

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА УКРАЇНИ З НАДЗВИЧАНИХ СИТУАЦІЙ
ЛЬВІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ БЕЗПЕКИ ЖИТТЄДІЯЛЬНОСТІ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ФЕДІВ ІРИНА СЕРГІЇВНА

УДК 504.4.054:628.16.081.3

ДИСЕРТАЦІЯ
ОЧИЩЕННЯ СТИЧНИХ ВОД ВІД ЕВТРОФІКУЮЧИХ АГЕНТІВ
МЕТОДОМ СТИМУЛЬОВАНОЇ АДСОРБЦІЇ НА ПРИРОДНИХ
МІНЕРАЛАХ

Спеціальність 101 – Екологія
Галузь знань 10 – Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ Ірина Федів

Наукові керівники: Степова Катерина Вікторівна, кандидат технічних наук, доцент, Кузик Андрій Данилович, доктор сільськогосподарських наук, професор

АНОТАЦІЯ

Федів І.С. Очищення стічних вод від евтрофікуючих агентів методом стимульованої адсорбції на природних мінералах. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 101 «Екологія». – Львівський державний університет безпеки життєдіяльності Державної служби України з надзвичайних ситуацій, Львів, 2024.

На основі огляду сучасних технологій покращення сорбційних властивостей різних природних мінералів було виділено три найбільш перспективних методи, зокрема термічна та мікрохвильова активація, а також обробка металовмісними хімічними реагентами. Отримано партії дослідних модифікованих зразків для здійснення третинного очищення води від евтрофікуючих агентів, зокрема фосфатів та іонів амонію, на основі клиноптилоліту та глауконіту. Модифікований іонами заліза (Fe^{3+}) та прожарений клиноптилоліт показали найвищу адсорбційну здатність по відношенню до NH_4^+ . Найкращі сорбційні характеристики по відношенню до фосфатів має Fe-, Cu-модифіковані та опромінені мікрохвильовим випромінюванням клиноптилоліт. Прожарений зразок глауконіту проявляє найнижчу адсорбційну здатність до фосфатів. На противагу цьому, збільшується адсорбційна здатність зразка щодо амонію. І навпаки, для зразка, опроміненого в мікрохвильовій печі, адсорбційна здатність щодо фосфатів зростає, тоді як щодо амонію залишається на тому ж рівні.

Вимірювання питомої поверхні показало, що мікрохвильове опромінення призвело до її зменшення з 18,254 м²/г до 11,658 м²/г. Результати адсорбції були промодельовані в рамках теоретичних моделей ізотерм адсорбції. Адсорбція PO_4^{3-} на усіх зразках, а також адсорбція NH_4^+ на природних, опромінених та Fe-модифікованих зразках найкраще описується моделлю Ленгмюра-Фрейндліха, але на опроміненому та Cu-модифікованому клиноптилоліті адсорбція NH_4^+

краще характеризується моделлю Фрейндліха. Fe-модифікований та опромінений клиноптилоліт показали найвищу максимальну сорбційну ємність щодо NH_4^+ , а саме 4,375 мг/г та 2,879 мг/г відповідно. Зразки, опромінені мікрохвилями, продемонстрували найнижчу сорбційну ємність 0,875 мг NH_4^+ /г. Сорбційна ємність щодо фосфатів металовмісних зразків (800,62 мг/г Cu-модифікованого та 813,14 мг/г Fe-модифікованого зразка) виявилася вищою за відповідне значення для природного клиноптилоліту (280,86 мг/г) та опроміненого зразка (713,568 мг/г). Кінетичні залежності поглинання фосфатів на клиноптилоліті та його термічно модифікованій версії вказують на двостадійний характер процесу, з переходом від зовнішньодифузійної до внутрішньодифузійної області, тоді як для амонію спостерігається зовнішньодифузійний характер процесу, що підтверджується лінійними кривими моделі Бойда для натурального та термічно модифікованого зразків клиноптилоліту. Експериментальні дослідження в динамічних умовах показали високу ефективність адсорбції іонів NH_4^+ та PO_4^{3-} Fe- та Cu-модифікованим клиноптилолітом. Це дослідження підтверджує можливість одночасного вилучення основних евтрофікуючих агентів у системах доочищення стічних вод.

Паралельно здійснювали дослідження природного, термічно, мікрохвильово-, Cu- та Fe-модифікованого глауконіту як матеріалу для очищення стічних вод від фосфатів та іонів амонію. Поверхневу морфологію зразків досліджували за допомогою скануючого електронного мікроскопу. Питому поверхню зразків визначали за методом БЕТ, крім того було визначено їх пористість. Дослідження адсорбції проводилися в статичних та динамічних умовах. Найкраще процес адсорбції в статичних умовах описується моделлю Ленгмюра-Фрейндліха. Прожарений зразок показав найнижчу сорбційну ємність щодо фосфатів (1,78 мг/г), але найвищу щодо амонію (20,67 мг/г). Для опроміненого зразка сорбційна ємність щодо амонію зросла з 0,723 мг/г до 4,37 мг/г, тоді як відносно фосфатів – залишилася приблизно на тому ж рівні (101,21 мг/г). Дослідження механізму поглинання фосфатів на глауконіті, згідно

з моделлю Бойда, вказують на багатостадійний процес на всіх модифікованих зразках, на відміну від природного. Це свідчить про те, що модифікування впливає на ефективність та механізм процесу. Моделювання процесу поглинання іонів амонію природним та Fe-модифікованим зразками в рамках моделей Бойда та внутрішньопористої дифузії вказує на двостадійність процесу. На початковому етапі поглинання лімітується зовнішньою дифузією, з подальшим переважанням плівкової адсорбції. У динамічних умовах фосфати найефективніше утримувалися природним глауконітом (понад 60 %), а амоній – глауконітом, який був термічно оброблений у муфельній печі (понад 80 %).

Результати досліджень показують, що мікрохвильова та термічна обробка глауконіту, а також його модифікування металами, значно покращують його адсорбційні властивості. Особливо ефективними виявилися Fe- та Cu-модифіковані зразки, які мали найвищу адсорбційну ємність щодо амонію та фосфатів відповідно. Мікрохвильове опромінення призвело до зменшення питомої поверхні глауконіту, проте значно покращило його адсорбційні властивості щодо амонію. Дослідження також показали, що модифіковані глауконітові зразки мають значно вищу сорбційну ємність щодо фосфатів порівняно з натуральними або опроміненими.

В дисертаційній роботі запропоновано природозберігаючий метод доочищення побутових стічних вод спрямований на вилучення евтрофікуючих агентів, а саме іонів PO_4^{3-} і NH_4^+ . Виходячи з результатів досліджень, було встановлено, що модифікування глауконіту та клиноптилоліту є ефективним методом одержання сорбційних матеріалів для використання як наповнювача у системах третинного (глибокого) очищення стічних вод від залишків евтрофікуючих агентів.

Ключові слова: екологічна безпека, забруднення вод, природні мінерали, стічні води, очищення, адсорбція, цеоліт, адсорбент, модифікування, водні об'єкти, фосфати, амоній, місто, зміни клімату, математичне моделювання.

Список публікацій здобувача

Наукові праці в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Федів І. С., Степова К. В., Конанець Р. М. Вплив методу модифікування на сорбційні властивості клиноптилоліту. *Вісник Львівського державного університету безпеки життєдіяльності*. 2022. № 26. С. 14–19. DOI: 10.32447/20784643.26.2022.02

Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень та інтерпретації отриманих результатів, щодо евтрофікуючих агентів.

2. Stepova K., Fediv I., Mažeikienė A., Šarko J., Mažeika J. Adsorption of Ammonium Ions and Phosphates on Natural and Modified Clinoptilolite: Isotherm and Breakthrough Curve Measurements. *Water*. 2023. Vol. 15. № 10. P. 1933. DOI: 10.3390/w15101933 (індексується в Scopus, Q1)

Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень та інтерпретації отриманих результатів.

3. Fediv I., Stepova K., Mažeika J. Research on ammonium nitrogen and phosphate removal from wastewater using natural and modified sorbents. *26-osios jauniųjų mokslininkų konferencijos „Mokslas – Lietuvos ateitis“ teminė konferencija DARNI APLINKA*. Vilniaus Gedimino Technikos Universitetas. 2023. DOI: 10.3846/da.2023.002

Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень та інтерпретації отриманих результатів.

4. Fediv I., Stepova K., Šarko J., Mažeikienė A. Sustainable technology of wastewater treatment by environmentally friendly modified natural sorbents for removal of nitrogen and phosphorus. *12th International Conference “Environmental Engineering”*. VILNIUS TECH. 2023. DOI: 10.3846/enviro.2023.846

Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень та інтерпретації отриманих результатів.

5. Stepova K., Fediv I., Mažeikienė A., Kordan V., Paliulis D. Removal of eutrophication agents from wastewater using glauconite-based sorbents. *Desalination and Water Treatment*. 2024. Vol. 317 P. 100181. DOI: 10.1016/j.dwt.2024.100181 (індексується в Scopus, Q3)

Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень та інтерпретації отриманих результатів.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

6. Федів І. С., Степова К. В. Вплив НВЧ-опромінення на сорбційні властивості глауконіту в процесах водоочищення. *VII Всеукраїнський пленер з питань природничих наук* : Матеріали VII-го Всеукраїнського пленеру з питань природничих наук, 23–24 червня 2023 р. Одеса : ОДЕКУ, 2023. С. 64–65.

7. Федів І. С., Степова К. В. Адсорбція важких металів зі стічних вод адсорбентами модифікованими поверхнево-активними речовинами. *Геотехнічні проблеми розробки родовищ* : Матеріали XIX міжнародної конференції молодих вчених, м. Дніпро, 28 жовтня 2021 р / ІГТМ ім. М.С. Полякова НАН України, Дніпро, 2021. С. 137–138 с.

8. Федів І. С., Степова К. В. Використання глауконіту під час очищення стічних вод від фосфатів. *VI Всеукраїнський пленер з питань природничих наук* : матеріали VI-го Всеукраїнського пленеру з питань природничих наук, 25–26 липня 2022 р. Одеса : ОДЕКУ, 2022. С. 86–87.

9. Федів І. С., Степова К. В., Конанець Р. М. Використання модифікованих глинистих мінералів та цеолітів для адсорбції важких металів і фосфатів зі стічних вод. *Охорона природи в контексті енергетичної та екологічної безпеки України* : збірник праць, 13–14 грудня 2022 р., с. Стара Гута / Під ред. Данилика І.М., Шпарика Ю.С. с. Стара Гута, Івано-Франківська область, 2022. С. 97–100 с.

10. Степова К. В., Федів І. С., Конанець Р. М. Шляхи реформування екологічної поведінки в рамках європейського зеленого курсу з метою досягнення цілей сталого розвитку. *Вплив зміни клімату на розвиток*

Рівненської області : збірник тез науково-практичної конференції, м. Рівне, 27–28 жовтня 2022 р. / Рівненська обласна організація Українського товариства охорони природи, 2022. С. 121–123 с.

11. Федів І. С., Конанець Р. М., Степова К. В. Аналіз методів очищення підтериконових вод. *Актуальні проблеми пожежної безпеки та запобігання надзвичайним ситуаціям в умовах сьогодення* : Зб. наук. праць Всеукраїнської науково-практичної конференції з міжнародною участю, м. Львів, 12–13 жовтня 2022 р. / ЛДУ БЖД, 2022. С. 385–389 с.

12. Федів І.С. Очищення стічних вод від фосфатів та ПАР методом стимулювання адсорбції. *III Міжвузівська конференція «Сучасні методи проведення наукових досліджень: сьогодення та поступ»* : праці, м. Львів, 2022 р. / Львів, 2022. С. 49–60 с.

13. Федів І. С., Маžeika J. Покращення адсорбційних властивостей клиноптилоліту для очищення стічних вод від амонію та фосфатів. *Міжнародної науково-практичної конференції молодих вчених, курсантів та студентів*: зб. наук. праць Міжнародної науково-практичної конференції молодих вчених, курсантів та студентів, Львів, 30–31 березня 2023 р. / ЛДУ БЖД, Львів, 2023. С. 535–538.

14. Федів І. С., Конанець Р. М., Степова К. В., Кузик А. Д. Дослідження сорбційних властивостей клиноптилоліту та глауконіту з метою їх використання як наповнювачів для систем очищення. *Протидія терористичним актам у міському середовищі* : збірник матеріалів Наукового форуму, м. Київ, 21 червня 2023 р. / Навчально-науковий інститут права та політології УДУ імені Михайла Драгоманова : Вид-во УДУ імені Михайла Драгоманова, 2023. С. 293–296.

15. Федів І. С., Конанець Р. М., Степова К. В. Використання природних сорбентів в процесах водоочищення. *Miningmetaltech 2023 – the mining and metals sector: integration of business, technology and education. Volume 2*. Baltija Publishing. 2023. С. 222–224. DOI: 10.30525/978-9934-26-361-3-151

16. Федів І.С., Степова К.В. Використання природних сорбентів для очищення стічних вод. *Підсумкова науково-практична конференція здобувачів вищої освіти і молодих вчених* : збірник тез доповідей, м. Харків, 18 квітня 2024 р. / Харків, 2024. С. 28–30.

Інші публікації:

17. Степова К. В., Конанець Р. М., Федів І. С. Критичний огляд методів адсорбційного очищення підтериконових вод. *Екологістика. Теорія і практика управління сміттєзвалищами* / за ред. В. В. Попович, О. Теляк, О. В. Меньшикова. Варшава, 2021. С. 169–181.

SUMMARY

Fediv I.S. Removal of eutrophication agents from wastewater by stimulated adsorption on natural minerals. – Qualifying scientific work as a manuscript.

Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in specialty 101 "Ecology". – Lviv State University of Life Safety of the State Emergency Service of Ukraine, Lviv, 2024.

