаметром $160...600 \text{ мм}$ з корпусом у полімерному (харчовий поліетилен) або металевому (харчова нержавіюча сталь) виконанні.

У разі необхідності збільшення продуктивності установки за очищеною водою або істотного погіршення якості вихідної води установку доукомплектовують аналогічним або модифікованим фільтрувальним модулем.

Модульні фільтрувальні установки з використанням клиноптилолітового фільтрувального завантаження також доцільно використовувати для очищення вод від важких металів, зокрема, на територіях, забруднених внаслідок воєнних дій, та радіонуклідів.

**ОДЕРЖАННЯ ФІЛЬТРУВАЛЬНОГО ЗАВАНТАЖЕННЯ З
КАТАЛІТИЧНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ ДЛЯ ОКИСНОГО ОЧИЩЕННЯ
ВОДИ НА ОСНОВІ ПРИРОДНОГО КЛИНОПТИЛОЛІТУ,
МОДИФІКОВАНОГО МАНГАНУ(IV) ОКСИДОМ**

Pyriг M

*Кафедра хімії і технології неорганічних речовин,
Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів. Україна
marta.pyrig@icloud.com*

**OBTAINING A FILTER LOAD WITH CATALYTIC PROPERTIES FOR
OXIDATIVE WATER PURIFICATION BASED ON NATURAL
CLINOPTILOLITE MODIFIED WITH MANGANESE(IV) OXIDE**

Pyrih M.

*Department of Chemistry and Technology of Inorganic Substances,
Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine*

The process of modification of natural clinoptilolite with manganese nitrate solutions was investigated. It is shown that under the action of ultra-high-frequency electromagnetic radiation, sorbed manganese nitrate destroys with the formation of highly dispersed particles of manganese(IV) oxide. The manganese content on the surface of clinoptilolite was determined by the method of energy dispersive analysis. It was established that the formed manganese oxide practically does not affect the sorption properties of the zeolite, that is, it does not block the input channels of the mineral. It is shown that the precipitated manganese oxide really plays the role of a catalyst for the oxidation of compounds with reducing properties.

Природний клиноптилоліт з мінералів цеолітової групи доволі часто застосовують у технологіях підготовки природних вод. До головних переваг цього сорбенту належать наявність значних покладів в Україні, низька вартість, простота підготовки до застосування, тривалий термін експлуатації, можливість утилізації відпрацьованого сорбенту тощо. Окрім високої сорбційної здатності, зокрема, щодо неорганічних та органічних сполук, високо дисперсних частинок різної природи клиноптилоліту притаманні іонообмінні властивості, завдяки чому він здатний ефективно очищувати воду від іонів важких металів і радіонуклідів. На практиці застосовують клиноптилоліт здебільшого у ролі дисперсного фільтрувального матеріалу, значно рідше – як природного іонообмінника. Відтак надання йому додаткових функціональних властивостей забезпечило б підвищення ефективності очищення природних поверхневих і підземних вод, а отже, покращити їх якість.

Підземні води, зокрема, Львівщини, містять надлишкові концентрації іонів заліза(II), мангану(II) та сірководень. Тому для усунення цих домішок доцільно застосовувати фільтрувальні завантаження, які одночасно володітимуть й каталітично-окисними властивостями. Відтак підвищення ефективності застосування клиноптилоліту може бути досягнене його модифікування високодисперсними частинами мангану(IV)оксиду, якому, власне, й притаманні каталітичні властивості.

У дослідженнях використовували фракцію цеоліту (0,5-1,0 мм), яку часто застосовують у технологіях водопідготовки. Типовим способом отримання дисперсного мангану(IV) оксиду є окиснення іонів Mn^{2+} калію перманганатом. Однак, враховуючи те, що цей реагент належить до прекурсорів, а у процесі утворюються стічні води, які потребують утилізації, вибрали метод осадження MnO_2 розкладом мангану нітрату, яким попередньо імпрегнували цеоліт. Для

зменшення енерговитрат розклад мангану нітрату проводили під дією надвисокочастотного (НВЧ) електромагнітного випромінювання. З'ясували, що ефективність розкладу $Mn(NO_3)_2$ залежить від вмісту води у клиноптилоліті. У попередньо дегідратованому за температури 105 ± 5 °С клиноптилоліті розклад $Mn(NO_3)_2$ не відбувається взагалі. Зі збільшенням вологовмісту ступінь розкладу зростає. Це зумовлено специфікою перебігу цього процесу в електромагнітних полях. Дегідратований клиноптилоліт та твердофазний кристалогідрат мангану нітрату, утворений під час сушіння, «прозорі» для НВЧ випромінювання – енергію не поглинають. Натомість, вода, що міститься як фізично сорбована, поглинає НВЧ-енергію і за рахунок передавання енергії цеоліту й сорбованому мангану нітрату спричиняє його розклад з утворенням цільового продукту – високодисперсного MnO_2 . Однак під час цього процесу вода випаровується, що може призвести до не повного розкладу $Mn(NO_3)_2$. Тому важливим є співвідношення між кількістю сорбованого $Mn(NO_3)_2$ та вмістом води у клиноптилоліті.

Методами скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) та енергодисперсійного аналізу (EDX) досліджено морфологію осаджених на поверхні клиноптилоліту частинок MnO_2 та вміст мангану, натрію, калію, кальцію та магнію як заміщуючих катіонів, що входять до хімічного складу вихідного клиноптилоліту.

Встановлено, що мангану нітрат за концентрації 0,1 моль/дм³, яким насичують природній клиноптилоліт, бере участь у двох процесах. Перший – відбувається обмін катіонами між клиноптилолітом, якому притаманна певна катіонообмінна здатність (хоча вміст об- 78 мінних катіонів є порівняно незначним – близько 2,5 мекв/г), та розчином модифікування – розчином мангану нітрату. Другий – сорбція розчину $Mn(NO_3)_2$ клиноптилолітом.

Одночасний перебіг двох процесів підтверджується елементним аналізом поверхні модифікованого клиноптилоліту. Так за масового вмісту мангану близько 56 % мас. атомів (а точніше іонів) натрію та магнію на поверхні не виявлено - вони повністю заміщені манганом (рис. 1).

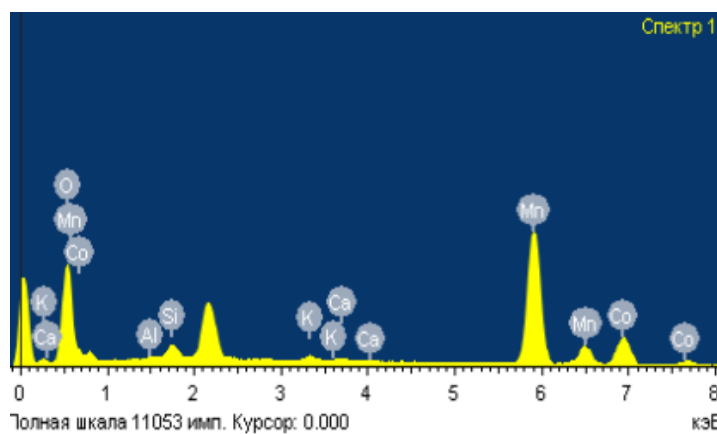


Рис. 1. EDX поверхні клиноптилоліту, модифікованого MnO_2 (вміст Mn – 56 % мас.)

Водночас зменшується, порівняно з початковим клиноптилолітом, вміст калію – на близько 50 %, і незначно – кальцію. Масове співвідношення між манганом і киснем, як 56 : 22 свідчить, про дефіцит кисню, якщо вважати, що на поверхні лише мангану(IV) оксид. Отже, за переважаючого вмісту частинок MnO_2 на поверхні клиноптилоліту містяться й іони мангану, які взяли участь в іонному обміні. Осаджені на поверхню клиноптилоліту утворюють пористий шар (рис.2),

що практично не блокує вхідні канали клиноптилоліту, відтак, зберігається його сорбційна здатність щодо багатьох сполук. При цьому формується високо розвинута поверхня осаду, що забезпечує дуже велику площу контакту цеоліту з водним середовищем.

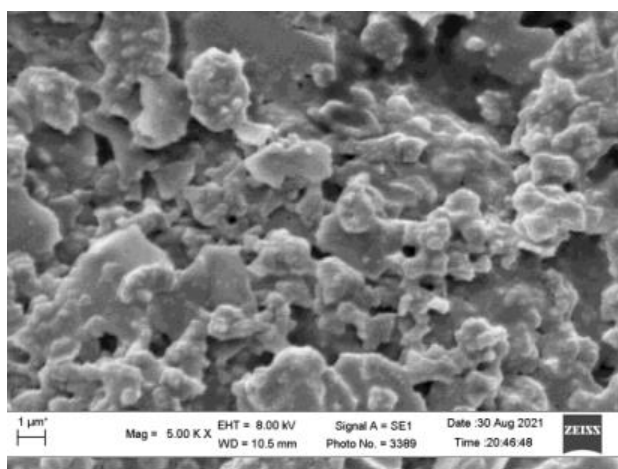


Рис. 2. SEM поверхні клиноптилоліту, модифікованого MnO_2 (вміст Mn – 56 % мас.)

У разі зменшення концентрації розчину $Mn(NO_3)_2$ або тривалості модифікування ступінь заміщення обмінних катіонів зменшується і навіть за вмісту мангану близько 41 % їх вміст високий, наприклад, Na – 1,82; K – 1,13 тощо. За ще меншого вмісту мангану (27,8%) вміст обмінних катіонів зростає, зокрема, Na – 2,61; K – 2,37; Ca – 0,98. Ці дані підтверджують запропонований вище механізм насичення клиноптилоліту манганом. За концентрації розчину $Mn(NO_3)_2$ 0,01 моль/дм³ поверхня клиноптилоліту зберігає морфологію, притаманну вихідному клиноптилоліту (рис. 3), а вміст мангану не перевищує 2 % мас.

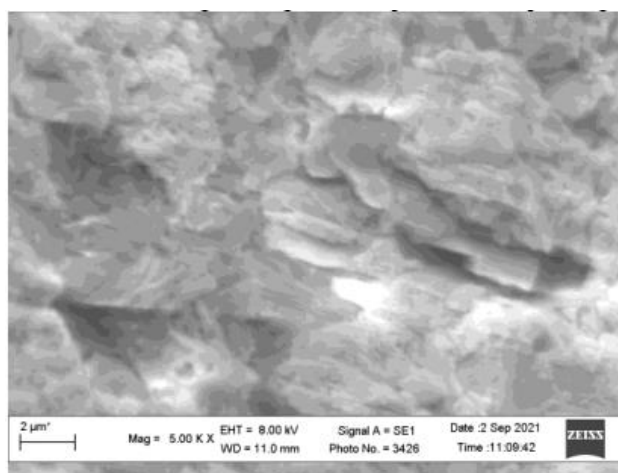


Рис. 3. EDX поверхні клиноптилоліту, модифікованого MnO_2 (вміст Mn – 1,1 % мас.)

Відповідно, рефлексів мангану(IV) оксиду на рентгенограмах зразків модифікованого клиноптилоліту не виявлено через низький вміст (до 5 % мас) мангану на поверхні клиноптилоліту (рис. 4). Окрім того, частина оксиду могла утворитись у рентгеноаморфній формі.

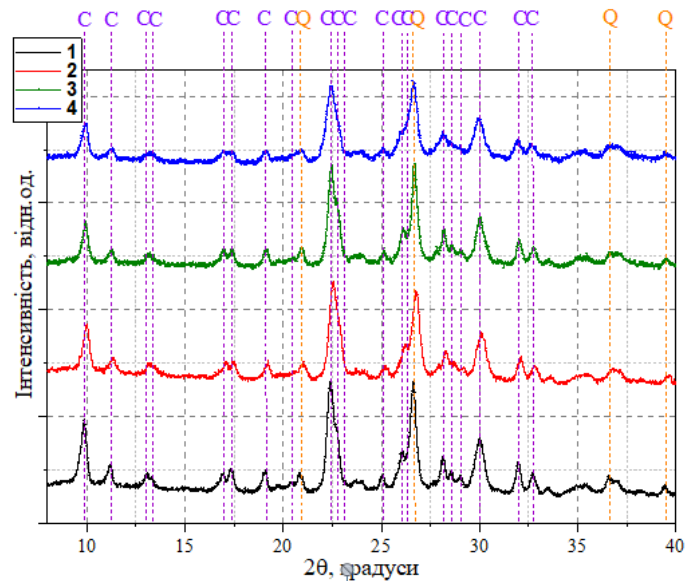


Рис. 4. Дані рентгенофазового аналізу зразків клиноптилоліту, модифікованого мангану(IV) оксидом

Частинки MnO_2 делокалізовані поверхнею цеоліту і розміщені нерівномірно, що зумовлено сорбційною анізотропією природного клиноптилоліту. Модифікований високо дисперсними частинками MnO_2 цеоліт за вмісту мангану близько 40 % було використано як фільтрувальна завантаження у фільтри для очищення підземної води від іонів заліза(II). Виявлено, що після очищення вміст іонів заліза у воді не перевищував $0,05 \text{ мг/дм}^3$, що значно менше допустимого значення. Отримані результати свідчать про перспективність нового напрямку отримання фільтрувальних завантажень на основі природного клиноптилоліту.

Література

1. Anielak A. 2006. *Właściwości fizykochemiczne klinoptylolitu modyfikowanego ditlenkiem manganu. Przemysł Chemiczny*. 2006, 85/7, pp. 487-490.
2. Q. Su, B. Pan, Q. Zhang, et al., *Fabrication of polymer-supported nanosized hydrous manganese dioxide (HMD) for enhanced lead removal from waters, Science of the Total Environment*. 407, 2, 2009, 5471–5477.
3. L.M. Camacho, R.R. Parra, S. Dengs, *Arsenic removal from ground water by MnO_2 - modified natural clinoptilolite zeolite: Effect of pH and initial feed concentration, Journal of Hazardous materials*. 189 (1-2), 2011, 286–293.
4. A.O. Aguiar, R.A. Duarte, A.C.Q. Laderia, *The application of MnO_2 in the removal of manganese from acid mine water, Water Air Soil Pollut.* 224, (2), 2013, 1690.
5. Z. Wang, S.-W. Lee, G. Catulano j., et al., *Adsorption of uranium (VI) to manganese oxides: X-ray adsorption spectroscopy and surface complexation modeling, Environmental Science and Technology*. 47 (2), 2013, 850–858.
6. T. Guo, M. Glerup, F. Krumeich, et al., *Microstructures and spectroscopic properties of cryptomelane-type manganese dioxide nanofibers, Journal of Physical Chemistry. C* 112 (1), 2008, 13134–13140.
7. M. Sun, B. Lau, L. Yu, et al., *Manganese oxides with different crystalline catalytic activities, Materials Letters*. 86 (1–3), 2012, 18–20.
8. J. Pakarinen, R. Koivula, M. Laatikainen, et al., *Nanoporous manganese oxides as environmental protective materials – Effect of Ca and Mn on metal sorption, Journal of Hazardous Materials*. 180 (1–2), 2010, 234–240.

**ОТРИМАННЯ СУХОГО КОМПОЗИТНОГО КОАГУЛЯНТУ НА
ОСНОВІ ПОЛІГІДРОКСИХЛОРИДУ АЛЮМІНІЮ ТА МОНОМЕРУ
ОРТОКРЕМНІСВОЇ КИСЛОТИ**

*Артем МАНДРИКА¹, Олександр ПАСЕНКО¹, Віктор ВЕРЕЩАК¹,
Євген ОСОКІН²*

¹*Український державний хіміко-технологічний університет*

²*Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара*

amandrika@ukr.net

**PREPARATION OF DRY COMPOSITE COAGULANT BASED ON
ALUMINUM POLYHYDROXYCHLORIDE AND ORTHOSILICIC ACID
MONOMER**

*Artem MANDRYKA¹, Oleksandr PASENKO¹, Viktor VERESCHAK¹,
Yevhen OSOKIN²*

¹*Ukrainian State University of Chemical Technology*

²*Oles Honchar Dnipro National University*

amandrika@ukr.net

В роботі було проведено рентгенодифракційні дослідження на рентгенівському дифрактометрі Equinox 1000. Був визначений фазовий та хімічний склад композиційного сухого алюмосилікатного коагулянту на основі високоосновного гідроксихлориду алюмінію та мономерної форми ортосилікатної кислоти.

На сьогоднішній день одним із найефективніших засобів для обробки та очистки поверхневої води є полімерний високоосновний гідроксихлорид алюмінію. Але використання високоосновних гідроксихлоридів алюмінію в умовах підвищеної забрудненості джерел питної води призводить до збільшення доз використання коагулянту, а це в свою чергу призводить до посиленого навантаження на відстійники очисних споруд для питної води та накопичення в річках та інших водних джерелах. Також використання високоосновних гідроксихлоридів алюмінію призводить до утворення флокул менших розмірів та з більш повільною швидкістю укрупнення ніж при використанні середньо та низькоосновних гідроксихлоридів алюмінію чи сульфату алюмінію [1]. Для вирішення цієї проблеми актуальним є використання різноманітних флокулянтів. Одним із перспективних із них можна назвати силікатні кислоти, які повністю відповідають концепції «зеленої хімії». В попередній роботі за допомогою квантова-хімічного моделювання була розглянута можливість зв'язування низькоосновного гідроксихлориду алюмінію з різними формами ортосилікатної кислоти (мономерною, димерною та тримерною). За енергіями утворення було показано, що найкраще низькоосновний гідроксихлорид алюмінію зв'язується саме з мономерною формою ортосилікатної ортосилікатної кислоти [2]. Подальшим етапом став синтез та аналіз відповідного композитного коагулянту, що і стало метою даної роботи.

Композитний коагулянти брали у співвідношені Al : Si – 1 : 30 і висушували у вакуумі при температурі 80 °С на роторному випаровувачі Bucher. Після чого повне висушування проводилось у вакуумній сушарці протягом 4 годин, при залишковому тиску 10 мбар та температурі 85 °С. Вже потім зразки коагулянту аналізувались на основність та вміст Алюмінію (основність коагулянту 81,4%), також проводилась перевірка на розчинність. Для контролю повноти розчинення зразки розчиняли до концентрацій по Al₂O₃ 4 %, 8 %, 12 %,

16 % та вимірювали каламутність у порівнянні з вихідним коагулянтном.

Вихідний коагулянт мав значення каламутності 3 Ntu, а зразки модифікованого коагулянту мали значення від 4 до 30. Це показало, що сухий коагулянт може бути отриманий та знову розчинений у концентраціях у 1,5 разів вище ніж у вихідному продукті. Цей факт довів, що ортосилікатна кислота знаходиться у адукті з гідроксихлоридом алюмінію та повторно розчиняється у воді. Таким чином, як би це була вільна ортосилікатна кислота, то вона б полімеризувалась та завищила значення каламутності. Результати рентгенодифракційного дослідження на дифрактометрі Equinox 1000 показали, що отриманий композит, має мікрокристалічний та рентгеноаморфний стан (рис. 1). Також був проведений елементний аналіз, за яким було визначено хімічний склад модифікованого коагулянту.

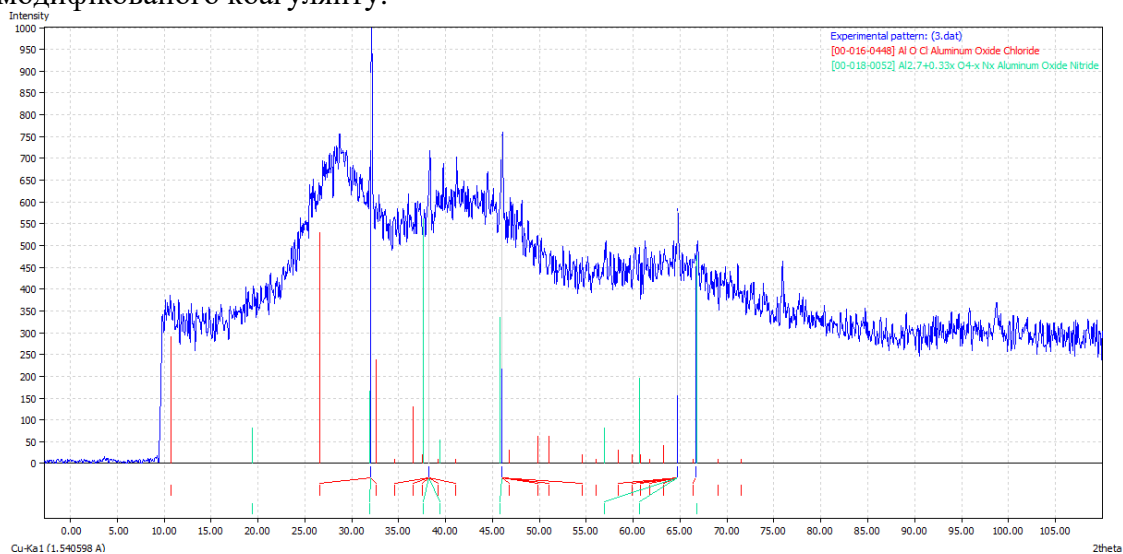


Рис. 1. Фазовий склад у ваг. % (напівкількісний)

Табл. 1. Хімічний склад досліджуваного модифікованого коагулянту

Елемент	O	Na	Mg	Al	Si	Cl	Fe
ω, %	47,9	5,93	0,59	24,3	0,85	19,2	0,28
ваг	0			2		2	

1. Bigaj, I. M., Brzozowska, R., Łopata, M., Wiśniewski, G., Dunalska, J. A., Szymański, D., & Zieliński, R. A. (2013). Comparison of coagulation behaviour and floc characteristics of polyaluminium chloride (PAX 18, PAX XL19H, ALCAT) with surface water treatment. *Limnological Review*, 13(2), 73–78. <https://doi.org/10.2478/limre-2013-0008>

2. Mandryka, A. H., Pasenko, O. O., Vereschak, V. H., & Osokin, Y. S. (2023). Modeling of complexes of low-basic aluminum oxychloride with orthosilicate acids in aqueous solution. *Journal of Chemistry and Technologies*, 31(1), 44–50. <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v31i1.271537>

ВОДА З ВМІСТОМ НІТРАТІВ ТА ЇЇ ОЧИСТКА

Діана Линник, Любомир Челядин

Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу, Івано-Франківськ, Україна

dianora123456789@gmail.com

WATER CONTAINING NITRATES AND ITS PURIFICATION

Diana Lynnyk, Lubomyr Chelyadyn

Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas

Резюме

Приведено результати випробовування проб води в .р Бистриця Солотвинська та після очищення біологічним методом. Встановлено, що забруднень нітратаміна спостерігається згідно нормативних показників, однак технологію очищення необхідно вдосконалювати.

Однією з актуальних проблем сьогодення є забруднення питної води нітратами. Безбарвна, без характерного запаху, зі звичним смаком – саме такий опис води забрудненої солями азотної кислоти. Вживання такої води проявляються у вигляді численних патологій та навіть летальних випадків. Питання забруднення водою нітратами набуло статусу глобального. У ЄС наприкінці 2000-х забруднення води нітратами й іншими поживними речовинами від агросектору становило 50–80% від загального забруднення води [3]. У складі природної води завжди є нітрати. Згідно з державними та європейськими законодавством, концентрація нітратів у питній воді не повинна перевищувати для України 50,0 мг/дм³; а для ЄС- 45 мг/л [7,6].

Основними джерелами забруднення води нітратами є стічні води виробництва азотного добрива, побутові каналізаційні стоки та сільськогосподарський стік з ферм і земельних угідь.

Вживання води, у якій вміст нітратів перевищує ГДК може призвести до отруєння та розвитку різних захворювань. Важкість отруєння нітратами залежить від віку. Найбільш чутливими до дії нітратів та нітритів є діти до 6 місяців, адже у немовлят найвищий ризик розвитку метгемії [7]. Згідно дослідження працівників Медичного коледжу Університету Айови, які вели спостереження стосовно токсичності нітратів у сільській частині Америки: “У немовлят найпоширенішим джерелом впливу нітратів є колодязна вода, яка змішується з дитячою сумішшю. У постраждалих немовлят може спостерігатися ціаноз, який може прогресувати до задишки та летаргії або коми” [8]. За результатами щорічного моніторингу, який проводиться Чуднівським відділенням Бердичівського міжрайонного відділу ДУ «ЖОЛЦ МОЗУ» за водою з криниць, яку вживають діти віком, відсоток відхилень серед досліджених проб криничної води за 2016-2018 р. за два роки зріс майже у 2 рази [4]. Якісне очищення стічних вод від нітратів є шляхом до зменшення нітратного забруднення. Такі дії дозволяють запобігти отруєнню населення та погіршенню екологічного стану водою (явище евтрофікації) та суттєво здешевити очистку води після водозабору.

У рамках щомісячного моніторингу Дністровське БУВР регулярно відбирає проби з Бистриці-Солотвинської у с. Скобичівка, де розташований Івано-Франківський водозабір. У табл. 1 відображено результати аналізу річкової води.

Таблиця.1. Результати хімічних та фізико-хімічних випробувань р. Бистриця (за даними БУВР).

Найменування показника	Одиниці вимірювання	Результати випробувань 17.01.2023	Результати випробувань 20.02.2023	Результати випробувань 21.03.2023.	Гігієнічні нормативи якості (ГДК/ОБР)
Водневий показник	од. Рн	8,1	7,9	7,8	6,5-8,5
Мінералізація	мг/дм ³	206	189	124	1000
Біохімічне споживання кисню	мгО ₂ /дм ³	1,7	2	2,9	застосов/3,0
Хімічне споживання кисню	мгО ₂ /дм ³	7,3	8,2	14	15 / 30
Масова концентрація нітратів іонів	мг/дм ³	2,5	3,5	2,9	45
Нітроген нітратний	мг/дм ³	0,56	0,79	0,66	-

Встановлено, що вода з ріки за показниками відповідає визначеним у законодавстві нормам, що підтверджує (табл.1) визначений показник масової концентрації нітрат-іонів також не перевищує ГДК.

На жаль, позитивний результат щодо вмісту нітратів спостерігається далеко не у всіх частинах країни.

Для очищення стічних вод від нітратів використовують методи: фізико-механічний, фізико-хімічний чи біологічний методи.

Біологічний метод очищення стічних вод від з'єднань азоту ґрунтується на процесах нітрифікації та денітрифікації. На першому етапі відбувається окислювання нітрифікуючими бактеріями амонійного азоту до нітратів (нітрифікація). Наступним кроком є відновлення нітратів денітрифікуючими бактеріями до газоподібного азоту (денітрифікація)[2]. Кінцевим результатом очистки є виділення газоподібного азоту у атмосферу. Біологічний розклад нітратів проходить повільно та неприйнятний для очищення питної води, так як може супроводжуватись її бактеріальним забрудненням[1].

До фізико-хімічних методів очистки стічних вод, що підходять для видалення надмірної кількості нітратів з води належать методи адсорбції та іонного обміну. Іонний обмін є одним з найпоширеніших. Даний метод передбачає обмін іонами між водою та сорбентом(іонітом). На практиці часто використовують метод обміну нітрат іонів на хлорид іони. При цьому відбувається зниження концентрації нітрат іонів нижче допустимого рівня у питній воді (45 мг/дм³) при рівнях концентрацій хлоридів в межах норми - 200-250 мг/дм³. [1].

Фізико-механічні методи – поєднують у собі риси механічних та фізичних методів. Сюди належать мембранні методи, зворотний осмос, нанофільтрація, електродіаліз[5].

Спільно з КП «Івано-Франківськводокотехпром» проведено випробування проб води очищених від нітратів біологічним методом, які скидаються в р. Бистриця (Таб. 2)

Таблиця.2 Результати хімічних та фізико-хімічних випробувань проб води,

Найменування показника	Одиниці вимірювань	Результати III кварт.2022	Результати IV кварт.2022	Результати. I кварт.2023	Середні значення
Водневий показник	од. Рн	7,8	7,9	7,8	7,83
Сухий залишок	мг/дм ³	596	609	624	609,7
Біохімічне споживання кисню	мгО ₂ /дм ³	25,7	22.1	24,9	24.2
Хімічне споживання кисню	мгО ₂ /дм ³	79,3	80,3	78,5	79.4
Нітроген нітратний	мг/дм ³	38,7	39,9	39,6	39,4-

Результати проведених аналізів стічних вод, які скидаються у р. Бистрицю з КП «Водокотехпром», згідно дозволу на «Спецводокористування», відповідають ГДК і після розбавлення у загальному потоці річки вони не забруднюють її нітратами.

Отже, встановлення вмісту забруднень, очищення та відновлення вод забруднених нітратами вимагає чималого проміжку часу, тому розробка нових та доступних методів виявлення надмірного вмісту нітратів у воді є життєвонеобхідною.

1. Гомеля, М. Д., Голтвяницька, О. В., Шаблій, Т. О. (2012). Оцінка ефективності аніонітів в маловідходних процесах очищення води від нітратів. Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Серія: Нові рішення у сучасних технологіях, (1), 84–90. вилучено із <http://vestnik2079-5459.khpi.edu.ua/article/view/4972>
2. Василенко, О. А., Поліщук, О. В., Василенко, Л. О. (2014). Впровадження технології біологічної очистки стічних вод від сполук азоту і фосфору на міських очисних спорудах.
3. Даниляк А. “Забруднення водою України. Якого слона в кімнаті українська влада не помічає?”- А.Даниляк- Екодія - 6 Квітня 2021 <https://ecoaction.org.ua/zabrudnennia-vodojm-ukrainy.html>
4. Запаринюк О.О. “На Чуднівщині стрімко зростає забрудненість криничної води нітратами” О. Запаринюк – ЧуднівNEWS- 06 бер.-2019. <https://chudniv.news/community/na-chudnivshchyni-strimko-zrostaie-zabrud-12828.html>
5. Кравченко, М., Василенко, Л. (2022). Забруднення питної води нітрат-іонами та сучасні методи її вирішення. Проблеми водопостачання, водовідведення та гідраліки, (41), 42-51.
6. Про затвердження Державних санітарних норм та правил "Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання ... : Наказ; МОЗ України від 12.05.2010 № 400. <https://zakon.rada.gov.ua/go/z0452-10>
7. Центр громадського здоров'я МОЗ України :Нітрати в питній воді. В чому небезпека для організму?–14 черв.-2022.
8. Kross BC, Ayebo AD, Fuortes LJ. Methemoglobinemia: nitrate toxicity in rural America. American Family Physician. 1992 Jul;46(1):183-188. PMID: 1621630. <https://europepmc.org/article/med/1621630>

Розділ 5

**СУЧАСНІ МЕТОДИ І ТЕХНОЛОГІЇ ОЧИЩЕННЯ ТА
УТИЛІЗАЦІЇ СТІЧНИХ ВОД**

Chapter 5

**MODERN METHODS AND TECHNOLOGIES OF WASTE
WATER TREATMENT AND DISPOSAL**

APPROACHES FOR CONTROLLING ODORS AT WASTEWATER TREATMENT FACILITIES

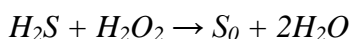
Spinu Oxana, Visnevschi Alexandru, Spataru Petru, Povar Igor

Institute of Chemistry, Moldova State University, Chisinau, Republic of Moldova

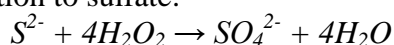
The collection and treatment of municipal/industrial wastewater often involves the release of unpleasant-smelling substances. Foul odors, particularly hydrogen sulfide, contribute to the corrosion of galvanized structures and electronic components. Emission control encompasses a wide range of activities aimed at treating or altering compounds in the liquid phase. The goal is to minimize their release into the environment, ensure their treatment through an odor control system, and enhance the dispersion and dilution of emitted gases. The majority of odor-causing compounds are present in domestic wastewater and the resulting solids. These compounds are relatively volatile molecules with a molecular weight ranging from 30 to 150. The fundamental inorganic substances responsible for generating odors include hydrogen sulfide and ammonia. Organic odors typically arise from biological processes, where organic matter decomposes and gives rise to various highly odorous gases such as indoles, skatoles, mercaptans, and amines.