Based on a review of modern technologies for improving the sorption properties of various natural minerals, three most promising methods were identified, including thermal and microwave activation, as well as treatment with metal-containing chemicals. Batches of experimental modified samples for tertiary water purification from eutrophic agents, in particular phosphates and ammonium ions, based on clinoptilolite and glauconite were obtained. The Fe-modified and calcined clinoptilolite showed the highest adsorption capacity for NH_4^+ . Fe-, Cu-modified and microwave-irradiated clinoptilolite have the best sorption characteristics for phosphate. The calcined glauconite sample reveals shows the lowest adsorption capacity for phosphate, but calcination increases its capacity for ammonium increases. Conversely, for the microwave irradiated sample, the adsorption capacity for phosphate increases, while that for ammonium remains at the same level.

Measurements of the BET surface area showed that microwave irradiation resulted in its decrease from 18,254 m²/g to 11,658 m²/g. The adsorption results were fitted to theoretical models of adsorption isotherms. PO₄³⁻ adsorption on all samples, as well as NH₄⁺ adsorption on natural, irradiated and Fe-modified samples, is best described by the Langmuir-Freundlich model, but on irradiated and copper-modified clinoptilolite, NH₄⁺ adsorption is better described by the Freundlich isotherm model. The Fe-modified and irradiated clinoptilolite showed the highest maximum sorption capacity for NH₄⁺, namely 4.375 mg/g and 2.879 mg/g, respectively. The samples modified by microwave irradiation showed the lowest sorption capacity of 0.875 mg NH₄⁺/g. The sorption capacity for phosphate of metal-containing samples (from 800.62 mg/g for Cu sample to 813.14 mg/g for Fe modified) was higher than the corresponding value for natural clinoptilolite (280.86 mg/g) and irradiated sample (713.568 mg/g). The kinetic dependences of phosphate adsorption on clinoptilolite and its heat-modified version indicate a two-stage process, with a transition from the external diffusion to the internal diffusion area, while for ammonium the diffusion nature of the process is observed, which is confirmed by the linear curves of the Boyd model for natural and calcined clinoptilolite samples. Experimental studies under dynamic conditions have shown high efficiency of adsorption of NH₄⁺ and PO₄³⁻ by Fe- and Cu- clinoptilolite. This study confirms the possibility of simultaneous removal of the main eutrophic agents in wastewater treatment systems.

In parallel, we studied natural, calcined, microwave-, Cu-, and Fe-modified glauconite as a material for wastewater treatment from phosphates and ammonium ions. The surface morphology of the samples was studied using a scanning electron microscope. The specific surface area of the samples was determined by the BET method, and their porosity was also determined. The adsorption studies were carried out under static and dynamic conditions. The adsorption process under static conditions is best described by the Langmuir-Freundlich model. The irradiated sample showed the lowest sorption capacity for phosphate (1.78 mg/g), but the highest for ammonium (20.67 mg/g). For the irradiated sample, the sorption capacity for ammonium increased from 0.723 mg/g to 4.37 mg/g, while for phosphate it

remained approximately the same (101.21 mg/g). Studies of the mechanism of phosphate absorption on glauconite, according to the Boyd model, indicate a multi-stage process on all modified samples, in contrast to the natural one. This indicates that modification affects the efficiency and mechanism of the process. The process of ammonium ion adsorption by natural and Fe-modified samples was fitted to Boyd and intraparticle distribution models, which indicate a two-stage process. At the initial stage, the adsorption is limited by external diffusion, followed by the predominance of film adsorption. Under dynamic conditions, phosphate phosphorus was most effectively retained by natural glauconite (over 60 %), and ammonium nitrogen by glauconite treated in a muffle furnace (over 80 %).

The research results show that microwave and heat treatment of glauconite, as well as its modification with metals, significantly improve its adsorption properties. The Fe- and Cu-modified samples were particularly effective, having the highest adsorption capacity for ammonium and phosphate, respectively. Microwave irradiation led to a decrease in the specific surface area of glauconite, but significantly improved its adsorption properties for ammonium. Studies have also shown that the modified glauconite samples have a significantly higher sorption capacity for phosphate compared to natural or irradiated samples.

The thesis proposes an environmentally friendly method of domestic wastewater treatment aimed at removing eutrophic agents, namely PO_4^{3-} and NH_4^+ . Based on the research results, it was found that the modification of glauconite and clinoptilolite is an effective method for obtaining sorption materials for the removal of eutrophic agents in tertiary wastewater treatment systems.

Keywords: environmental safety, water pollution, natural minerals, wastewater, treatment, adsorption, zeolite, adsorbent, modification, water bodies, phosphates, ammonium, city, climate change, mathematical modelling.

List of publications of the applicant

Scientific papers in which the main scientific results of the dissertation are published:

1. Fediv I. S., Stepova K. V., Konanets R. M. Effect of different modification methods on the sorption properties of clinoptilolite. *Bulletin of Lviv State University of Life Safety*. 2022. Vol. 26. P. 14–19. DOI: 10.32447/20784643.26.2022.02

The applicant conducted experimental studies and interpretation of the results obtained on eutrophic agents.

2. Stepova K., Fediv I., Mažeikienė A., Šarko J., Mažeika J. Adsorption of Ammonium Ions and Phosphates on Natural and Modified Clinoptilolite: Isotherm and Breakthrough Curve Measurements. *Water*. 2023. Vol. 15. № 10. P. 1933. DOI: 10.3390/w15101933 (індексується в Scopus, Q1)

The applicant conducted experimental studies and interpret the results.

3. Fediv I., Stepova K., Mažeika J. Research on ammonium nitrogen and phosphate removal from wastewater using natural and modified sorbents. *26-osios jaunųjų mokslininkų konferencijos „Mokslas – Lietuvos ateitis“ teminė konferencija DARNI APLINKA*. Vilniaus Gedimino Technikos Universitetas. 2023. DOI: <https://doi.org/10.3846/da.2023.002>

The applicant conducted experimental studies and interpret the results.

4. Fediv I., Stepova K., Šarko J., Mažeikienė A. Sustainable technology of wastewater treatment by environmentally friendly modified natural sorbents for removal of nitrogen and phosphorus. *12th International Conference “Environmental Engineering”*. VILNIUS TECH. 2023. DOI: <https://doi.org/10.3846/enviro.2023.846>

The applicant conducted experimental studies and interpret the results.

5. Stepova, K., Fediv, I., Mažeikienė, A., Kordan, V., & Paliulis, D. Removal of eutrophication agents from wastewater using glauconite-based sorbents. *Desalination and Water Treatment*. 2024. Vol. 317 P. 100181. DOI: 10.1016/j.dwt.2024.100181 (індексується в Scopus, Q3)

The applicant conducted experimental studies and interpret the results.

Scientific papers that certify the approbation of the dissertation materials:

6. Fediv I. S., Stepova K. V. Influence of microwave irradiation on the sorption properties of glauconite in water treatment processes. VIII All-Ukrainian plein air on the issues of natural sciences: Proceedings of the VII All-Ukrainian Plein Air on Natural Sciences, 23–24 June 2023: ODEKU, 2023. P. 64–65.

7. Fediv I. S., Stepova K. V. Adsorption of heavy metals from wastewater by adsorbents with modified surfactants. Geotechnical problems of field development: Proceedings of the XIX International Conference of Young Scientists, Dnipro, 28 October 2021 / Polyakov Institute of Geotechnical Engineering of the National Academy of Sciences of Ukraine, Dnipro, 2021. P. 137–138.

8. Fediv I. S., Stepova K. V. The use of glauconite in the treatment of wastewater from phosphates. VI All-Ukrainian plein air on natural sciences: materials of the VI All-Ukrainian plein air on natural sciences, 25–26 July 2022: ODEKU, 2022. P. 86–87.

9. Fediv I. S., Stepova K. V., Konanets R. M. The use of modified clay minerals and zeolites for the adsorption of heavy metals and phosphates from wastewater. Nature protection in the context of energy and environmental security of Ukraine : collection of papers, 13–14 December 2022, Stara Huta village / Edited by Danilik IM, Shparyk YS Stara Huta village, Ivano-Frankivsk region, 2022. P. 97–100.

10. Stepova K. V., Fediv I. S., Konanets R. M. Ways to reform environmental behaviour within the framework of the European Green Deal to achieve sustainable development goals. The impact of climate change on the development of Rivne region : a collection of abstracts of the scientific and practical conference, Rivne, 27–28 October 2022 / Rivne regional organisation of the Ukrainian Society for the Protection of Nature, 2022. P. 121–123.

11. Fediv I. S., Konanets R. M., Stepova K. V. Analysis of methods of treatment of subterranean waters. Actual problems of fire safety and prevention of emergencies in today's conditions: Proceedings of the All-Ukrainian Scientific and

Practical Conference with International Participation, Lviv, 12–13 October 2022 / LSU BZhD, 2022. P. 385–389.

12. Fediv I. S. Wastewater treatment from phosphates and surfactants by stimulating adsorption. III Interuniversity Conference "Modern Methods of Scientific Research: Present and Progress": Proceedings, Lviv, 2022. P. 49–60.

13. Fediv I. S., Mažeika J. Improvement of the adsorption properties of clinoptilolite for wastewater treatment from ammonium and phosphates. International Scientific and Practical Conference of Young Scientists, Cadets and Students: Proceedings of the International Scientific and Practical Conference of Young Scientists, Cadets and Students, Lviv, 30–31 March 2023 / LSU BZhD, Lviv, 2023. C. 535–538.

14. Fediv I. S., Konanets R. M., Stepova K. V., Kuzyk A. D. Investigation of the sorption properties of clinoptilolite and glauconite for the purpose of their use as fillers for cleaning systems. Counteracting terrorist acts in the urban environment : collection of materials of the Scientific Forum, Kyiv, 21 June 2023 / Educational and Research Institute of Law and Political Science of the Mykhailo Drahomanov National University of Ukraine: Mykhailo Drahomanov National University of Kyiv, 2023. P. 293–296.

15. Fediv I. S., Konanets R. M., Stepova K. V. Use of natural sorbents in water treatment processes. Miningmetaltch 2023 – the mining and metals sector: integration of business, technology and education. Volume 2. Baltija Publishing. 2023. P. 222–224. DOI: 10.30525/978-9934-26-361-3-151.

16. Fediv I. S., Stepova K. V. The use of natural sorbents for wastewater treatment. The final scientific and practical conference of higher education applicants and young scientists: a collection of abstracts, Kharkiv, 18 April 2024 / Kharkiv, 2024. C. 28–30.

Other publications:

17. Stepova K. V., Konanets R. M., Fediv I. S. Critical review of methods of adsorption treatment of subterranean waters. Ecology. Theory and practice of landfill

management / edited by V. Popovych, O. Telyak, O. Menshikova. Warsaw, 2021. C.
169–181.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	18
ВСТУП.....	19
РОЗДІЛ 1. АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД ПРОБЛЕМИ ЗАБРУДНЕННЯ ПРИРОДНИХ ВОД ЕВТРОФІКУЮЧИМИ АГЕНТАМИ.....	24
1.1. Екологічний стан питання очищення стічних вод від евтрофікуючих агентів.....	24
1.2. Методи покращення адсорбційних властивостей природних мінералів.....	32
1.3. Світовий досвід використання природних мінералів для очищення стічних вод від фосфатів.....	34
1.4. Огляд останніх досліджень у сфері адсорбційного вилучення NH_4^+ зі стоків.....	37
1.5. Забруднення вод фосфатами та амонієм внаслідок проведення бойових дій.....	43
РОЗДІЛ 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ДОСЛІДЖУВАНИХ ОБ'ЄКТІВ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	46
2.1. Характеристика евтрофікуючих агентів.....	46
2.2. Характеристика природних сорбційних матеріалів.....	48
2.3. Методики експериментальних досліджень.....	52
2.3.1. Підготовка зразків до досліджень.....	52
2.3.2. Методика модифікування.....	52
2.3.3. Приготування модельних розчинів.....	52
2.3.4. Приготування робочих розчинів.....	53
2.3.5. Визначення концентрації фосфатів.....	53
2.3.6. Визначення концентрації іонів амонію.....	54
2.3.7. Визначення складу та структури експериментальних зразків сорбційних матеріалів.....	54
2.3.8. Вплив рН на процес сорбційного вилучення.....	55
2.3.9. Методика дослідження сорбції у статичних умовах.....	55

2.3.10. Методика дослідження кінетики адсорбції.....	58
2.3.11. Методика дослідження сорбції у динамічних умовах.....	61
РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ СТРУКТУРИ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ЗРАЗКІВ.....	67
3.1 Структура та склад досліджуваних зразків.....	67
3.1.1.Результати рентгенофлуоресцентного аналізу.....	67
3.1.2. Результати рентгенофазового аналізу.....	69
3.1.3. Результати електронної мікроскопії.....	71
3.1.4 Результати порозиметрії.....	74
3.2. Вплив рівня рН на процес сорбції та визначення точки нульового заряду.....	79
3.3 Дослідження сорбційних властивостей зразків у статичних умовах...	83
3.3.1. Ізотерми адсорбції на клиноптилоліті.....	84
3.3.2. Ізотерми адсорбції на глауконіті.....	89
3.4. Кінетичні дослідження адсорбції фосфатів та іонів амонію на досліджуваних зразках.....	92
3.4.1. Моделювання в рамках кінетичних моделей клиноптилолітових зразків.....	93
3.4.2. Моделювання в рамках кінетичних моделей глауконітових зразків	97
РОЗДІЛ 4. ПРОПОЗИЦІЇ ЩОДО ПРАКТИЧНОЇ РЕАЛІЗАЦІЇ ПРОЦЕСУ ОЧИЩЕННЯ СТИЧНИХ ВОД ПРИ СУМІСНІЙ ПРИСУТНОСТІ ЕВТРОФІКУЮЧИХ АГЕНТІВ.....	106
4.1. Дослідження сорбції евтрофікуючих агентів на природному та модифікованих зразках клиноптилоліту в динамічних умовах.....	106
4.2. Дослідження сорбції евтрофікуючих агентів на природному та модифікованих зразках глауконіту в динамічних умовах.....	109
4.3. Адсорбція з реальних розчинів стічних вод на досліджуваних зразках.....	111
4.4. Пропозиції практичного впровадження у системах очищення побутових стічних вод.....	113

ВИСНОВКИ.....	117
Список використаної літератури.....	119
Додатки.....	138

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

K_нат – натуральний клиноптилоліт;

Г_нат – натуральний глауконіт;

K_термо – термічно оброблений клиноптилоліт;

Г_термо – термічно оброблений глауконіт;

K_мікро – мікрохвильовоопромінений клиноптилоліт;

Г_мікро – мікрохвильовоопромінений глауконіт;

K_Fe – феруммодифікований клиноптилоліт;

Г_Fe – феруммодифікований глауконтіт;

K_Cu – мідьмодифікований клиноптилоліт;

Г_Cu – мідьмодифікований глауконіт;

PO₄-P – фосфатний фосфор;

NH₄-N – амонійний азот;

СНП – сума нормалізованих похибок.