To regulate the production of hydrogen sulfide, it is possible to employ measures that prevent sulfide accumulation in wastewater. Oxygen presence in concentrations exceeding 1.0 mg/L effectively inhibits sulfide build-up since anaerobically produced sulfides undergo aerobic oxidation, transforming into thiosulfate, sulfate, and elemental sulfur. Maintaining an aerobic environment also hinders the anaerobic degradation process responsible for hydrogen sulfide generation. The addition of chemicals offers a means of controlling sulfide levels through chemical oxidation, sulfate reduction, inhibition of anaerobic bacterial activity via an additional oxygen source, precipitation, or pH adjustment. The efficacy of chemical addition as an odor control technique relies on factors such as cost, dosage, the impact of chemical accumulation in sludge and wastewater, and safety considerations. Common chemical agents employed for odor control encompass iron salts, hydrogen peroxide, sodium hypochlorite (chlorine), potassium permanganate, nitrates, ozone, among others.

Hydrogen peroxide, recognized as one of the most potent oxidants, surpasses chlorine, chlorine dioxide, and potassium permanganate in its oxidizing capabilities. Due to its classification as a hazardous chemical, handling hydrogen peroxide necessitates specialized operator training and adherence to safety protocols. The oxidation process of sulfides with hydrogen peroxide varies depending on the pH of the wastewater. In a neutral or mildly acidic setting, the reaction follows the following scheme:



The oxidation product is mainly elemental sulfur, which manifests as a yellow colloid when underdosed or a white colloid following complete oxidation. If the effluent necessitates clarification, the sulfur can be eliminated through flocculation utilizing an anionic polymer, followed by filtration. In alkaline conditions with a pH greater than 9.2, sulfide undergoes oxidation to sulfate:



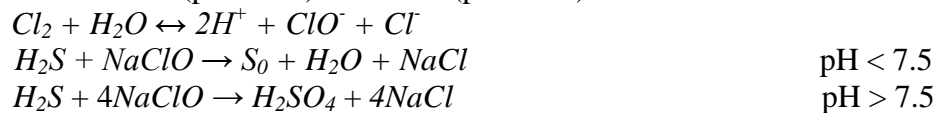
In the pH range of 7-9, both of the aforementioned reactions can take place; however, the required amount of hydrogen peroxide increases from a 1:1 ratio to 4.25:1 ($H_2O_2 : S^{2-}$).

Additionally, the reaction rate is accelerated [1]. Hydrogen peroxide offers several advantages over alternative reagents employed for sulfide control:

- It can be utilized in both the sewage system and treatment plants;
- The reagent supply system is relatively simple and cost-effective;
- Reactions between hydrogen peroxide and sulfide or other wastewater constituents **yield harmless by-products**;
- The decomposition of excess hydrogen peroxide enhances the dissolved oxygen content in the flow;
- With an appropriate dosage, the generation of H_2S is suppressed for 3-4 hours following the addition of hydrogen peroxide.

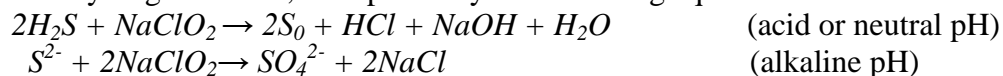
Ozone, an exceptionally potent oxidizer, has the ability to oxidize H_2S into elemental sulfur. It also acts as an effective disinfectant when bacterial levels are low. However, ozone is an unstable compound that needs to be generated on-site. At concentrations equal to or exceeding 1 ppm in air, ozone can be potentially toxic to humans. Currently, there are no indications that ozone treatment of dissolved sulfides in wastewater collection systems is economically viable in the long run.

Chlorine, on the other hand, is a robust oxidant that is relatively inexpensive, and the necessary equipment for its use is widely available. It can be employed in the form of pure gas, hypochlorite solution, or hypochlorite granules or tablets. When chlorine (Cl_2) is added to wastewater, it generates ClO^- , which subsequently reacts with H_2S to produce either sulfur (pH < 7.5) or sulfate (pH > 7.5):



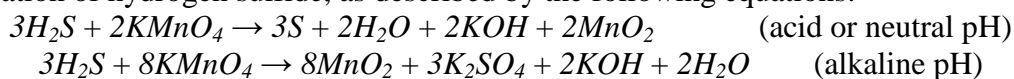
Considering the stoichiometry of the chemical reactions, it can be inferred that 2.1 g of Cl_2 is required to oxidize 1.0 g of sulfide when the pH is below 7.5. However, if the pH is above 7.5, the amount of Cl_2 needed increases to 8.4 g [2]. Chlorine exhibits bactericidal properties and serves as a potent disinfectant. Nevertheless, its non-selective nature means that it can also harm beneficial organisms involved in wastewater treatment processes. Additionally, there is a concern regarding the potential formation of toxic or carcinogenic chlorinated hydrocarbons during the chlorination of wastewater.

Sodium chlorite ($NaClO_2$) is widely used in numerous countries as an antimicrobial agent in the food industry, for water purification, and for sterilizing hospital rooms and equipment. In its solution form, sodium chlorite ($NaClO_2$) exhibits high alkalinity and stability. However, when acidified, it produces chlorine dioxide gas (ClO_2), which emits a chlorine-like odor and possesses potent bactericidal properties. $NaClO_2$ facilitates the oxidation of hydrogen sulfide, as depicted by the following equations:



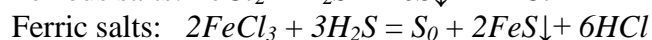
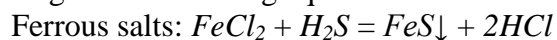
The theoretical dosage ratios of sodium chlorite depend on the pH of the treated solution. At acid/neutral pH the practical dosing rates are 4.3 mg/L $NaClO_2$ per 1 mg/L sulfide [3].

Potassium permanganate ($KMnO_4$) is an oxidizing agent that exhibits rapid reactivity (within seconds) with hydrogen sulfide and malodorous organic compounds. This characteristic makes it highly suitable for applications in solids processing. The reagent is obtainable in crystalline form and can be introduced into the system either in a dry state or as a concentrated solution prepared on-site. $KMnO_4$ facilitates the oxidation of hydrogen sulfide, as described by the following equations:



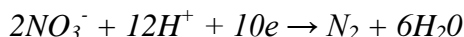
Potassium permanganate is a solid, easy-to-handle reagent and is economically applied for pre-treatment, thickening and dewatering of sludges. For the treatment of solids, the permanganate dosage rates were found to be 16:1 [3].

Iron salts react with sulfides to form insoluble precipitates and are widely used for sulfide control in wastewater treatment. The dose is proportional to the flow rate and concentration of dissolved sulfide (or hydrogen sulfide emissions). Doses may vary depending on the season. Iron salts are supplied as liquid solutions containing 5-13% ferrous or ferric iron, either in salt form (chloride or sulphate). Iron salts bond with hydrogen sulfide according to the following equations:

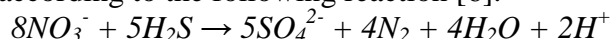


Iron salts are relatively cheap, but require special handling due to their highly corrosive nature. Protective clothing, gloves and goggles are recommended during handling. An advantage of using iron salts is that the water resulting from sludge dewatering has a reduced content of phosphorus, organic substances, sulphides, it decreases the amount of air required for aeration in the biological stage, it increases the sludge dewatering capacity, implicitly causing a quantitative increase and biogas quality. The disadvantage is the removal of dissolved oxygen from water, the precipitate is deposited at a low speed in the sewage system, films of iron compounds are formed on the walls of the pipes and on the sensors of the instruments, it is ineffective for organic (non-sulfur) odors.

Nitrates have proven effectiveness in controlling hydrogen sulfide over the medium to long term. Nitrates can be used in certain applications where hydrogen sulfide odor is already present (curative) or to prevent hydrogen sulfide odor from forming (preventive). Nitrate solutions are generally non-hazardous, non-flammable and have very low reactivity. Usually, their use does not require special safety measures. Nitrates do not produce additional sludge [4]. Nitrate addition can be done by simple, low-cost pumping systems. In the absence of dissolved oxygen, *Thiobacillus denitrificans* bacteria reduce nitrate to (odorless) nitrogen gas, thus preventing the formation of H_2S . The chemical reaction of nitrate reduction is:



Bacteria will preferentially use hydrogen acceptors in the order: $O_2 > NO_3^- > SO_4^{2-}$ [5]. Thus, if nitrate is present, sulfate reduction will not occur until all nitrate is consumed. The biochemical oxidation of sulfide with the help of nitrate injected in sufficient quantities proceeds according to the following reaction [6]:



This reaction takes place in the upper areas of the sludge layer. If nitrate is not added in sufficient quantities to completely saturate the upper layer, sulfide production continues to occur in the lower zones.

Nitrate is available in solid and liquid form as sodium or calcium nitrate. There is no direct relationship between the amount of sulphide treated and the amount of nitrate applied for the prevention mechanism, however empirical data indicate nitrogen to sulphide mass ratio of 10:1 [3].

pH adjustment. By using compounds that can increase and maintain the pH value it is possible to bind sulfides in solution, taking into account that the release of hydrogen sulfide in wastewater is possible if $pH \leq 9$. This can be an expensive process, due to the volume of treatment chemical needed to maintain such a high pH level. It is also difficult to keep chemical reagents in solution, especially during the cold time of the year. Unlike caustic soda, $Mg(OH)_2$ is non-hazardous and non-corrosive, making it easier and safer to handle. Because magnesium is a macronutrient, it is beneficial to the environment, while the sodium in caustic soda is a salinity hazard. Magnesium also has clotting properties that sodium does not. This can result in reduced sludge volume and reduced sludge transportation charges. Another reagent for pH adjustment is 45% calcium hydroxide suspension. It effectively controls odors and corrosion in wastewater systems, also reduces the impact of fatty acids, oils and grease in collection and

treatment systems, while providing a beneficial alkaline environment for the treatment plant. $Ca(OH)_2$ can be stored outdoors in ambient conditions. Calcium hydroxide solution dissolves quickly in waste water, providing an almost instantaneous effect, while $Mg(OH)_2$ needs around 30 minutes for complete dissolution

Conclusions: Odor control is a complex and time-consuming challenge, often requiring a combination of methods of treating odorous gases, and eliminating or reducing potential odor causes. The approach to selecting an odor control method or technology includes the following steps:

- Identification of the source of the odor and its characteristics by sampling and analysis;
- Assessing the cost and severity of the odor problem, as well as the nature of the affected area;
- Selection of one or more odor control methods and technologies, taking into account the advantages and disadvantages of each;
- Monitoring of odor emissions from the treated air, for process adjustments.

Acknowledgments: This work was carried out within the Moldovan State Program (2020-2023) “*Study and management of pollution sources to develop recommendations for implementing measures to mitigate the negative impact on environment and human health*”, project number: 20.80009.7007.20.

1. *Water Environment Federation References (WEF). Odor Emissions and Control for Collections Systems and Water Resource Recovery Facilities: Manual of Practice. Second edition, 2020, 420 p.*
2. *Cadena, F., & Peters, R. W. (1988). Evaluation of chemical oxidizers for hydrogen sulfide control. Journal (Water Pollution Control Federation), 1259-1263.*
3. *WEF-Water Environment Federation MANUAL OF PRACTICE No. 11 Operation of Municipal Wastewater Treatment Plants Sixth Edition 2007.*
4. *Montgomery Watson, Collection System Odor Control Pilot Project for Clark County Sanitation District, Technical Memorandum No. 2.05, March, 1993.*
5. *Simpson, G., & Holden, G. (2007). Synergistic composition and method for odor control. U.S. Patent Application No. 11/177,006)*
6. *Hunniford, David J., (1990), Control of Odors and Hydrogen Sulfide Related Corrosion in Municipal Sewage Collection Systems Using a Biochemical Process: Bioxide®, WPCF 63rd Annual Conference, Washington D.C.*

ЗАСТОСУВАННЯ ГІДРОДИНАМІЧНОЇ КАВІТАЦІЇ ДЛЯ ОКИСНОЇ ДЕСТРУКЦІЇ ДИМЕТОАТУ ЯК ЗАБРУДНЮВАЧА ВОДИ

Танекар П.¹, Лакшмі Н.Дж.¹, Мерул Ш.¹, Гогейт Р.П.¹, Знак З.²,
Сушацький Ю.², Мних Р.²

¹Кафедра хімічної інженерії, Інститут хімічної технології, Матунга,
Мумбаї, Індія

²Кафедра хімії і технології неорганічних речовин, Національний
університет «Львівська політехніка», Львів, Україна

APPLICATION OF HYDRODYNAMIC CAVITATION FOR THE OXIDATIVE DESTRUCTION OF DIMETHOATE AS A WATER POLLUTANT

Thanekar P.¹, Lakshmi N.J.¹, Merul Shah¹, Parag R. Gogate¹, Z. Znak²,
Sukhatskyi Yu.², Mnykh R.²

¹Department of Chemical Engineering, Institute of Chemical Technology,
Matunga, Mumbai, India

²Department of Chemistry and Technology of Inorganic Substances,
Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine

Диметоат (ДМ) $C_5H_{12}NO_3PS_2$ належить до фосфорорганічних сполук і входить до складу інсектицидів (Бі-58, Ді-68, Дандим, Диметоат 400, Дитокс, Фостран та інших). Однак йому притаманна системна активність, кишкова та контактна дія; він є інгібітором холінергази, діє на нервову систему, спричиняючи пригнічення дихання та серцевої діяльності.

Для очищення води від диметоату пропонуються різні методи, включаючи соноліз, фотоліз, гідроліз, адсорбцію та мікробне окислення для видалення диметоату [1]. Фотокаталітична деструкція, яка досягала 100%, на забезпечила зниження токсичності продуктів деградації ДМ; зниження токсичності становило всього 21% через утворення токсичних продуктів окиснення ДМ. Під час біологічного окиснення ДМ токсичність середовища зросла з 34% до 62% [2], що робить будь-яку подальшу обробку цим методом проблематичною. Досліджували також сонолітичну деградацію ДМ при різних ультразвукових частотах, ультразвуковій інтенсивності та ультразвуковому режимі роботи. Первісна токсичність зросла з 19% до 22% протягом 10 хв реакції через утворення токсичних проміжних продуктів. Однак зі збільшенням тривалості обробки до 45 хв. токсичність погіршилася до 1,4%. Повідомлялося також про видалення диметоатомної адсорбції з використанням різних матеріалів, таких як мезопористий монетит [3], органогідротальцит [4], цеоліти [5], мезопористі вуглеводи тощо.

Однак вказані методи не забезпечують повної мінералізації ДМ та супроводжуються утворенням токсичних побічних продуктів, а також утворення вторинних відходів адсорбентів. Незважаючи на те, що ультразвукова деструкція була ефективною витрати на очищення води від ДМ були суттєвими. Гідродинамічна кавітація (Hydrodynamic Cavitation – HC) є одним із альтернативних способів створення однакових кавітаційних умов, а також застосовується для обробки промислових стоків, забруднених складними забруднювачами [6, 7]. Різке збільшення ефективності окиснення різноманітних органічних полютантів досягається у разі застосування разом з гідродинамічною кавітацією (HC) сполук з окисними властивостями. Зокрема, застосовують H_2O_2 , реагент Фентона, озон. Різні підходи, такі як лише HC, HC + H_2O_2 , HC + O_3 та HC + Fenton призвели до зниження рівня токсичності (ТОК) на 5,45%, 15,4%, 35,79% та 70% відповідно протягом 120 хв оброблення. Отже, можна підтвердити, що HC може забезпечити значну ефективність для видалення пестицидів та інсектицидів на основі фосфорорганічних сполук.

Досліджено вплив початкової концентрації (10...75 ppm) ДМ на ступінь деградації за початкового тиску 0,4 МПа та рН 7. Залежність ступеня деградації ДМ від часу обробки 100 хв подана на рис. 1. Константи кінетичної швидкості розраховували на основі інтегрального аналізу (рис. 2).

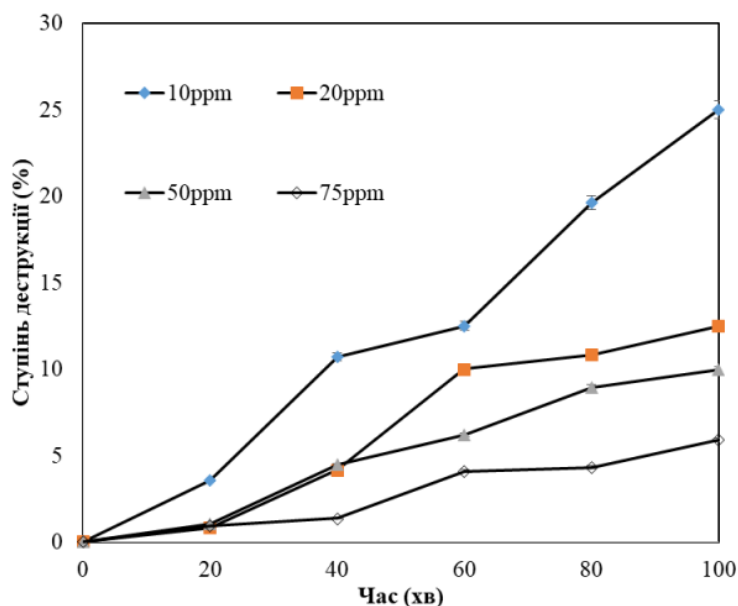


Рис. 1: Залежність ступеня деструкції ДМ від часу за різних початкових концентрацій

Розраховані константи швидкості деструкції ДМ (хв^{-1}) дорівнювали для концентрацій 10, 20, 50 і 75 ppm $2,5 \times 10^{-3}$, $1,7 \times 10^{-3}$, $1,1 \times 10^{-3}$ і $0,6 \times 10^{-3}$ відповідно.

Максимальної деструкції ДМ (25%) з постійною константою швидкості $2,5 \times 10^{-3} \text{ хв}^{-1}$ досягали за початкової концентрації 10 ppm. Ступінь деградації зменшується у міру збільшення концентрації забруднюючих речовин водного розчину, завдяки постійній кількості радикалів ОН, що генеруються під час кавітації, навіть для більш високих концентрацій забруднюючих речовин [8]. Подібні тенденції відзначено в літературі і для інших забруднюючих речовин [9, 10]

Домінуючий синергетичний ефект спостерігався для комбінованого методу НС + H_2O_2 , завдяки наявності збільшеної кількості радикалів ОН завдяки дисоціації H_2O_2 під дією ГК. Також НС допомагає знижувати опір масопереносу хімічного окислення забруднюючих речовин [11].

Вплив застосування комбінованого підходу НС + Fenton на деградацію ДМ було вивчено шляхом зміни концентрації іонів Fe(II) від 0,018 до 0,18 М та сталої концентрації H_2O_2 – 0,18 М. Результати, подані на рис. 2, показують, що максимальна деградація (100%) досягається протягом 40 хв за концентрації Fe(II) 0,9 М, тоді як за концентрації Fe(II) 1 М повна деструкція була досягнута протягом 60 хв. Домінуючий ступінь деградації був досягнутий протягом перших 20 хв оброблення. Максимальна константа швидкості $115 \times 10^{-3} \text{ хв}^{-1}$ спостерігалась для комбінованого методу за оптимальної концентрації Fe(II) 0,9 М та H_2O_2 0,18 М.

З метою порівняння ефективності комбінованого підходу НС + Fenton, для деструкції ДМ використовували окремо реактив Фетона за вимкнення НС та дотримання інших умов, таких же, як і для комбінованого методу НС + Fenton. Ступінь деградації для реактиву Фетона становила 72 % протягом 100 хв за постійної константи швидкості $34,5 \times 10^{-3} \text{ хв}^{-1}$ за вмісту Fe(II) та H_2O_2 як 0,9 та 0,18 М відповідно.

На підставі аналізу кінетичних даних розраховано синергетичний індекс за рівнянням

$$f = \frac{K_{HC+Fenton}}{K_{HC} + K_{Fenton}} = \frac{115 \times 10^{-3}}{1.7 \times 10^{-3} + 34.5 \times 10^{-3}} = 3.2$$

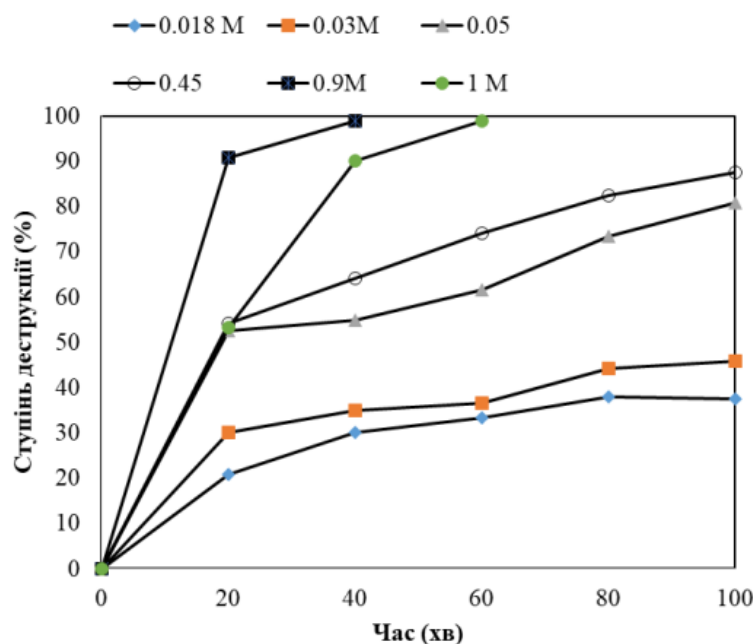


Рис. 2. Залежність ступеня деструкції ДМ від часу для процесу HC+Fenton

Значення синергетичного ефекту 3,2 підтвердило, що комбінація HC + Fenton краща, ніж індивідуальна робота HC та Fenton.

Оптимізація вмісту іонів Fe(II) та H₂O₂ необхідна для уникнення утворення гідроксидів заліза(II) та заліза(III), що вимагатиме збільшення тривалості процесу та витрат на очищення. Хоча повна деструкція ДМ досягнута за більш високих концентрацій іонів Fe(II) та H₂O₂, повна мінералізація утруднена через утворення проміжних сполук. Також надлишок іонів Fe(II) призводив до утворення осаду гідроксидів заліза. Тому дослідження процесу HC + Fenton на зниження ХСК було вивчено за меншої концентрації Fe(II): від 0,0045 М до 0,045 М за сталого вмісту H₂O₂ 0,045 М. Отримані результати зображено в Таблиці.

Таблиця – Кінцеве значення ХСК для системи HC+Fenton

Концентрація Fe(II), М (вміст H ₂ O ₂ сталий – 0.045М)	Зменшення значення ХСК (%)
0.0045	21
0.0065	487
0.009	71
0.015	68
0.045	60.1

Зі збільшенням концентрації іонів Fe(II) ступінь деструкції збільшується за рахунок зростання концентрації радикалів ОН. Однак, крім оптимального значення концентрації Fe(II) (0,015 М), надлишок Fe(II) реагує з гідроксильними радикалами, що призводить до утворення осаду.

Висновки

Чітко продемонстровано ефективне використання НС у поєднанні із застосуванням H_2O_2 та процесу Фентона для деградації диметоату. Використання лише НС призвело до 14,63% деградації, тоді як підхід НС+Fenton призвів до 100% деградації протягом 40 хвилин за оптимізованих навантажень Fe(II) і H_2O_2 .

Робота виконана у межах Україно-Індійського науково-дослідного проєкту «Гідродинамічна кавітація як основа інтенсивної і дешевої технології очищення промислових стічних вод, які містять токсичні органічні сполуки і тверді частинки» (Hydrodynamic cavitation based intensified and low cost technology for industrial wastewater treatment containing toxic organic compounds and solid particles)».

ЛІТЕРАТУРА

1. M.F. Zaranyika, J. Mlilo, *Speciation and persistence of dimethoate in the aquatic environment: Characterization in terms of a rate model that takes into account hydrolysis, photolysis, microbial degradation and adsorption of the pesticide by colloidal and sediment particles*, *South African J. Chem.* 67 (2014) 233–240.
2. D.N. Priya, J.M. Modak, P. Trebse, R. Zabar, A.M. Raichur, *Photocatalytic degradation of dimethoate using LbL fabricated TiO_2 /polymer hybrid films*, *J. Hazard. Mater.* 195 (2011) 214–222.
3. M.M. Mirkovic, T.D.L. Pasti, A.M. Dosen, M. Cebela, A.A. Rosic, B.Z. Matovic, B.M. Babic, *Adsorption of malathion on mesoporous monetite obtained by mechanochemical treatment of brushite*, *RSC Adv.* 6 (2016) 12219–12225.
4. F. Bruna, I. Pavlovic, C. Barriga, J. Cornejo, M.A. Ulibarri, *Adsorption of pesticides Carbetamide and Metamitron on organohydrotalcite*, *Appl. Clay Sci.* 33 (2006) 116–124.
5. M. Valickova, J. Derco, K. Simovicova, *Removal of selected pesticides by adsorption*, *Acta Chim. Slovaca.* 6 (2013) 25–28.
6. S. Raut-Jadhav, M.P. Badve, D. V. Pinjari, D.R. Saini, S.H. Sonawane, A.B. Pandit, *Treatment of the pesticide industry effluent using hydrodynamic cavitation and its combination with process intensifying additives (H_2O_2 and ozone)*, *Chem. Eng. J.* 295 (2016) 326–335.
7. V. Innocenzi, M. Prisciandaro, M. Centofanti, F. Veglio, *Comparison of performances of hydrodynamic cavitation in combined treatments based on hybrid induced advanced Fenton process for degradation of azo-dyes*, *J. Environ. Chem. Eng.* 7 (2019) 103171.
8. P.N. Patil, S.D. Bote, P.R. Gogate, *Degradation of imidacloprid using combined advanced oxidation processes based on hydrodynamic cavitation*, *Ultrason. Sonochem.* 21 (2014) 1770–1777.
9. S. Rajoriya, S. Bargole, V.K. Saharan, *Degradation of reactive blue 13 using hydrodynamic cavitation: Effect of geometrical parameters and different oxidizing additives*, *Ultrason. Sonochem.* 37 (2017) 192–202.
10. X. Wang, Y. Zhang, *Degradation of alachlor in aqueous solution by using hydrodynamic cavitation*, *J. Hazard. Mater.* 161 (2009) 202–207.
11. S. Raut-jadhav, V. Kumar, D. Pinjari, S. Sonawane, D. Saini, A. Pandit, *Synergetic effect of combination of AOP's (hydrodynamic cavitation and H_2O_2) on the degradation of neonicotinoid class of insecticide*, *J. Hazard. Mater.* 261 (2013) 139–147.

УДОСКОНАЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ОЧИЩЕННЯ ФІЛЬТРАТИВ ПОЛІГОНУ ТВЕРДИХ ПОБУТОВИХ ВІДХОДІВ

Роман Мних, Зеновій Знак, Володимир Цимбалюк

*Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів, Україна
mnyhr@ukr.net*

IMPROVEMENT OF FILTRATE CLEANING TECHNOLOGY OF SOLID DOMESTIC WASTE LANDFILL

Roman Mnykh, Zenovii Znak, Volodymyr Tymbalyuk

Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine

Abstract. Based on the analysis of the current wastewater treatment technology (filtrate) of the solid household waste landfill, it was determined that the use of an excessive amount of calcium hydroxide does not provide an adequate degree of purification and causes the appearance of incrustations in equipment and communications. It is proposed to carry out gradual coagulation and flocculation at a pH in the range of 8.5...9.0 using aluminum hydroxysulphate and polyacrylamide, respectively.

Полігон твердих побутових відходів (ПТПВ) біля села Великі Грибовичі, що поблизу Львова, почали експлуатувати понад 60 років тому. До 2011 р. на полігоні накопичено понад 14,3 млн т твердих побутових відходів [1]. У цьому самому році Львівська міська рада визнала ситуацію на Грибовицькому ПТПВ «екологічно недопустимою та такою, що потребує невідкладного вирішення». Порушення технології складування відходів не раз спричиняло виникнення локальних загорянь сміттевої маси, що врешті-решт призвело до трагедії з людськими жертвами. Після пожежі у 2016 році роботу звалища остаточно зупинили. З осені 2020 року розпочалася технічна рекультивация сміттєзвалища, яка триває до сьогодні. Разом з інженерно-технічними заходами з дегазації, технічної та біологічної рекультивации, встановлено систему збору та очищення фільтратів полігону.