ВСТУП

Актуальність теми. Промислова, сільськогосподарська та гірничодобувна діяльність, а також побутовий сектор призводять до того, що більшість поверхневих та підземних вод страждають від надмірних концентрацій азоту та фосфору, що призводить до евтрофікації та погіршення якості води. Багато фізико-хімічних методів, таких як хімічне осадження, мембранна обробка, фільтрація та коагуляція, все ще використовуються, хоча вони мають багато недоліків, таких як висока вартість, вміст солей у стічних водах, необхідність видалення хімічного осаду тощо. Біологічні методи, що використовуються в технології очищення стічних вод, дуже чутливі до їх складу і температури навколишнього середовища. В останні роки активізувалися дослідження та виробництво альтернативних адсорбентів для очищення води, які можуть замінити дорогі комерційні матеріали [1, 2]. Екологічні вимоги стають все більш важливими в сучасному суспільстві, оскільки зростає інтерес до промислового використання відновлюваних ресурсів. Першим важливим і надзвичайно актуальним завданням для поширення природозберігаючих технологій є вибір найбільш перспективних адсорбентів із широкої різноманітності доступних матеріалів.

В останні роки фокус досліджень змістився у бік пошуку та розробки альтернативних адсорбентів для заміни синтетичних іонообмінних смол і дорогого комерційного активованого вугілля з нафтової сировини з використанням хімікатів, які є токсичними та шкідливими для навколишнього середовища. Увага була зосереджена на різноманітних доступних, недорогих, багатих функціональними групами адсорбентах, які здатні зв'язувати забруднюючі речовини з водних середовищ. Природні глинисті мінерали і цеоліти є перспективними поглиначами, що характеризуються великою питомою поверхнею. Їх шарувата структура та висока катіонообмінна ємність, хімічна та механічна стабільність, а також низька вартість роблять їх привабливою сировиною для отримання ефективних і доступних сорбентів для

очищення рідких і газових середовищ [3, 4, 5, 6]. Тому розробка нових матеріалів для третинного очищення води від евтрофікуючих агентів, особливо фосфат-іонів та іонів амонію, на основі природних мінералів, є актуальним завданням, що сприятиме зменшенню забруднення водних об'єктів і підвищенню якості води для екологічної безпеки та здоров'я населення. Використання таких адсорбентів у апаратах третинного очищення стічних вод дасть змогу підвищити ефективність очищення води від іонів PO_4^{3-} та NH_4^+ , сприяючи вирішенню проблеми евтрофікації природних водойм.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота відповідає науковому напрямку кафедри екологічної безпеки факультету цивільного захисту Львівського державного університету безпеки життєдіяльності і виконувалась згідно з тематикою таких науково-дослідних робіт: «Зменшення екологічного навантаження, що створюється внаслідок попадання важких металів та миючих засобів у навколишнє середовище» (0121U111559) та «Природозберігаюча технологія очищення стічних вод екологічно чистими модифікованими природними сорбентами від азоту, фосфору та поверхнево-активних речовин» (0123U104056), що фінансувалась Міністерством освіти і науки України в рамках спільного українсько-литовського науково-дослідного проекту.

Мета та завдання дослідження. Підвищити рівень екологічної безпеки природних водних об'єктів за рахунок вирішення проблеми евтрофікації водойм, що викликана недостатнім очищенням побутових стічних вод від іонів амонію і фосфатів.

Для досягнення зазначеної мети поставлено такі завдання:

- здійснити аналітичний огляд проблеми забруднення природних вод евтрофікуючими агентами та методів його зменшення;
- на основі огляду існуючих методів покращення сорбційних властивостей природних мінералів обрати найбільш перспективні з них;
- отримати партії дослідних зразків на основі природних мінералів;

- дослідити структуру та фізико-хімічні характеристики експериментальних зразків;
- встановити та порівняти сорбційні властивості отриманих дослідних зразків щодо евтрофікуючих агентів у статичних та динамічних умовах, а також встановити механізм поглинання;
- запропонувати шляхи використання отриманих матеріалів задля покращення якості стічних вод та збереження водних екосистем.

Об'єкт дослідження – стічні води забруднені фосфатами та амонійним азотом.

Предмет дослідження – метод третинного очищення вод від іонів фосфатів та амонійного азоту природними мінералами, а саме клиноптилолітом та глауконітом.

Методи досліджень. В експериментальних дослідженнях використовувались стандартні методи хімічного та фізико-хімічного аналізу: рентгенофазовий аналіз (Malvern PANalytical), рентгенофлуоресцентний аналіз (ElvaX Light SDD), фотоколориметричний аналіз (КФК-2), потенціометричний аналіз (Іономір AI-125), порометрія (Quantachrome Autosorb-iQ-KR/MP), скануюча електронна мікроскопія та енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія (Tescan Vega3 LMU), електрохімічні методи визначення рН (рН-метр Voltcraft PH-100). Обробка результатів експериментів проводилась з використанням математичного програмування в пакеті MS Excel. Для оцінки адекватності математичної моделі досліджуваним процесам використовувались статистичні оцінки отриманих залежностей.

Наукова новизна одержаних результатів.

Вперше:

- доведено перспективність застосування термічно та хімічно модифікованих клиноптилоліту і глауконіту для очищення води від фосфатів та амонійного азоту;

- визначено вплив високотемпературної обробки та мікрохвильового опромінення у металовмісних розчинах на структуру, склад та адсорбційні властивості клиноптилоліту та глауконіту;
- встановлено механізм та закономірності поглинання фосфатів та іонів амонію природними та фізично і хімічно модифікованими зразками на основі клиноптилоліту та глауконіту.

Набуло подальшого розвитку:

- метод адсорбційного очищення стічних вод від фосфатів та іонів амонію природними та модифікованими цеолітом та глинистими мінералами;
- дослідження сорбційних матеріалів придатних для використання у системах третинного очищення стічних вод.

Практичне значення одержаних результатів. Використання таких поглиначів у апаратах третинного очищення стічних вод дасть змогу підвищити ефективність очищення вод від іонів PO_4^{3-} та NH_4^+ , що у свою чергу сприятиме вирішенню проблеми евтрофікації природних водойм. Результати досліджень сорбційних характеристик та закономірностей адсорбційного очищення стічних вод від сполук фосфору та азоту успішно застосовуються в практичній діяльності, зокрема, у ФОП "Павлюк Роман Петрович" під час очищення стічних вод зі станції технічного обслуговування та ремонту автотранспортних засобів, а також враховуються при розрахунку та проектуванні індивідуальних каналізаційних систем у ТзОВ "Інтеркоппром".

Крім того, результати даної дисертаційної роботи були впроваджені у навчальний процес підготовки здобувачів спеціальності 101 «Екологія», а саме у дисципліни «Теоретичні основи очищення стічних вод», «Інженерна екологія» та «Новітні технологічні процеси в охороні довкілля» у Львівському державному університеті безпеки життєдіяльності.

Особистий внесок здобувача полягає в опрацюванні літературних джерел за темою дисертації, проведенні експериментальних досліджень з статистики, кінетики та динаміки сорбції, систематизації і узагальненні отриманих результатів та висновків. Постановка завдань та їх обговорення були виконані

під керівництвом д.с-г.н., проф. Андрія Кузика та к.т.н., доц. Катерини Степової. Дисертаційна робота є завершеною науковою працею та є самостійним дослідженням здобувача, що має наукове та практичне значення. Дисертаційна робота є результатом наукових досліджень дисертанта.

Апробація результатів дисертації.

Матеріали дисертації апробовані на міжнародних та всеукраїнських науково-практичних конференціях: VI-му Всеукраїнському пленері з питань природничих наук, 2022 р., м. Одеса,; 12-тій Міжнародній науковій конференції "Environmental Engineering" (ICEE-2023), м. Вільнюс, Литва; VI Міжнародній науковій конференції „Bezpieczeństwo, zarządzanie, medycyna i kultura fizyczna”, 2023 р., м.Варшава, Польща; XVIII Міжнародній науково-практичній конференції молодих вчених, курсантів та студентів «Проблеми та перспективи розвитку системи безпеки життєдіяльності», 2023 р., м.Львів; „MININGMETALTECH 2023 – The mining and metals sector: integration of business, technology and education”, м. Рига, Латвія.

Публікації. Основні результати досліджень опубліковано у 17 друкованих працях, у тому числі 5 статтях у фахових виданнях, з них 2 у цитованих виданнях наукометричної бази Scopus (Q1 та Q3), 11 тезах доповідей на всеукраїнських та міжнародних науково-практичних конференціях та одному розділі колективної монографії.

Структура та обсяг роботи. Дисертаційна робота складається з вступу, 4 розділів, висновків, списку використаних літературних джерел та додатків. Матеріали дисертаційної роботи викладено на 151 сторінці машинописного тексту, ілюстровано 43 рисунками, текст містить 14 таблиць, у бібліографії наведено 154 літературних джерела, дисертація містить 3 додатки.

РОЗДІЛ 1. АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД ПРОБЛЕМИ ЗАБРУДНЕННЯ ПРИРОДНИХ ВОД ЕВТРОФІКУЮЧИМИ АГЕНТАМИ

1.1. Екологічний стан питання очищення стічних вод від евтрофікуючих агентів

Стічні води приватних домогосподарств та багатьох промислових і сільськогосподарських підприємств характеризуються високим вмістом амонію та фосфатів. І хоча азот і фосфор є двома важливими поживними речовинами для рослин і мікроорганізмів, їх надлишок може спричинити негативний вплив на водні екосистеми, що призводить до евтрофікації [7,8]. Це погіршує роботу водозабірних споруд і рибогосподарських об'єктів, знижує гідравлічні параметри потоку, а цвітіння води призводить до зменшення вмісту розчиненого кисню, погіршення умов для розвитку флори і фауни, порушення нормального функціонування природних екосистем.

В даний час запропоновано кілька цінних технологій для видалення азоту і фосфору, включаючи біологічне видалення поживних речовин [9,10], хімічне осадження [9, 11], мембранні процеси, електролітичну обробку, іонний обмін і адсорбцію [12,13,14]. Існуючі біологічні методи не здатні досягти необхідного рівня очищення від сполук фосфору та азоту, а фізико-хімічні методи, хоча і показують досить хороші результати очищення, вимагають значних витрат і, крім того, викликають необхідність переробки осаду, що утворюється при реагентному очищенні [15]. Адсорбція, ймовірно, є ключем до ефективного видалення азоту та фосфору з навколишнього середовища. Як адсорбенти останнім часом набули популярності різні матеріали, включаючи цеоліти, активоване вугілля, оксиди металів тощо. Однак особливий інтерес викликають поглиначі, здатні ефективно очищати низькоконцентровані розчини та забезпечувати низький залишковий вміст забруднюючих речовин у стічних водах. Синтез пористих матеріалів є дуже привабливим через їх різноманітне застосування у водоочищенні [16,17].

На даний час через недостатнє очищення стічних вод відбувається погіршення якості води у поверхневих та підземних джерелах, головним чином унаслідок постійного забруднення речовинами антропогенного походження (поверхнево-активними речовинами, органічними речовинами і біогенними елементами) [11]. В останні роки концентрація розчинених фосфатів у побутових стічних водах значно зросла через інтенсивне використання миючих засобів [18]. Фосфати поряд зі сполуками азоту спричиняють евтрофікацію водойм. Потрапляючи до водойм чи водотоків вони негативно впливають на їх фізико-біологічний стан, значно погіршуючи кисневий режим і органолептичні властивості, та зберігаються там протягом тривалого часу, оскільки розчиняються повільно.

Діючі методи очищення та очисні споруди були побудовані тоді, коли забруднення води біогенними елементами ще не було таким інтенсивним, тому зараз вони часто не справляються з таким обсягом забруднень і не забезпечують нормативну якість води [18].

Тому повне біологічне очищення слід доповнювати додатковими методами. Однак особливістю стічних вод, що пройшли біологічне очищення є те, що концентрації речовин є невисокими і адсорбційні процеси є найбільш доцільними для їх очищення. Адсорбція є найпопулярнішою завдяки високій ефективності, простоті використання та доступності різних адсорбційних матеріалів. Загалом існує велика потреба у нових екологічно чистих і економічно ефективних матеріалах для розділення багатокomпонентних розчинів та вилучення шкідливих компонентів зі стічних вод [19].

Природні глинисті мінерали та цеоліти є перспективними адсорбційними матеріалами, що характеризуються значною площею поверхні.