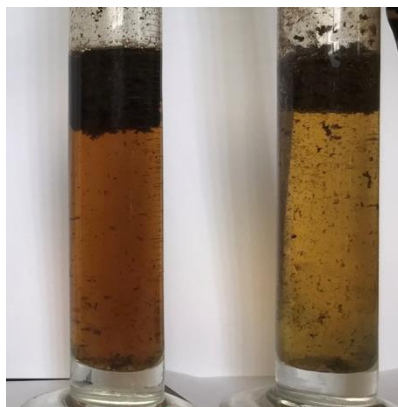
Очищення фільтратів ПТПВ залишається складною проблемою, яку складно вирішити ефективно через змінний, зокрема, сезонний, склад (хімічний та дисперсний) та значення рН стічних вод [2]. Це спричиняє потребу в постійному коригуванні параметрів технологічного процесу, а це потребує проведення періодичного аналітичного контролю фільтратів, що здійснювати у реальних умовах доволі складно. Тому на діючому комунальному підприємстві проблему вирішували вельми просто: вносили великі кількості вапна-пухлянки (близько 800 кг на добу) з подальшим додаванням коагулянту – заліза(II) сульфату. Оскільки розчинність вапна близько всього 1,5 кг на м³, то переважна частина вапна залишається в нерозчиненому вигляді, що призводить до утворення осаду в приямках і трубопроводах, забиває трубопроводи та крильчатки насосів. Як наслідок, потреба в періодичному очищенні обладнання та комунікацій спричинила періодичність технологічного процесу. Крім того, під час тривалого перемішування суспензії вапна-пухлянки повітрям можливе утворення малорозчинного кальцію карбонату, який сприяє осадженню твердої фази, її накопиченню та скріпленню за рахунок утворення кальцію карбонату – виникають інкрустації в обладнанні, які складно видалити.

За надмірного значення рН (12 – 13) коагулянт на основі заліза сульфату перетворюється на малорозчинний заліза гідроксид, який осідає, а тому його коагулююча здатність є незначною – відтак виникають його перевитрати. У разі застосування як коагулянту алюмінію сульфату за цих значень рН утворюється

розчинний алюмінат, який також до коагуляції дисперсних частинок не призводить.

Після відділення осаду, обсяг якого складав близько 25 % від початкового обсягу фільтрату, рН освітленого розчину становив близько 12 одиниць, за якого безпосереднє скидання в загальносплавну каналізаційну мережу не допускається. Тому потрібна ще одна стадія – нейтралізація освітленого розчину, а відтак – додаткових реагентів.

На основі виконаних досліджень запропоновано використовувати для очищення фільтрату більш ефективний коагулянт – алюмінію дигідросульфат (АДГС). Однак задовільний ефект очищення з використанням коагулянту досягається лише у разі додавання після коагулянту флокулянту. Так, без флокулянту, навіть за дози коагулянту 5 см^3 на 100 см^3 і більше фільтрат залишається доволі мутним (рис. 1).



а

Рис. 1. Світлини фільтрату після додавання коагулянту без флокулянту:
об'єм коагулянту, см^3 : а – 3,5; б – 5,0
(об'єм фільтрату – 100 см^3).

Збільшення дози коагулянту з подальшим введенням флокулянту (розчину поліакриламід) закономірно забезпечує ступінь освітлення фільтрату, його прозорість, а головне – зменшення значення хімічного споживання кисню (ХСК) (рис. 2).



а

б

в

Рис. 2. Світлини фільтрату після додавання коагулянту та флокулянту:
об'єм коагулянту, см^3 : а – 1; б – 1,5; в – 2,0; г – 2,5
(об'єм фільтрату – 100 см^3 ; об'єм флокулянту – $2,5 \text{ см}^3$).

Виявили, що у ряді випадків під час освітлення рідини шар скоагульованих

частинок флотувався, в інших осідав, а ще в інших – частина флотувалась, а частина седиментувала (рис. 3). Як з'ясувалось, причиною цього було початкове значення рН фільтрату, проби якого відбирали у різних точках озера-накопичувача.

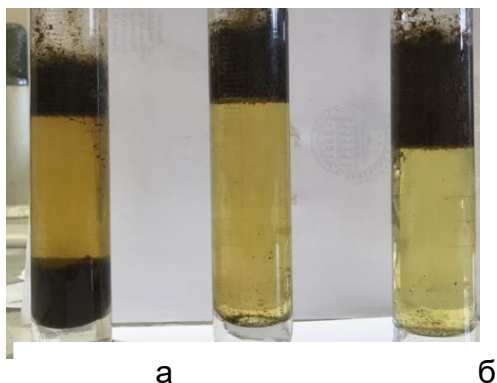
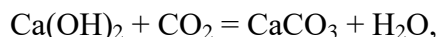
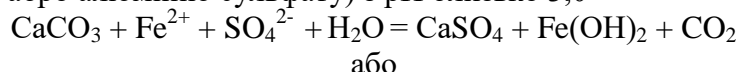


Рис. 3. Світлини фільтрату після додавання коагулянту та флокулянту (об'єм коагулянту 2,5 см³, об'єм флокулянту – 2,5 см³) за різного початкового значення рН фільтрату:
1 – 9,5; 2 – 7,3; 3 – 8,5

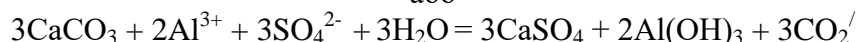
У разі, якщо фільтрат був слабо лужним, то скоагульовані частинки (близько 60...70 % від загальної висоти шару) осідали у вигляді доволі щільного шару, а решта – флотувалась. Якщо значення рН фільтрату було понад 10 (у місцях, куди скидали осад з попередніх стадій очищення), то практично увесь шар скоагульованих частинок флотувався. Причиною утворення флотошару скоагульованих частинок є утворення карбонатів внаслідок поглинання вуглекислого газу з повітря лужним середовищем, сформованим внаслідок скидання осаду попередніх стадій очищення фільтрату з використання надмірних кількостей вапна-пухлянки



з подальшим розкладом карбонатів під час введення до фільтрату розчину коагулянту (заліза або алюмінію сульфату) з рН близько 3,0



або



Водночас, в усіх випадках межа між освітленим розчином і шаром «осаду» була чіткою, що свідчило про високу ефективність коагуляційно-флокуляційного очищення фільтрату. Проте утворення двох шарів скоагульованих частинок у вигляді флотошару та осаду, очевидно, суттєво ускладнює відділення освітленого розчину. Досягнуто зменшення значення ХСК на 70...75 %.

Відтак було підтверджено високу ефективність коагулянту – алюмінію дигідрокосульфату.

Алюмінію дигідрокосульфат як коагулянт має, порівняно із традиційним коагулянтом – алюмінію сульфатом, такі переваги: працює в ширшому інтервалі рН очищуваної води; потребує меншого лужного резерву; має значно кращу здатність до пластівцеутворення, особливо за низьких температур очищуваної води; міцели, що утворені в результаті гідролізу, мають вищий позитивний заряд і кращу адсорбційну здатність; його розчини менш агресивні, завдяки чому різко знижується кислотна корозія обладнання та комунікацій.

Оскільки товарний АДГС має високу вартість, тому розроблено рекомендації щодо його приготування з наявних на підприємстві реагентів і з

урахуванням можливості їх подальшого придбання, а саме: алюмінію сульфату та вапна-пухлянки. Приготування розчину АДГС потребує використання вапна в кількостях, що знаходяться в межах його розчинності. Відтак потреба у дороговартісному систематичному очищенню приямків та трубопроводів відпадає; при цьому створюються умови для здійснення практично безперервного технологічного процесу очищення фільтрату, підвищення продуктивності роботи станції очищення фільтратів (СОФ).

Висока ефективність синтезованого із наявних на станції очищення фільтратів реагентів підтверджується і дуже швидким перебігом коагуляції. На рис. 4 показано стадії утворення осаду після додавання до фільтрату з рН близько 10 розчинів АДГС та флокулянту (окремі кадри із відеозапису):

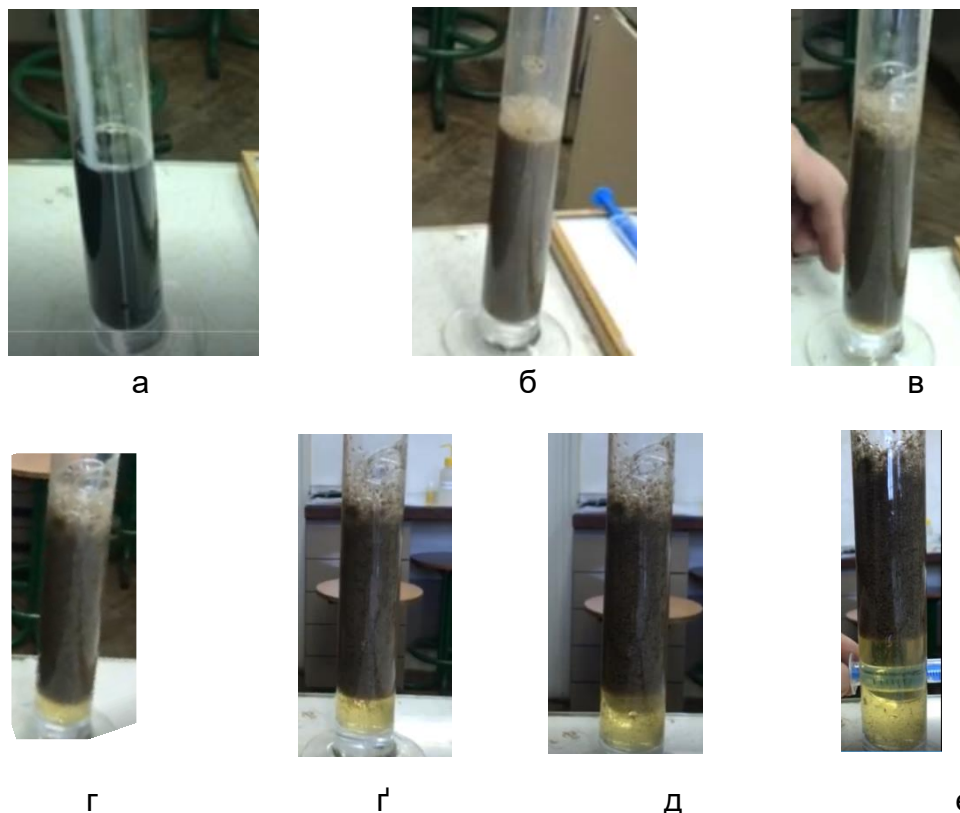


Рис. 4. Перебіг коагуляції-флокуляції дисперсних частинок у фільтраті ПТПВ (кадри із відеозапису):

фільтрат: а – вихідний з рН 10,1; б – після додавання коагулянту АДГС;
 фільтрат після додавання флокулянту (ПАА):
 в – зразу після змішування; г – через 3 с; г – через 7 с; д – через 10 с;
 е – через 20 с.

Після додавання до вихідного фільтрату з рН 10,1 (рис. 4 а) коагулянту (розчину АДГС) і перемішування в ламінарному режимі впродовж ~10 с утворювались високодисперсні частинки, які спричиняли замутнення середовища (рис. 4 б). Після додавання розчину флокулянту (ПАА) і перемішування також у ламінарному режимі впродовж 8...10 с зразу розпочиналось прояснення розчину (рис. 4 в). Утворення флотошлему спричинено, як вказано вище, високим початковим значенням рН фільтрату. Світлини г, г, д, е на рис. 4 відповідають 3,7, 10 і 20 секунд процесу. Починаючи з 5...7 с відбувалось глибоке прояснення розчину, що, зокрема, добре видно на рис. 4 е. Упродовж наступних 45...60 хв відбувалось ущільнення флотошлему, висота якого становила 25...30 % від загальної висоти. Такий доволі значний об'єм флотошлему зумовлений утворенням вуглекислого газу, який з флотошлему повністю виділити під час експозиції

системи не можливо.

У разі, якщо рН вихідного фільтрату було близьким до нейтрального, то щільність осаду біла більшою – вона становила 15...20 %.

Застосування АДГС у промислових умовах дало змогу суттєво покращити якість очищеного фільтрату та збільшити продуктивність СОФ: зменшення ХСК до 70 – 75 % від початкового; продуктивність СОФ зросла до 250 м³/добу (~100 м³/добу до модернізації).

На підставі виконаних лабораторних досліджень з використанням представницьких проб фільтратів та синтезованого розчину АДГС було запропоновано удосконалити технологічну схему СОФ з максимальним використанням наявного технологічного обладнання, яку подано на рис. 5 і яка була реалізована на СОФ.

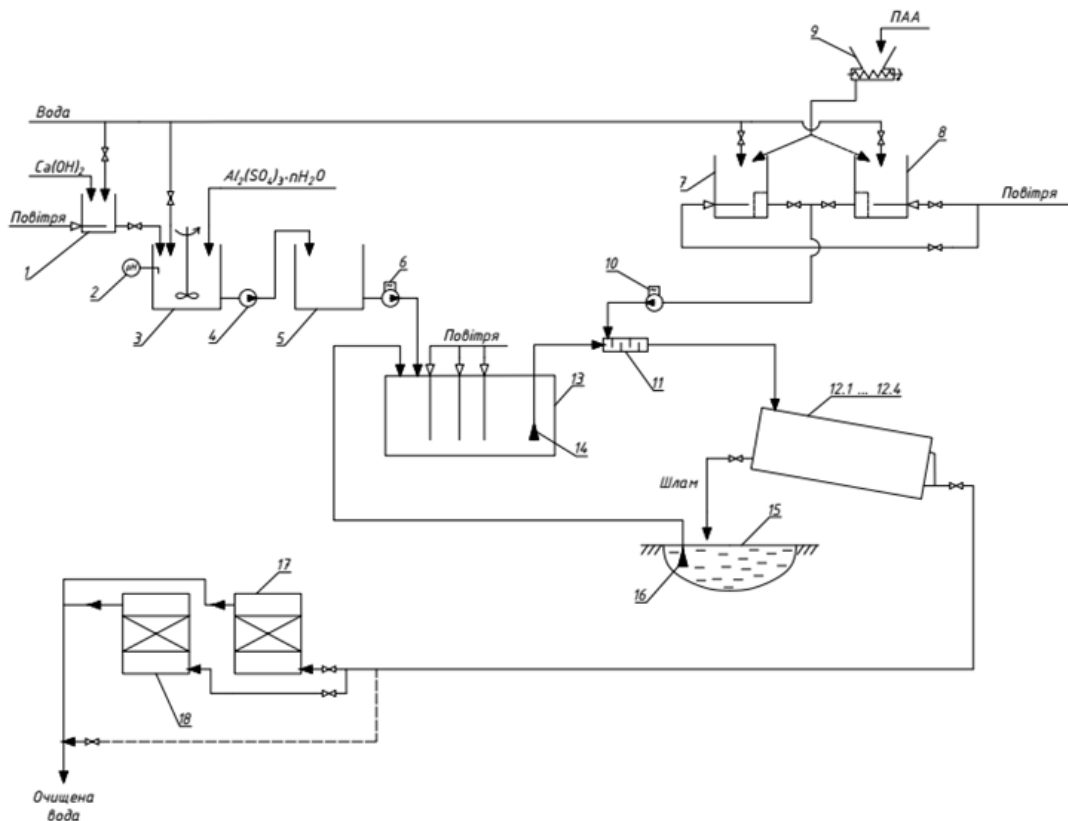


Рис. 5. Технологічна схема очищення фільтратів полігону твердих побутових відходів

Фільтрат з озера-накопичувача (на схемі – поз. 15) зануреним насосом 16 (допускається забір фільтрату одночасно з декількох точок, що доцільно для усереднення складу фільтрату на вході у СОФ) подають у ємкість для змішування 13. Сюди ж з ємності 5 насосом-дозатором 6 подають розчин коагулянту алюмінію дигідроксосульфату (АДГС). Перемішування здійснюють стисненим повітрям, яке для зменшення піноутворення вводять у трьох точках вздовж руху рідини у ємкості-змішувачі 13. Після повного змішування, фільтрат з утвореними високодисперсними пластівцями за допомогою зануреного насосу 14 подається через змішувач 11 в одну з чотирьох бочок-відстійників 12-(1÷4) для відстоювання і сепарації дисперсної фази.

У змішувач 11 безперервно насосом-дозатором також подають розчин флокулянту – поліакриламід (ПАА). Під час руху від змішувача 11 до бочок-відстійників високодисперсні пластівці агрегують; у бочках-відстійниках 12 закінчується агрегатація пластівців, які надалі доволі інтенсивно осідають. Тривалість прояснення становить 10 – 15 хв. Однак ущільнення осаду триває 1 – 2

години після повного заповнення бочки-відстійника. Після цього зливають прояснений фільтрат безпосередньо у міську каналізацію, оскільки рН очищеного фільтрату становить не більше 8,5 од. рН. Перші та останні порції проясненого фільтрату для уникнення можливого «проскоку» осаду і потрапляння його в міську каналізацію доочищати на полістирольних фільтрах 17 та 18. У разі появи у проясненому фільтраті попередньо утворених пластівців, його у повному обсязі подають на фільтри 17 та 18. Контроль розшарування освітленого фільтрату та згущеного шламу, а також зливу проясненого фільтрату здійснюють візуально за рівнеміром. Утворений шлам скидають назад в озеро 15.

Розчин АДГС готують повільним подаванням до приготованого розчину алюмінію сульфату вапняного молока. Під час цього необхідно контролювати рН середовища, яке повинно становити 3,2 – 4,1. Утворений розчин АДГС насосом 4 перекачують у ємність 5, звідки насосом 6 його дозовано подають у ємність 13.

Для приготування розчину флокулянту (поліакриламід – ПАА) використовують ємності 7 та 8, що працюють почергово як розчинювач та ємність для витримування і дозування, відповідно.

Список використаних джерел

1. *Reconstruction of a landfill in the city of Lviv with. Gribovychi, Zhovkivskiyi district, Lviv region in the volume of emergency measures for the prevention of emergencies, liquidation of the negative consequences of the accident on the lands of Malekhiv village council, Environmental Impact Assessment Report №20189141712, 2018. – 141 p. [in Ukrainian].*

2. *Melnyka A., Kuklinska K., Wolska L., Namiesnik J. Chemical pollution and toxicity of water samples from stream receiving leachate from controlled municipal solid waste (MSW) landfill. Environmental Research. 2014. Vol. 135. P. 253–261.*

3. *Бойченко М.С., Вовк О.О., Гладішева В.О., Бойченко С.В., Шаманський С.Й. Перспективи мікробіологічного способу очищення стічних вод від біорезистентної фармацевтичної продукції. Наукоємні технології. 2018. № 1. С. 87–95.*

4. *Волошин П. Аналіз впливу Львівського сміттєзвалища на природне середовище / Вісник Львівського університету. Серія геологічна. Випуск 26. 2012. С. 139–147. 5. Хімічний склад фільтрату Львівського полігону твердих побутових відходів / Гайдін А.М., Дяків В.О., Погребенник В.Д., Пащук А.В. // Природа Західного Полісся та прилеглих територій: зб. наук. пр. / Волин. нац. ун-т ім. Лесі Українки. Луцьк, 2013. № 10. С. 43–49.*

6. *Методичні рекомендації із збирання, утилізації та знешкодження фільтрату полігонів побутових відходів // Затверджені наказом Міністерства регіонального розвитку, будівництва та житловокомунального господарства України № 421 від 20.08.2012 р.*

7. *Investigation of the stability of hardened slag paste for the stabilization of wastes containing heavy metal ions / Rha Chong Yoon, Kang Seong Keun, Kim Chang Eun. 2000. v. 70. № 3. p. 255–267.*

8. *Станкевич В.В., Тетеньова І.О. Санітарно-гігієнічна характеристика технологій поводження з фільтратом полігонів твердих побутових відходів, рекомендованих для застосування в Україні. Environment & Health. 2018, - № 2, - с. 58-61.*

СОРБЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ ПІРОКАРБОНУ ЩОДО НАФТИ І НАФТОПРОДУКТІВ

Станіслав Гринишин, Ксенія Гринишин, Володимир Скорохода
Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів, Україна

THE SORPTION CAPACITY OF PYROCARBON FOR OIL AND PETROLEUM PRODUCTS

Stanislav Hrynyshyn, Ksenia Hrynyshyn, Volodymyr Skorohoda
Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine

Abstract. The paper describes the results of studying the composition and properties of pyrocarbon obtained during the pyrolysis of rubber waste. The ability of pyrocarbon to absorb oil and oil products was determined using four developed methods. It has been established that pyrocarbon can find practical use as an adsorbent for the collection and localization of spills of oil and oil products on solid and water surfaces.

У багатьох технологічних процесах, що стосуються видобутку, перероблення і транспортування нафти, утворюються значні обсяги забруднених вод, які можуть спричинити забруднення природних поверхневих вод і різних масштабів та підземних вод. Водночас спостерігається накопичення зношених автомобільних шин, більшість з яких потрапляє на звалища без належного перероблення чи утилізації, рівень якої в Україні не перевищує 10 % (у розвинутих країнах він становить 70 – 90 %).



Одним з процесів утилізації зношених шин є термічна їх деструкція – піроліз, який здійснюють без доступу повітря. Поряд з іншими продуктами в цьому процесі утворюється високопористий продукт – пірокарбон, який є доволі чистим (до 86 %) вуглецем. Його вихід становить 20-30 % мас. від маси сировини. Особливість пірокарбону полягає в тому, що він практично не змочується водою, проте здатний поглинати вуглеводні.

Тому доцільно було дослідити властивості пірокарбону як потенційного сорбенту нафти та нафтопродуктів з водної поверхні.

У дослідженнях використовували пірокарбон, одержаний на промисловій установці піролізу зношених шин та гумових відходів.

Усереднений склад та характеристики пірокарбону: зольність – 17,3 %, вміст води – 1,3 %, вміст летких сполук – 4,9 %; вміст сірки – 2,6 елементів, мас. %; Вміст інших елементів, мг/кг: кальцій - 29253; ванадій – 12, хром – 18, манган - <0,1, залізо – 4773, нікель – 30, мідь – 511, цинк – 13399, молібден – 9, свинець – 58.

У пірокарбоні виявлено 11 металів. Найбільший вміст належить Fe та Zn. Залізо потрапляє у пірокарбон з металокорду зношених шин. Цинк у виробництві шин використовують у вигляді оксиду як активатор сірчаної вулканізації та для запобігання деструкції каучуку під дією ультрафіолетового випромінювання. Кальцій у вигляді оксиду або карбонату використовують у шинній промисловості здебільшого як наповнювач.

Для вивчення сорбційної здатності пірокарбону щодо нафтопродуктів було розроблено 4 методики. У кожному з дослідів використовували пірокарбон з розмірами частинок 1-2 мм.

Здатність пірокарбону сорбувати нафтопродукти вивчали за чотирма різними методиками, які моделюють різні варіанти розливу нафтопродуктів. Результати визначення поглинальної здатності пірокарбону за різними методиками наведено у таблиці.

Таблиця

Сорбційна здатність пірокарбону, визначена за різними методиками

№ з/п	Нафтопродукт	Здатність до поглинання ЗП, г/г, визначена за методикою			
		№1	№2	№3	№4
1	Сира нафта	1,45	1,36	1,07	1,05
2	Моторна олива	1,34	1,30	1,13	1,11
3	Відпрацьована олива	1,22	1,15	1,20	1,18
4	Дизельне паливо	1,14	1,10	1,31	1,22
5	Бензин	1,07	1,02	1,46	1,39

Методика №1 моделює той випадок, коли пірокарбон використовують для ліквідації або локалізації розливів нафти або нафтопродуктів. Встановлено, що для поглинання розлитих нафти і нафтопродуктів необхідно 1,07-1,45 г пірокарбону на 1 г нафтопродукту (або 107-145 % мас. на розлитий нафтопродукт). При чому, що легший нафтопродукт, то краще він поглинається пірокарбоном. Найменша сорбційна ємність пірокарбону характерна для сирової нафти. Одна з очевидних причин цього – висока в'язкість нафти, що негативно впливає на змочування нею пірокарбону та на дифузію її компонентів в об'ємі частинок пірокарбону під час сорбції.

Методика №2 моделює той випадок, коли пірокарбон наносять (засипають) на поверхню води, забруднену нафтопродуктами внаслідок їх проливу з метою локалізації розливів.

Встановлено, що питома витрата пірокарбону тим менша, чим менша густина нафтопродукту. Порівняно з поглинанням з твердої поверхні (методика №1) для поглинання нафти і нафтопродуктів з поверхні води необхідна менша питома витрата пірокарбону (методика №2). Це зумовлено тим, що пірокарбон має виражені гідрофобні властивості – він практично не змочується водою. Водночас пірокарбон, насичений нафтопродуктом, легше відділити від води, ніж зібрати з твердої поверхні.

Загальним недоліком методик №1 і №2 є те, що дуже важко встановити той момент, коли нафтопродукт вже повністю поглинутий пірокарбоном, тобто ці методи є наближеними і не можуть слугувати для встановлення абсолютної величини сорбційної ємності щодо конкретного нафтопродукту.

Більш точними, на нашу думку, є методики №3 і №4, які базуються на пропусканні нафти або нафтопродуктів через стаціонарний шар адсорбенту (пірокарбону).

Методика №3 моделює той випадок, коли пірокарбон використовують як адсорбент для поглинання потоку нафти або нафтопродуктів. При цьому нафтопродукт пропускають через стаціонарний шар адсорбенту (пірокарбону) і так встановлюють його поглинальну здатність.

Встановлено, що поглинальна ємність пірокарбону щодо нафти і нафтопродуктів за цією методикою становить 1,07-1,46 г/г. Причому, на відміну

від попередніх методик, що важчий нафтопродукт, то менша кількість пірокарбону необхідна для його поглинання. Це пояснюється тим, що більш в'язкі нафтопродукти краще утримуються в об'ємі стаціонарного шару пірокарбону. Окрім поглинання нафти одиничними частинками пірокарбону, вона утримується і між його частинками.

Методика №4 моделює той випадок, коли пірокарбон використовують як адсорбент для поглинання нафти або нафтопродуктів з водонафтової суміші, або з води, забрудненої нафтопродуктами. При цьому через стаціонарний шар адсорбенту (пірокарбону) пропускають суміш води і нафтопродукту і фіксують момент «проскоку» нафтопродукту.

Усі закономірності поглинання за цією методикою аналогічні попередній методиці (№3). Дещо менша кількість пірокарбону, потрібна для поглинання нафтопродукту з його суміші з водою пояснюється тим, що момент «проскоку» нафтопродукту визначали за появою плівки нафтопродукту на водній поверхні візуально, що ускладнює встановлення абсолютного значення здатності до поглинання.

Після поглинання нафтопродукту насичений пірокарбон можна регенерувати або використати як паливо. Для регенерації пірокарбону доцільно використати установку піролізу гумових відходів. У цьому випадку поглинуті вуглеводні будуть десорбуватись, переходити у парову фазу і так сепаруватись від пірокарбону. Однак це потребує перевірки в умовах лабораторії.

Отже, на основі виконаних досліджень встановлено ще один перспективний напрямок використання пірокарбону – як адсорбент для збору і локалізації розливів нафти і нафтопродуктів як на твердих, так і на водних поверхнях.

1. *HRYNYSHYN K., SKOROKHODA V., CHERVINSKYI T. (2022). STUDY ON THE COMPOSITION AND PROPERTIES OF PYROLYSIS PYROCONDENSATE OF USED TIRES. CHEMISTRY & CHEMICAL TECHNOLOGY. 16(1). 159-163.*
2. *Hrynyshyn K.O., Skorokhoda V.Y., Chervinskyi T.I. (2021). Sklad i vlastyvoli pirokondensatu pirolizu znoshenyh avtomobilnyh shyn. Chemistry Technology and Application of Substances. 4(2). 28-32.*
3. *Klimishyna M.T. (2016). Stan ta perspektyvy rozvytku tehnologij rererobky shyn ta ih vplyv na dovkillja. Technologicheskyy audit i rezervy proizvodstva. 32(6/2). 57-63.*
4. *Glibovytska N.I., Plaksij L.V. (2019). Efektyvnist poglynannja nafty sorbentamy pryrodnoho ta shtuchnoho pohodzennja. Scientific Bulletin of UNFU. 29(6). 76-78.*

**ОЧИЩЕННЯ СТИЧНИХ ОРГАНОВМІСНИХ ВОД
ВАТ «КАРПАТНАФТОХІМ» РОЗЧИНАМИ НАТРІЮ
ГІПОХЛОРИТУ ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ ГІДРОДИНАМІЧНОЇ КАВІТАЦІЇ**

Гнатишин Н.

Калуський політехнічний фаховий коледж

**CLEANING OF WASTE WATER CONTAINING ORGANICS
OJSC "KARPATNAFTOKHIM" WITH SODIUM HYPOCHLORITE
SOLUTIONS USING HYDRODYNAMIC CAVITATION**

Hnatyshyn N.

Kalush polytechnic applied college

Set that in cavitation fields of different power the oxidation rate of organic industrial wastewater by sodium hypochlorite solutions as a liquid waste significantly increases. Influence of main technological factors is found out on this process.

Зазвичай технологічні процеси знешкодження промислових викидів у довкілля потребують додаткових фінансових витрат і загалом спричиняють збільшення собівартості цільового продукту. Тому пошук раціональних способів зменшення витрат на організацію технологічних процесів з очищення викидів належать до одних із пріоритетних. Одним із напрямів, що дають змогу більш раціонально організувати процеси очищення, є взаємне знешкодження викидів різних технологічних процесів. Такий підхід повністю відповідає сучасним технологічним концепціям синтезу хіміко-технологічних систем. Головною передумовою для реалізації цих концепцій є антагонізм фізико-хімічних властивостей забруднювачів, що містяться в різних викидах.

Сучасні підприємства хімічної галузі економіки представляють собою комплекс виробництв, де одержують різноманітні за природою й відповідно властивостями продукти і де утворюються відповідні викиди й відходи. Зокрема, на ВАТ «Карпатнафтохім», де виробляють цілу гаму продукції, наприклад, каустичну соду, хлор, сполуки олефінового ряду тощо, утворюються відходи у вигляді стічних вод, в тому числі розчини натрію гіпохлориту та органовмісні.

Некондиційні розчини натрію гіпохлориту з концентрацією близько 40 мг/дм³ утворюються при одержанні каустичної соди та хлору [1], а органовмісні – в процесі виробництва олефінів. Оскільки натрію гіпохлорит належить до речовин, що володіють добрими оксидними властивостями (редокс-потенціал системи OCl^-/Cl^- дорівнює 1,49 В), а органовмісним стокам притаманні відновні властивості, то можна було б очікувати, що при їх змішуванні відбуватиметься взаємодія між ними, що й спричинить їх перетворення в практично нешкідливі речовини.