Шарувата структура та висока здатність до обміну катіонів, хімічна та механічна стійкість глинистих мінералів поряд з низькою вартістю робить їх привабливою сировиною для одержання ефективних та доступних сорбентів для очищення рідких та газових середовищ. Однак їх сорбційні характеристики

дещо нижчі порівняно з синтетичними матеріалами. Попередня обробка глинистих сорбентів покращує їх сорбційну активність [20].

Для цього використовують різні методи, зокрема гідротермальне очищення сорбенту [21], прожарювання [22], механічна активація [23], активація неорганічними кислотами [24] та різними видами опромінення [25]. В останні роки перспективним способом попередньої обробки сорбентів є обробка мікрохвильовим випромінюванням. Такі дослідження проводилися на природних глинах та на синтетичних сорбентах (активоване вугілля, іонообмінні смоли тощо). Вони показали, що опромінення бентоніту мікрохвильовим випромінюванням призводить до зміни розподілу мікропор на поверхні мінералу. Під впливом мікрохвильових електромагнітних полів з'являються нові мікротріщини і подрібнюються великі зерна, що збільшує активну площу поверхні сорбенту [25]. Крім того, використовується комбінований активуючий ефект кількох факторів: додавання мінеральних кислот, нагрівання та мікрохвильове опромінення [22, 24, 25].

Запаси природних цеолітів в Україні оцінюються мільйонами тонн, і їхні властивості, такі як висока ефективність та низька вартість порівняно з синтетичними адсорбентами, роблять їх широко використовуваними. Цеоліти мають розвинену поверхню та специфічну пористу структуру, що дає змогу використовувати їх як селективні адсорбенти. Крім того, вони відзначаються високою термічною стійкістю та легким модифікуванням [5]. Тому важливим є дослідження теоретичних та практичних аспектів використання природних цеолітів, зокрема встановлення їхньої сорбційної здатності та можливостей її підвищення за допомогою модифікування.

Забруднення стічних вод становить серйозну екологічну загрозу, оскільки багато з цих засобів містять хімічні сполуки, що можуть впливати на водні екосистеми та викликати негативні наслідки для водного середовища. Стічні води приватних домогосподарств та багатьох промислових і сільськогосподарських підприємств характеризуються високим вмістом амонію та фосфатів. Однак азот і фосфор також є двома важливими поживними

речовинами для рослин і мікроорганізмів, однак їх надлишок може спричинити негативний вплив на водні екосистеми, що призводить до евтрофікації [7, 8]. Наявність поживних речовин призводить до розвитку ціанобактерій (синьо-зелених водоростей). Надмірний ріст водоростей погіршує роботу водозабірних споруд і рибогосподарських об'єктів, знижує гідравлічні параметри потоку, а цвітіння води також призводить до зменшення вмісту розчиненого кисню, погіршення умов для розвитку флори і фауни, порушення нормального функціонування природних екосистем [26, 27]. Високий вміст фосфатів у побутових стічних водах є не лише актуальною проблемою сьогодення, але й проблемою останнього десятиліття. Середній потік фосфатів становить 33,9 тис. тонн на рік. Використовуючи площу територіальних вод України, підраховано, що в прибережні води України з атмосферними опадами щорічно надходить 1,56 тис. тонн фосфору [27]. До порівняння вся територія Литви знаходиться в зоні, чутливій до евтрофікації, з цієї причини застосовуються відносно суворіші вимоги до очищення стічних вод. Поправки до Регламенту управління стічними водами № D1-236 (2016) Литовської Республіки описують процес видалення сполук фосфору (до 5 мг/л) та азоту (до 25 мг/л) на малих очисних спорудах. Максимально допустима концентрація амонійного азоту в очищених стічних водах, що скидаються в природне середовище, становить 5 мг/л. Амонійний азот, який зазвичай називають азотом у вигляді вільного аміачного азоту (NH_3) та іонів амонію (NH_4^+), присутній у природних водах. Його високий вміст спостерігається у стічних водах, таких як побутові стічні води. Зазвичай рН побутових стічних вод становить <9 , тому домінуючою формою є NH_4^+ .

Критично важливим для довкілля та здоров'я людей є дотримання ГДК (гранично допустимих концентрацій) у відношенні до забруднюючих речовин в стічних водах. Відповідно до Правил приймання стічних вод до систем централізованого водовідведення затверджених наказом Міністерства регіонального розвитку, будівництва та житлово-комунального господарства України №316 від 01.12.2017 року зі змінами від 06.01.2022 року додаток 4

(пункт 2 розділу IV) містить такі вимоги до складу та властивостей стічних вод, що скидаються до системи централізованого водовідведення, для безпечного їх відведення та очищення на очисних спорудах системи централізованого водовідведення (табл. 1.1):

Таблиця 1.1

Максимально допустиме значення показника та (або) концентрація в пробі стічних вод [28]

Показники якості стічних вод		Одиниця виміру	Максимально допустиме значення показника та (або) концентрація в пробі стічних вод
1.	Азот (сума азоту органічного та амонійного)	мг/дм ³	50,0
2.	Фосфор загальний (P _{заг})	мг/дм ³	5,0

Перевірка вмісту фосфатів та амонію в потоках є важливою складовою екологічного моніторингу та управління ресурсами води задля попередження негативного впливу на навколишнє середовище. У м. Львів проводиться моніторинг водних об'єктів, які розташовані або ж беруть початок на території міста (рис. 1.1), його здійснює КП «Адміністративно-технічне управління» (інформація з сайту Львівської міської ради). Неодноразово засоби масової інформації повідомляли про те, що результати аналізів показували перевищення гранично допустимих рівнів концентрацій за такими показниками: залізо, аміак, завислі речовини, ХСК, БСК 5, фосфати, СПАР та нітрати [29, 30].

Як видно з графіків, які побудовані по даних «Аналізу води з львівських потоків» [31] у точках відбору проб (рис. 1.2, 1.3, 1.4, 1.5) за останні 4 роки суттєво збільшилось перевищення значень гранично-допустимих концентрацій для фосфатів та азоту амонійного з аміаком. Така тенденція може мати серйозні наслідки для водних ресурсів та здоров'я екосистем, що вимагає негайних заходів для запобігання подальшому загостренню ситуації.

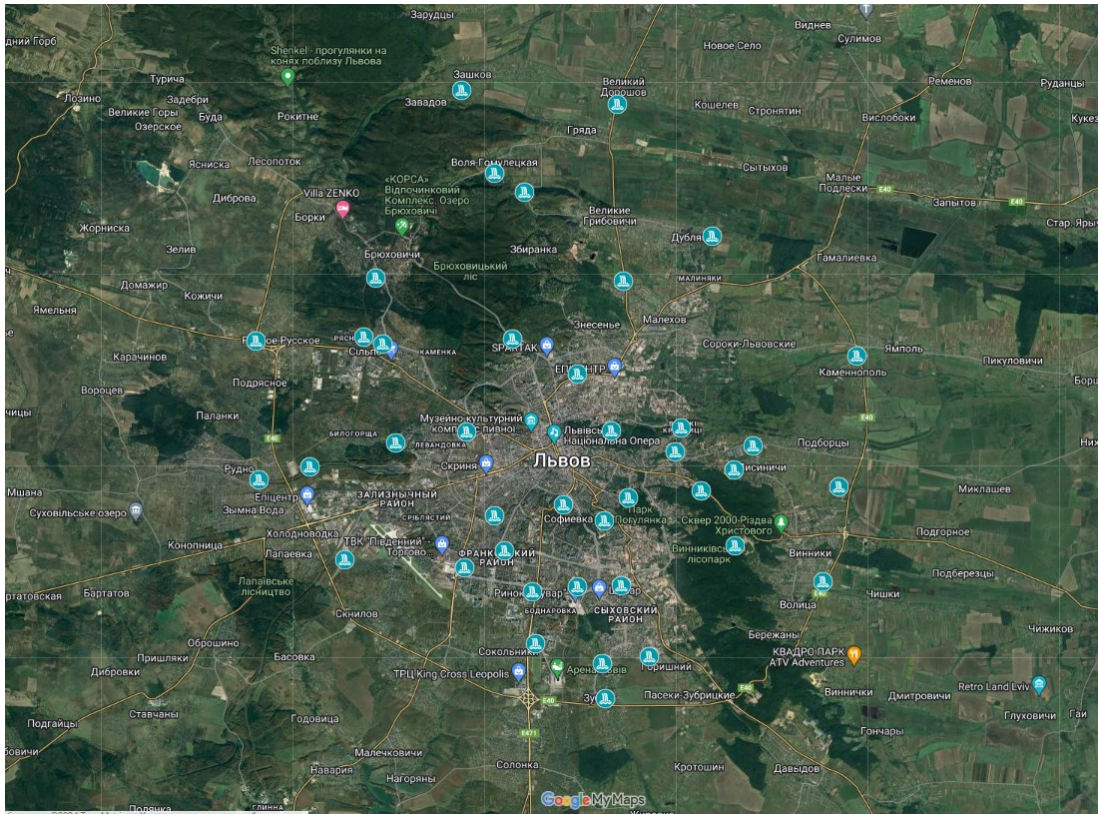


Рисунок 1.1 – Точки відбору проб води в м. Львів (Google Maps)

У цьому контексті встановлення систем доочищення стічних вод домогосподарств від евтрофікуючих агентів стає надзвичайно важливим заходом. Ці системи можуть ефективно видаляти фосфати, аміак і інші забруднюючі речовини зі стічних вод, що запобігатиме їх потраплянню у водойми та сприятиме збереженню екологічної рівноваги.

Встановлення таких систем допоможе зменшити тиск на водні ресурси, покращить якість води для людей і тварин, а також збереже біорізноманіття водних екосистем. Крім того, це сприятиме підвищенню свідомості громадськості щодо важливості екологічно чистих практик у використанні водних ресурсів і забезпечить здоров'я та благополуччя місцевих спільнот.

Загалом, встановлення систем третинної очистки стічних вод домогосподарств від евтрофікуючих агентів є кроком у напрямку збереження навколишнього середовища, забезпечення екологічної стабільності та збереження здоров'я людей і природи.

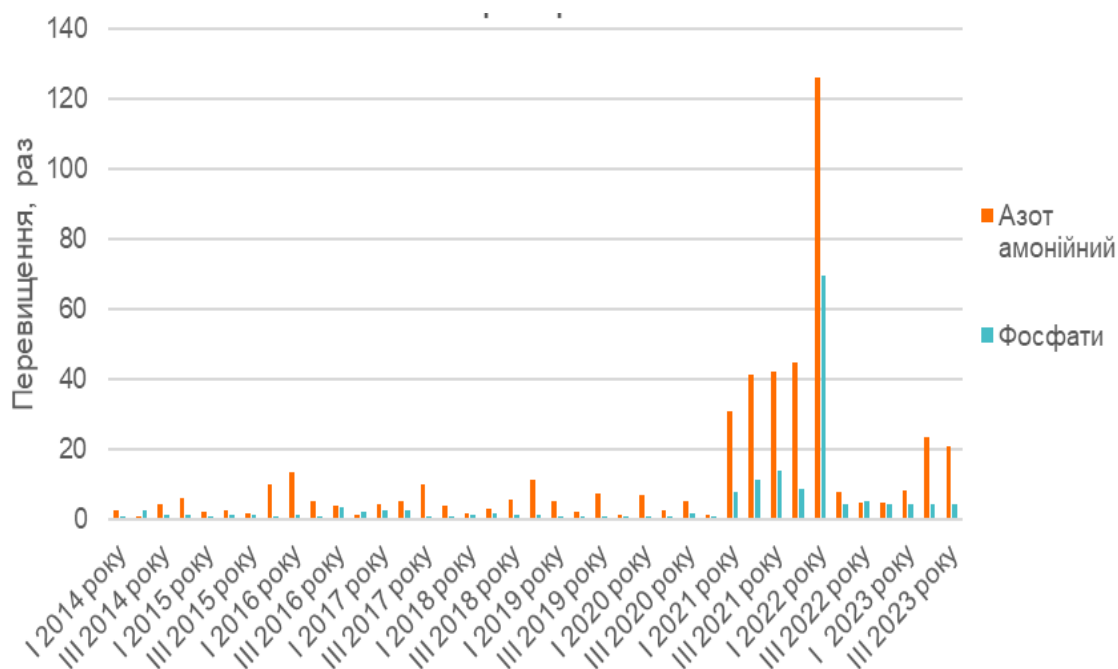


Рисунок 1.2 – Точка відбору «Водяний» (координати: 49.810116, 23.930060)
[31]

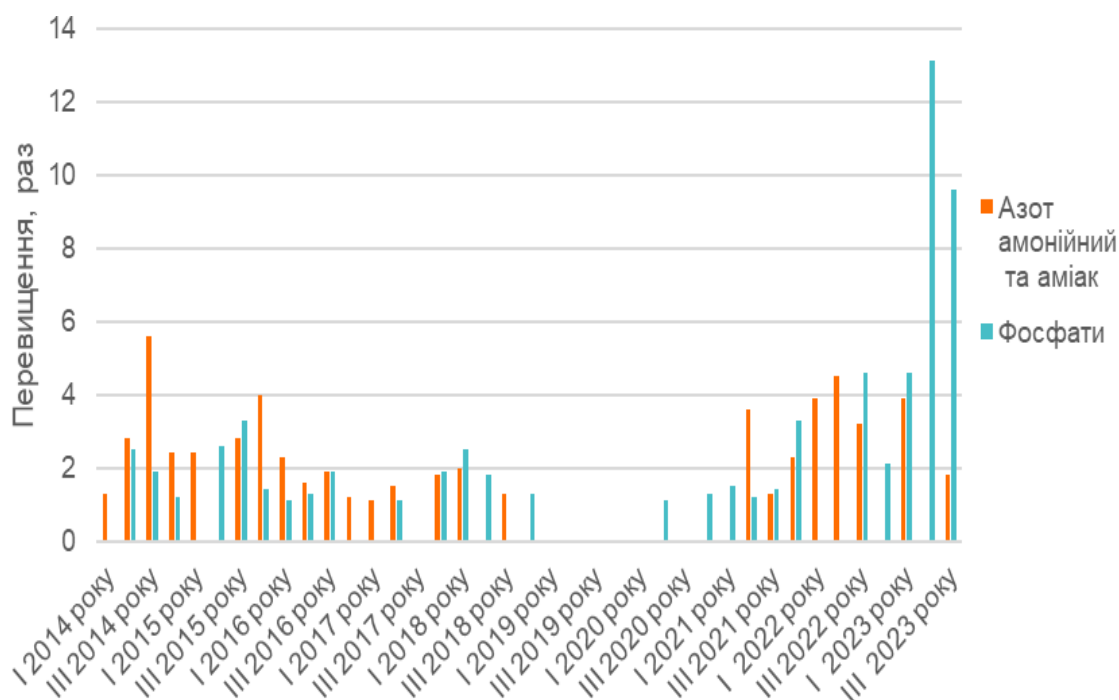


Рисунок 1.3 – Точка відбору «річка Зубра (вул. Хоткевича)» (координати: 49.794250, 24.040694) [31]

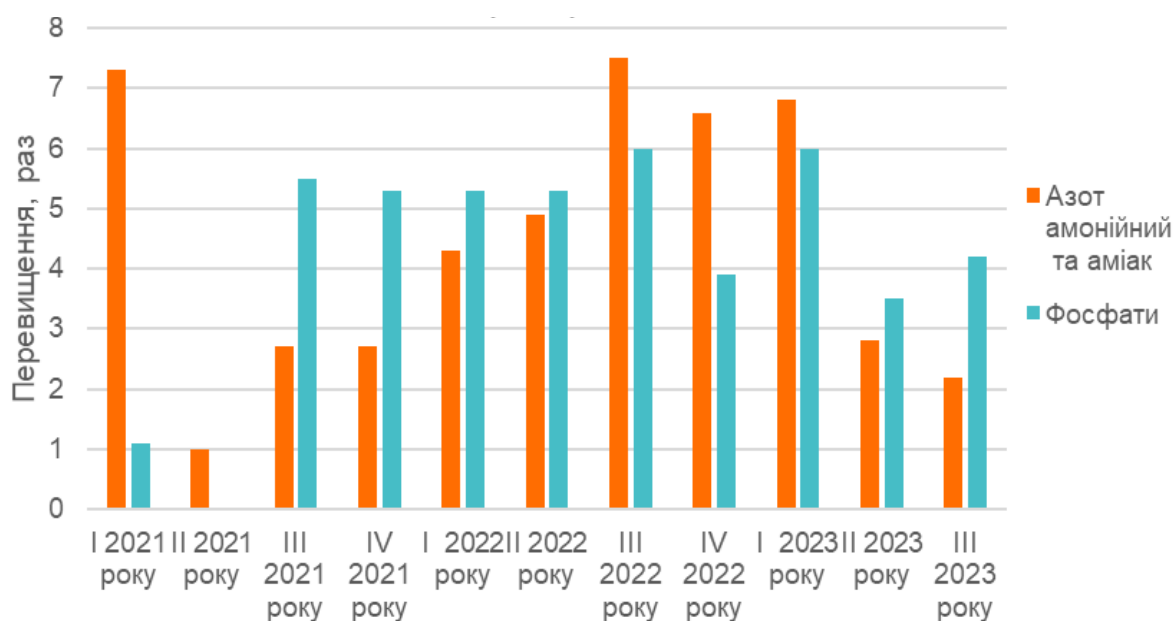


Рисунок 1.4 – Точка відбору «Потік в с. Малі Грибовичі» (координати: 49.912313, 24.017428) [31]

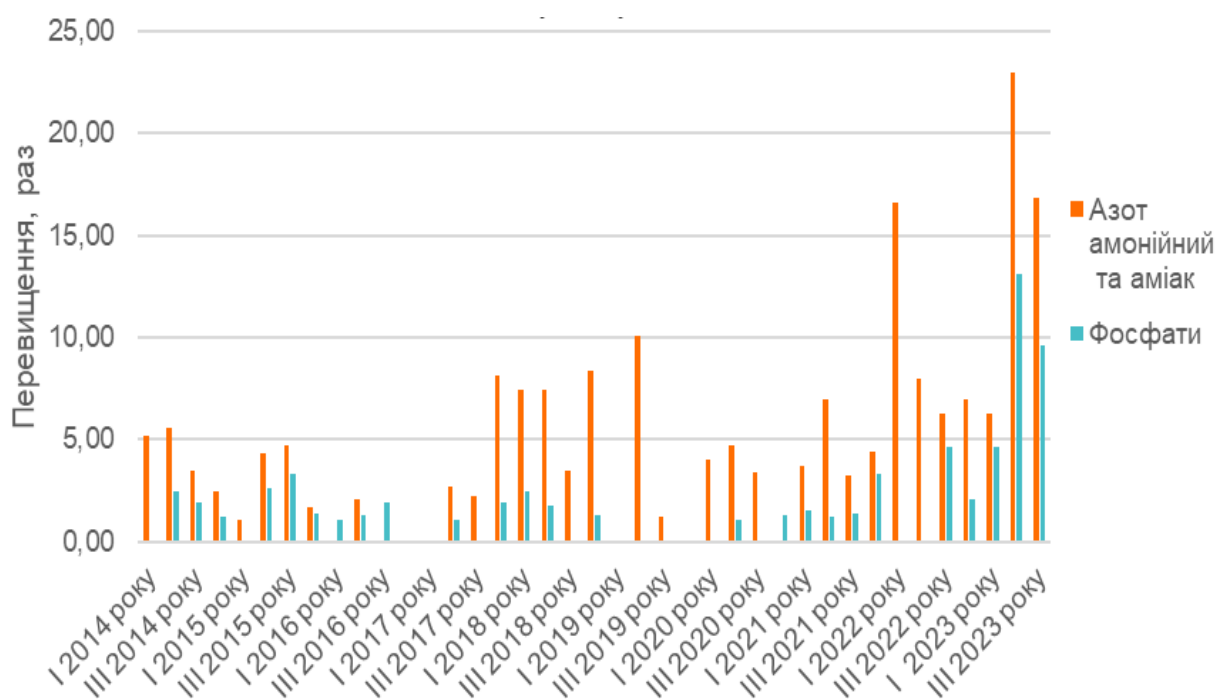


Рисунок 1.5 – Точка відбору «Лисиницький» (координати: 49.843719, 24.117364) [31]

Таким чином, ефективне видалення фосфору та азоту зі стічних вод є ключовою стратегією боротьби з евтрофікацією. Завершальною стадією технологічних процесів повинна бути дообробка сорбуючими матеріалами [32].

1.2. Методи покращення адсорбційних властивостей природних мінералів

За останні кілька десятиліть для очищення води, поряд з металовмісними наночастинками [33], вуглецевими матеріалами [34] і дендримерами [35], знайшли своє застосування цеоліти як найбільш прогресивні функціональні та нанорозмірні матеріали [1]. З того часу цеоліти зайняли унікальне місце на ринку за рахунок постійного розвитку їх іонообмінних і адсорбційних властивостей і особливо через їх поверхневу обробку за допомогою карбонізації, гідрофобізації поверхнево-активними речовинами або гранулювання природними біополімерами [36]. Останнім часом в літературі повідомляється про досягнення у сфері модифікування поверхні цеоліту з використанням гідрофобізації або гранулювання цеолітних матриць з окремими біополімерними екологічно чистими вуглеводами. Нині розробка нових гібридних органічних і неорганічних матеріалів є одним із основних напрямів сучасного матеріалознавства. Зазвичай неорганічний компонент таких гібридів забезпечує механічну, термічну або структурну стабільність нового продукту (адсорбенту), а органічний компонент функціоналізує поверхню адсорбентів [37]. Такі скомпоновані (гібридизовані) природні цеоліти також потенційно можуть покращити або розширити свою адсорбційну здатність до вибраних, навіть гідрофобних або аніонних забруднюючих речовин (таким чином, покращених до амфіфільних властивостей), залишаючись економічно ефективними [36]. Останнім часом були вивчені численні підходи до розробки економічно доцільних і більш ефективних екологічних адсорбентів, що містять природні біополімери, отримані з хітину, хітозану, крохмалю або циклодекстрану. Крім того, природні волокна, біополімери та біокомпозити об'єднують у собі принципи стійкості, промислової екології, екологічної хімії та інженерії в розробці нового, складного покоління матеріалів, продуктів і процесів [5, 38].

Розроблено багато методів синтезу цеолітів за допомогою мікрохвильової технології. До них належать мікрохвильове опромінення, гідротермальний

синтез за допомогою мікрохвиль, дозрівання зародків при синтезі за допомогою мікрохвиль, іонотермальний синтез за допомогою мікрохвиль [39, 40, 41] та інші. Мікрохвильове опромінення – це надійна технологія, яка може швидко й ефективно готувати однорідні та контрольовані цеоліти, що дає змогу покращити їх функції [42].

Унікальність мікрохвильового синтезу з точки зору швидкості реакції, однорідності продукту та діапазону складу сприяє його досягненням у модифікуванні цеоліту (наприклад, деалюмінація, десилікація та катіонний обмін). Наприклад, у [43-45] вивчали деалюмінацію цеоліту під мікрохвильовим опроміненням і звичайним нагріванням. Результати показали, що деалюмінація було швидшим і ефективнішим у випадку мікрохвильового нагрівання, ніж за звичайного нагрівання, що можна пояснити інтенсивним, локалізованим і рівномірним нагріванням реакційної системи мікрохвилями. У роботах також синтезували цеоліти за допомогою мікрохвильового нагрівання та з'ясували механізм їх деалюмінація. Мікрохвильова піч забезпечує швидше деалюмінація, ніж звичайне нагрівання за допомогою автоклавування, а також за допомогою циклічності процесу. Зауважимо, що мікрохвильова піч призводить до зниження кислотності, що пояснюється вищою деалюмінацією, і після цього Al більш ефективно видаляється під час процесу відмивання. Крім того, наявність у зразку помірно сильних кислотних центрів визначає його каталітичну активність.

Крім того, мікрохвильовий синтез також використовується для десилікації цеоліту [46]. Si, який вимивається під дією мікрохвильового випромінювання, вилучає іони OH^- з розчину, що забезпечує формування сполук Si та створення слаболужного середовища для кристалізації впорядкованих мезопористих структур. У порівнянні зі звичайним електричним нагріванням мікрохвильове нагрівання є дуже ефективним для десилікації, що значно скорочує час реакції та забезпечує відносно вузький розподіл розмірів пор [47, 48].

Для катіонного обміну в цеоліті перспективним методом є мікрохвильовий синтез. У порівнянні зі звичайним нагріванням, мікрохвильовий синтез цеоліту значно скорочує час виробництва (50 %), і обидва методи дають порівняно однакову площу поверхні БЕТ. Важливо, що ємність катіонного обміну цеоліту, отриманого за допомогою мікрохвиль, знаходиться в межах 85 % [49]. Хімічна активність цеоліту головним чином залежить від його площі питомої поверхні, оскільки вона напряду зв'язана з співвідношенням Si/Al у каркасі [50]. Як і очікувалося, мікрохвильове опромінення є швидшим та ефективнішим для іонного обміну мінералу клиноптилоліту порівняно зі звичайною обробкою у водяній бані [51].

1.3. Світовий досвід використання природних мінералів для очищення стічних вод від фосфатів

Існує багато різних фізичних, хімічних та біологічних методів вилучення фосфатів із води чи стічних вод, такі як аніонний обмін, сорбція, хімічне осадження, мембранна нанофільтрація, зворотний осмос, електродіаліз та біологічне видалення за допомогою біоставків, активного мулу і систем мікроводоростей [52, 53]. На практиці найбільш широко використовуються методи біологічного очищення та хімічного осадження. Тим не менш, вони також мають ряд обмежень, таких як небажане утворення осаду з відходів або залежність від температури води та органічного навантаження, тоді як хімічне осадження вимагає значного використання хімічних реагентів (солей Ca, Mg, Al та Fe). З іншого боку, адсорбція за допомогою мінералів вважається ефективним, простим і недорогим методом очищення від фосфатів та фосфору навіть за низьких концентрацій фосфатів [52, 54, 55]. Однак модифікування природних мінералів необхідне для зміни їх поверхневого заряду з негативного на позитивний і для того, щоб вони могли адсорбувати фосфат-аніони [52]. Численні модифіковані мінеральні адсорбенти було досліджено на предмет поглинання фосфатів за низьких (100 мг/л) початкових концентрацій [56-59]. Однак існує особливий інтерес до адсорбентів, які можуть ефективно очищати

розчини з низькими початковими концентраціями фосфору та демонструвати низькі залишкові концентрації порядку мкг/л у стічних водах [52, 59]. Такі показники вмісту вимагаються законодавством Європейського Союзу та інших країн щодо очищення міських стічних вод [52, 60].

Важливим параметром у процесі сорбції є розмір частинок адсорбенту, який має безпосередній вплив на адсорбційну здатність, кінетику процесу та ефективність відділення адсорбенту від рідкої фази. Сорбуючі матеріали з більшим розміром частинок демонструють достатню гідравлічну провідність і можуть бути використані більш ефективно в колонах з фіксованим шаром або в системах біоставків, де адсорбент використовується як опорне середовище для рослин, щоб мінімізувати забруднення та покращити контакт між стічними водами та субстратом [52, 61]. Крім того, фосфатні адсорбенти можуть бути використані як агенти Р-інактивації в озерних відкладеннях, діючи як активний бар'єрний шар на межі осад-вода для зменшення внутрішнього навантаження фосфору в осадах [56].