Попередніми дослідженнями встановлено принципову можливість взаємного знешкодження стоків вказаних технологічних процесів [2]. Однак було виявлено, що швидкість взаємодії між компонентами обох видів стоків є недостатньою для промислового втілення цього методу. Особливо це стосується холодного періоду року, коли швидкість взаємодії лімітується ще й низькою температурою середовища. Головна причина цього полягає в особливостях механізму процесу за участю натрію гіпохлориту. Встановлено, що окисненню органічних компонентів стоків передують розклад гіпохлорит-іону за кисневим механізмом, тобто з виділенням атомарного Оксигену. Одним із головних чинників, які спричиняють розклад гіпохлорит-іонів за цим механізмом, є підведення в систему необхідної кількості енергії, передусім у вигляді теплової

[3]. Саме тому зараз для розкладу гіпохлоритів стічні води нагрівають за присутності каталізаторів до температури не менше 80°C . За незначного вмісту в стічних водах натрію гіпохлориту його розклад потребує значних перевитрат теплової енергії, яка головно витрачається на нагрівання водного середовища. У попередніх роботах нами показано, що значне пришвидшення розкладу гіпохлорит-іонів саме за кисневим механізмом досягається внаслідок оброблення розчину їх солей в кавітаційних полях [3]. Отже, логічно було б передбачити, що оброблення змішаних стоків, до складу яких входять як гіпохлорити, так і органічні сполуки олефінового ряду, в кавітаційних полях сприятиме інтенсифікації хімічної взаємодії між ними, а сам процес відбуватиметься за менших енерговитрат.

Мета роботи полягала в дослідженні взаємодії натрію гіпохлориту з органічними сполуками олефінового ряду, як компонентами реальних виробничих стоків, в кавітаційних полях.

Дослідження виконували на лабораторній установці, схема якої наведена на рис. 1.

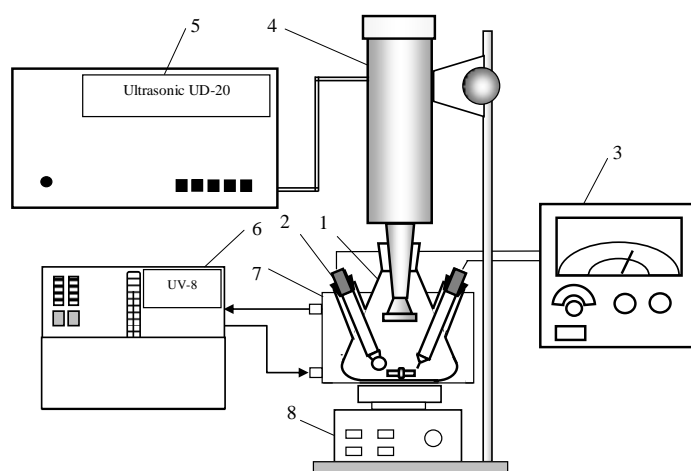


Рис. 1. Схема установки для дослідження взаємодії натрію гіпохлориту з органічними стоками:

1 – реакційна колба; 2- електроди; 3 – рН-метр; 4 – магнітострикційний випромінювач; 5 – блок живлення; 6 – ультратермостат; 7 – термостатна ванна; 8 – магнітна мішалка

Вона охоплювала реакційну колбу (1) із штуцерами для розміщення в ній електродів (2) для потенціометричних вимірювань (для визначення величини редокspotенціалу середовища: вимірювального – платинового ЕПЛ-01; порівняння – хлорсрібного ЭВЛ-1), комутованих із рН-метром-потенціометром рН-643М (3), ультразвукового випромінювача магнітострикційного типу Ultrasonic UD-20 (4) з відповідним блоком живлення (5), а також ультратермостата UV-8 (6) із виносною термостатною ванною (7), в якій розташовували реакційну колбу (1) і яку розмішали на магнітній мішалці ММ-5 (8). Температуру в реакторі контролювали термометром (на рис. 1 не показано).

У дослідженнях використовували усереднені органічні та гіпохлоритні стічні води, що утворюються на ВАТ «Карпатнафтохім». Аналіз гіпохлоритних стоків на вміст активного хлору визначали за стандартною методикою. Визначення величини хімічного споживання кисню (ХСК) початкових органічних стоків та під час їх окиснення розчином натрію гіпохлориту здійснювали за відомою методикою. Концентрація натрію гіпохлориту в усереднених представницьких пробах дорівнювала $38,7 \text{ г/дм}^3$, а величина ХСК – $3070 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$.

Вплив кавітаційної активації реакційного середовища як суміші гіпохлоритних та органічних стоків на зміну показників системи досліджували за потужності випромінювання УЗ-генератора 12,67 Вт. Дослідження виконували за таких співвідношень обох стічних вод, щоб кількість активного кисню в гіпохлоритних стоках дорівнювала кількості кисню, необхідного для окиснення органічних сполук в стоках, тобто була пропорційною величині ХСК. Протягом досліджень відбирали проби реакційного середовища для визначення величини ХСК; після відбору проби негайно консервували для зберігання, оскільки аналіз на визначення величини ХСК є доволі тривалим, а тому необхідно швидше припинити взаємодію між органічними сполуками та натрію гіпохлоритом. Значення ХСК реакційної системи визначали за ДСТУ ISO 6060: 2003. Значення ОВП системи записували з інтервалом 2 хв. Дослідження виконували за температури 30 ± 1 °С.

Після змішування 100 см^3 органічних стоків з $\text{ХСК}_0 = 3070 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$ з 37 см^3 розчину натрію гіпохлориту з концентрацією $38,7 \text{ г/дм}^3$, що забезпечувало еквівалентні кількості кисню в обох розчинах, ХСК суміші зменшилось до 2240, а значення її ОВП дорівнювало 534 мВ, тобто в середовищі переважали окисні умови. У часі значення ХСК системи зменшувалось практично прямолінійно протягом майже 20 хв. (рис. 2). В інтервалі часу 30...36 хв. на цій залежності спостерігається перегин, що свідчить про суттєве зменшення швидкості окиснення органічних сполук; надалі ж вміст органічних сполук у розчині змінюється незначно. Наприкінці дослідження значення ХСК дорівнювало 450...480 $\text{мгО}_2/\text{дм}^3$. Це означає, що органічні сполуки повністю не прореагували.

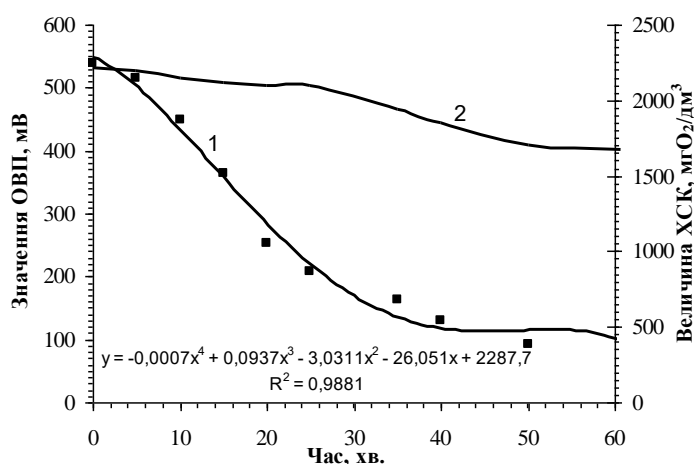


Рис. 2. Залежність значення ХСК (1) та ОВП (2) реакційного середовища від часу під час взаємодії органічних стоків ($\text{ХСК}_0 = 3070 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$) з розчином натрію гіпохлориту

Разом з тим, значення ОВП протягом усього часу залишається високим – не менше 400 мВ. Отже, у системі залишається окисник – непрореагований натрію гіпохлорит. Його наявність зумовлена, ймовірно, невисокою швидкістю процесу через зменшення концентрації реагуючих речовин. Однією з причин цього є порівняно висока стійкість натрію гіпохлориту в лужному середовищі, особливо за його низьких концентрацій.

Збільшення швидкості реакції між натрію гіпохлоритом з органічними компонентами можна досягнути традиційним способом – збільшенням температури процесу. Однак з урахуванням значних обсягів стічних вод, як органічних, так і гіпохлоритів, й відповідно великих енерговитрат, необхідних для інтенсифікації процесу, цей спосіб на теперішній час є неприйнятним. Тому одним із способів інтенсифікації, перш за все, розкладу гіпохлорит-іонів з

виділенням атомарного кисню, а відтак і взаємодії натрію гіпохлориту з органічними компонентами, як було показано раніше виконаними дослідженнями, є кавітаційне оброблення реакційного середовища.

Під час здійснення процесу в кавітаційному полі (рис. 3), на відміну від взаємодії лише за умов перемішування, спочатку спостерігається деяке зростання ОВП середовища (рис. 4).

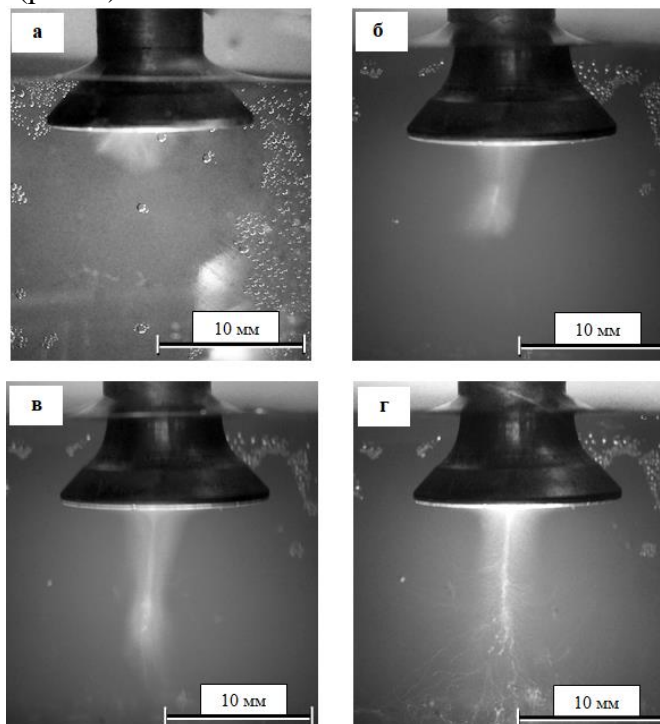


Рис. 3. Фотографічні зображення області кавітації під магнітостриктором за різної потужності УЗ-випромінювання, Вт:
а – 8,0; б – 9,2; в – 10,2; г – 12,5

Це свідчить про зростання в реакційній системі концентрації компонентів з вищою, ніж у вихідній реакційній суміші, окисною здатністю. Найімовірніше це явище зумовлене інтенсивним розкладом гіпохлорит-іонів у водному середовищі внаслідок прояву кавітаційних та супутніх їм явищ з утворенням атомарного кисню. В інтервалі 30...35 хв. спостерігається різке, стрибкоподібне зменшення величини ОВП від 480 до 140 мВ, що характерно для типових кривих окисно-відновного титрування.

Отже, в реакційній системі, на відміну від попереднього випадку, натрію гіпохлорит витрачається практично повністю – у середовищі переважають сполуки відновного характеру. При цьому досягається повніше окиснення органічних сполук; це підтверджується тим, що кінцеве значення ХСК дорівнює близько $300 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$.

Отримані дані однозначно свідчать про те, що здійснення процесу в кавітаційному полі дає змогу інтенсифікувати взаємодію органічних сполук з натрію гіпохлоритом. Так, швидкість реакції, розрахована за зміною величини ХСК протягом перших 20...25 хв., під дією ультразвукових випромінювань зростає на 21 %.

Отримані результати підтверджено даними спектрального аналізу, виконаному в UV-viz – області (спектрофотометр Specord M40) (рис. 5).

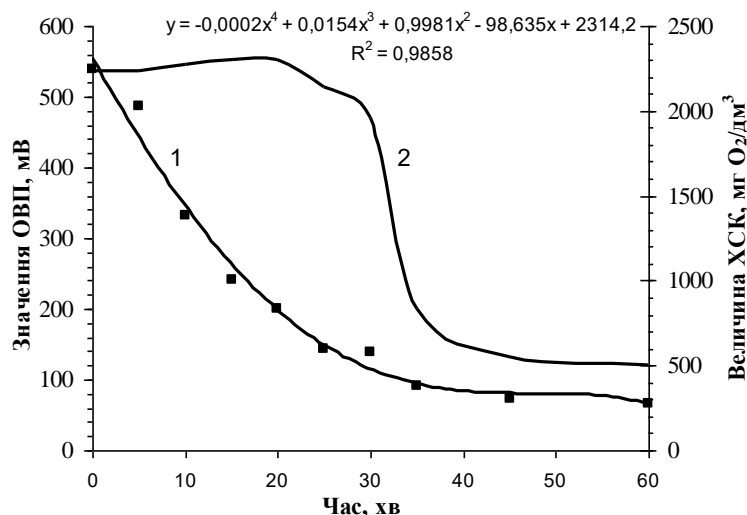


Рис. 4. Залежність значення ХСК (1) та ОПВ (2) реакційного середовища від часу під час взаємодії органічних стоків ($XSK_0 = 3070 \text{ мг О}_2/\text{дм}^3$) з розчином натрію гіпохлориту в кавітаційному полі

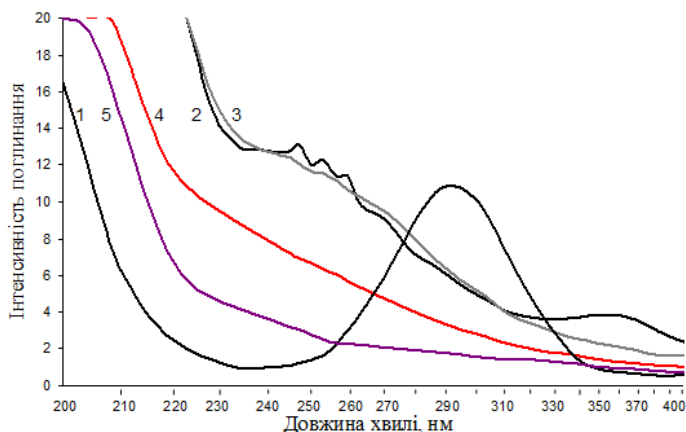


Рис. 5. Спектри (UV/Viz) олефінових та гіпохлоритних рідких відходів:
 1 – гіпохлоритні рідкі відходи (розведення 1:10); 2 – олефінові стічні води;
 3 – олефінові стічні води, оброблені в УЗ-полі; 4 – стехіометрична суміш ОСВ і ГПХРВ;
 5 – стехіометрична суміш ОСВ і ГПХРВ, оброблена в УЗ-полі

На рис. 5 наведено спектри олефінових та гіпохлоритних середовищ, а також реакційних середовищ. UV/Viz-спектр ГПХРВ (розведення 1:10), основним компонентом яких є натрію гіпохлорит, характеризується наявністю однієї інтенсивної смуги поглинання в області 240-340 нм з максимумом в області 284...292 (рис. 5, спектр 1). Розведення гіпохлоритних рідких відходів перед їх спектрофотометруванням є доцільним з тої точки зору, що після їх додавання до олефінових стічних вод з досягненням стехіометричного співвідношення також відбувається розведення.

На UV/Viz-спектрі стічних вод олефінового заводу чітко виділяються дві області поглинання (рис. 5, спектр 2). Перша – в області 244-260; друга – 310-400 нм. Враховуючи те, що стічні води олефінового заводу утворюються внаслідок перероблення нафтопродуктів (дизпалива), які містять органічні сполуки різних класів, та на підставі аналізу джерел інформації дійшли висновку, що перша область може належати ароматичним сполукам, зокрема, бензолу. Як відомо, в УФ-спектрі бензолу наявні три смуги: E1 – за 180 нм; E2 – за 203; B –

довгохвильова з добре вираженою коливною структурою в області 230-269 з максимумом поглинання 256 нм; саме ця смуга є найхарактернішою – так званою смугою бензольного поглинання. Її особливістю є наявність тонкої структури (розщеплення піка на три компоненти), зумовленої взаємодією з коливними рівнями структури.

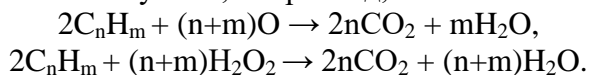
Друга область поглинання в області 310-390 нм зумовлена присутністю в органічних стічних водах ненасичених сполук лінійної будови. При цьому, враховуючи особливості технологічного процесу перероблення дизпалива з одержанням олефінів, можна припустити, що такі сполуки належать до полієнів. Вони характеризуються наявністю спряжених подвійних зв'язків. Про це свідчить батохромне (у бік більших довжин хвиль) зміщення максимуму поглинання: від 210 нм для одного зв'язку до 360 для числа подвійних зв'язків від 3 до 4.

Після оброблення стічних вод олефінового заводу в кавітаційному полі, яке створювали УЗ-випромінювачем магнітострикційного типу, характер спектра змінився (рис. 5, спектр 3). По-перше, на спектрі тонка структура у довгохвильовій В-смузі практично не вирізняється від шумів, а сама область поглинання розширилась і змістилась у більш довгохвильову – 235-310 нм. Це свідчить про відсутність у пробі ОСВ ароматичних сполук. Тому є підстави стверджувати, що під впливом кавітаційних явищ ароматичні кільця, енергія спряження яких дорівнює всього 152 кДж/моль, деструктують з утворенням фрагментів лінійної будови. Окрім того, батохромне зміщення може бути також зумовлене частковим гідроксилуванням ароматичних сполук з утворенням заміщених, наприклад, фенолу. Зокрема, наявність ОН-групи як замісника у бензолі спричиняє зміщення максимуму в довгохвильову область – з 256 до 270 нм.

По-друге, у діапазоні 310-390 нм вираженої області поглинання немає. Це може бути зумовлене перебігом у кавітаційних полях двох процесів. Перший – це деструкція поліспряжених органічних сполук, в яких міцність зв'язків із збільшенням довжини карбонового ланцюга та зростанням числа ненасичених зв'язків, як відомо, зменшується. Деструкція цих сполук призводить до утворення продуктів з меншою мольною масою, які містять менше число ненасичених зв'язків. Це супроводжується зміщенням області поглинання у короткохвильову область, де, ймовірно, вона накладається на область поглинання продуктів деструкції ароматичних сполук. Інший процес – часткове окиснення продуктів деструкції поліспряжених сполук продуктами сонолізу води (Окисен, гідроксильний та гідропероксидний радикали, водню пероксид тощо), що відбувається у кавітаційних полях за загальною схемою



Вони володіють вираженими окисними властивостями, а тому також взаємодіють з органічними сполуками, наприклад,



Про перебіг процесу окиснення до кінцевих стабільних продуктів свідчить зменшення величини ХСК на 15-20 %. У разі тільки деструкції органічних сполук відбувалась би їх дефрагментація, а значення ХСК, яке залежить від вмісту речовин-відновників, тобто загального вмісту вуглецю та водню, не змінювалося б. Водночас, значення величини Е середовища після оброблення олефінових стічних вод УЗ-випромінюваннями, порівняно із початковими, практично не змінилось і дорівнювало близько 200 мВ, тобто у системі переважали сполуки з відновними властивостями; очевидно, що це – органічні речовини. Отже, продукти сонолізу води, яким притаманні яскраво виражені властивості, практично повністю витрачались під час взаємодії з органічними сполуками.

На підставі порівняння спектрів поглинання олефінових стічних вод до та після оброблення в УЗ-полях дійшли висновку, що у кавітаційних полях відбувається деструкція ароматичних і поліспряжених лінійних сполук, а також часткове окиснення ненасичених сполук продуктами сонолізу води.

Під час взаємодії органічних сполук різних класів, що містяться в олефінових стічних водах, з натрію гіпохлоритом, який міститься у рідких відходах, за механічного перемішування відбувається достатньо повне і глибоке окиснення органічних речовин (рис. 5, спектр 4). Так, інтенсивність поглинання відповідного реакційного середовища в області 244-260 і 310-400 нм, зумовлені наявністю органічних сполук, є значно нижчою, ніж у вихідних ОСВ. При цьому величина ХСК зменшується на 55...60 % (за початкового стехіометричного співвідношення між органічними сполуками (у перерахунку на ХСК) та натрію гіпохлоритом). Очевидно, що окиснення органічних сполук, передусім ароматичних, відбувається під час взаємодії з натрію гіпохлоритом. На цьому спектрі (рис. 5, спектр 4) смуги поглинання натрію гіпохлориту в області з λ_{\max} 292 нм не виявлено, тобто він практично повністю витрачається.

Після взаємодії натрію гіпохлориту з органічними сполуками в УЗ-полі інтенсивність спектра поглинання органічних сполук є майже вдвічі меншою, ніж за механічного перемішування (рис. 5, спектр 5). Величина ХСК становить близько 8 % ($520 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$) від початкового значення. Як і у попередньому випадку смуги поглинання натрію гіпохлориту не виявлено. Отже, як і очікували, ступінь перетворення органічних сполук під час взаємодії з натрію гіпохлоритом у кавітаційних полях значно зростає. Це підтверджує сформульований вище висновок про інтенсифікуючу дію УЗ-випромінювань, що спричиняють кавітаційні явища.

Встановлення кінетичних параметрів взаємодії натрію гіпохлориту під час взаємодії гіпохлоритних рідких відходів з органічними сполуками як компонентами стічних вод олефінового заводу необхідне для обґрунтування оптимальних технологічних параметрів здійснення процесу та конструктивного розрахунку технологічного обладнання. Відповідні дослідження виконували за температур 293, 303 і 313 К в ізотермічних умовах і за 20 % надлишку органічних сполук щодо стехіометричного співвідношення між натрію гіпохлоритом та органічними речовинами. При цьому початкова концентрація натрію гіпохлориту дорівнювала $0,2 \text{ моль}/\text{дм}^3$. Дослідження процесу за різних температур необхідне (окрім як визначення кінетичних параметрів) з низки причин. По-перше, рідкі відходи чи стічні води, з урахуванням умов їх утворення, можуть надходити на очищення з дещо підвищеною температурою. По-друге, під час збудження кавітаційних явищ, необхідних для інтенсифікації взаємодії гіпохлоритних рідких відходів з олефіновими, виділяється теплова енергія, внаслідок чого температура реакційного середовища зростає.

Зміну концентрації натрію гіпохлориту у реакційному середовищі у часі визначали спектрофотометрично за опорної довжини хвилі $\lambda_{\max} = 290 \pm 2 \text{ нм}$ (вище було показано, що органічні сполуки в олефінових стічних водах та натрію гіпохлорит у відповідних рідких відходах характеризуються областями поглинання у різних діапазонах довжин хвиль (рис. 5, спектр 1)).

На підставі отриманих даних розраховано кінетичні параметри процесу (Таблиця).

Значення температурного коефіцієнта швидкості реакції, розрахованого за різних умов проведення досліджень, свідчить про те, що зі збільшенням як потужності УЗ-випромінювача, так і температури реакційного середовища відбувається зміщення процесу у дифузійну область. Тобто, як і у випадку знешкодження гіпохлоритних рідких відходів, взаємодія між ГПХРВ і ОСВ

відбувається як квазігетерогенний процес.

Таблиця – Значення кінетичних параметрів (початкових швидкостей, констант швидкостей та порядків реакції) процесу розкладу натрію гіпохлориту за різних умов

№ з/п	Умови досліджень		Кінетичні параметри процесу		
	Температура, °С	Потужність УЗВ, Вт	Швидкість початкова, $\mu \cdot 10^4$, моль/(дм ³ ·с)	Константа швидкості, $k \cdot 10^3$, с ⁻¹	Порядок реакції за NaClO
1	2	3	4	5	6
1	20	-*	0,32	0,44	1,48
2		8,0	1,49	1,58	1,16
3		12,5	2,24	2,35	1,34
4	30	-*	8,58	0,85	1,09
5		8,0	1,76	3,03	1,2
6		12,5	2,55	4,17	0,91
7	40	-*	1,01	1,06	1,06
8		8,0	2,03	3,32	1,09
9		12,5	2,91	4,97	0,78

* - за механічного перемішування.

Середні значення енергії активації взаємодії натрію гіпохлориту з органічними сполуками ОСВ за механічного перемішування та за потужності УЗ-випромінювання 8 і 12,5 Вт дорівнюють відповідно 33,26; 27,62 і 21,84 кДж/моль. Такі низькі значення енергії активації можуть бути зумовлені як перебігом процесу у дифузійній області, так і радикальним характером взаємодії. Енергія активація розкладу натрію гіпохлориту під час оброблення ГПХРВ УЗ-випромінюваннями за потужності 8 і 12,5 Вт відповідно дорівнюють 54,1 і 33,3 кДж/моль.

Інтегральний ступінь окиснення органічних сполук за умов перемішування та в кавітаційному полі відповідно дорівнює 80 та 86 %. Неповне використання натрію гіпохлориту в процесі окиснення органічних сполук пояснюється деякою втратою Оксигену внаслідок рекомбінації частини атомарного Оксигену з утворенням молекулярного кисню, реакційна здатність якого є безумовно нижчою, ніж атомарного. Тому молекулярний кисень може частково десорбувати із водного розчину внаслідок як підвищеної температури, так і зменшення розчинності під дією акустичних випромінювань ультразвукового діапазону.

Література

1. Горбачов А.К. Технічна електрохімія. Ч. I. Електрохімічні виробництва хімічних продуктів: Підручник. – Х.: ВАТ «Вид-во «Прапор», 2002. – 254 с.
2. Знак З.О., Гнатишин Н.М. Дослідження процесу очищення стоків ВАТ «КАРПАТНАФТОХІМ» розчинами натрію гіпохлориту потенціометричним методом// Вісник НУ “Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2012. - № 726. – С. 20-24.
3. Знак З.О., Гнатишин Н.М. Інтенсифікація термічного розкладу натрію та кальцію гіпохлоритів / Східно-Європейський журнал передових технологій. 2010 - № 6/6 (48), - С. 40-43.

ЗНЕБАРВЛЕННЯ САФРАНІНУ Т З ВИКОРИСТАННЯМ КАТАЛІТИЧНО АКТИВОВАНОГО ПЕРСУЛЬФАТНОГО ОКИСНЕННЯ

Юрій СУХАЦЬКИЙ

*Національний університет "Львівська політехніка", м. Львів, Україна
yurii.v.sukhatskyi@lpnu.ua*

DECOLORIZATION OF SAFRANIN T USING CATALYTIC ACTIVATED PERSULFATE OXIDATION

Yurii SUKHATSKIY

Lviv Polytechnic National University

Методом співосадження в ультразвуковому (УЗ) полі синтезовано мультиоксидний каталізатор (шпінель) для активації персульфатів під час окиснювального знебарвлення забруднювача водних середовищ, азинового барвника сафраніну Т. Відповідність якісного та кількісного складу синтезованого матеріалу хімічній формулі $MnFe_2O_4$ підтверджено методом енергодисперсійного рентгенівського аналізу. На основі результатів рентгенівської дифракції за рівнянням Дебая-Шеррера розраховано середній розмір кристалітів шпінелі $MnFe_2O_4$, який за температури кальцинації $400\text{ }^\circ\text{C}$ дорівнював $\sim 7,1$ нм. Встановлено, що за використання передового процесу окиснення $УЗ/MnFe_2O_4/S_2O_8^{2-}$ для знебарвлення сафраніну Т впродовж 7200 с було досягнуто ступеня знебарвлення 98,3 %.

Нанокристалічні ферити зі структурою шпінелі використовують у газових сенсорах, магнітних носіях інформації, суперконденсаторах, у магнітній гіпертермії та системах керованої доставки ліків. Відоме також застосування нанорозмірних шпінелей як активаторів окиснювальних агентів у передових процесах окиснення токсичних органічних забруднювачів води.

Каталізатори типу шпінелей, які містять перехідні елементи (метали) з 3d-підрівнем та другий метал, є більш активними й стабільнішими у передових процесах окиснення завдяки синергетичному ефекту двох оксидів, порівняно із монооксидами. Так, Yu та інші [1] методом співосадження синтезували шпінель $MgMn_2O_4$, яка продемонструвала високу каталітичну активність під час активації натрію періодату в процесі окиснювальної деградації бісфенолу А. При цьому внаслідок застосування системи $MgMn_2O_4/NaIO_4$ впродовж 60 хв. ступінь деградації бісфенолу А дорівнював 96,17 %. Умови окиснювальної деградації були такими: реакційний об'єм – 100 cm^3 ; рН середовища – 7,00; температура – $20\text{ }^\circ\text{C}$; концентрація бісфенолу А – 10^{-5} моль/дм³; концентрація $NaIO_4$ – 10^{-3} моль/дм³; концентрація $MgMn_2O_4$ – $0,1\text{ г/дм}^3$. Магнію оксид, який входить до складу шпінелі, поширений у природі і володіє низькою токсичністю у водоймах. Тому $MgMn_2O_4$ – екологічно чистий каталізатор, який можна використовувати для активації окиснювальних агентів.

Загалом, розмір, морфологія, чистота та кристалічність наночастинок шпінелі $MnFe_2O_4$, їх стабільність та електромагнітні характеристики визначаються методом та умовами синтезу [2, 3]. Для синтезу наночастинок шпінелі $MnFe_2O_4$ застосовують різні методи [2-4]: метод співосадження, сольотермічний, гідротермальний, золь-гель метод, термічний розклад, мікроемульсійний, поліольний, темплатний синтез, метод твердофазних реакцій тощо. Найпоширенішим методом синтезу наночастинок шпінелі $MnFe_2O_4$ є метод співосадження, до переваг якого належать: простота, низька вартість, низька температура і коротка тривалість синтезу, висока здатність до отримання гомогенних частинок мультиоксидів металів [3, 4].

Синтез наночастинок шпінелі $MnFe_2O_4$ здійснювали методом співосадження в ультразвуковому (УЗ) полі. Як прекурсори для синтезу використовували мангану (II) хлорид тетрагідрат ($MnCl_2 \cdot 4H_2O$) і заліза (III) хлорид гексагідрат ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$). Спочатку $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ і $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ за мольного співвідношення 1:2 розчиняли у 300 см^3 дистильованої води за постійного перемішування. Потім розчин нагрівали до $70 \text{ }^\circ\text{C}$ на водяній бані, вмикали генератор УЗ-коливань і по краплях за постійного перемішування додавали осаджувальний агент (водний розчин натрію гідроксиду з концентрацією 2 моль/дм^3) до досягнення значення рН реакційного середовища 11,0. Після цього припиняли дію УЗ-поля на реакційне середовище та додавання крапель натрію гідроксиду, а утворену суспензію, яка містила частинки коричневого кольору, перемішували впродовж 2-х годин за температури $60 \text{ }^\circ\text{C}$ для забезпечення повної кристалізації та росту наночастинок. Для отримання чистого продукту, який не містить небажаних домішок, синтезовані матеріали тричі промивали дистильованою водою й тричі етанолом до досягнення рН=7,0, відділяли від рідкої фази центрифугуванням (тривалість – 5 хв.; частота – 5000 об./хв.) і сушили за температури $100 \text{ }^\circ\text{C}$ впродовж 12 год. Отримані наночастинок відпалювали в атмосфері повітря за температури 200 або $400 \text{ }^\circ\text{C}$ впродовж 5 год. зі швидкістю нагрівання $5 \text{ }^\circ\text{C/хв.}$

Як генератор УЗ-коливань (частота – 20 кГц) використовували випромінювач магнітострикційного типу (Bandelin Sonopuls HD 2200.2, Німеччина). Питома потужність УЗ-оброблення реакційного середовища – 200 Вт/дм^3 . Значення рН контролювали рН-метром ADWA AD1200 ATC із комбінованим скляним електродом AD1131B і термокомпенсатором AD7662.