Незважаючи на добру фосфатну адсорбційну здатність природних мінералів, модифікованих полівалентними металами, такими як Zr^{4+} , La^{3+} , Al^{3+} або Fe^{3+} , існує ризик токсичного впливу на водні види та погіршення якості води через виділення цих металів, особливо Al^{3+} і Fe^{3+} , в окисно-відновних або кислих умовах [56, 62]. Крім того, хімічні реагенти рідкісноземельних елементів (РЗЕ), таких як La^{3+} , які використовуються для комерційного модифікованого бентоніту (Phoslock®), або цирконій, є значно дорожчими, ніж Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} та Al^{3+} [63, 64]. Слід зазначити, що Європейська комісія назвала РЗЕ та магній критичною сировиною з точки зору зростання цін, високої залежності від імпорту та труднощів доступу через можливу політичну напруженість або дефіцит [63]. Таким чином, бажано розробити більш економічно ефективні, локально доступні та безпечні для навколишнього середовища методи попередньої обробки для модифікування адсорбентів, особливо коли сорбенти з поживними речовинами можна застосовувати в сільському господарстві як добрива. Вивільнення обмінних або імпрегнованих

катіонів, таких як K^+ , Na^+ , Ca^{2+} і Mg^{2+} , природними або модифікованими цеолітами під час процесів адсорбції, не чинить негативного впливу на навколишнє середовище, оскільки ці катіони вважаються нетоксичними [65].

У [66] представлено результати експериментальних досліджень комерційних сорбентів восьми типів, що включають вуглець і неорганічні матеріали, такі як: 1) активоване вугілля зі шкаралупи кокосового горіха, 2) активоване вугілля з бітуміного вугілля, 3) кісткове вугілля, 4) природний цеоліт, 5) кремнезем, 6) Ferrollox (гідроксид заліза (III)), 7) каталітичний вуглець і 8) композит оксиду марганцю (II) Katalox light. Найкращим сорбентом було визнано гідроксид заліза (III), який демонструє максимальну адсорбційну здатність 193,75 мг/г при рН 7 на відміну від природного цеоліту та кремнезему, які мають дуже низькі значення адсорбційної ємності (2,92 мг/г та 4,17 мг/г відповідно). Результати, отримані в цій роботі, показують, що адсорбція фосфатів на комерційних сорбентах має наступну тенденцію: гідроксид заліза (III) > композит оксиду марганцю (II) > кісткове вугілля > активоване вугілля > кремнезем і цеоліт. Зокрема, адсорбція фосфатів на гідроксиді заліза (III) (F) за низького рН контролювалася утворенням комплексу $\equiv FePO_4H_2$, який згідно з молекулярним моделюванням утворювався б спонтанно. У цьому контексті пористість сорбентів не була визначальним фактором адсорбції фосфатів з води. Більш визначальним був специфічний склад сорбентів. Максимальна адсорбційна здатність сорбенту F (ферум (III) гідроксид) була вищою за низького рН (300 мг/г), і це значення можна порівняти з іншими матеріалами, що містять сполуки заліза. Крім того, F продемонстрував велику селективність щодо фосфатів, про що свідчить його майже незмінна адсорбційна здатність за використання або синтетичної води, або справжньої стічної води.

На предмет можливості відновлення широкого спектру забруднюючих речовин із води, включаючи ортофосфат, досліджували різні природні матеріали [67-69], такі як глина, вапняк і побічні відходи промислових процесів, наприклад, залишки очищення води (шлам галунів), зола-винесення

та залізні або сталеві шлаки. Також деякі спеціально розроблені адсорбційні матеріали, як-от іммобілізована Fe(III) полімерна аніонообмінна смола, іммобілізований Fe(III) пористий кремнезем, покрита оксидом заліза грибкова біомаса, композит хітозан/бентоніт або синтетичний гетит і акаганіт, успішно використовувалися для видалення фосфатів із різних типів вод. Було встановлено, що словацький туф, насичений клиноптилолітом, у необробленому вигляді, тобто без спеціальної обробки поверхні, може конкурувати з іншими комерційними або природними адсорбційними матеріалами у видаленні фосфатів. Іншими словами, природний цеоліт, такий як клиноптилоліт, можна розглядати як кращий адсорбент для неорганічних поживних речовин, тобто для видалення аміаку та фосфатів [67-69].

1.4 Огляд останніх досліджень у сфері адсорбційного вилучення NH_4^+ зі стоків

Різні види цивільної, сільськогосподарської та промислової діяльності спричиняють присутність сполук азоту у поверхневих і підземних водах, де вони далі перетворюються на аміак та його солі. Поступове збільшення концентрації амонію в навколишньому середовищі викликає серйозне занепокоєння, оскільки це одна з основних причин евтрофікації, а його перетворення може призвести до утворення канцерогенів. З іншого боку, стічні води нещодавно розглядалися як потенційне джерело азотистих поживних речовин для рослин, за умови забезпечення відповідних процесів відновлення. Серед останніх процеси адсорбції слід вважати надійними та чистими завдяки м'яким умовам експлуатації. У [70] представлено результати експериментального дослідження видалення амонію шляхом адсорбції на цеолітовому катіонообміннику (мінерал клиноптилоліт), на станції очищення підземних вод в Італії із продуктивністю 150 000 л/год. Діяльність була зосереджена на стадії доочищення перед скидом у водойму (від 20 мг/л до 5 мг/л, відповідно до обмежень). Експериментальне дослідження було частиною великого завдання з оцінки продуктивності катіонообмінної пілотної

установки продуктивністю 1000 л/год, яка працювала на тому ж промисловому майданчику. Таким чином, особливостями описаного дослідження є видалення амонію до слідових кількостей, використання кондиціонованого цеоліту та встановлення конкурентної сорбції інших катіонів за умови їх спільної присутності у висококонцентрованому розчині [70].

З метою зменшення негативного впливу забруднення азотом було вивчено різні види методів і з'явилися ряд важливих оглядових статей [71-74].

Біологічні процеси є дуже важливими для очищення стічних вод, однак перетворення NH_4^+ у елементарний N_2 несумісне із метою 21-го століття щодо розвитку економіки замкнутого циклу [72, 75, 76]. Інші підходи включають очищення повітря, окиснення, осадження, фотокаталіз і хімічну коагуляцію [73, 77-82]. Ці процеси, однак, вимагали складного апаратурного оформлення, високих рівнів NH_4^+ (>2 г/л $\text{NH}_4\text{-N}$) і мали труднощі в обслуговуванні [72, 83].

Адсорбція на твердих середовищах має багато переваг, включаючи високу ефективність видалення, простоту експлуатації та низьке споживання енергії. Особливо підходить для концентрування розведеного NH_4^+ у побутових стічних водах (40-60 мг/л $\text{NH}_4\text{-N}$) [72, 84], звалищних інфільтратах (100-1000 мг/л $\text{NH}_4\text{-N}$) [85], дощових стоках (20-49 мг $\text{NH}_4\text{-N}$) [86] та ін. Ці значні переваги роблять його перспективним методом для застосування у промислових масштабах. Проте, успішність технології очищення значною мірою залежить від пошуку відповідних адсорбуючих матеріалів. На даний момент репрезентативні адсорбуючі матеріали, які широко використовуються для видалення $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ як у лабораторних, так і в пілотних дослідженнях, включають бентоніт [59], цеоліт [1], глину [20], біовугілля [80], активоване вугілля [83] та інші наноструктурні матеріали.

В останніх оглядових статтях про адсорбцію NH_4^+ підкреслюється важливість робочих параметрів, таких як дозування адсорбенту, рН, час контакту та співіснуючі іони [87]. У 2017 році дослідники [88] порівняли низку економічно ефективних адсорбуючих матеріалів у контексті вартості, ефективності та підготовки. Однак дуже мало уваги приділено кінетичним

шляхам і термодинамічним ідеям. Крім того, незважаючи на інтенсивні зусилля щодо покращення видалення NH_4^+ шляхом модифікування поверхні, вичерпної інформації з цього питання недостатньо.

Щороку у світі видобувається до 4 млн. тонн природних цеолітів. На відміну від бентоніту, який має двовимірну шарувату структуру, цеоліти, що складаються з Al^{3+} і Si^{4+} , утворюють тетраедричну форму з містком О, формуючи тривимірну пористу структуру з негативно зарядженою решіткою. Ці негативні заряди, збалансовані обмінними катіонами, роблять цеоліт одним із найпоширеніших іонообмінників і широко застосовуються для адсорбції NH_4^+ з 1970-х років [89]. Однак ефективність видалення залежить від фізико-хімічних властивостей цеоліту. У 2017 році в роботі [90] вперше було проведено оцінку адсорбційної здатності природного цеоліту щодо NH_4^+ , яка становила 10,8 мг/г, а потім було проведено біологічну регенерацію за допомогою суспензії нітрифікуючих бактерій. Встановлено, що після регенерації адсорбційна здатність зменшилася лише на 4,55 %.

Цеоліти також можна виробляти синтетичним шляхом. Порівняно з природним цеолітом, синтетичні цеоліти мають такі сприятливі властивості щодо адсорбції, як рівномірну пористість і високу площу поверхні. У 2018 році [89] було синтезовано цеоліт із золи-винесення в псевдозрідженому шарі, який продемонстрував максимальну адсорбційну здатність NH_4^+ – 22,9 мг/г за 40 хвилин за рН 6, що в 2 рази більше, ніж у природного цеоліту [90]. На основі огляду [87] адсорбція NH_4^+ на природному цеоліті становить 2,7-30,6 мг/г. Модифікування цеоліту було проведено для посилення адсорбції NH_4^+ шляхом 1) обробки кислотою/лугом, 2) фізичного модифікування шляхом збільшення площі поверхні, 3) включення функціональних покриттів, що зменшує концентрацію конкуруючих адсорбатів і посилює спорідненість зв'язування NH_4^+ і 4) вбудовування частинок цеоліту в каркас для зменшення опору дифузії.

Загалом кислотна обробка цеоліту знижує ефективність видалення NH_4^+ , тоді як основна обробка покращує її, наприклад, перетворення обмінних центрів цеоліту у Na-форму, де NH_4^+ має високу спорідненість порівняно з Na^+

[87]. Фізичне модифікування ультразвуком $\sim 5 \text{ Вт/см}^2$ було використане у [91], що дало змогу збільшити швидкість видалення NH_4^+ приблизно на 30 %. У [92] показано, що покриття Na-модифікованого цеоліту аніонообмінною смолою покращує ефективність видалення NH_4^+ з 78 % до 95 %, завдяки здатності смоли зменшувати розчинену органічну речовину в стічних водах. У [93] було показано, що покриття гідрофільного цеоліту мікропористими органічними полімерними матеріалами покращує адсорбційну здатність NH_3 з 1,8 мг/г до 5,6 мг/г за 43 % відносної вологості. У [94] було доведено, що захоплення частинок цеоліту пористими гідрогелями сприяє збільшенню адсорбційної здатності щодо NH_4^+ , яка становить 28,17 мг/г, що в 4,3 рази вище, ніж самих цеолітових гранул. Додаткові переваги цієї стратегії включають мінімальну агломерацію та хорошу здатність до осідання. Також було узагальнено інформацію про максимальну адсорбційну здатність по відношенню до NH_4^+ як для природних, так і для синтезованих адсорбентів цеолітного типу як функцію розмірів частинок [95]. Тим не менш, хоча цеоліт є недорогим матеріалом, деякі процеси модифікування можуть бути енергоємними та потребують використання дорогих хімічних реагентів, що може створювати перешкоду його широкомасштабному застосуванню.

Природний цеоліт клиноптилоліт був модифікований різними лужними солями (K, Na, Ca та Mg) у присутності екстракту зеленого чаю з метою одержання перспективних екологічно безпечних адсорбентів для іонів амонію. Модифіковані продукти продемонстрували значне підвищення іонообмінної здатності, площі поверхні та морфологічних властивостей, що було підтверджено різними методами аналізу. Нові модифіковані продукти досягли високої адсорбційної здатності щодо іонів амонію з експериментальним значенням $Q_{\max}$ 162 мг/г, 190 мг/г, 230 мг/г і 296 мг/г для K-клиноптилоліту, Na-клиноптилоліту, Ca-клиноптилоліту та Mg-клиноптилоліту відповідно. Теоретичні значення, отримані з рівняння рівноваги, становлять 197,5 мг/г, 219,7 мг/г, 256,2 мг/г і 340 мг/г відповідно. Системи адсорбції всіх адсорбентів добре узгоджуються як з моделлю псевдопершого порядку, так і моделлю

псевдодругого порядку з перевагою для першої моделі. Крім того, поглинання ними іонів амонію є моношаровою формою та більше відповідає моделі Ленгмюра, ніж іншим моделям, що враховують коефіцієнт кореляції та значення χ^2 . Теоретична енергія адсорбції К-клинотилоліту (0,64 кДж/моль), Na-клинотилоліту (0,76 кДж/моль), Са-клинотилоліту (0,9 кДж/моль) і Mg-клинотилоліту (0,81 кДж/моль) свідчить про те, що механізм фізичної сорбції є близьким до значень процесу іонного обміну цеоліту або кулонових сил притягання. Модифіковані клинотилолітові продукти мають високі показники повторного використання та ефективно застосовуються для очищення реальних ґрунтових і стічних вод [96].

Самі тільки лабораторні експерименти не можуть дати повної картини динамічного видалення NH_4^+ . Тому необхідно провести польові випробування, щоб підтвердити можливість та особливості практичного застосування. У [97] досліджували ефективність динамічної адсорбції NH_4^+ у стічних водах рисового поля з використанням природного цеоліту під час дощового стоку, що вказує на те, що швидкість адсорбції була найвищою, коли базовий кут адсорбційного бар'єру становив 45° . Крім того, високої початкової швидкості видалення досягали за низьких швидкостей потоку, тоді як найкращих адсорбційних показників досягали на високих швидкостях потоку. Модифікований цеоліт використовували для очищення вторинних стоків з очисних станцій у Нанкіні [92]. Нанесення покриття з аніонообмінної смоли на Na-форму цеоліту дало змогу підвищити ефективність видалення NH_4^+ з 78 % до 95 % і збільшило об'єм обробки Na-форми цеоліту з 51 % до 76 % об'єму шару. Ці польові випробування є важливими з точки зору видалення NH_4^+ з реальних сумішей, але для комплексного дослідження необхідні додаткові польові випробування [95].

Як показали результати досліджень [98], тільки NH_4 -іони здатні до обміну в гетерокатіонну форму клинотилоліту при температурі навколишнього середовища, загальний ступінь обміну становить близько 82 %. Також чітко видно, що більш гідратовані двовалентні катіони Mg і Са найважче переходять

як у клиноптилоліт, так і з нього. Це пов'язано з їх гідратною оболонкою, від якої вони повинні бути принаймні частково вільними, щоб досягти менш доступних місць. Для цього необхідна енергія активації, яка не досягається при температурі навколишнього середовища.

На основі всіх цих експериментів було очевидно, що іони NH_4 і K є придатними парами для взаємного обміну, навіть у випадку невисоких температур. Дослідження поведінки монокатіонних форм цеолітів при обміні з NH_4^+ іонами показала, що даний іон є дуже хорошим обмінним іоном для всіх без виключення монокатіонних форм.

Отримані результати показують, що видалення амонію з води за допомогою катіонного обміну на клиноптилоліті не є простим завданням за умови присутності конкуруючих катіонів (особливо калію). Зокрема, останній спричиняє як низьку питому продуктивність прісної води, так і часту регенерацію адсорбенту. Для подолання цих недоліків у контексті цеолітів можуть бути застосовані різні стратегії:

- використання синтетичних цеолітів, які, як стверджується, є більш селективними щодо амонію, хоча є дорожчими, ніж клиноптилоліт (від 1 до понад 10 доларів США/кг [99]). Зокрема, були запропоновані морденіт [100] та фожазит [101] хоча специфіка їх використання вимагає проведення експериментальних випробувань [102];
- використання більш складних схем процесу, включаючи альтернативні операції регенерації (наприклад, біологічну регенерацію) [103];
- використання нерегенеративного підходу з використанням насиченого клиноптилоліту як модифікатора ґрунту [104].

У розробці процесу відновлення на основі цього підходу оптимальний вибір залежатиме від низки технічних та економічних факторів, які слід враховувати в кожному конкретному випадку, але не можна ігнорувати той факт, що вони мають ґрунтуватися на концепціях циклічної економіки, найкращих доступних технологіях та майже нульовому скиді небезпечних відходів, що регламентується останніми європейськими законами [70].

Ефективне вилучення NH_4^+ і зменшення викидів NH_3 з різних гарячих джерел мають вирішальне значення не тільки для захисту водних ресурсів, але й для зменшення вмісту частинок діаметром менше 2,5 мкм в повітрі. Поглинання недорогими матеріалами вважається ефективним підходом. Досліджено ряд перспективних методів модифікування для підвищення адсорбційної здатності щодо $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$. Незважаючи на те, що як звичайні, так і наноструктуровані матеріали стикаються з проблемами щодо економічної вартості, споживання енергії, вторинного забруднення та ефективності адсорбції, їх можна вирішити шляхом застосування різноманітних вдосконалюючих підходів [95].

1.5. Забруднення вод фосфатами та амонієм внаслідок проведення бойових дій

Терористичні акти можуть бути спрямовані на обмеження доступу людей до питної води в містах, що створює серйозні загрози для громадського здоров'я та безпеки. Атаки на водопостачальні системи, водозабірні джерела або об'єкти зберігання води, використання фосфорних бомб тощо можуть спричинити забруднення або переривання постачання води. Це може призвести до дефіциту питної води, поширення захворювань, хвороб та суспільної недовіри. Заходи безпеки, включаючи фізичний захист і кібербезпеку, важливі для запобігання таким актам тероризму та забезпечення надійності водопостачання. Постійна співпраця між водопостачальними організаціями, правоохоронними органами та владними структурами необхідна для забезпечення безпеки та захисту водних ресурсів від потенційних терористичних загроз.

Прорив дамби ГЕС або терористичний акт на ній може призвести до серйозної небезпеки для навколишніх міст, оскільки постачання питної води може бути порушене. Так, у результаті підриву Каховської ГЕС, який відбувся 6 червня 2023 року, південь України стикається з потенційно катастрофічними наслідками. Вибух на ГЕС, організований Росією, може мати серйозні наслідки

для даного регіону. За словами еколога [105], населені пункти, починаючи з Запоріжжя вниз по Дніпру, можуть стикнутися з проблемами з водою, оскільки вони отримували питну воду зі зруйнованого водосховища. На водній поверхні підтопленого району знаходяться кладовища, вигрібні ями та смітники. Ймовірно, вода також затопила могильники, де можуть бути поховані хімічні речовини. Всі ці забруднення потрапляють в річку Дніпро та поступово виносяться в Чорне море, створюючи серйозну екологічну катастрофу. Після затягування води буде необхідно проводити дослідження та аналізи стану води в цій частині Дніпра. Однак, доступ до досліджень ускладнений, особливо на лівому березі, де перебувають окупаційні російські війська, і повноцінний моніторинг неможливий. Крім того, затоплені міста й села страждають від обстрілів з боку ворога [105]. При таких надзвичайних ситуаціях метали, фосфати та амоній можуть потрапити в воду, яка подається до міста. Однак, використання природних сорбентів, таких як клиноптилоліт та глауконіт, може бути ефективним та економним методом оперативного очищення води. Ці мінерали мають властивість затримувати та утримувати забруднюючі речовини, тому вони можуть бути використані як дешеві сорбенти. Їх використання допоможе забезпечити швидке та ефективне очищення води, забезпечуючи безпеку питної води для міст та їх мешканців у надзвичайних ситуаціях.

Висновки до розділу 1

1. Відходи від приватних домогосподарств і промислових та сільськогосподарських підприємств часто містять значні концентрації амонію та фосфатів. Важливо враховувати, що азот і фосфор є поживними речовинами для рослин і мікроорганізмів, але їх надмірна кількість може спричинити негативні наслідки для водних екосистем через процес евтрофікації.

2. Моніторинг протягом останніх чотирьох років відображає значне збільшення перевищення гранично-допустимих концентрацій для фосфатів та амонійного азоту з аміаком в точках відбору проб міста Львова. Така тенденція вимагає прийняття негайних рішень та вживання оперативних заходів для

запобігання подальшому погіршенню ситуації. Модифікування природних мінералів є ефективним методом для значного покращення їх сорбційних властивостей. Такі модифіковані сорбенти можуть мати широке застосування у водопідготовці, включаючи очищення води від різних забруднюючих речовин, зокрема фосфатів та амонійних сполук.

3. Терористичні акти та військові дії, такі як: атаки на водопостачальні системи, водозабірні джерела, об'єкти зберігання води, використання фосфорних бомб тощо, можуть забруднювати водні об'єкти, створюючи значні ризики для громадського здоров'я та безпеки. В умовах, коли доступ до питної води ускладнений, особливо в зоні бойових дій, важливого значення набуває використання портативних систем очищення води з використанням клиноптилоліту та глауконіту. Ці мінерали ефективно утримують забруднювачі, що дає змогу швидко відновити безпечне водопостачання і забезпечити здоров'я мешканців під час надзвичайних ситуацій.

РОЗДІЛ 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ДОСЛІДЖУВАНИХ ОБ'ЄКТІВ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Проблеми спричинені евтрофікацією, внаслідок скидання недостатньоочищених стічних вод, і реалізація їх повторного використання, що у свою чергу зможе скоротити та зменшити обсяги скидів, у багатьох країнах надали поштовх дослідженням технологій очищення стічних вод, зокрема таких, що пов'язані з видаленням азоту та фосфору [106, 107]. До основних методів видалення азоту та фосфору належать осадження, кристалізація, біологічне видалення, адсорбція та іонний обмін [108-111]. Технології адсорбції та іонного обміну є більш ефективними способами видалення завдяки своїм перевагам, а саме компактності, простоті та високій ефективності в порівнянні з іншими методами. По суті, пошук нових ефективних матеріалів, які можна використовувати як наповнювачі у методах адсорбції та іонного обміну, став центром досліджень [112].

2.1. Характеристика евтрофікуючих агентів

Підвищений рівень поживних речовин у водних джерелах може призвести до різних проблем, таких як цвітіння токсичних водоростей, загибель риби, та вплинути на якість питної води через евтрофікацію [113]. У багатьох країнах евтрофікація є основною проблемою забруднення води озер, водосховищ, океанів тощо. Протягом останнього століття неправильна утилізація промислових і сільськогосподарських відходів призвела до значних соціальних, економічних і екологічних проблем [114, 115].

Амоній є найбільш поширеною азотистою сполукою у стічних водах, наявність якого спричиняється біологічними та антропогенними процесами [116]. Зокрема, він токсичний для деяких риб навіть при низьких концентраціях [117]. Нітрати і нітрити, отримані з NH_4^+ , провокують такі захворювання, як метгемоглобінемія. Це становить значний ризик для водної екосистеми, а також для здоров'я людей. З іншого боку, велика частка NH_4^+ у водних потоках

втрачається через випаровування NH_3 . Будучи відносно сильною основою та корозійноактивним забруднювачем, газ NH_3 може призводити до сильних опіків очей, шкіри та дихальних шляхів вже за низьких концентрацій 50-100 ppm [118-120]. Він також може вступати в реакції з іншими забруднювачами повітря, такими як SO_x або NO_x , з утворенням солей амонію, сприяючи концентруванню дрібних твердих частинок в атмосферному середовищі [121]. За оцінками, щорічно у світі утворюється понад 200 Мт $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ [122]. Основні антропогенні джерела включають синтез азотних добрив, тваринницькі майданчики, заводи з виробництва хімічних волокон, сільськогосподарські стічні води, виробництво аквакультури та інші. Наприклад, відгодівельні майданчики є великими джерелами викидів NH_3 , де $\sim 60\%$ N, що споживається в раціонах відгодівельних майданчиків, втрачається у вигляді NH_3 через випаровування [123].

Поряд зі сполуками азоту фосфати є важливою поживною речовиною для росту рослин і організмів і нормального функціонування екосистем. Перевищення ГДК фосфатів у поверхневих водах спричиняється діяльністю сільського господарства, промисловості, комунальних підприємств тощо. В даний час основні джерела утворення фосфору – це продукти людської життєдіяльності (30-50 %), миючі засоби (50-70 %) і промисловість (2-20 %). Оскільки контролювати вплив продуктів людської життєдіяльності важко, то у 1970-х роках громадськість і уряд почали чинити тиск з метою мінімізації вмісту фосфору в побутових миючих засобах. Нарешті, у 2013 році Європейський Союз заборонив використання фосфатних мийних засобів через їх вплив на ріст водоростей та збільшення кількості так званих "червоних припливів" у водах [124].

Згідно з [2], ортофосфат є переважаючим фосфатом у всіх водах більше ніж на 50 %, тоді як органічний фосфор і поліфосфати присутні у значно нижчих концентраціях. Оскільки фосфор у стічних водах присутній у розчинній формі, усі старі методи видалення фосфору базувалися на загальному принципі, що враховував перетворення розчинного фосфору в нерозчинний, тобто або у

вигляді осаджених солей, або у вигляді фосфору, що входить до складу мікроорганізмів, шляхом подальшого розділення обох [124].

Для видалення фосфатів застосовувалися різні фізичні, хімічні та біологічні методи обробки. Однак біологічні процеси є нестабільними, оскільки якість води суттєво впливає на коефіцієнт видалення фосфатів. Тоді як у хімічних методах часто застосовується велика кількість хімікатів, а також виникають додаткові витрати та складності, пов'язані з утилізацією та нейтралізацією осадів, що утворюються внаслідок очищення. Було доведено, що деякі фізичні методи, як зворотний осмос та електродіаліз, або неефективні, або занадто дорогі [113]. У порівнянні з вищезгаданими методами процес адсорбції є перспективним методом видалення фосфатів. Процес адсорбції є привабливим методом завдяки високій ефективності вилучення, простоті експлуатації, низькій вартості та високій швидкості адсорбції. Протягом останніх років застосування легкодоступних і недорогих матеріалів для вилучення фосфатів широко вивчалось.

2.2. Характеристика природних сорбційних матеріалів

Клиноптилоліт

Природний клиноптилоліт є широко поширеним мінералом, що переважно зустрічається у вигляді осадових порід вулканічного походження. Ці геологічні утворення викликають значний комерційний інтерес через свою відносну чистоту та можливість видобутку за допомогою простих технологій. Завдяки своїм іонообмінним, адсорбційним та каталітичним властивостям, клиноптилоліт знаходить широке застосування в різних сферах промисловості, сільського господарства та охорони навколишнього середовища, і його можна вважати "мінералом XXI століття" [125]. Клиноптилоліт належить до групи геландитів (HEU), які мають двовимірну структуру [126]. Цеоліти представляють собою водні алюмосилікати, утворені кристалічним каркасом, який складається з сполучених між собою тетраєдрів $[\text{SiO}_4]^{4-}$ і $[\text{AlO}_4]^{5-}$, що

мають порожнини, заповнені молекулами води та катіонами металів, кількість яких визначається вмістом глинозему [127].