Формування наночастинок $MnFe_2O_4$ відбувається внаслідок взаємодії хлоридів металів та осаджувального агента (NaOH) відповідно до реакцій (1–4) [3]:



Перевірку елементного складу, масових й атомних часток Mn, Fe та O у синтезованому співосадженні в УЗ-полі зразку здійснювали методом енергодисперсійного рентгенівського аналізу (EDAX) з використанням рентгенофлуоресцентного аналізатора ElvaX Pro (Elvatech, Україна).

EDAX-спектр наночастинок $MnFe_2O_4$, синтезованих сонохімічним методом, наведено на рис. 1.

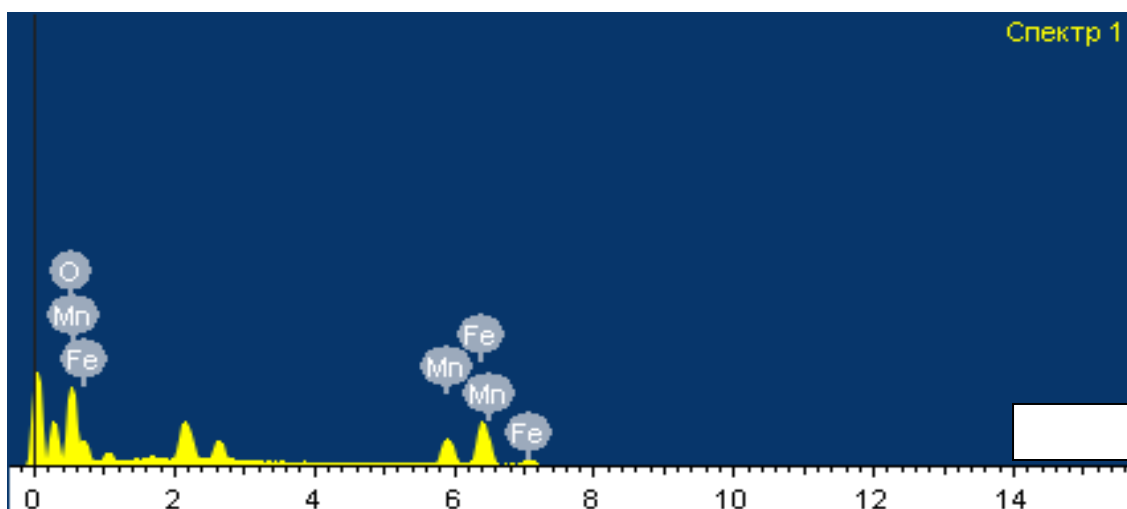


Рис. 1. EDAX-спектр наночастинок $MnFe_2O_4$ (температура кальцинації – $400 \text{ }^\circ\text{C}$)

Масові й атомні частки елементів у синтезованому матеріалі (наночастинки шпінелі MnFe_2O_4) наведено у таблиці 1.

Таблиця 1 – Масові й атомні частки елементів у синтезованій шпінелі MnFe_2O_4

Елемент	Склад, % мас.	Склад, % ат.
Mn	25,50	16,72
Fe	52,59	33,93
O	21,91	49,35

Для досліджень морфології синтезованої методом співсадження в ультразвуковому полі шпінелі MnFe_2O_4 використовували метод сканівної електронної мікроскопії (SEM). З рис. 2 видно, що частинки MnFe_2O_4 однорідні за розміром і морфологією, однак агломеровані. Це можна пояснити взаємодією між магнітними частинками.

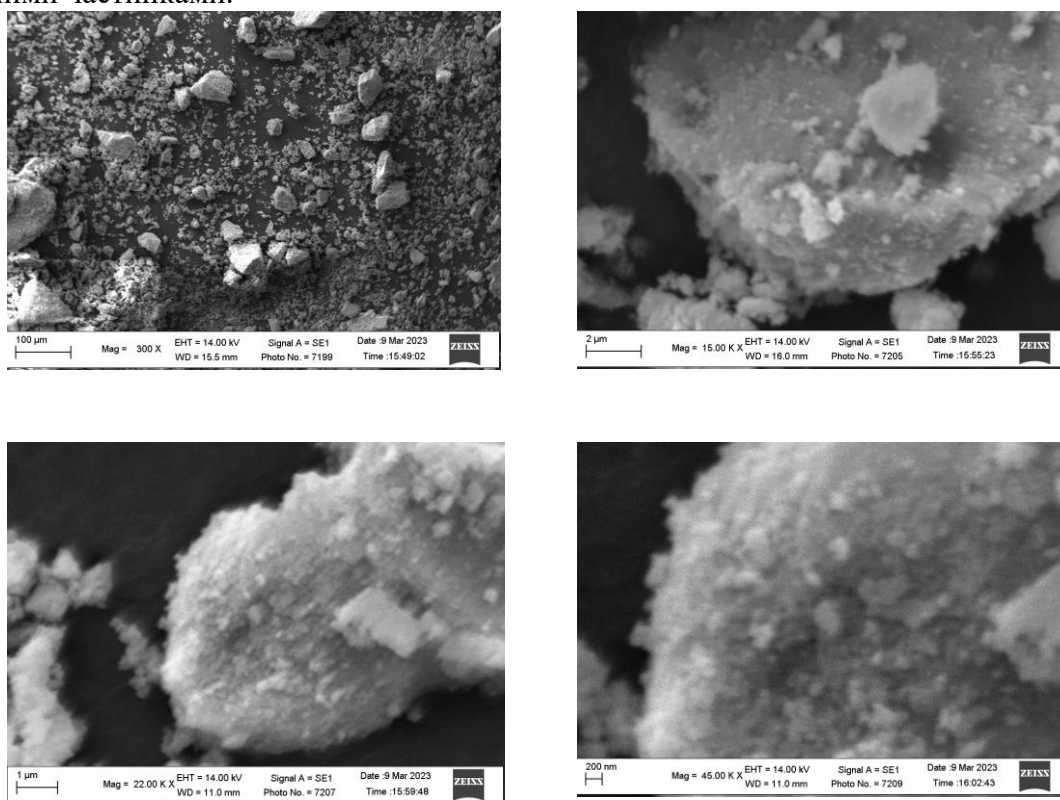


Рис. 2. SEM-фотографії наночастинок MnFe_2O_4 (температура кальцинації – 400 °С)

Фазовий склад і середній розмір кристалітів MnFe_2O_4 досліджували методом рентгенівської дифракції (XRD) з використанням дифрактометра AERIS Research (Malvern PANalytical, Великобританія) з $\text{Cu K}\alpha$ випромінюванням ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$). Середній розмір кристалітів (D , нм) MnFe_2O_4 оцінювали з використанням рівняння Дебая-Шеррера [4, 5]:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}, \quad (5)$$

де k – константа Шеррера, яка залежить від кількох факторів, зокрема від індексу Міллера, індексу площини відбивання та форми кристалу (зазвичай, $k=0,9$); λ – довжина хвилі X-випромінювання ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$); β – повна ширина на половині максимуму піків відбивання, рад.; θ – кут дифракції (кут Брегга), рад.

Залежність середнього розміру кристалітів $MnFe_2O_4$ від температури кальцинації наведено у таблиці 2.

Таблиця 2 – Середній розмір кристалітів $MnFe_2O_4$ залежно від температури кальцинації

Температура кальцинації, °С	β , рад.	$\cos\theta$	D , нм
200	0,01343	0,95258	10,8
400	0,02050	0,95207	7,1

Отже, зі збільшенням температури кальцинації від 200 до 400 °С середній розмір кристалітів $MnFe_2O_4$ зменшується від 10,8 до 7,1 нм (табл. 2).

Встановлено, що збільшення витрати каталізатора (наночастинок шпінелі $MnFe_2O_4$) від 0,1 до 1,0 г/дм³ у процесі каталітично активованого персульфатного окиснення азинового барвника сафраніну Т практично не впливало на значення ступеня знебарвлення. Так, за використання передового процесу окиснення $U_3/MnFe_2O_4/S_2O_8^{2-}$ впродовж 3600 с ступінь знебарвлення дорівнював, відповідно: за витрати $MnFe_2O_4$ 0,1 г/дм³ – 92,7 %; за витрати $MnFe_2O_4$ 0,5 г/дм³ – 93,6 %; за витрати $MnFe_2O_4$ 1,0 г/дм³ – 94,6 %. Тому для зменшення собівартості очищення доцільно витрату шпінелі обмежити значенням 0,1 г/дм³.

Крім того, необхідно зазначити, що зі збільшенням тривалості знебарвлення до 7200 с за витрати каталізатора 0,1 г/дм³, концентрації сафраніну Т у його водному розчині 20 мг/дм³, концентрації калію персульфату – 5,7 ммоль/дм³, рН реакційного середовища 3,0, температури 60 °С, питомої потужності U_3 -оброблення 68 Вт/дм³ ступінь знебарвлення зростає від 92,7 до 98,3 %.

Отже, синтезований методом співосадження в ультразвуковому полі каталізатор (нанорозмірна шпінель $MnFe_2O_4$) виявив високу активність під час окиснювального знебарвлення азинового барвника сафраніну Т.

Роботу виконано за підтримки Міністерства освіти і науки України у межах проєкту наукової роботи молодих вчених “Передові процеси окиснення, зокрема нанокаталітичного, в основі кавітаційних технологій очищення водних середовищ від резистентних N-заміщених органічних сполук” (номер державної реєстрації 0122U000790).

1. J. Yu, W. Qiu, X. Lin, Y. Wang, X. Lu, Y. Yu, H. Gu, S. Heng, H. Zhang, J. Ma, Periodate activation with stable $MgMn_2O_4$ spinel for bisphenol A removal: Radical and non-radical pathways, *Chemical Engineering Journal* 459 (2023) 141574.
2. N. Akhlaghi, G. Najafpour-Darzi, Manganese ferrite ($MnFe_2O_4$) nanoparticles: From synthesis to application – A review, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 103 (2021) 292–304.
3. P. Junlabhuta, P. Nuthongkuma, W. Pechrap, Influences of calcination temperature on structural properties of $MnFe_2O_4$ nanopowders synthesized by co-precipitation method for reusable absorbent materials, *Materials Today: Proceedings* 5 (2018) 13857–13864.
4. R. Ghatreh-Samani, A. Mostafaei, Chemical co-precipitation synthesis of spinel manganese ferrite nanoparticles ($MnFe_2O_4$): Morphological characterizations and magnetic properties, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* (2014). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.11.005>
5. K. Aghrich, S. Mtougui, F. Goumrhar, M. Abdellaoui, N. Mamouni, M. Fekhaoui, A. El Moutaouakil, O. Mounkachi, Experimental and theoretical investigation of the synthesis, electronic and magnetic properties of $MnFe_2O_4$ spinel ferrite, *Energies* 15 (2022) 8386.

**ЗАСТОСУВАННЯ МОДУЛЬНОЇ УСТАНОВКИ ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ Й
ОПТИМІЗАЦІЇ ФІЗИКО-ХІМІЧНОГО ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД
М'ЯСОПЕРЕРОБНИХ ПІДПРИЄМСТВ**

Н.І. Ніронович¹, Л.В. Савчук², Р.В. Мних²

1 – Корпорація «Енергоресурс-Інвест», м. Львів, Україна

2 – Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів, Україна

**THE USE OF MODULAR DESIGN TO STUDY AND OPTIMIZE
THE PHYSICAL-CHEMICAL WASTEWATER TREATMENT
MEAT-PROCESSING ENTERPRISES**

N.I. Nironovich¹, L.V. Savchuk², R.V. Mnykh²

1 – Energoresurs-Invest Corporation,

2 – Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine

To check the results of laboratory research and refinement of the technological scheme of wastewater treatment of a particular company is proposed to use a mobile installation of module type of configuration variable. Performed a study of wastewater treatment significantly different from the content of pollutants, given the opportunity to optimize the parameters of each stage of technological process.

З кожним роком в Україні якість води, яку забирають із природних водойм для задоволення господарсько-питних і промислових потреб, дедалі погіршується. Відтак це потребує застосування все складніших технологій її кондиціювання, що спричиняє збільшення собівартості її підготовки. На жаль, часто споживачам подають воду, що не в повній мірі відповідає вимогам чинних нормативних документів.

Однією з головних причин деградації природних водойм є скидання в них недостатньо, або й взагалі неочищених стічних вод комунальних та промислових підприємств. До них, зокрема, належать підприємства м'ясопереробної промисловості малої та середньої продуктивності. Стічні води таких підприємств характеризуються високим вмістом забруднюючих речовин (органічного вуглецю, жирів, завислих частинок, поверхнево активних речовин (ПАР) тощо). Так, значення хімічного споживання кисню (ХСК) сягає 6500 мгО₂/дм³; вміст жирів – 250 мгО₂/дм³; завислих частинок – 2700 мгО₂/дм³; ПАР – близько 150 мгО₂/дм³. Особливістю таких стоків є непостійність їх обсягів в часі (протягом доби, робочого тижня, сезону тощо), складу та величини рН, що зумовлено асортиментом продукції та її попитом на ринку. Наприклад, значення ХСК коливається в межах 1070...6500 мгО₂/дм³, а рН – 6,0...12,4, що істотно впливає на перебіг та регулювання технологічних процесів очищення стічних вод. Оскільки зазначені підприємства нерідко розташовані безпосередньо в межах населених пунктів, то можливості для організації традиційного в цих випадках біологічного очищення, яке вимагає наявності санітарно-захисної зони, взагалі немає. Вказані стоки спричиняють дефіцит кисню у водоймах, що не тільки спричиняє погіршення якості води, але й негативно впливає на екосистеми цих водойм.

Зазвичай технологія очищення стічних вод м'ясопереробних підприємств складається з низки стадій, які в різному поєднанні охоплюють такі основні як жировловлення, напірну флотацію, коагуляцію, біологічне анаеробне та аеробне, знезаражування тощо.

Для очищення стічних вод, які характеризуються високим вмістом забруднювачів (суспендованих речовин, загального Фосфору та Нітрогену, органічних сполук) пропонують використовувати коагулянти на основі сполук Феруму та Алюмінію. З метою підвищення ефективності видалення колоїдних

частинок і скорочення часу відстоювання в стічні води додають органічні флокулянти, активованій кремній, оксид алюмінію, порошкове активоване вугілля, аніонний поліакриламід тощо. Останнім часом розширюється застосування флокулянтів біологічної природи, які синтезують спеціальні культури мікроорганізмів. Ефективне очищення стічних вод в ряді випадків досягається застосуванням методом електрокоагуляції з використанням розчинних сталевих чи алюмінієвих анодів. У коагуляційних методах не виділяються гази, які погано пахнуть, утворені осади можна переробляти у високоякісні добрива. Однак вони не забезпечують видалення водорозчинних сполук, тому їх можна використовувати лише для попереднього очищення стоків.

Метод флоатації дає змогу забезпечує достатньо повне видалення дисперсних і частково розчинних забруднювачів стічних вод. Для покращення флоатації дрібних часточок їх попередньо укрупнюють, наприклад, коагуляцією або флокуляцією. Спосіб забезпечує високий ступінь очищення стічних вод від жирів, глибоке очищення від білків, запобігає вторинному забрудненню. Перевагами флоатаційних способів є покращення санітарно-гігієнічного стану очисних споруд, утворення меншої кількості осадів ніж при коагуляції. Для створення сприятливих умов флоатації в очищувану водну суспензію вводять різні реагенти (піноутворювачі, колектори, пригнічувачі, активатори), що часто спричиняє вторинне забруднення води. До недоліків методу належить висока вологість піни, особливо у разі застосування поверхнево активних речовин, що зумовлює створення додаткових установок для оброблення флотопіни.

Загалом, фізико-хімічні методи, як правило, застосовують лише для попереднього очищення стоків.

Біологічне очищення стоків зазвичай реалізують як багатостадійну технологічний процес у комбінуванні з іншими методами або як тільки біологічний спосіб, що складається з послідовних анаеробного та аеробного процесів. Біологічне очищення ефективно працює лише за строгого дотримання технологічних параметрів: оптимальної температури, рН середовища, рівня живлення, певного співвідношення між елементами-нутриєнтами (C:N:P), відсутності в стоках токсинів речовин тощо, а також великих площ під очисні споруди (мулові майданчики, вторинні відстійники тощо), у випадку анаеробних процесів у навколишнє середовище виділяються гази, які погано пахнуть. Все це обмежує використання біологічних способів у населених пунктах. Якщо підприємство не володіє територією для облаштування санітарно-захисної зони, то використання цього методу чинними нормативними документами заборонено.

Основною проблемою при розробленні технологій очищення стоків м'ясопереробних підприємств є, як зазначалось вище, істотні коливання складу та параметрів стічних вод. Тому вибір стадій технологічного процесу та його параметри повинні ґрунтуватись на лабораторних дослідженнях очищення стоків конкретного підприємства, а їх оптимізація – на підставі досліджень на пілотній установці. Відтак **мета роботи полягала** в дослідженні та оптимізації технологічних процесів фізико-хімічного очищення стічних вод конкретних м'ясопереробних підприємств на пілотній установці модульного типу.

Результати досліджень та їх обговорення

Дослідження виконували на мобільній пілотній установці модульного типу, виготовленій Корпорацією «Енергоресурс-Інвест» (рис. 1), безпосередньо на м'ясопереробних підприємствах. Вона складалась з приймальної ємності, ємностей для реагентів, флотокамери, фільтра, системи насосів із трубопроводами та запірною арматурою, що змонтовані на шасі (стелажах), змінної конфігурації. Вказану установку за необхідності доукомплектовували напірним флотатором (рис. 2) разом із системою сатурації, дозування коагулянтів та контролю рН

середовища, а також установкою для зневоднення осадів, які були виготовлені у вигляді окремих модулів. Корпуси ємнісного обладнання стільникової конструкції виготовлені із поліетиленових труб малого діаметра, що забезпечує їх високі хімічну стійкість, механічну міцність та теплоізоляційні властивості.

Конфігурація обладнання, необхідного для дослідження та оптимізації як окремих процесів очищення конкретних стоків певного м'ясопереробного підприємства, так і всієї технології загалом визначалась на підставі попередніх лабораторних досліджень.

Конструкція модульної установки давала змогу досліджувати окремі стадії процесу очищення в широкому діапазоні зміни витрат стічних вод, доз реагентів, інтенсивності перемішування реакційного середовища (стічні води – реагенти), ступеня насичення стоків повітрям у сатураторі напірного флотатора, інтенсивності флотації в напірному флотаторі, фільтрації як початкових стоків, так і флотопіни тощо.



Рис. 1. Мобільна пілотна установка модульного типу для дослідження процесів очищення стічних вод (Корпорація «Енергоресурс-Інвест», м. Львів)

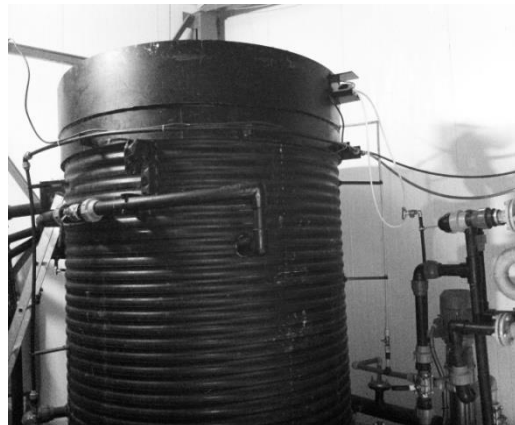


Рис. 2. Напірний флотатор Корпорації «Енергоресурс-Інвест», м. Львів

Ефективність здійснення кожної із стадій технологічного процесу очищення конкретних стоків оцінювали за кількісними параметрами, які визначали на підставі аналізів стічних вод (до і після очищення), які виконували за стандартними методиками.

Дослідження виконували на реальних стоках низки м'ясопереробних підприємств, що відрізнялись технологічним циклом виробництва м'ясної продукції: на одному з них як сировину використовують імпортне м'ясо (підприємство із скороченим циклом виробництва), а інше включає забійний й відповідні переробні цехи (підприємство з повним виробничим циклом).

Початковий склад стоків підприємства із повним циклом виробництва: ХСК – $6500 \text{ мгO}_2/\text{дм}^3$; NO_3^- - $7 \text{ мг}/\text{дм}^3$; PO_4^{3-} – $218 \text{ мг}/\text{дм}^3$; вміст завислих частинок – до $50 \text{ мг}/\text{дм}^3$.

Виконаними дослідженнями виявлено, що стадії жировловлювання,

седиментації, в тому числі й після застосування коагулянтів й флокулянтів, та напірної флотації не забезпечувало істотного зменшення вмісту забруднюючих речовин у стоках – воно не перевищувало 20...25 %. Невисока ефективність застосування вказаних стадій пояснюється тим, що внаслідок використання значних обсягів води, зокрема, для миття приміщень для утримування тварин й забійного цеху органічні забруднюючі речовини, в тому числі й компоненти крові, переважно перебувають в розчиненому стані. Відтак застосування деяких видів обладнання, наприклад, напірного флотатора, є не доцільним.

Найбільший ефект очищення дало застосування дешевих неорганічних реагентів. Осадження органічних сполук жирного ряду, що містяться в стоках, здійснювали суспензією кальцію гідроксиду, що призводило до утворення практично нерозчинних кальцієвих солей жирних кислот. Установлено, що збільшення як об'ємного співвідношення між суспензією та стоками, так і концентрації першої забезпечує повніше вилучення органічних сполук, й відповідно, зменшення значення ХСК очищених стоків. Так, за об'ємного співвідношення суспензії (10 %-а):стоки, що дорівнює 1:20, й інтенсивності перемішування 80 об/хв. ($Re_{пр} = 5500$) значення ХСК зменшується до 865 mgO_2/dm^3 , а за співвідношення 1:10 – до 730. При цьому вміст фосфат-іону у всіх випадках не перевищував 20 mg/dm^3 . Збільшення концентрації суспензії кальцію гідроксиду до 15 % за співвідношення 1:10 дав змогу досягти ХСК близько 640. Зростання інтенсивності перемішування до 140 об/хв. ($Re_{пр} = 9800$) забезпечує зменшення ХСК до 490 mg/dm^3 , тобто значень за яких стоки після попереднього коригування рН можна подавати на біологічне аеробне очищення. Збільшення ступеня очищення стоків у разі підвищення інтенсивності перемішування пояснюється тим, що малорозчинні продукти взаємодії органічних речовин-забруднювачів з кальцієм гідроксидом, які спочатку блокують поверхню частинок $Ca(OH)_2$, що унеможлиблює їх подальшу участь в процесі очищення, внаслідок поганої адгезії й зіткнення твердих частинок усуваються з їх поверхні – вона знову стає реакційно здатною.

Виконаними дослідженнями встановлено, що осад, який утворюється внаслідок взаємодії органічних компонентів з кальцієм гідроксидом, ефективно відділяється від рідкої фази на зернистому насипному фільтрі на основі піщаної або піщано-опилкової маси після попереднього формування наливного шару осаду. Отриманий фільтрат містив не більше 12 mg/dm^3 завислих частинок.

Стічні води підприємства зі скороченим циклом виробництва через децю інший асортимент продукції, зокрема збільшений випуск копченостей, характеризувався дуже високим вмістом жирів (до 1130 mg/dm^3) та завислих дисперсних частинок (2760 mg/dm^3), що зумовило необхідність попереднього використання напірного флотатора. Установлено, що застосування напірного двоступеневого флотатора за встановлених нами оптимальних параметрів роботи (тиск сатурації – 0,4 МПа; тривалість флотації – 20 хв.; сатурація попередньо очищених стоків; швидкість струменя сатурованої рідини у флотокамері – близько 14 м/с) дає змогу зменшити вміст жирів до 64 mg/dm^3 , а завислих частинок – до 312; при цьому значення ХСК зменшувалось до 1490 за початкового значення 3620 mgO_2/dm^3 .

Подальше реагентне оброблення цих стоків за допомогою суспензії кальцію гідроксиду, як і в попередньому випадку, дало змогу зменшити значення ХСК до 450...520 mgO_2/dm^3 , за якого допускається їх подавання на біологічне очищення.

Запропонована конструкція мобільної пілотної установки модульного типу дає змогу уточнювати конфігурацію технологічної схеми очищення стічних вод конкретного підприємства, а також оптимізувати технологічні параметри окремих стадій технологічного процесу очищення стоків.

**ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД
ФАРБУВАЛЬНО-ОПОРЯДЖУВАЛЬНОГО ВИРОБНИЦТВА З
МОЖЛИВІСТЮ ЇХ ПОВТОРНОГО ВИКОРИСТАННЯ**

Мирослава КОВАЛЬ, Наталія ФЕЩЕНКО

Черкаський державний технологічний університет, м. Черкаси, Україна

mismirkoval@gmail.com

**WASTEWATER TREATMENT
OF DYEING AND FINISHING PRODUCTION WITH THE POSSIBILITY OF
THEIR REUSE**

Myroslava KOVAL, Nataliia FESHCHENKO

Cherkasy State Technological University, Cherkasy, Ukraine

Резюме. У статті наведено послідовність дій щодо процесу адсорбційного очищення стічної води фарбувально-опоряджувального виробництва ПрАТ «Черкаський шовковий комбінат» (м. Черкаси, Україна) природним сорбентом цеолітом. Ступінь очищення складає 91%. З метою можливості повторного використання очищеної стічної води, як технологічної, в процесі фарбування тканини, здійснено лабораторні дослідження очищеної стічної води та технологічної пом'якшеної. За результатами досліджень прогнозується можливість повторного використання адсорбційно очищеної стічної води в технології фарбування тканини.

Текстильна продукція, що випускається нині, характеризується значними витратами води, тепла та електроенергії. Це загострює необхідність створення нових ресурсозберігаючих технологій із використанням зменшеної кількості барвників, витрат води, зміни складу та властивостей стічних вод.

Велика кількість промислових стічних вод фарбувально-опоряджувального виробництва містить різноманітні органічні барвники, допоміжні речовини, які є небезпечними для навколишнього середовища. Тому, сучасний напрямок розвитку наукових досліджень і техніки очищення стічних вод полягає в розробці нових засобів та методів очищення стоків. Одним із перспективних способів очищення стічних вод є використання адсорбційного очищення природними сорбентами. В цьому напрямку працювали як українські, так і зарубіжні вчені [1-3]. Дослідження щодо вивчення адсорбційних властивостей природного цеоліту описано в наукових роботах [4, 5]. Відомо, що для покращення адсорбційної здатності, цеоліт попередньо кислотно модифікують. Так, Тарасевич Ю.І. [6, с.69-70] рекомендує проводити хімічну модифікацію прожареного цеоліту 0,3Н розчином хлоридної кислоти.

Метою роботи є дослідження властивостей промислових стічних вод фарбувально-опоряджувального виробництва, очищення їх природним сорбентом цеолітом з метою повернення їх у технологічний процес фарбування.

Цеоліти є природними мінералами, водними алюмосилікатами, що містять оксиди лужних чи лужноземельних металів. Пориста структура цеоліту містить активні обмінні центри і зумовлює унікальні адсорбційні, катіонообмінні та каталітичні властивості.

Для дослідження використовувався цеоліт (сокирніт) природного Сокирницького родовища Закарпатської області (Україна) з розміром фракції 1-5мм (Рис. 1). Мінеральний склад природного цеоліту: клиноптилоліт (65-80%), монтморилоніт (2-4%), кварц (до 10%), плагіоклаз (5-10%), карбонат (3%), гідрослюда (1-3%). Загальна молекулярна формула має вигляд: $M_{x/n}[Al_2O_3]_x(SiO_2)_y \cdot nH_2O$ [7].



Рисунок 1. Нативний цеоліт фракцією 1-5 мм

Проби для аналізу води відбиралися згідно «Інструкції по відбору проб для аналізу стічних вод НВН 33-5.3.01-85» і є усередненими пробами за об'ємом та часом. При здійсненні аналізів враховувалися сезонність та продуктивність виробництва. Відібрані проби досліджувалися за існуючими методиками щодо аналізу тих чи інших показників. Адсорбційному очищенню підлягала стічна вода фарбувально-опоряджувального виробництва ПрАТ «Черкаський шовковий комбінат» («ЧШК», м. Черкаси, Україна). Процес здійснювався в такій послідовності:

- 1) підготовка цеоліту (просіювання, промивання, сушка, термічна активація, кислотна модифікація 10% сульфатною кислотою);
- 2) завантаження нерухомого шару цеоліту в об'єм стічної води у масовому співвідношенні 1:2 (тверда фаза:розчин);
- 3) коагуляція та флокуляція. В якості коагулянту обрано $Al_2(SO_4)_3$ концентрацією 20 г/л, флокулянту - натрій альгінат концентрацією 1%);
- 4) аналіз ефективності очищення проводився спектрофотометричним, турбодиметричним методами. Йонний склад очищеної води визначали якісно [8, 9].

Загальний ступінь очищення стічної води складає 91%. Досягнувши бажаного ступеня очищення, здійснено фізико-хімічний аналіз очищеної води та порівняно її характеристики з технологічною (пом'якшеною) водою ПрАТ «ЧШК» Результати дослідження наведені в табл. 1.

Таблиця 1. Порівняльний фізико-хімічний аналіз технологічної (пом'якшеної) та адсорбційно очищеної води

№	Показник	Технологічна (пом'якшена) вода ПрАТ «ЧШК»	Очищена вода
1	Температура, °С	18	18
2	Прозорість (за Снелленом), см	30	30
3	Забарвленість, градуси	1,0	1,3
4	Каламутність, мг/дм ³	0,1	0,15
5	Запах, бали при 20°С	1	1
6	Запах, бали при 60°С	1	1

7	Колір	безбарвний	безбарвний
8	В'язкість μ , Па·с	0,996	0,994
9	Плаваючі домішки	відсутні	відсутні
10	pH	7,36	7,27
11	Твердість, ммоль-екв/дм ³	0,03 (до 0,5)	0,04
12	Сульфати	виявлено	виявлено
13	Фосфати	не виявлено	не виявлено
14	Хлориди	виявлено	виявлено

За результатами проведених досліджень можна зробити висновок, що кислотно модифікований цеоліт доцільно використовувати в процесах адсорбційного очищення стічної води, що містить текстильні барвники та допоміжні речовини. Потребує уваги вивчення реальної можливості повторного використання очищеної стічної води в процесі фарбування тканини.

Перелік посилань

1. Петрушка І.М. Очищення стічних вод від барвників природними сорбентами / І.М. Петрушка, Г.З. Леськів, Г.І. Плахтій // *Lviv Polytechnic National University Institutional Repository*. – 2003. - С. 230-233. URL: <http://ena.lp.edu.ua> (дата звернення 20.01.2023).

2. Нестерова Л.А., Кондратюк Л.Н. Сарибеков Г.С. Разработка технологии очистки сточных вод после процесса крашения текстильных материалов активными красителями. *Восточно-европейский журнал передовых технологий*. 2010. №5/6 (47). – С. 35-37.

3. Мамитова А.Д., Атаханова Р.А. Разработка и исследования технологии очистки сточных вод красильно-отделочных производств. *Геология, география и глобальная энергия*. 2010. « 2 (37). С. 144-147.

4. Shoutkova A. Zeolites for water and wastewater treatment: An overview URL: <http://www.ausihem.org> Australian Institute of High Energetic Materials (ABN: 68126 426 917) (дата звернення 19.11.2022).

5. Karmen Margeta, Nataša Zabukovec Logar, Mario Šiljeg, Anamarija Farkaš *Natural Zeolites in Water Treatment– How Effective is Their Use* URL: <http://dx.doi.org/10.5772/50738> (дата звернення 19.11.2022).

6. Тарасевич Ю.И. *Природные сорбенты в процессах очистки воды от дисперсных примесей*. Киев, 1981. 208с.

7. Мала гірнича енциклопедія: у 3 т. / за ред. В.С. Білецького. Донецьк. Східний видавничий дім, 2013. Т. 3: С—Я. 644 с.

8. Спосіб очищення мультикомпонентних стічних вод фарбувально-оздоблювального виробництва. Коваль М.Г., Кузьменко В.Г., Романенко Н.Г. (Україна): пат. 151829 U Україна, МПК C02F 1/28 (2006.01) № и 2021 05931; заявл. 22.10.2021; опубл. 21.09.2022, Бюл. № 38.

9. Технологічна система комплексу очищення стічних вод фарбувально-оздоблювального виробництва природним цеолітом. Коваль М.Г., Кузьменко В.Г.: пат 151832 U Україна, МПК D06P 1/00 D06P 7/00 C02F 1/00 C02F 1/463 (2006.01) C02F 1/52 (2006.01) № и 2021 06700; заявл. 26.11.2021; опубл. 21.09.2022, Бюл. № 38.

**ЗАСТОСУВАННЯ ПЛАЗМОХІМІЧНО ОДЕРЖАНИХ КОМПОЗИТНИХ
МАТЕРІАЛІВ З НАНОСРІБЛОМ ДЛЯ РУЙНУВАННЯ
ФАРМЕЦЕВТИЧНИХ ПРЕПАРАТІВ У ВОДНИХ СЕРЕДОВИЩАХ**

**Маргарита СКИБА, Вікторія ВОРОБІЙОВА, Ігор КОВАЛЕНКО,
Наталя МАКАРЧЕНКО, Анна ОГОЛЬ**

*Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-
технологічний університет», Дніпро, Україна
e-mail: margaritaskiba88@gmail.com*

**APPLICATION OF PLASMOCHEMICALLY OBTAINED COMPOSITE
MATERIALS WITH NANOSILVER FOR THE DESTRUCTION OF
PHARMACEUTICAL DRUGS IN AQUEOUS ENVIRONMENTS**

Margarita SKYBA, Victoria Vorobyova, Ihor Kovalenko, Natalya Makarchenko, Anna
Ogol

Ukrainian State Chemical and Technological University", Dnipro, Ukraine

Фармацевтичні препарати і засоби особистої гігієни привертають все більшу увагу як нові забруднювачі водних ресурсів через їх можливу загрозу для водного середовища та здоров'я людини. Продемонстровано ефективність використання плазмохімічно одержаного композиту складу $\text{TiO}_2/\text{AgNCH}$ (з різними стабілізаторами наночастинок -) при фотокаталітичному розкладанні фармацевтичних сполук (на прикладі розкладання тетрацикліну) при застосуванні УФ та видимої довжини хвилі (365-700 нм).

Фармацевтичний ринок – це галузь, що динамічно розвивається, на яку впливають, ряд таких факторів як довша тривалість життя, зростання доходів і більш висока поширеність хвороб та хронічних захворювань. Звіти аналітиків свідчать, що щорічне виробництво фармацевтичних препаратів (ФП) і засобів особистої гігієни (ЗОГ) зростає на 3% щороку [1]. Найпопулярнішими лікарськими засобами є анальгетики, жарознижуючі та антибіотики. За різними оцінками, річне споживання безрецептурних ліків (наприклад, ібупрофену) у Сполученому Королівстві становить близько 162 тон, а в Польщі – близько 58 тон [2]. За останнє десятиліття світове річне споживання кількості фармацевтичних препаратів і засобів особистої гігієни різко зросла, а найбільшими споживачами є Бразилія, Росія, Індія, Китай і Південна Африка.

Останніми роками саме фармацевтичних препаратів і засобів особистої гігієни привертають все більшу увагу як нові забруднювачі водних ресурсів через їх можливу загрозу для водного середовища та здоров'я людини [3]. Високочутливі методи аналізу здатні виявляти ці сполуки у природному середовищі. Через свою складну хімічну структуру ці сполуки не повністю видаляються та скидаються в систему очищення стічних вод, і тому незмінні або проміжні метаболіти можуть спричинити забруднення поверхневих і ґрунтових вод, ґрунту та осаду стічних вод [4].

Дослідження показують, що ФП та ЗОГ зустрічаються в: (1) поверхневих водах з концентрацією від нг/л до мкг/л; (2) ґрунтових водах з рівнем концентрації від нг/л до мг/л; (3) осадах стічних вод з концентраціями, що

досягають мкг/кг; (4) ґрунтах досягає концентрації мкг/кг [5]. Хоча ці концентрації низькі, вони можуть зберігатися у водному середовищі та ґрунті протягом місяців або років оскільки є стійкими в навколишньому середовищі та після адсорбції мають потенціал до біоаккумуляції в організмах, що може спричинити ендокринні порушення, резистентність до антибіотиків, пригнічення первинної продуктивності тощо.

Оскільки використання традиційних підходів та методів доочищення стічних вод дозволяє повністю усунути ФП та ЗОГ, актуальним є розгляд способів, що дозволять забезпечити подальшу та остаточну очистку.

На сьогоднішній день одними з перспективних є передові окисні процеси. Аналіз літературних джерел 2020-2022 років свідчать про переважне дослідження використання саме передових окисних процесів для очищення стічних вод від ФП та ЗОГ та перспективи збільшення їх практичного застосування на різних етапах очищення стічних вод до 2026 року.

До передових окисних процесів відносять і застосування процесу фотокаталізу із використанням відомого каталізатора оксид титану з обов'язковою умовою його модифікування різними нанометалами з метою підвищення фотокаталітичної активності та можливості використання не жорсткого ультрафіолетового опромінення та навіть використання сонячного опромінення.

Авторами одержано композитний матеріал – модифікований наносріблом титан (IV) оксид із застосуванням плазмохімічного синтезу. Результати досліджень із застосуванням сучасних фізико-хімічних методів аналізу (скануюча мікроскопія, рентгенофазовий, елементний аналіз тощо) свідчать, що в результаті дії надіридного розряду на систему складу «водний розчин прекурсору (Ag^+)+СТАБ)/ TiO_2 » є формування наноструктури складу $\text{TiO}_2/\text{AgНЧ}$, що представлена імпергованими НЧ на поверхні комерційних зразків титан (IV) оксиду (рис.1).

Результати досліджень свідчать, що в одержаному композиті НЧ срібла розташовані на поверхні модифікованого титан (IV) оксиду несучільною структурою. При цьому, розмір НЧ на поверхні титан (IV) оксиду становить $d_{\text{ср}}=10-32$ нм і є близьким до тих, що характерно відповідним плазмохімічно одержаним системам Ag з різними типами стабілізаторів [Me^+ /СТАБ]. Одержані композити зберігають оптичні властивості метала-модифікатора – мають типову смугу поглинання у видимому діапазоні при $\lambda=420-424$ нм, що відповідає смузі ЛППР НЧ срібла.

Встановлено, що введення металу-допанту в кількості 1–2 мас.% забезпечує передумови підвищення фотокаталітичної активності – зменшення ширини забороненої зони композиту з 3,0–3,5 еВ (для рутилу/анатазу) до 2,6–2,7 еВ, і не залежить від типу стабілізатора та розміру утворюваних НЧ.

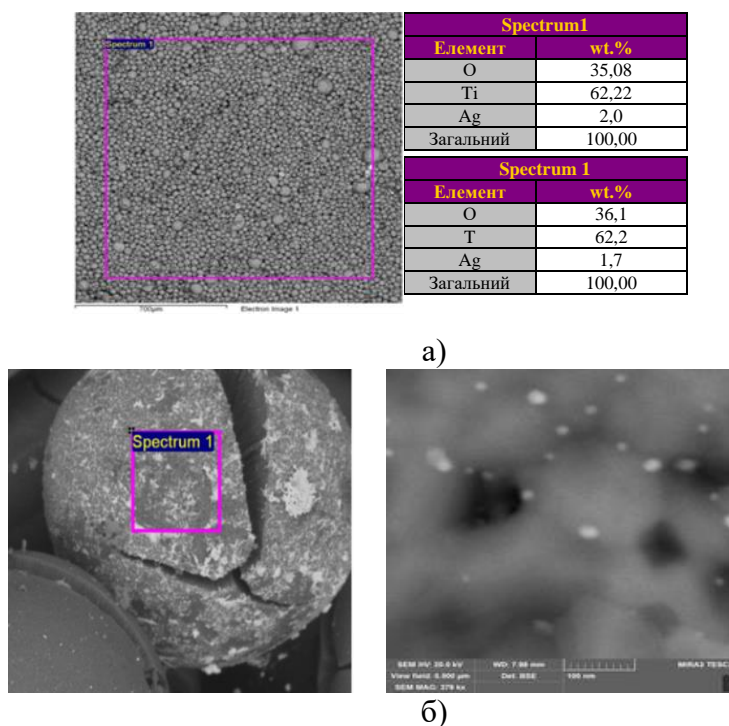


Рисунок 1 – Енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія (а), зображення СЕМ зразка плазмохімічно одержаного композиту складу $\text{TiO}_2/\text{Ag}_{\text{НЧ}}$ (б)

Як відомо, процес та ефективність гетерогенного фотокаталізу залежить як від технологічних параметрів процесу (кількості фотокаталізатора, довжини УФ-випромінювання, початкової концентрації і типу органічного полютанта, температури, рН, перемішування, наявності неорганічних солей та металів) та від власних властивостей фотокаталізатора, головним чином, від стану формування на його поверхні металу-допанту, кристалічної структури та морфології тощо.

Розглянуто фото каталітичну активність одержаних композитних матеріалів при розкладанні модельних розчинів ЛП. Тетрациклін (ТЦ) належить до антибіотиків, які звичайно застосовуються у медичній практиці. На першому етапі досліджень було досліджено принципову ефективність модифікованого оксид титану над не модифікованим фотокаталізатором у рівних експериментальних умовах.

Досліджено кінетичні показники фотодеградації ТЦ. Як показано в табл. 1, кінетична модель псевдопершого порядку добре відповідає експериментальним даним при опроміненні світлом з довжинами хвиль 500 і 700 нм, забезпечуючи константи швидкості (значення k) $0,56 \times 10^{-2}$, $0,48 \times 10^{-2}$, відповідно для композиту TiO_2/Ag -Цит. Ці результати демонструють доцільність використання видимого світла для фотокаталітичної деградації ТС на композиті TiO_2 . Аналогічний набір досліджень було виконано для композитів $\text{TiO}_2/\text{Ag}_{\text{НЧ}}$, отриманих з різними типами НЧ срібла ($\text{TiO}_2/\text{Ag}_{\text{НЧ}}$) плазмохімічним синтезом (табл. 1).

Фотодеградація ТЦ над $\text{TiO}_2/\text{Ag}_{\text{НЧ}}$ -Цит була оцінена під різним видимим опроміненням: світлове опромінення (видиме) (420 нм, 500 нм, 700 нм). Під час опромінення видимим світлом з довжиною хвилі 420 нм та 500 нм на $\text{TiO}_2/\text{Ag}_{\text{НЧ}}$ /цит протягом 70 хв ефективність видалення ТЦ досягла 75,6 та 41,7 %, 31,1 % відповідно.

Таблиця 1 – Константи швидкості деградації ТЦ із застосуванням плазмохімічно одержаного композиту TiO₂/AgНЧ/СТАБ

Зразок	λ, нм	k, хв ⁻¹	Коефіцієнт кореляції (R ²)
TiO ₂ /AgНЧ-цит	365	3,7 × 10 ⁻² (0–10 хв),	0,99
		2,1 × 10 ⁻² (20–80 хв)	0,96
	420	2,5 × 10 ⁻² (0–20 хв)	0,97
		1,6 × 10 ⁻² (20–80 хв)	0,98
500	0,56 × 10 ⁻² (0-80 хв)	0,99	
700	0,48 × 10 ⁻² (0-80 хв)	0,94	
TiO ₂ /AgНЧ-Альг	365	4,0 × 10 ⁻² (0–10 хв),	0,99
		2,5 × 10 ⁻² (20–80 хв)	0,98
TiO ₂ / AgНЧ-КМЦ	365	4,1 × 10 ⁻² (0–10 хв),	0,99
		2,7 × 10 ⁻² (20–80 хв)	0,97
TiO ₂ / AgНЧ-ПВП	365	3,9 × 10 ⁻² (0–10 хв),	0,99
		2,9 × 10 ⁻² (20–80 хв)	0,98
TiO ₂ /AgНЧ жмих винограду	365	2,9 × 10 ⁻² (0–10 хв)	0,98
	500	0,52 × 10 ⁻² (0–80 хв)	0,99

Відомо, що TiO₂ може поглинати тільки ультрафіолетове випромінювання через велику ширину забороненої зони (енергію забороненої зони). Отримані дані показують, що ефективність фотодеградації ТЦ, хоча й зменшувалася зі збільшенням довжини світлової хвилі, все ж відбулася (причому ~ 20-40% ТЦ розкладалося за 70-80 хвилин фотокаталізу). Таким чином, фотокаталітичну деградацію ТЦ у видимому світлі при 500-700 нм можна віднести до Ag-сенсифікації TiO₂.

З використанням комплексу експериментальних даних було виконано математичну обробку і кореляційний аналіз за показником ступінь деградації від ряду досліджуваних параметрів для встановлення найбільш значимих факторів і побудовано регресійних моделей з урахуванням попередньо визначених значущих факторів. Було побудовано регресійні моделі залежності ступеня розкладання антибіотика від досліджуваних факторів (характеристик композиту). середній розмір наночастинок (dsr_nm), маса фотокаталізатора (massa_photokat_g_l), дзета-потенціал (ζ_potencial_mV).

$$\begin{aligned}
 \text{ТЦ} = & 28,8292 + 3,12443 * \text{dsr_nm} - 17,8911 * \text{Massa_photokat_g_l} - \\
 & 0,758980 * \text{Z_potencial_mV} - 0,311085 * \text{dsr_nm} * \text{Massa_photokat_g_l} + \\
 & 0,0326609 * \text{dsr_nm} * \zeta_potencial_mV - \\
 & 0,958228 * \text{Massa_photokat_g_l} * \text{Z_potencial_mV} \quad R^2=100
 \end{aligned}$$

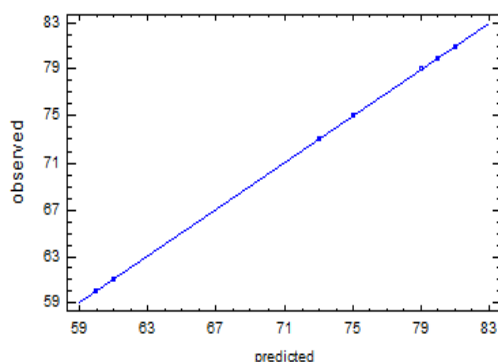


Рисунок 2 – Узагальнена кореляція між експериментальними та розрахунковими значеннями фотокаталітичної активності композитів

Узагальнені данні фото каталітичної активності одержаних композитів наведено на рис. 3. Загалом всі досліджувані системи показали високий ступінь руйнування ТЦ (~96-98%).

Загалом, гостра токсичність (EC_{50}) фармацевтичних сполук для водних і наземних організмів і дикої природи спостерігається, коли концентрація цих молекул знаходиться в діапазоні 1–100 мг/л, тому початкові концентрації ТС були обрані в цьому діапазоні. Аналіз даних показує, що підвищення початкової концентрації антибіотика потребує збільшення тривалості фотокаталізу або використання більш жорсткого УФ-опромінення (рис. 4).

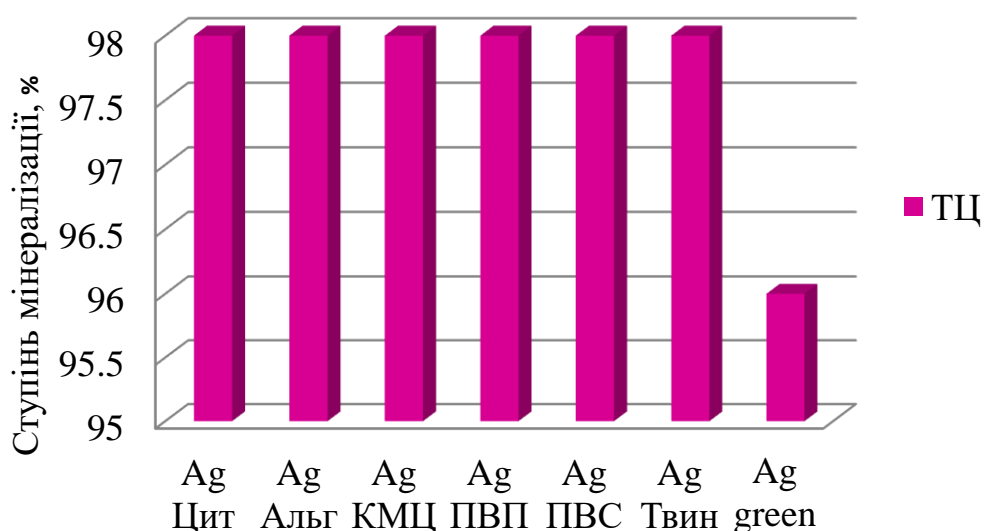
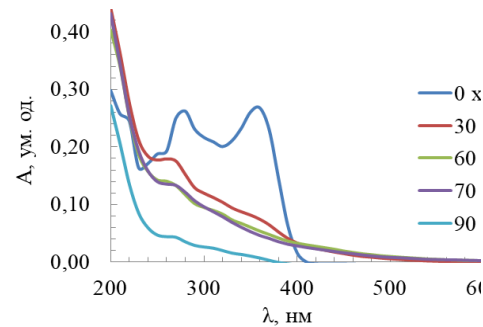
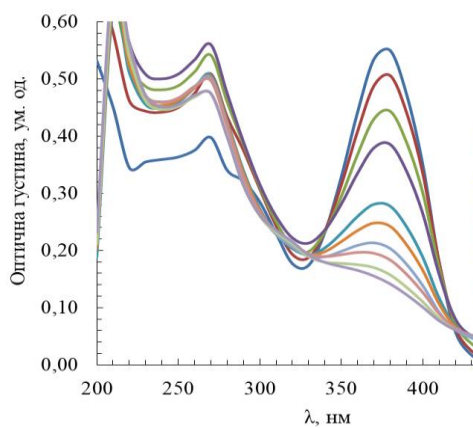
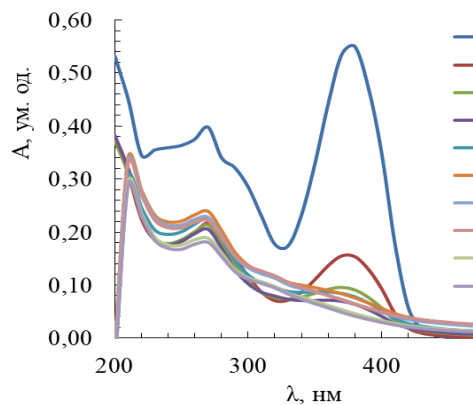
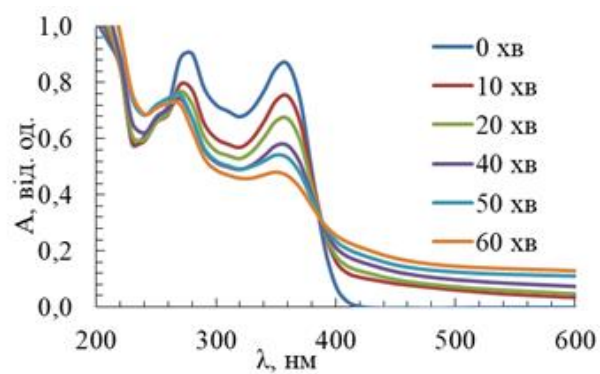
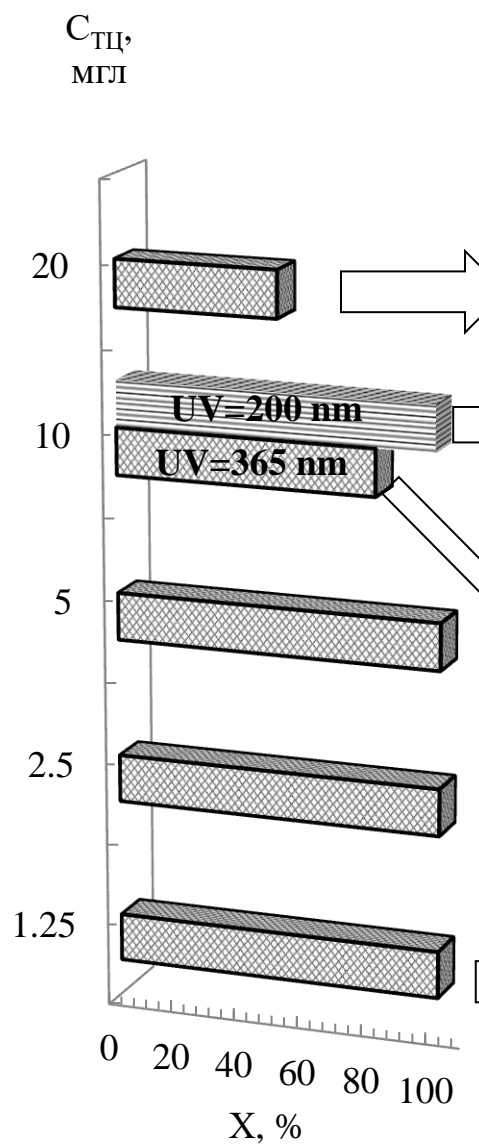


Рисунок 3– Ступінь мінералізації тетрацикліну одержаними композитними матеріалами



а)

б)

Рисунок 4 – Ефективність і кінетика фотодеградації ТЦ під різним типом опромінення (200 нм і 365 нм) з різною початковою концентрацією ТК (Початкові умови: 1,4 г/л $\text{TiO}_2/\text{AgNCH}$ цит, 25 °С).

Список використаних джерел

1. Zarzycki, R., 2002. *Zaawansowane techniki utleniania w ochronie środowiska*, Łódź, Wydawnictwo PAN. In Polish. Zorita, S., Ma^ortensson, L., Mathiasson, L., 2009. Occurrence and removal of pharmaceuticals in a municipal sewage treatment system in the south of Sweden. *Sci. Total Environ.* 407, 2760-2770.
2. Avila, C., Garcí'a, J., 2015. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the environment and their removal from wastewater through constructed wetlands, chapter 6 in book *Persistent organic pollutants (POPs): analytical techniques, environmental fate and biological effects*. *Compr. Anal. Chem.* 67, 195–244.
3. Cizmas, L., Sharma, V.K., Gray, C.M., McDonald, T.J., 2015. Pharmaceuticals and personal care products in waters: occurrence, toxicity, and risk. *Environ. Chem. Lett.* 13 (4), 381–394.
4. Ternes, T.A., Stü̈ber, J., Herrmann, N., McDowell, D., Ried, A., Kampmann, M., et al., 2003. Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater? *Water Res.* 37 (8), 1976–1982.

ОДЕРЖАННЯ РЕАГЕНТІВ ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД В ПРОЦЕСІ ОТРИМАННЯ СИНТЕТИЧНОГО РУТИЛУ ІЗ ІЛЬМЕНІТУ

*Євген ЦИБУЛЯ аспірант, Вікторія ЯРОШЕНКО студентка,
Олег КОЖУРА к.х.н., доц., Ігор КОВАЛЕНКО д.т.н., проф.
ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м.
Дніпро, Україна
eugenetsb@gmail.com*

OBTAINING REAGENTS FOR WASTEWATER TREATMENT IN THE PROCESS OF OBTAINING SYNTHETIC RUTILE FROM ILMENITE

*Yevhen TSYBULIA, Viktoriia YAROSHENKO, Oleh KOZHURA,
Ihor KOVALENKO
SHEI Ukrainian State University of Chemical Technology*

Для зниження витрат реагентної обробки стічних вод запропоновано отримувати 40% розчини ферум(III) сульфату у якості побічного продукту процесів одержання синтетичного рутилу. Вилуговування попередньо відновленого вуглецем при 1200°C ільменіту здійснюють розчинами феруму(III) сульфату отриманими з використанням гідролізоної сірчаної кислоти виробництва пігментного TiO₂. Отриманий залізний купорос та маточні розчини його кристалізації окиснюють киснем в газорідних реакторах у присутності оксидів азоту. При окисненні киснем суспензії залізного купоросу у сірчано-кислом розчині в реакторі з циркуляційним контуром можливо отримати 40% розчину Fe₂(SO₄)₃ придатні для реагентної обробки стічних вод.

Перед скиданням у поверхневі водойми стічні води мають проходити комплексну обробку, яка має забезпечити вилучення значного переліку забруднюючих речовин. При очищенні стоків кращі результати показує поєднання методів біологічного очищення, знезаражування та реагентної обробки. Хімічна обробка стічних вод дозволяє досягти заданих ступенів вилучення домішок але за рахунок значних витрат реагентів сильно підвищує собівартість водоочищення.

Доступність та висока ефективність розчинів солей феруму(III) при зв'язуванні розчинних фосфатів і осадженні завислих речовин визначає широке їх використання при обробці стічних вод у Європейських країнах. Споживання розчинів сполук феруму(III) для цих цілей у країнах ЄС наразі перевищило 1 млн т/рік. Для України значна вартість реагентів стає на заваді поглибленню процесів очищення, тому їх використання досі є поодиноким явищем. Високі ціни на сполуки феруму(III) визначаються значним попитом вітчизняної промисловості на залізній купорос, а також технологічними витратами на окиснення сполук феруму(II) до феруму(III).

Здешевлення розчинів сполук феруму(III) можна досягти поглибленням процесів переробки вітчизняної мінеральної сировини з залученням багатотоннажних відходів титанової промисловості.

Виробництво металічного титану на Запорізькому титано-магнієвому комбінаті використовує сильнозмінені ільменіти Вільногірського ГЗК який розробляє комплексне Самотканське родовище рідкісних металів. Перед хлоруванням із ільменітових концентратів (65% TiO₂, 26% Fe₂O₃) руднотермічним плавленням при 1700°C вилучають ферум у вигляді залізного сплаву та отримують титанові шлаки з вмістом TiO₂ >85%. Недоліками процесу є значні

енергетичні витрати, утворення забрудненого фосфатами залізного сплаву низької ліквідності, великі витрати на амортизацію печей, забруднення доквілля пиломатеріалом газоподібними викидами, а також високий вміст домішок у отриманому напівпродукті.

Забезпечення виробництва металічного титану концентратами з низьким вмістом феруму та високим вмістом $\text{TiO}_2 > 90\%$ можливо через процеси отримання синтетичного рутилу із сильнозмінених ільменітів. Нами запропоновано технологічну схему (рис.1) піро-гідрометалургійної переробки ільменітів, яка передбачає отримання синтетичного рутилу, утилізацію гідролізної кислоти виробництва пігментного TiO_2 та отримання у якості побічних продуктів залізного купоросу та 40% розчинів феруму(III) сульфату.

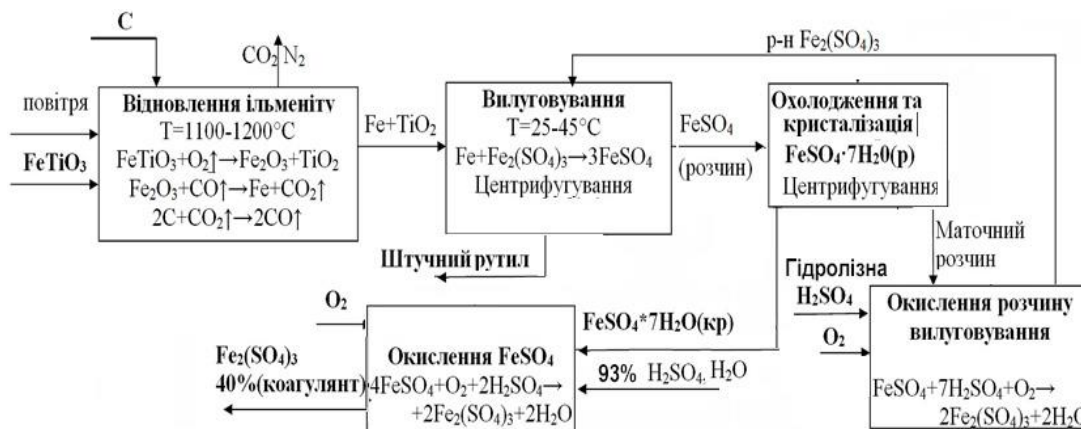


Рис.1. Принципова технологічна схема отримання із ільменіту Самотканського родовища синтетичного рутилу та 40% розчину $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

Спочатку ільменітові концентрати відновлюють вугіллям у обертових трубчастих печах протягом 4 год при температурі 1200°C та отримують рутил (TiO_2) в зернах якого розподілена дисперсія тонко вкрапленого металічного заліза. Із відновленого ільменіту металічне залізо вилугуюють кислотними розчинами $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, відфільтровують та прожарюють. Отриманий продукт містить 90-92% TiO_2 , $\sim 2\%$ FeO та є високоякісною сировиною для виробництва металічного титану.

З фільтратів вилугування після охолодження і кристалізації центрифугуванням може бути відокремлений залізний купорос, який використовується у процесах водопідготовки безпосередньо або після окиснення до $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ може бути використаний в процесах водовідведення.

Одержані маточні розчини фільтрування залізного купоросу після підкислення гідролізною сірчаною кислотою окиснюються киснем повітря та повертаються на стадію вилугування. Для окиснення солей феруму(II) пропонується використовувати кисень, для прискорення взаємодії використовували додавання у розчини каталітичних кількостей оксидів азоту.

Окиснення ферум(II) сульфату киснем у присутності оксидів азоту [] полягає в утворенні комплексу FeNO^{2+} , дисоціації цієї сполуки, десорбції NO з розчину у газову фазу, окисненні NO киснем до NO_2 , N_2O_3 та відновленні їх іонами Fe^{2+} у водній фазі з утворенням Fe^{3+} та регенерації FeNO^{2+} . Реакції окиснення Fe^{2+} є швидкими, тому кінетика процесу визначається рівновагою дисоціації комплексу FeNO^{2+} та швидкістю окиснення NO в газовій фазі.

Процес окиснення маточних розчинів отриманих після кристалізації залізного купоросу та суспензії залізного купоросу в сірчаноокислих розчинах сульфату феруму(II) моделювали в газорідних реакторах різного типу. Кращі

результати отримано при використанні реакторів з циркуляційним контуром. Вони забезпечували мінімальну витрату каталізатору та високу швидкість окиснення при температурах 60-80°C. При завантаженні у такі реактори суспензії кристалічного $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ досягалося отримання у якості продукту окиснення 40% розчину $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, який характеризувався мінімальним залишковим вмістом феруму(II) та низькою кислотністю. Дослідження отриманих на пілотній установці (об'єм реактора 0,5м³) 40% розчинів $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ показало, що вони повністю відповідають вимогам процесів водоочищення до розчину коагулянту як по вмісту основних компонентів, так і вмісту регламентованих домішок.

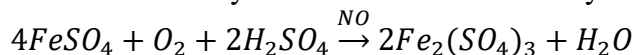
Нами показано, що основним процесом, який приводить до зменшення швидкості окиснення розчинів феруму(II) в газорідних реакторах є взаємодія оксидів азоту (NO_2 , N_2O_4) з парами води з утворенням азотної кислоти. Азотна кислота повільно відновлюється іонами Fe^{2+} тому накопичується у розчині та зменшує кількість зв'язаного азоту який приймає участь у каталітичному циклі. Наявність в газорідних реакторах вільного реакційного об'єму в якому газова фаза не вступає в тісний контакт з розчинами Fe^{2+} сприяє втраті каталізатора та накопиченню азотної кислоти у продуктах окиснення.

Реактори з циркуляційним контуром порівняно з барботажними реакторами та реакторами з турбінними мішалками мають мінімальний вільний об'єм. Їх конструкція мінімізує утворення азотної кислоти, дозволяє підтримувати високу швидкість окиснення та отримувати низький залишковий вміст сполук зв'язаного азоту в розчинах $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Окиснення киснем порівняно з використанням хлорату натрію, гідроген пероксиду чи хлору зменшує собівартість отриманих розчинів коагулянтів.

Іншим чинником значного зниження собівартості продуктів переробки може бути використання для вилуговування відновленого ільменіту розчинів гідролісної сірчаної кислоти (~22% H_2SO_4 та 8% FeSO_4). Цей багатотоннажний відхід виробництва пігментного TiO_2 або створює тиск на доквілля, відомий приклад екологічних проблем м.Армянськ або при утилізації її випарюванням підвищує собівартість титанових пігментів приклад ПАТ «Суміхіпром».

Безпосереднє використання гідролісної кислоти для вилуговування металічного заліза відновленого ільменіту веде до утворення вибухонебезпечного водню, який містить домішки фосфіну.

При умові введення гідролісної кислоти на стадію окиснення маточних розчинів утворення токсичних вибухонебезпечних газових сумішей виключається



Участі іонів H^+ у окисненні заліза вдається запобігти за рахунок підтримання у розчинах вилуговування високого окиснювального потенціалу іонів Fe^{3+}

Запропоновані рішення дозволяють утилізувати у кондиційний продукт складові гідролісної кислоти, отримати цінні титанові концентрати, досягти різкого зниження собівартості реагентів для водоочищення.

1. *Ozge Gok Catalytic oxidation mechanism of oxy-nitrogen species (NOx) in FeSO4 electrolyte, Nitric Oxide 25 (2011) 47–53.*

ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ НА ШВИДКІСТЬ ПРОЦЕСУ ОКИСНЕННЯ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН В ГЕТЕРОГЕННІЙ СИСТЕМІ ФЕНТОНА

О.Ю. Макідо¹, Г.І. Хованець¹, О.Г. Курилець²

¹*Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України, м. Львів, Україна*

emakido@gmail.com

²*Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів, Україна*

EFFECT OF TEMPERATURE ON THE RATE OF OXIDATION OF ORGANIC SUBSTANCES IN THE HETEROGENEOUS FENTON SYSTEM

O.Yu. Makido¹, G.I. Khovanets¹, O.H. Kurylets²

¹*Department of Physical Chemistry of Fossil Fuels L.M. Lytvynenko Institute of Physico-organic Chemistry and Coal Chemistry NAS of Ukraine, Lviv, Ukraine*

²*Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine*

Резюме: В роботі представлені результати дослідження впливу температури на швидкість процесу окиснення метиленового синього у системі Фентона за участі багаточастикового наноструктурованого каталізатора на основі купрум оксиду. Розраховані основні кінетичні параметри та визначено енергію активації процесу.

Ефективне очищення води та повторне використання побутових і технічних стоків є однією з найбільш пріоритетних глобальних проблем. Натепер це питання набуло в Україні ще більшої актуальності у зв'язку з воєнними діями, руйнуванням інфраструктури, небезпечними забрудненнями вод. Крім того, стічні води з високим вмістом органічних речовин є токсичними і очищенню відомими способами, що включають механічні, фізико-хімічні і біологічні піддаються важко.

Поєднання фізико-хімічних методів очищення з коагулянтами і флокулянтами у комбінації з механічною очисткою забезпечує ступінь очищення води 80-85 %, і для досягнення гранично припустимої концентрації потребує додаткової стадії – застосування біологічних методів, які, однак, є довготривалими, потребують певних умов для життєдіяльності мікроорганізмів-деструкторів та утилізації надлишкового намулу.

Останніми роками для очищення стічних вод із стійкими органічними забрудненнями активно застосовують вдосконалені процеси окиснення (АОР), серед яких найбільш поширеним є процес Фентона, в якому окиснення органічних сполук відбувається дуже активними пероксидними радикалами, що утворюються в результаті каталітичного розкладу H_2O_2 .

Нами був розроблений гетерогенний наноструктурований каталізатор на основі оксидів перехідних металів, що має магніточутливе ядро, вкрите шаром пористого SiO_2 , на якому осаджені кластери оксиду купруму [1].

Створення ефективних та недорогих гетерогенних каталізаторів Фентона типу «ядро-оболонка» дає можливість розробити ефективну технологію тонкого доочищення стічних вод від органічних забруднювачів до безпечного рівня для скидання у водойми або для повторного використання. Синтезовані каталізатори крім адсорбційних та каталітичних властивостей характеризуються магніточутливістю, що дозволяє легко вилучати їх з реакційного середовища для повторного використання без зменшення ефективності.

Каталітичний гетерогенний процес залежить від багатьох факторів, серед яких велику роль відіграє температура. В даній роботі представлені результати дослідження впливу температури на швидкість процесу окиснення барвника метиленового синього (МС) у системі Фентона за допомогою

наноструктурованого каталізатора на основі купрум оксиду. Дослідження проводили в діапазоні температур 293-333К за решта сталих умов: модельний розчин МС об'ємом 5 мл ($5 \cdot 10^{-5}$ моль/л), до якого додавали 5мг каталізатора $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2(\text{RL})/\text{CuO}$ та пероксид водню (35%) у кількості $4,5 \cdot 10^{-3}$ моль.

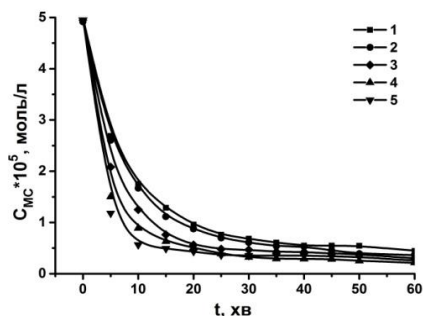
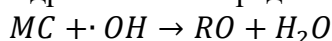


Рис. 1. Кінетичні криві окиснення МС у системі Фентона за участі каталізатора $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2(\text{RL})/\text{CuO}$ за різних температур: 1 – 293К; 2 – 303К; 3 – 313К; 4 – 323К; 5 – 333К

Як показали отримані результати (Рис. 1), підвищення температури процесу приводить до прискорення окиснення барвника. За температури 333К ступінь окиснення МС досягає 90% за 15 хв, що вказує на високу швидкість процесу.

Реакцію окиснення МС гідроксильними радикалами можна записати



Розрахунок кінетичних параметрів процесу проводили за рівнянням швидкості реакції другого порядку за умови, що концентрацію гідроксильних радикалів на початковому етапі можна вважати постійною (Рис. 2). Високі значення коефіцієнта достовірності апроксимації одержаних прямих свідчать, що параметри кінетики добре описуються запропонованим рівнянням (Табл. 1).

Таблиця 1

Кінетичні параметри процесу окиснення МС на поверхні каталізатора $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2(\text{RL})/\text{CuO}$ за різних температур

№ п/п	T, К	$k \times 10^{-3}$, хв	R^2
1	293	4,26	0,9942
2	303	5,04	0,9975
3	313	6,45	0,9645
4	323	9,25	0,9956
5	333	11,95	0,9093

За визначеними константами швидкості окиснення розраховано енергію активації для температур 293К та 333К:

$$E_a = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{8,314 \cdot 293 \cdot 333}{333 - 293} \ln \frac{11952}{4257} = 20933,53 \text{ Дж}$$

Таке значення енергії активації свідчить про те, що процес окиснення барвника метиленового синього у системі Фентона протікає у дифузійній області і лімітується швидкістю дифузії молекул барвника з розчину до поверхні каталізатора, швидкість якої залежить від температури процесу.

Отримані результати підтверджують перспективність використання даного каталізатора у системі Фентона для процесів тонкого доочищення стічних вод від органічних забруднювачів.

[1] Makido O., Khovanets' G., Kochubei V., Yevchuk I. Nanostructured magnetically sensitive catalysts for the Fenton system: obtaining, research, application // Chemistry & Chemical Technology, 2022, Vol. 16, No. 2, p. 227-236. DOI:10.23939/chcht16.02.227

ДОСЛІДЖЕННЯ СКЛАДУ ІНФІЛЬТРАТУ ПОЛІГОНУ ТВЕРДИХ ПОБУТОВИХ ВІДХОДІВ м. ІВАНО-ФРАНКІВСЬК

¹Любомир ЧЕЛЯДИН, Володимир ЧЕЛЯДИН, ²Андрій СЛЮЗАР,
¹Дмитро КРИКА

¹Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу, м. Івано-Франківськ, Україна

²Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів, Україна
chelyadyn@ukr.net

INVESTIGATION OF THE LEACHATE COMPOSITION OF THE DOMESTIC SOLID WASTE LANDFILL IN IVANO-FRANKIVSK

¹L.I. Chelyadin, V.L. Chelyadin, ²A.V. Slyuzar, ¹D.R. Kryka

¹ Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas, Ivano-Frankivsk,

² Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine

Резюме. Наведено інформацію щодо полігону твердих побутових відходів (ТПВ) м. Івано-Франківськ. Показано, що гідрогеологічний стан об'єкту добрий, забруднень водного горизонту інфільтратом, в основному, не спостерігається. Здійснюється постійний моніторинг якості води у р. Павельче, яка протікає недалеко від полігону. Проаналізовано склад інфільтрату та встановлено основні шкідливі забруднення, якими, в основному, є нафтопродукти, барвники та важкі метали. Обґрунтовано застосування стадій очищення інфільтрату.

Вступ. Урбанізація, підвищенням різноманітності і збільшенням кількості споживчих товарів, що виробляється промисловістю, спричиняють збільшення шкідливих викидів та стоків, накопичення техногенних відходів. Одним з основних видів техногенних відходів, що забруднюють довкілля, є відходи життєдіяльності людини - побутові відходи, які складаються на спеціально обладнаних полігонах.

Накопичення відходів на територіях звалищ побутових відходів спричиняє екологічні проблеми через забруднення атмосфери, водних ресурсів та ґрунтів. У товщі звалищного тіла полігону за рахунок потрапляння опадів і в результаті здійснення різних хімічних і біохімічних процесів відбувається утворення інфільтрату, що містить велику кількість токсичних органічних і неорганічних компонентів. Інфільтрат накопичується на полігоні твердих побутових відходів (ТПВ) та при порушенні захисного екрану конструкції полігону може забруднювати підземні водні горизонти питної води [1].

Тому важливим аспектом екологічної безпеки полігону є його геологічне розміщення та конструкція захисних екранів, а також гідрогеологічна структура водних горизонтів [1]. Для контролю забруднень водних ресурсів довкола полігону розташовують контрольні свердловини відбору проб води на відповідність нормативним показникам.

Мета і завдання дослідження. Метою роботи є аналіз геолого-гідрологічного водного середовища довкола полігону ТПВ м. Івано-Франківськ, а також складу інфільтрату для обґрунтування застосування стадій технологічного процесу його очищення.

Характеристика полігону ТПВ. Полігон твердих побутових відходів територіальної громади м. Івано-Франківська розміщений в районі с. Рибне Тисменицького району (рис. 1). Полігон ТПВ експлуатує комунальне підприємство КП «ПОЛІГОН ТПВ», яке входить до сфери управління Івано-Франківської міської

ради (територіальної громади) [2]. Одним з основних напрямків діяльності підприємства є захоронення твердих побутових відходів та експлуатація полігону.

Сміттєзвалище функціонує з 1960-х років і займає площу близько 40 га (рис. 1). У південно-східній частині товщина сміттєзвалища досягає 50 м, а в північно-західній частині – від 1–3 м до 10 м.

Полігон ТПВ в 2017 р. облаштований системою збирання полігонного газу, який в подальшому використовується для вироблення електроенергії. Здійснюється постійний контроль за впливом на навколишнє природне середовище, досліджуються та беруться проби ґрунтів.

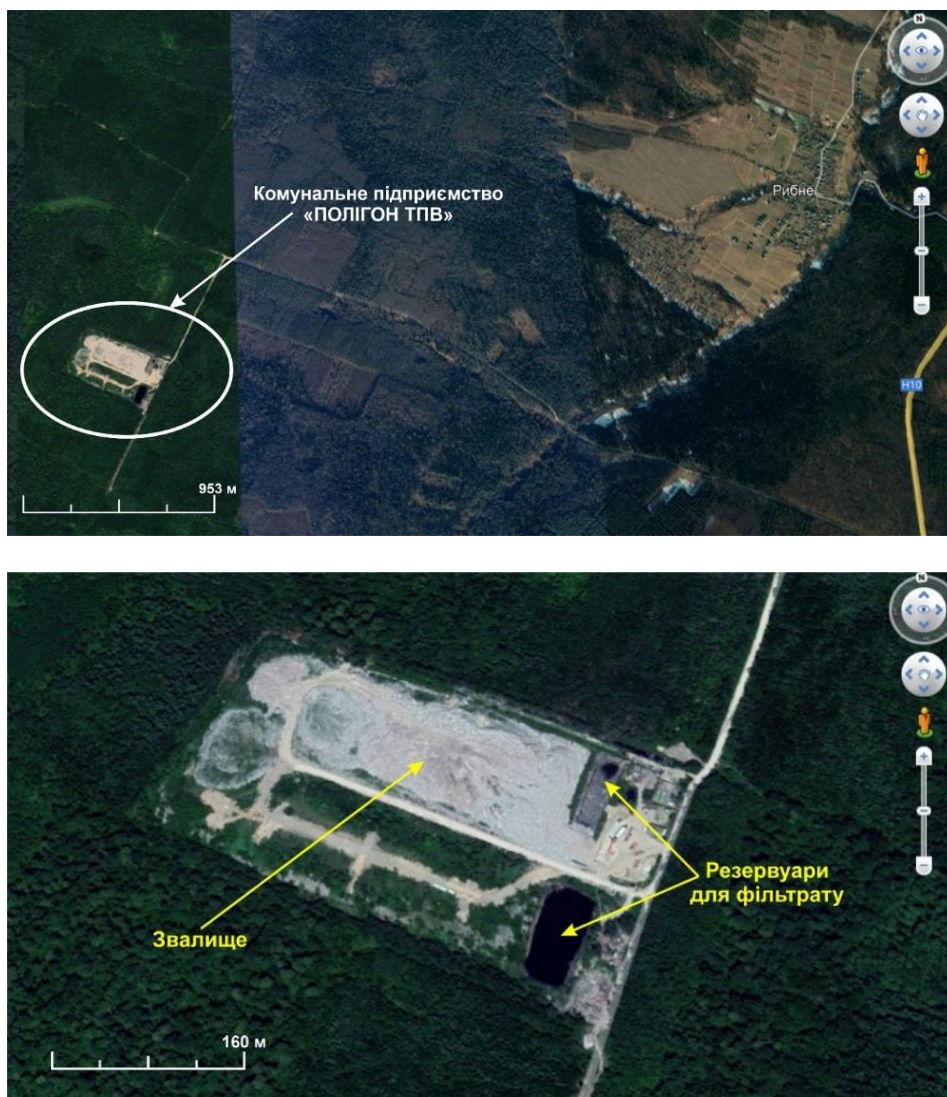


Рис. 1. Карта-схема полігону ТПВ (карта основи – Google Earth Pro)

Складування побутових відходів на полігоні відбувається після звільнення відходів (сортування) від пластмасових пет-пляшок і полімерних пакувальних матеріалів та середньо габаритних твердих металевих і бетонних предметів у циліндричному сепараторі. Після цього відходи транспортують на карту полігону та розрівнюються бульдозером шаром товщиною 0,2...0,3 м і ущільнюються. На ущільнений шар накладається наступний шар ТПВ. Відбувається нарощування ущільненого шару до проектної висоти. Фільтрат з полігону збирається в двох резервуарах, обидва з яких облаштовані забірними камерами із засувками.

Фільтрат з резервуарів подається до очисних споруд м. Івано-Франківська підземним трубопроводом. Його змішують з міськими стічними водами, що частково знижує ефективність очищення стічних вод на біологічних очисних

спорудах.

Аналіз показників проб води з спостережних колодязів (свердловин) підтверджує, що екран полігону не пропускає інфільтрат, тобто стан геолого-гідрологічного водного середовища довкола полігону ТПВ м. Івано-Франківськ є добрий. Однак накопичення побутових відходів на полігоні зараз значно перевищують нормативне значення [2]. Для отримання необхідного запасу можливості подальшого складування відходів - висоти та кута схилу складування відходів необхідно підвищити висоту дамби методом заповнення прилеглої ділянки нейтральними твердими матеріалами (грунт, глина), а також захисного екрану з відповідного матеріалу.

Аналіз складу інфільтрату. Інфільтрати полігонів - це складні водні системи, які відрізняються від стічних вод, наприклад комунальних об'єктів, меншою кількістю завислих, більшим показником забарвленості, що можливо пов'язано з утворенням у товщі відходів гумінових сполук. Згідно даних [3,4], в Україні у 2020 р. кількість інфільтратів, які утворюються на полігонах ТПВ, складала близько 12 млн. м³, зокрема на полігоні в с. Рибне близько 0,5 млн м³.

У табл. 1 приведено показники моніторингу складу інфільтрату та граничні нормативні (ГНП) показники якості стічних вод в Україні для скиду у водні ресурси рибо-господарського призначення.

Таблиця 1 – Показники якості інфільтрату полігону та граничні вимоги

№ з	Показник	Одиниці вимірювань	Результати аналізів					ГДК на вході в очисні споруди
			2012 макс.	2014 ¹	II 2023	V 2023	23.05 2023 ²	
1	pH		8,4	7,17	9.0	8,44	8,04	6,5-9
2	Кольоро-віск	Градуси	-	-	-	-	8601	-
3	ХСК	мгО ₂ /дм	4610	6558	6200	3650	6980	450
4	Завислі речовини	мг/дм ³	310	472	272	116	-	400
5	Азот амоній	мг/дм ³	233,7	861,3	990	968,5	-	30
6	Нітрити	мг/дм ³	0,57	5,19	-	-	-	3,3
7	Нітрати	мг/дм ³	92,3	-	-	-	-	45
8	Фосфати	мг/дм ³	28,6	21,26	23,3	25,6	-	3,5
9	Хлориди	мг/дм ³	1447,2	1747,4	1685	1591	2977	350
10	Сульфати	мг/дм ³	425,8	512,6	-	-	-	400
11	Залізо	мг/дм ³	45,0	94,4	20,4	28,1	67,0	2,5
12	Хром (III)	мг/дм ³	0,55	-	-	-	-	2,5
13	Нафто-продукти	мг/дм ³	7,6	-	-	-	-	10
14	Сухий залишок	мг/дм ³	14880	15010	-	-	-	1000

Примітки. Результати аналізів: ¹Відділ лабораторного контролю КП «ІФВЕТП», ²Лабораторія моніторингу вод Західного регіону Державного агентства водних ресурсів України

Аналіз вмісту забруднень в пробах інфільтрату полігону ТПВ м. Івано-Франківськ показав, що інфільтрат містить різні типи забруднень (механічні, хімічні, біологічні), і за показниками інгредієнтів відрізняється як щорічно, так поквартально.

Інфільтрат є сильно забарвленим (коричневий колір, кольоровість 8601 градус) характеризується високим вмістом органічних речовин, серед неорганічних - домінує натрію хлорид (1,5... 3 г/л), що становить значну частку від суми розчинених мінеральних солей. Показник ХСК інфільтрату (ХСК =

3600...7000 мг/дм³) у більше ніж на порядок перевищує допустимі значення для скиду у водні ресурси, перевищені також значення концентрацій амонійного і нітратного азоту, іонів важких металів та ін. Аналіз рН і окисно-відновного потенціалу інфільтрату показав, що інфільтрат є слаболужним (рН = 8,05...8,15). Окисно-відновний потенціал інфільтрату ОВП = -69...-81 мВ (Ag/AgCl).

Високі значення ХСК фільтрату свідчать про те, що фільтрат за хімічним складом має великий вміст важких металів, який зумовлений наявністю у ТПВ металовмісних речовин, здатних кородувати та утворювати комплексні сполуки з органічними лігандами – продуктами біохімічного розкладання органічних речовин. Тому такі інфільтрати потребують специфічної комплексної технології їх очищення, оскільки склад їх багатокomпонентний.

Аналіз складу інфільтрату і діючих технологій очищення інфільтратів в Україні і світі показав, що для його очищення можна використати фізико-електрохімічну технологію очищення стоків з використанням електрокоагуляції і відстоювання [5]. Однак необхідно використати додаткові стадії для ефективного очищення інфільтратів, а саме стадій окиснення стоків і деструкції органічних речовин та кінцевої сорбції сполук на сорбентах. Було запропоновано здійснювати тристадійну електрохімічно-сорбційну технологію очищення інфільтратів. У електрокоагуляторах (1 стадія) будуть відбуватись електрохімічні процеси з утворенням коагулянтів, які забезпечують максимальну ефективність відділення завислих забруднень від фільтрату у тонкошаровому відстійнику (ТШВ). У ТШВ можливе також флотування деякої частини забруднень за рахунок утворення газів в електрокоагуляторах. Подальше очищення інфільтрату (2 стадія) полягає у обробленні освітленої фази після ТШВ в електролізері з інертним анодом (графіт). За рахунок достатньо високого вмісту хлоридів у інфільтраті на інертному аноді електролізера відбувається утворення гіпохлоритних розчинів, які забезпечують знезараження і окиснення органічних забруднень у інфільтраті. Кінцеве очищення і освітлення інфільтрату (III стадія) здійснюють у адсорберах з сорбентами.

4. Висновки.

1. Встановлено, що екран полігону ТПВ м. Івано-Франківськ забезпечує ізоляцію полігону і не пропускає інфільтрат у відкриті водні ресурси (р. Павельче).

2. Інфільтрат містить різні типи забруднень (механічні, хімічні, біологічні), і за показниками інгредієнтів відрізняється як щорічно, так поквартально.

3. Запропонована технологія очищення інфільтрату поєднує електрокоагуляцію, відстоювання, електродеструкцію забруднень та сорбцію.

Список джерел інформації.

1. Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery / Inc. Metcalf & Eddy, [George Tchobanoglous](#), [H. David Stensel](#), Ryujiro Tsuchihashi, [Franklin Burton](#) / McGraw Hill, 2013. – 2048 p.

2. Полігон твердих побутових відходів м. Івано-Франківськ. Режим доступу <http://poligon.if.ua/documents/regulations>.

3. Рудько Г.І. Стратегічна екологічна оцінка та прогноз стану довкілля західного регіону України. У 2т / За ред. Г.І. Рудька, О.М. Адаменко. – Київ-Чернівці: Букрек, 2017. – 472 с.

4. Статистичний збірник «Довкілля України за 2016 рік». – Київ, 2017. – 226 с.

5. V. Chelyadyn, M. Bogoslavets, L. Chelyadyn, O. Poznyak, P. Novosad. Sludge of Oil Refining Units and Their Processing. Journal of Ecological Engineering. 2020. 21(7). P.169–177.

**ЗАСТОСУВАННЯ РОЗЧИНУ ПІСЛЯ ПЕРЕРОБЛЕННЯ
АЛУНІТОВИХ РУД ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ КАЛІЙНИЙ ДОБРИВ**
Костянтин БЛАЖІВСЬКИЙ, Роксоляна БУКЛІВ, Ігор МУРАЛЬ
Національний університет “Львівська політехніка”, м. Львів
roksoliana.l.bukliv@lpnu.ua

**APPLICATION OF THE SOLUTION AFTER PROCESSING ALUNITE
ORES FOR OBTAINING POTASSIUM FERTILIZER**
Kostiantyn BLAZHIVSKYI, Roksoliana BUKLIV, Ihor MURAL
Lviv Polytechnic National University, Lviv

During the decomposition of alunite ore with a solution of sodium hydroxide a solution of potassium and sodium sulfates is formed which, after the separation of aluminum hydroxide, can be used in the conversion technology of polymineral ore processing to increase the yield and quality of kalimagnesia.

Алунітові руди є цінною сировиною для хімічної, металургійної, будівельної та керамічної галузей. Їх комплексним переробленням можна одержувати глинозем, а з нього алюміній, алюмінію сульфат (коагулянт), піно-алуніт (піноскло), сульфатну кислоту, калійні добрива, галун, соду, спеціальні цементи, керамічну плитку. В Україні для промислового використання придатні родовища алунітових руд у Закарпатській області – Біганське із запасами 290 млн. т. і Березівське із запасами 51 млн. т. Вони містять, переважно до 30...40 % алуніту, решта – різні форми кремнезему (кварц, опал, халцедон), глинисті мінерали (каолінит, калішпат) та інші домішки.

Серед відомих технологій перероблення алунітових руд поширеними є ті, що базуються на розкладі руд розчинами натрію гідроксиду. Їх вагомим недоліком є утворення в кінці процесу виробничих лугів, які поряд з калію сульфатом містять натрію сульфат, який важко регенерувати в натрію гідроксид. Його присутність також ускладнює виділення у продукт калію сульфату. Перспективним напрямом використання таких розчинів є їх застосування у конверсійному способі перероблення полімінеральної калійної руди, розробленому у Калуському НДІ галургії. Він полягає у змішуванні руди на стадії підготовки з мірабілітом $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, який взаємодіючи з хлоридними мінералами, утворює додаткові кількості шеніту і магнію сульфату, збільшуючи вихід продукту – калімагнезії. Це дає змогу також уникнути або мінімізувати утворення відхідних розчинів магнію хлориду, утилізація яких є складним завданням.

На кафедрі хімії і технології неорганічних речовин НУ “Львівська політехніка” виконують дослідження з перероблення алунітових руд Закарпаття на сполуки Алюмінію і калійні добрива. За їх результатами запропоновано у розглянутому вище способі замінити частину мірабіліту на розчин калію і натрію сульфатів, одержаний після розкладу алуніту у розчині натрію гідроксиду. Попередньо цей розчин нейтралізують відхідною сульфатною кислотою і з утвореної суспензії виділяють алюмінію гідроксид, який може бути перероблений на глинозем або інші сполуки Алюмінію. Залишковий розчин пропонуємо подавати на зрошення руди під час її підготовки. У підсумку це дасть змогу одержувати шеніт із вмістом вільного калію сульфату (2...5 % і більше) без вільного магнію сульфату. Після його висушування до вмісту вологи 8 % можна одержувати безхлоридну калімагнезію із вмістом 30 % K_2O . Водночас Na_2SO_4 із розчину дає змогу зменшити більш як на 20 % потребу в кристалогідраті натрію сульфату.

ДОМАШНІ СИСТЕМИ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД BIODISC

Ольга РУБАЙ

Компанія «ЗІКО», Львів, Україна

o.rubay@ziko.com.ua

DOMESTIC WASTEWATER TREATMENT SYSTEMS BIODISC

Olha RUBAY

Lviv, Ukraine

«Компанія «ЗІКО» – одна з найбільших в Україні компаній, яка вже більше 30 років професійно займається питаннями:

- очищення води для технологічних, господарсько-побутових та питних потреб;
- очищенням промислових та комунальних стічних вод;
- насосами для води та спеціальних рідин (соку, молока, праліне тощо).
-



Ключовими перевагами нашої компанії є:

- розробка оптимальних технічних рішень під індивідуальні потреби замовника;
- економічність, екологічність та зручність використання обладнання;
- висококваліфікований технічний та управлінський персонал;
- партнерство з найвідомішими світовими виробниками
- гарантія оперативного сервісного обслуговування на все придбане обладнання;
- один з найбільших сервісних центрів в Україні, який працює 24/7.

Сьогодні на ринку України ми презентуємо новочесну технологію біологічного очищення господарсько-побутових та близьких за складом промислових стічних вод – біологічну очисну станцію ротаційного типу BioDisc компанії Кінгспан, Ірландія.

Унікальна система ротаційної біологічної очистки (RBC) є найважливішим елементом кожної очисної станції BioDisc®¹. Вона заснована на виробництві активної речовини на поворотному жолобі, до складу якої входять мікроорганізми, що зустрічаються в природі, та розкладають забруднювачі, що містяться в стічних водах.



www.ziko.com.ua



Система дозування стічних вод забезпечує найвищу ефективність завдяки компенсації змінної кількості введеної стічної води. Завдяки цьому стічні води протікають через пристрій з постійною, контрольованою швидкістю, а біологічна речовина, що утворюється на дисках, працює в оптимальних, стабільних умовах. Дане рішення дозволяє максимально підвищити ефективність очищення.



1. Переваги установки BioDisc

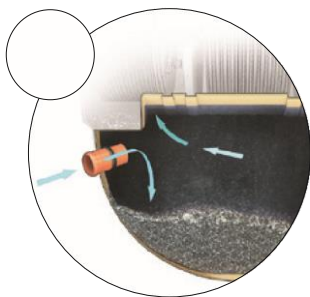
1. Низька споживча потужність;
2. Відсутність запахів завдяки відсутності нагнітання повітря;
3. Тиха робота завдяки використанню двигуна на низьких обертах (2 об/хв);

4. Великий об'єм первинного відстійника;
5. Унікальна система керованого потоку (дозування стоків);
6. Технологія ротаційного біологічного очищення;
7. Відсутня корзина для грубих побутових відходів. Завдяки конструктиву такі відходи затримуються у первинному відстійнику та викачуються 1-2 рази в рік;
8. Працює при мінімальному навантаженні 10 % від продуктивності;
9. Вихід на робочий режим за 6-10 днів;
10. Біомаса виживе при відсутності свіжого стоку впродовж 3-5 днів та електроенергії – впродовж 3 діб;
11. Корпус виготовлено із скловолокна;
12. Низька вартість монтажу.



Процеси, що відбуваються в кожній з камер реактора

ПЕРВИННИЙ ВІДСТІЙНИК



Неочищені стічні води потрапляють до первинного відстійника. В ньому відокремлюються тверді фракції, затримується жир та випадають тверді частинки, що утворюють осад. Він залишається у відстійнику до того моменту, поки його не усунуть. Далі, позбавлені твердих фракцій стічні води, потрапляють до першої ступені ротаційної біологічної очистки.

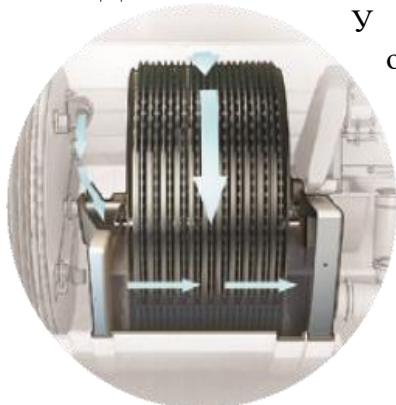
ПЕРШИЙ СТУПІНЬ РОТАЦІЙНОЇ БІОЛОГІЧНОЇ ОЧИСТКИ



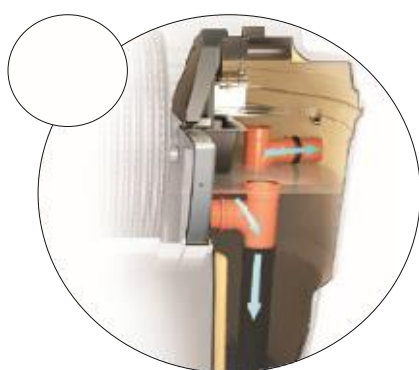
У цій частині стічні води піддаються дії біологічної плівки, що утворюється на поверхні рухомого шару - біодисків. Плівка складається з аеробних мікроорганізмів, які забирають зі стічних вод забрудники, напр. органічні речовини, а перебуваючи над рівнем стічних вод, поглинають кисень. Потім,

попередньо очищені стічні води, дозують у тій же кількості через систему дозаторів до другої зони ротаційної біологічної очистки.

ДРУГИЙ СТУПІНЬ РОТАЦІЙНОЇ БІОЛОГІЧНОЇ ОЧИСТКИ



У другій біологічній зоні стічні води остаточно очищуються на обертових біодисках. Завдяки системі дозування ми отримуємо гідравлічний баланс, що дозволяє досягти максимальної ефективності очистки. Процес відбувається автоматично, і кількість біоплівки коригується відповідно до кількості та складу стічної води.



ВТОРИННИЙ ВІДСТІЙНИК

Надлишок біомаси під тиском потрапляє до вторинного відстійника, де вона накопичується на дні. Очищені стічні води відводяться в річку або в дренаж.

Якість очистки води

Назва	Од. виміру	Показники	
		вхідна вода	очищена вода
Завислі речовини	мг/л	< 500	10 - 15
БПКпов	мг O ₂ /л	< 350	10-15
ХПК	мг O ₂ /л	200 - 400	20-40
Амонійний азот	мг/л	40 - 50	0,5
Хлориди	мг/л	200 - 400	знижується на 5 - 10%
Фосфати	мг/л	10 - 20	2,0
СПАР	мг/л	20	0,5
ПАР	мг/л	20	0,01
Сульфати	мг/л	до 500	30 - 100
Нітрати	мг/л	не обмежується	10 - 20
Нітрити	мг/л	не обмежується	0,08 - 0,1
pH		6,5 – 9,0	7,0 - 9,0
Жири рослинні та тваринні	г/куб.м	<50	15

Загальні рекомендації по влаштуванню очисних

Очисна установка BioDisc повинна бути встановлена на такій глибині, щоб забезпечити підключення каналізаційної труби та забезпечити вільний дренаж, але з урахуванням щоб нижній край кришки знаходився не менше ніж на 65 мм від рівня землі.

Для регулярного технічного обслуговування навколо пристрою має бути щонайменше один метр порожнього вирівняного простору та достатньо місця для

зберігання кришок.

Повинен бути забезпечений достатній доступ для періодичного видалення осаду та проведення робіт з технічного обслуговування, включаючи доступ асептичної машини.

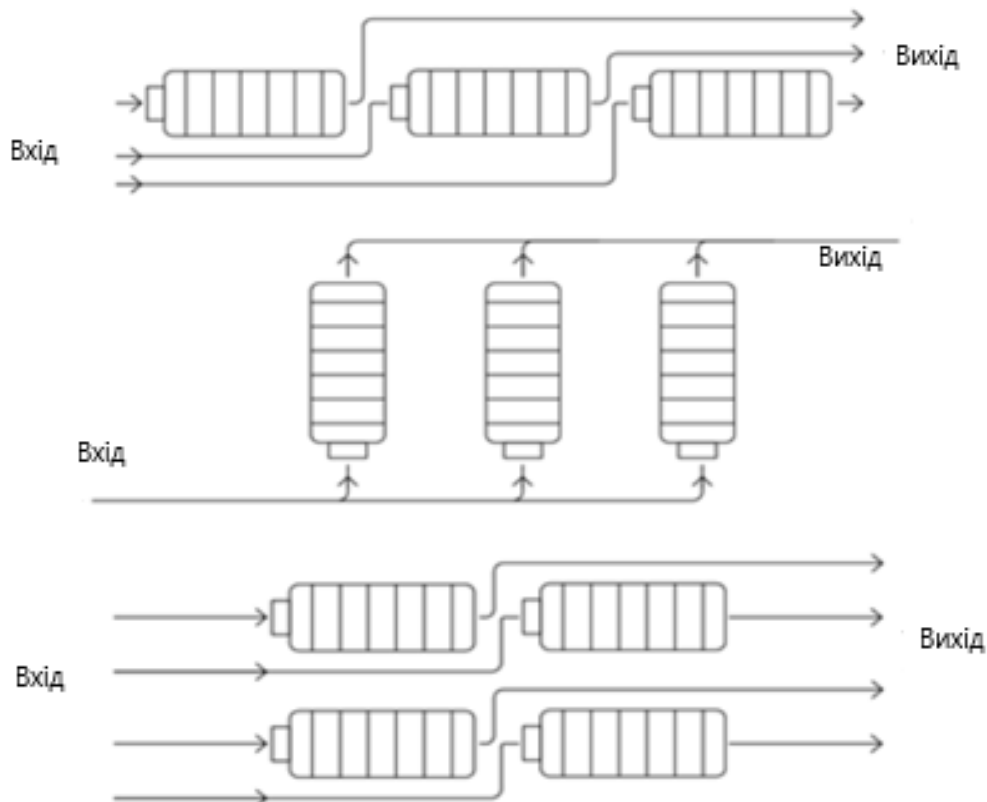
Кришки BioDisc не придатні для руху пішоходів. У разі потреби BioDisc необхідно обгородити або обмежити рух пішоходів по установці іншим чином. Однак має бути забезпечений доступ до установки відповідно до вищезазначених положень для технічного обслуговування.

Необхідно забезпечити достатній потік повітря до установки - приплив сирих і очищених стічних вод. При необхідності BioDisc має бути забезпечений незалежною вентиляцією. Усі контрольні точки в системі продувки повинні бути герметичними, щоб вентиляція проходила через отвори вище.

Для зручності технічного обслуговування рекомендується облаштувати точку підключення до чистої води поблизу установки.

Для котеджних містечок, де загальна продуктивність по стічним водам перевищує 45 м³/добу, є можливість влаштування декількох модулів BioDisc та їх по чергове введення в експлуатацію.

Варіанти розміщення:



ЗМІСТ

РОЗДІЛ 1 РЕСУРСИ ПРИРОДНИХ ВОД ТА ЇХ ЕКОЛОГІЧНИЙ СТАН.....	6
РЕСУРСИ ПОВЕРХНЕВИХ ВОД КАРПАТСЬКОГО РЕГІОНУ І ПЕСТИЦИДИ Ніна ОСОКІНА.....	7
ПРИРОДНІ І ТЕХНОГЕННІ ЗАБРУДНЕННЯ ПОВЕРХНЕВИХ ТА ПРІСНИХ ПІДЗЕМНИХ ВОД ТРУСКАВЕЦЬКОГО КУРОРТНО-РЕКРЕАЦІЙНОГО РАЙОНУ Іванна КОЛОДІЙ, Олеся САВЧАК.....	12
ЕКОЛОГО-ГЕОХІМІЧНА ХАРАКТЕРИСТИКА ПРИРОДНИХ ВОД В МЕЖАХ БОРИСЛАВСЬКО-ПОКУТСЬКОГО НАФТОГАЗОНОСНОГО РАЙОНУ Галина МЕДВІДЬ, Ольга ТЕЛЕГУЗ, Марія КОСТЬ, Василь ГАРАСИМЧУК, Ірина САХНЮК, Оріся МАЙКУТ, Соломія КАЛЬМУК.....	15
ХАРАКТЕРИСТИКА ВОДОНОСНИХ ГОРИЗОНТІВ ЛЬВІВСЬКО- ВОЛИНСЬКОГО БАСЕЙНУ ТА ЧИННИКИ, ЩО ВПЛИВАЮТЬ НА ЇХ ЕКОЛОГІЧНИЙ СТАН Ірина БУЧИНСЬКА, Ріта КРУГЛОВА.....	18
РОЗПОДІЛ СТРОНЦІЮ В НИЗИННИХ ТОРФАХ ЛЬВІВСЬКОЇ ОБЛАСТІ Мирослава ЯКОВЕНКО, Юрій ХОХА.....	24
ВПЛИВ РЕКРЕАЦІЙНОГО НАВАНТАЖЕННЯ НА СТОКОРЕГУЛЮВАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ ҐРУНТІВ У НПП «БОЙКІВЩИНА» Ігор КУЛЬЧИЦЬКИЙ-ЖИГАЙЛО, Василь КОВАЛЬЧИН.....	27
МОНІТОРИНГ ОЦІНКИ ЯКОСТІ ПИТНОЇ ВОДИ У ПІВНІЧНО-ЗАХІДНІЙ ЧАСТИНІ СМТ. БРЮХОВИЧІ (ВУЛ. ОЖИНОВА) Оксана КОХАН, Галина ЗАНКОВИЧ, Соломія КАЛЬМУК, Ірина САХНЮК, Юрій ГЕРЛЬОВСЬКИЙ.....	31
ОСОБЛИВОСТІ ГЕОЛОГО-ГІДРОГЕОЛОГІЧНИХ УМОВ ДОЛИНИ Р. ОПІР У СКОЛІВСЬКИХ БЕСКИДАХ Євген КОНДРАТЮК, Володимир ШЛАПІНСЬКИЙ, Ярослав ЛАЗАРУК.....	34
АНАЛІЗ ПРОБЛЕМИ САНІТАРНОЇ ОХОРОНИ ВОДОЙМ АЗОТОВМІСНИМИ ДЕТЕРГЕНТАМИ Володимир БАБІЄНКО, І.В. САХАРОВА.....	40
ЩОДО АКТУАЛЬНОСТІ ВОДНИХ ІНФЕКЦІЙ Володимир БАБІЄНКО, Андрій МОКІЄНКО.....	42
ПИТНА ВОДА ЯК ЧИННИК ВПЛИВУ НА ЗАХВОРЮВАНІСТЬ ДІТЕЙ ДІАРЕЄЮ Володимир БАБІЄНКО, Андрій МОКІЄНКО, Д. ВАЛЬКЕВИЧ.....	44

ЗАСТОСУВАННЯ ІОН-СЕЛЕКТИВНИХ ЕЛЕКТРОДІВ ДЛЯ АНАЛІЗУ ВОДИ (ОГЛЯД) <i>Ігор ПОЛЮЖИН, Степан КОЛОБИЧ, Зеновій ЗНАК</i>	46
РОЗДІЛ 2. РЕКРЕАЦІЙНО-БАЛЬНЕОЛОГІЧНИЙ ПОТЕНЦІАЛ КАРПАТСЬКОГО РЕГІОНУ ТА УКРАЇНИ	53
РЕКРЕАЦІЙНО-БАЛЬНЕОЛОГІЧНИЙ ПОТЕНЦІАЛ КАРПАТСЬКОГО РЕГІОНУ ТА УКРАЇНИ РЕКРЕАЦІЙНИЙ ПОТЕНЦІАЛ ВОДНИХ РЕСУРСІВ ІВАНО-ФРАНКІВСЬКОЇ ОБЛАСТІ <i>Оксана ОШУРКЕВИЧ-ПАНКІВСЬКА, Юрій ПАНКІВСЬКИЙ</i>	54
СТАН ЯКОСТІ МІНЕРАЛЬНИХ ВОД ПІДДІЛЯНОК ПОЛЯНА КВАСОВА ТА САНАТОРІЙ «СОНЯЧНЕ ЗАКАРПАТТЯ» ПОЛЯНСЬКОГО РОДОВИЩА <i>Оксана ЦУРКАН, Анатолій ПОГРЕБНИЙ, Наталія ОЛІЙНИК</i>	56
БАЛЬНЕОЛОГІЧНИЙ ПОТЕНЦІАЛ ПРОЯВІВ СЕРЕДНЬОМІНЕРАЛІЗОВАНИХ ХЛОРИДНИХ НАТРІЄВИХ ПРИРОДНИХ ЛІКУВАЛЬНИХ ВОД КАРПАТСЬКОГО РЕГІОНУ <i>Т. БЕЗВЕРХНЮК, О. ЦУРКАН, А. КИСИЛЕВСЬКА, Х. КОЄВА, Н. ОЛІЙНИК</i>	60
ВОДА У БІОТЕХНОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСАХ <i>Тетяна СТРИКАЛЕНКО</i>	64
РОЗДІЛ 3 ВОДОПОСТАЧАННЯ ТА ПРОБЛЕМИ РАЦІОНАЛЬНОГО ВИКОРИСТАННЯ ПРІСНИХ ВОД	67
РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДНИХ ВИМІРЮВАНЬ ВИТРАТ ПОТОКУ УЛЬТРАЗВУКОВИМ ВИТРАТОМІРОМ В ЗОНІ ВПЛИВУ НЕПРЯМИХ ДІЛЯНОК ВОДОПРОВОДУ <i>Микола БОСАК, Іван МАТЛАЙ</i>	68
ТРАНЗИТНІ НАПОРИ ТА ВИТРАТИ ПРИ ПЕРЕХОДІ ДОЩОПРИЙМАЧІВ З РЕЖИМУ ВОДОЗЛИВУ У РЕЖИМ ВИТІКАННЯ КРІЗЬ ОТВОРИ <i>Павло МИСАК, Є. МАКОВСЬКИЙ, Володимир ЖУК</i>	74
ВІДНОСНІ ПОХИБКИ ЛОКАЛІЗАЦІЇ ОДИНОЧНИХ ПРИХОВАНИХ ВИТОКІВ У ВОДОПРОВІДНИХ МЕРЕЖАХ ЗА МЕТОДОМ ГІДРАВЛІЧНОГО ГРАДІЄНТА <i>Т. БОДНАР, Володимир ЖУК</i>	77
ЗМІННІСТЬ КОЕФІЦІЄНТА ТЕРТЯ У ДИФЕРЕНЦІАЛЬНОМУ РІВНЯННІ ДЛЯ НАПІРНИХ ПОТОКІВ РІДИН У ТРУБОПРОВОДАХ-ЗБИРАЧАХ <i>Володимир ЧЕРНЮК, В. ФАСУЛЯК, І. БІГУН, М. ЧЕРНЮК</i>	80
МЕТОДИ ЗМЕНШЕННЯ ВТРАТ ВОДИ НА ВИПАРОВУВАННЯ З ПОВЕРХНЕВИХ ВОДНИХ ОБ'ЄКТІВ <i>О. ГРИЦІВ, В. РЕГУШ, В. ЖУК, А. РЕГУШ</i>	86

ДОСЛІДЖЕННЯ ПИТАННЯ ФОРМУВАННЯ ЯКОСТІ ПОЛИВНОЇ ВОДИ Сергій УСАТИЙ, Людмила УСАТА	89
РОЗДІЛ 4 СУЧАСНІ ТЕХНОЛОГІЇ ПИТНОЇ ВОДИ	93
ОТРИМАННЯ МЕМБРАН ІЗ ЗАДАНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ МЕТОДАМИ ХІМІЧНОЇ МОДИФІКАЦІЇ ЗВОРОТНЬООСМОТИЧНИХ МЕМБРАН Артем ТИВОНЕНКО, Тетяна МІТЧЕНКО, Сергій ВАСИЛЮК.....	94
ОЧИЩЕННЯ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ВІД ФЛУОРУ ПРИРОДНИМИ СОРБЕНТАМИ ТА ЇХ МОДИФІКОВАНИМИ ЗРАЗКАМИ В. КУРИЛЕНКО, Н. ТОЛСТОПАЛОВА, О. САНГІНОВА, Т. ОБУШЕНКО.....	96
ЗНИЖЕННЯ КАЛАМУТНОСТІ ВОДИ КЕРАМІЧНИМИ МАТРИЦЯМИ НА ОСНОВІ Al_2O_3 Ірина КОСОГІНА, Марія КОРСУНОВСЬКА.....	100
ФУНКЦІОНАЛЬНІ ДОБАВКИ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА ПЕТ-ТАРИ ТА АКТУАЛЬНІСТЬ ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ МІГРАЦІЇ У ФАСОВАНІ ВОДИ ТА НАПОЇ Олена КОВАЛЕНКО.....	103
СОРБЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ МОДИФІКОВАНОГО СРІБЛОМ КЛІНОПТИЛОЛІТУ ЩОДО ВОДЯНОЇ ПАРИ Зеновій ЗНАК, Вікторія КОЧУБЕЙ.....	106
ОЧИЩЕННЯ ВОДИ КОАГУЛЯНТАМИ НА ОСНОВІ АЛЮМІНАТУ НАТРІЮ Еммануїл КИРИЧЕНКО, Роман СМОТРАЄВ, Михайло СУХИЙ, Володимир НЕФЕДОВ, Вадим МАТВЄЄВ.....	116
ПОЛІСАХАРИДИ ДЛЯ ФЛОКУЛЯЦІЇ ДИСПЕРСІЇ ДІОКСИДУ СИЛІЦІЮ Ольга БУДІШЕВСЬКА, Вікторія КОЧУБЕЙ.....	118
ДОСВІД ЕКСПЛУАТАЦІЇ ФІЛЬТРУВАЛЬНИХ УСТАНОВОК ІЗ ФІЛЬТРУВАЛЬНИМ ЗАВАНТАЖЕННЯ НА ОСНОВІ МОДИФІКОВАНОГО ПРИРОДНОГО КЛІНОПТИЛОЛІТУ Тарас ЖУК, Роман ЧЕРВОНІЙ, Зеновій ЗНАК, Анастасія МАШТАЛЕР, Марта ПИРИГ	120
ОДЕРЖАННЯ ФІЛЬТРУВАЛЬНОГО ЗАВАНТАЖЕННЯ З КАТАЛІТИЧНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ ДЛЯ ОКИСНОГО ОЧИЩЕННЯ ВОДИ НА ОСНОВІ ПРИРОДНОГО КЛІНОПТИЛОЛІТУ, МОДИФІКОВАНОГО МАНГАНУ(IV) ОКСИДОМ Марта ПИРИГ.....	125
ОТРИМАННЯ СУХОГО КОМПОЗИТНОГО КОАГУЛЯНТУ НА ОСНОВІ	

ПОЛІГІДРОКСИХЛОРИДУ АЛЮМІНІЮ ТА МОНОМЕРУ ОРТОКРЕМНІЄВОЇ КИСЛОТИ <i>Артем МАНДРИКА, Олександр ПАСЕНКО, Віктор ВЕРЕЩАК, Євген ОСОКІН</i>	129
ВОДА З ВМІСТОМ НІТРАТІВ ТА ЇЇ ОЧИСТКА <i>Діана ЛИННИК, Любомир ЧЕЛЯДИН</i>	131
Розділ 5 СУЧАСНІ МЕТОДИ І ТЕХНОЛОГІЇ ОЧИЩЕННЯ ТА УТИЛІЗАЦІЇ СТІЧНИХ ВОД	134
APPROACHES FOR CONTROLLING ODORS AT WASTEWATER TREATMENT FACILITIES <i>Spini Oxana, Visnevschi Alexandru, Spataru Petru, Povar Igor</i>	135
ЗАСТОСУВАННЯ ГІДРОДИНАМІЧНОЇ КАВІТАЦІЇ ДЛЯ ОКИСНОЇ ДЕСТРУКЦІЇ ДИМЕТОАТУ ЯК ЗАБРУДНЮВАЧА ВОДИ <i>ТанекарП., Лакимі Н.Дж., Мерул Ш., Гогейт Р.П., Знак З., Сухацький Ю., Мних Р.</i>	139
УДОСКОНАЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ОЧИЩЕННЯ ФІЛЬТРАТІВ ПОЛІГОНУ ТВЕРДИХ ПОБУТОВИХ ВІДХОДІВ <i>Роман МНИХ, Зеновій ЗНАК, Володимир ЦИМБАЛЮК</i>	143
СОРБЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ ПРОКАРБОНУ ЩОДО НАФТИ І НАФТОПРОДУКТІВ <i>Станіслав ГРИНИШИН, Ксенія ГРИНИШИН, Володимир СКОРОХОДА</i>	149
ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ОРГАНОВМІСНИХ ВОД ВАТ «КАРПАТНАФТОХІМ» РОЗЧИНАМИ НАТРІЮ ГІПОХЛОРИТУ ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ ГІДРОДИНАМІЧНОЇ КАВІТАЦІЇ <i>Надія ГНАТИШИН</i>	152
ЗНЕБАРВЛЕННЯ САФРАНІНУ Т З ВИКОРИСТАННЯМ КАТАЛІТИЧНО АКТИВОВАНОГО ПЕРСУЛЬФАТНОГО ОКИСНЕННЯ <i>Юрій СУХАЦЬКИЙ</i>	160
ЗАСТОСУВАННЯ МОДУЛЬНОЇ УСТАНОВКИ ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ Й ОПТИМІЗАЦІЇ ФІЗИКО-ХІМІЧНОГО ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД М'ЯСОПЕРЕРОБНИХ ПІДПРИЄМСТВ <i>Назар НІРОНОВИЧ, Людмила САВЧУК, Роман МНИХ</i>	164
ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ФАРБУВАЛЬНО-ОПОРЯДЖУВАЛЬНОГО ВИРОБНИЦТВА З МОЖЛИВІСТЮ ЇХ ПОВТОРНОГО ВИКОРИСТАННЯ <i>Мирослава КОВАЛЬ, Наталія ФЕЩЕНКО</i>	168
ЗАСТОСУВАННЯ ПЛАЗМОХІМІЧНО ОДЕРЖАНИХ КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ З НАНОСРІБЛОМ ДЛЯ РУЙНУВАННЯ ФАРМЕЦЕВТИЧНИХ ПРЕПАРАТІВ У ВОДНИХ СЕРЕДОВИЩАХ <i>Маргарита СКИАБА, Вікторія ВОРОБИЙОВА, Ігор КОВАЛЕНКО,</i>	

Наталя МАКАРЧЕНКО, Анна ОГОЛЬ 171

ОДЕРЖАННЯ РЕАГЕНТІВ ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД В ПРОЦЕСІ
ОТРИМАННЯ СИНТЕТИЧНОГО РУТИЛУ ІЗ ІЛЬМЕНІТУ

*Євген ЦИБУЛЯ, Вікторія ЯРОШЕНКО,
Олег КОЖУРА, Ігор КОВАЛЕНКО* 178

ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ НА ШВИДКІСТЬ ПРОЦЕСУ ОКИСНЕННЯ
ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН В ГЕТЕРОГЕННІЙ СИСТЕМІ ФЕНТОНА

Олена МАКІДО, Г. ХОВАНЕЦЬ, О. КУРИЛЕЦЬ..... 181

ДОСЛІДЖЕННЯ СКЛАДУ ІНФІЛЬТРАТУ ПОЛІГОНУ ТВЕРДИХ ПОБУТОВИХ
ВІДХОДІВ м. ІВАНО-ФРАНКІВСЬК

Любомир ЧЕЛЯДИН, Володимир ЧЕЛЯДИН, А.СЛЮЗАР, Д. КРИКА 183

ЗАСТОСУВАННЯ РОЗЧИНУ ПІСЛЯ ПЕРЕРОБЛЕННЯ АЛУНІТОВИХ РУД
ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ КАЛІЙНИЙ ДОБРИВ

Костянтин БЛАЖІВСЬКИЙ, Роксоляна БУКЛІВ, Ігор МУРАЛЬ..... 187

ДОМАШНІ СИСТЕМИ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД BIODISC

Ольга РУБАЙ 188

АСОЦІАЦІЯ «ВИРОБНИКІВ МІНЕРАЛЬНИХ ТА ПИТНИХ ВОД
УКРАЇНИ».....198



АСОЦІАЦІЯ ВИРОБНИКІВ
МІНЕРАЛЬНИХ ТА ПИТНИХ ВОД
УКРАЇНИ

**АСОЦІАЦІЯ «ВИРОБНИКІВ МІНЕРАЛЬНИХ ТА ПИТНИХ ВОД
УКРАЇНИ»
ASSOCIATION «PRODUCERS OF THE MINERAL AND DRINKING
WATERS PRODUCERS OF UKRAINE»**

Асоціація виробників мінеральних та питних вод України офіційно розпочала свою роботу 24 січня 2012 року. Метою Асоціації стало створення надійної платформи для забезпечення динамічного розвитку галузі виробництва природної питної води в Україні. Почесний президент асоціації - доктор медичних наук, професор, Стрикаленко Тетяна Василівна. Асоціація виробників мінеральних та питних вод України є членом Європейської Федерації Бутильованих Вод (EFBW).

До складу членів Асоціації виробників мінеральних та питних вод України вже входять Миргородський завод мінеральних вод (ТМ «Сорочинська», «Миргородська», «Миргородська Лагідна» та «Старий Миргород»), Моршинський завод мінеральних вод «Оскар» (ТМ «Моршинська»), Трускавецький завод мінеральних вод (ТМ «Трускавецька Кришталева» та «Трускавецька-Аква-Еко»), а також компанії «Індустріальні та дистрибуційні системи», «ІДС Аква Сервіс», «Кока-Кола Україна Лімітед» (ТМ BonAqua), «Ерлан» (ТМ «Знаменівська», «Біола», «Два океани» та «Каліпсо»), «Еконія» (ТМ «Малятко вода», «Аквуля» «Чистий ключ», «Чайкава» та «Teen Team»).

Місія Асоціації - представляти інтереси виробників мінеральних та питних вод України на національному та міжнародному рівні, впроваджувати та підтримувати європейські стандарти якості виробництва мінеральних та питних вод.

Задання Асоціації:

- бути авторитетним інформаційним джерелом для членів Асоціації у сфері виробництва та постачання мінеральних та питних вод;
- вчасно інформувати виробників про нововведення та діючі світові стандарти якості виробництва і забезпечувати їх виконання;
- ініціювати дискусії в зацікавлених колах та залучати широкий загал до обговорення з метою вирішення актуальних проблем галузі;
- представляти інтереси членів Асоціації на рівні законодавчих та регулюючих органів;
- налагоджувати співпрацю з іншими об'єднаннями та організаціями, що становлять взаємний інтерес для виробників і постачальників мінеральних та питних вод;
- сприяти дотриманню професійних та етичних норм в промисловості мінеральних та питних вод України.



Основні переваги членства в Асоціації виробників мінеральних та питних вод України:

- Доступ до ексклюзивного контенту інформаційної бази Європейської Федерації бутильованих вод (EFBW), членом якої є наша Асоціація (розсилка адаптованих на українську мову найважливіших матеріалів на регулярній основі);
- Право безкоштовного відвідування заходів, організованих Асоціацією виробників мінеральних та питних вод України, у тому числі – регулярних зустрічей Асоціації;
- Сприяння у налагодженні конструктивного діалогу та співпраці між владою та гравцями ринку у разі виникнення потреби серед членів Асоціації;
- Виробники та постачальники питної та мінеральної води в Україні, які є членами Асоціації, мають право звертатися до Асоціації з усіх вищенаведених питань.

Для вступу до Асоціації виробників мінеральних та питних вод України виробник/постачальник питної та мінеральної води має:

- Заповнити та підписати Довіреність, в якій вказати уповноважену особу для представництва в Асоціації виробників мінеральних та питних вод України;
- Сплати членський внесок. Деталі оплати можна дізнатися за електронною адресою: info@bottledwater.org.ua;
- Надіслати оригінал Довіреності за адресою: 04073, м. Київ, проспект Степана Бандери, будинок 9, корпус 5, офіс 501.

За додатковою інформацією просимо звертатися:

Прес-служба Асоціації
info@bottledwater.org.ua
bottledwater.org.ua