Перспективність використання клиноптилоліту в системах очищення та доочищення стічних вод пояснюється наявністю в Україні одного з найбільших в Європі родовищ цього мінералу, яке має значну потужність залягання на глибинах декількох десятків метрів. Це родовище розташоване на північ від села Сокирниця в Хустському районі Закарпатської області. Клиноптилоліт – природний тип цеоліту з решіткоподібною структурою та високою катіонообмінною здатністю; тому він придатний для захоплення іонів амонію. Щоб сорбувати негативно заряджені фосфатні іони, клиноптилоліт модифікують додаванням іонів Fe, Ca та Cu. Нанорозмірні залізо або оксиди заліза притягують негативно заряджені іони нітратів і фосфатів [128].

Іонний обмін – одна з характерних особливостей цеолітів заміщати власні катіони Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} та ін., що знаходяться у внутрішніх каналах та порожнинах кристалічної решітки, на інші іони з розчину або розплав. Це відбувається завдяки наявності сильного ковалентного зв'язку кисню з кремнієм та алюмінієм і слабкого, переважно іонного, зв'язку обмінних катіонів з алюмокремнекисневим каркасом [128]. Крім цього, наявність в їх структурі відкритих порожнин і широких каналів, в яких розташовуються обмінні катіони, сприяє легкості перебігу іонообмінних реакцій навіть за низьких температур. Обмінні іони в широкопористих цеолітах виявляють значну рухливість вже при кімнатній температурі, підвищення швидкості дифузії спостерігають в них при температурах на 400-700 °C нижче, ніж у польових шпатах [129]. Вибірковість щодо окремих катіонів, яку виявляють цеоліти, не узгоджується із закономірностями, встановленими для інших іонообмінників. Як показано рядом авторів, селективність залежить від низки факторів: гідратаційної здатності катіону, його заряду та будови електронної оболонки, концентрації катіонів у розчині, рН розчину, температури тощо [130-133]. Крім цього, великий вплив на іонообмінні властивості цеолітів мають умови їх утворення в природі та лабораторії. Обмін катіонів у цеолітах може

різко змінювати їх термічну та хімічну стабільність, адсорбційні характеристики, каталітичну активність та інші фізико-хімічні властивості.

Глауконіт

Глауконіт – це природний мінерал, який є видом глинистого сорбенту. Він зазвичай має зелене або сіре забарвлення і відомий своєю високою сорбційною активністю, особливо відносно важких металів та фосфатів у водних середовищах. Глауконіт може бути використаний у процесах очищення води та ґрунтів, а також у виробництві адсорбційних матеріалів для різних промислових потреб.

Глауконіт особливо пов'язаний з морськими трансгресіями. Вважається, що морфологічно зерна глауконіту складаються зі зліпків, фекальних гранул або агрегатів, але їхня морфологія може змінюватись шляхом подальшої переробки. Було визначено ряд характерних внутрішніх і зовнішніх структур. Широкий діапазон умов навколишнього середовища, що сприяють його утворенню, і його природне руйнування перешкоджають використанню глауконіту в палеоекологічних дослідженнях. Його основне використання в геології – для визначення абсолютного віку осадових порід методом К-Аг. Глауконітові відкладення не мають сьогодні комерційної цінності, але ґрунти, утворені на глауконітових вихідних матеріалах, відрізняються своєю родючістю. Глауконіт вивітрюється через втрату калію з утворенням монтморилоніту або вермикуліту з виділенням або окисненням структурного заліза, тому зерно виглядає так, ніби вивітрювалося до лімоніту [134].

У дослідженні [135] була доведена ефективність глауконіту як природного та недорогого матеріалу з прийнятною здатністю видалення фосфатів зі стічних вод за короткий час (майже 1 хв). Важливими характеристиками глауконіту є площа поверхні ($55 \text{ м}^2/\text{г}$), радіус пор (1,99 нм), об'єм пор ($0,032 \text{ см}^3/\text{г}$) і нерегулярна структура. Методом Фур'є-спектроскопії виявлено, що на поверхні глауконіту є різні функціональні групи, які можуть збільшувати адсорбцію фосфату. За рН 11 досягається повне видалення

фосфату за короткий час (майже 1 хв). Глауконіт є перспективним новим природним адсорбентом для видалення фосфатів зі стічних вод за короткий час.

Результати досліджень показали, що глинисті сорбенти можуть забивати фільтри через їхню властивість утворювати компактні структури при контакті з водою або іншими складовими стічних вод. Коли глинисті частки змішуються з водою, вони можуть утворювати густі суспензії або гелеподібні матриці, які важко проходять через фільтр або забивають його пори. У динамічних умовах автори дослідили сорбцію важких металів (заліза, цинку, міді) з поверхневих вод природним і зернистим глауконітом Каринського родовища. Вказано, що механічна міцність природного глауконіту в результаті грануляції дозволила значно підвищити фільтраційну здатність матеріалу та ресурс модельованого фільтра. Обмінна ємність гранульованого глауконіту була рівною або перевищувала ємність природного мінералу для всіх досліджених катіонів. Сорбційні характеристики гранульованого глауконіту дозволяють використовувати його в схемах підготовки питної води для очищення природних вод від важких металів при підтримці значень рН і жорсткості в межах нормативів питної води [136]. Дослідниками [137] встановлено, що найбільш ефективними є композиційні гранульовані глауконітові матеріали з адсорбентом з лушпиння соняшника. Ефективність очищення стічних вод склала 78%. Таким чином, проведені дослідження дозволяють отримати ефективний адсорбент для очищення стічних вод. Комбінація знижує собівартість адсорбенту, покращує адсорбційні властивості та дозволяє утилізувати рослинні відходи.

Тому, перспективним методом використання глауконіту для очищення побутових стічних вод у фільтрах з засипкою є їх гранулювання, що також підвищує зацікавленість у подальшому його використанні як добрива [138] поряд з клиноптилолітом [65], яке буде екологічно чистим та забезпечить повторне використання відпрацьованого сорбенту з підвищеним вмістом фосфатів та амонію.

2.3. Методики експериментальних досліджень

2.3.1. Підготовка зразків до досліджень

Матеріал, що використовувався для дослідження – це природний клиноптилоліт з родовища у с. Сокирниця, Хустського району Закарпатської області, рН водного екстракту 7,75; насипна густина – 946,7 кг/м³ та глауконіт з кар'єру Ярмолинецького району Хмельницької області, рН водного екстракту 8,6; насипна густина – 1049,85 кг/м³.

Зразки природних сорбційних матеріалів (клиноптилоліт, глауконіт) для синтезу попередньо промивали, відмучували та висушували у сушильній шафі за температури 80 °С до досягнення постійної маси. Після висушування зразки просіювали. Для досліджень обирали фракцію 0,8-1,2 мм.

2.3.2. Методика модифікування

З огляду на аналіз методів модифікування та з метою покращення сорбційних властивостей досліджуваних зразків їх піддавали таким видам попередньої обробки:

1. Прожарювання у муфельній печі при 550 °С протягом 3 год.
2. Мікрохвильове опромінення протягом 30 хв. при потужності 790 Вт.
3. Мікрохвильове опромінення при контакті з сольовими розчинами: хлориду заліза (III) з концентрацією 20 г/л (0,12 моль/л) та хлориду міді (II) з концентрацією 20 г/л (0,15 моль/л).

В колби об'ємом 500 мл вносили наважки природних матеріалів (10 г) і заливали відповідними розчинами солей. Після цього зразки опромінювали мікрохвильовим випромінюванням протягом 10 хв при потужності 790 Вт. В подальшому зразки промивали і сушили при температурі 80 °С до досягнення постійної маси.

2.3.3. Приготування модельних розчинів

Модельний розчин фосфату калію готували із сухої солі KH_2PO_4 (1,9175 г), який розчиняли у колбі ємністю 1 л, додавали 10 мл H_2SO_4 (1,34 г/л),

доводили об'єм до мітки бідистильованою водою та ретельно перемішували. Концентрація іонів PO_4^{3-} у вихідному розчині становить 1 мг/мл.

Для приготування модельного розчину іонів NH_4^+ використовували сухий NH_4Cl , 0,3 г якого розчиняли в 1 л бідистильованої води.

2.3.4. Приготування робочих розчинів

Робочі розчини готували з модельного розчину шляхом розбавлення. В колби об'ємом 100 мл додавали 10 мл, 20 мл, 40 мл, 50 мл, 60 мл, 80 мл модельного розчину і доводили до мітки бідистильованою водою.

2.3.5. Визначення концентрації фосфатів

Метод базується на вимірюванні оптичної густини жовтого фосфорванадієвомолібденового комплексу складу $\text{P}_2\text{O}_5\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 22\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Обладнання та реактиви:

1. фотоколориметр (КФК-2);
2. нітратна кислота концентрована і розбавлена 1:2;
3. амоній ванадієвокислий (х.ч.) 0,02М 2,5 г NH_4VO_3 розчиняють у 500 мл гарячої води, доливають 20 мл концентрованої HNO_3 і об'єм доводять до 1 л дистильованою водою;
4. амоній молібденовокислий (х.ч.) 50 г $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ розчиняють у 500 мл води при температурі 50 °С, охолоджують і доводять об'єм дистильованою водою до 1 л;
5. суміш реактивів – реактив "А": змішують у рівних об'ємах розчини азотної кислоти 1:2, ванадату амонію і молібдату амонію у вказаній послідовності;
6. стандартний розчин фосфату калію концентрацією 1 мг P_2O_5 на 1 мл.

Побудова калібрувального графіка:

У мірні колби ємністю 100 мл відміряють піпеткою 1 мл, 2 мл, 3 мл, 4 мл, 5 мл, 6 мл стандартного розчину, що відповідає 1 мг, 2 мг, 3 мг, 4 мг, 5 мг, 6 мг P_2O_5 . Об'єм розчину доводять до 50 мл водою, доливають 25 мл реактиву "А",

доводять до мітки водою і перемішують. За 5 хв вимірюють відносну оптичну густину A_i за довжини хвилі $\lambda = 490$ нм. За результатами вимірювань будуть графік залежності оптичної густини розчину від концентрації розчину.

Всі результати представляли в перерахунку на PO_4^{3-} .

2.3.6. Визначення концентрації іонів амонію

Вимірювання вмісту NH_4^+ проводили потенціометричним методом з використанням іономіру «AI-125» (ТОВ «ДІЛІС», Україна) з точністю ЕРС = $\pm 0,5$ мВ. (використовували NH_4^+ -електрод (ELIS-121 NH_4)) та за допомогою спектрофотометра Genesys 10vis та тестового набору Ammonium Test № 1.14752.0001 і № 1.00683.0001 у дослідженнях в Литві.

2.3.7. Визначення складу та структури експериментальних зразків сорбційних матеріалів

Рентгенофлуоресцентний аналіз

Рентгенофлуоресцентний аналіз проводили з використанням Elvax Light SDD відповідно до вимог ISO 29581.

Рентгенофазовий аналіз

Рентгеноструктурні експерименти проводили з використанням стандартної процедури порошкової дифракції. Рентгенограми були записані на приладі AERIS Research (Malvern PANalytical) - $\text{CuK}\alpha$, крок $0,022^\circ$.

Електронна мікроскопія

Морфологію поверхні порошкоподібних зразків вивчали методом скануючої електронної мікроскопії (SEM). Якісний та кількісний склад зразків визначали за допомогою енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDS) на електронному мікроскопі Tescan Vega3 LMU, оснащеному сучасною системою Oxford Instruments Aztec ONE (CCD Si дрейфовий детектор X-MaxN20). Перед дослідженням порошки зразків наносили на електропровідну плівку. Експерименти проводили при W-катодній напрузі 20-25 кВ. SE-

детектор характеризує морфологію поверхні і деталізує її нерівності, тоді як BSE-детектор показує контраст фаз з різним елементним наповненням.

Порозиметричний аналіз

Перед початком вимірювання зразки поміщали у вакуум і дегазували при 150 °С протягом 3 годин. Площу поверхні БЕТ, об'єм пор і розподіл пор за розмірами досліджуваних сорбентів, а також ізотерми адсорбції/десорбції азоту реєстрували за допомогою автоматизованого високовакуумного газосорбційного аналізатора Quantachrome Autosorb-iQ-KR/MP. Вимірювання ізотерм адсорбції та десорбції азоту проводили при -196 °С (77 К). Питому поверхню розраховували за рівнянням БЕТ (Брунауера-Еммета-Теллера). Для побудови графіка розподілу пор за розмірами використовували функціональну теорію густини (DFT) та метод QSDFT. Загальний об'єм пор визначали з ізотерми адсорбції шляхом вимірювання кількості азоту, що адсорбується при відносному тиску $P/P_0 = 0,99$. Всі розрахунки виконували за допомогою програми ASiQwin (версія 2.0), розробленої компанією Quantachrome Instrument.

2.3.8. Вплив рН на процес сорбційного вилучення

Для вимірювання впливу рН на ефективність адсорбентів використовували по 1,0 г кожного адсорбенту (природні та модифіковані зразки клиноптилоліту та глауконіту), що додавали до 100,00 мл розчину з різними рН. Розчини з різним рН готували додаванням розведеної NaOH або HNO₃ по краплях для досягнення значень рН від 2,0 до 12,0. Колби струшували та залишали на 48 годин при постійній температурі (20,0 ± 1С°). Концентрація амонію та фосфору становила 0,1М (NH₄Cl – 5,35 г/л, K₂HPO₄ – 17,4 г/л).

2.3.9. Методика дослідження сорбції у статичних умовах

Десять склянок заповнювали 100 мл робочого розчину відповідної концентрації, додавали 1,0 г зразка, перемішували і залишали на 24 години. Потім розчини фільтрували та аналізували на вміст іонів NH₄⁺ та PO₄³⁻.

Параметри вилучення та максимальну рівноважну адсорбційну ємність визначали за співвідношенням між кількістю адсорбованого амонію або фосфатів q_e [мг/г] та рівноважною концентрацією C_e [мг/л]. Для побудови ізотерм адсорбції використовували такі теоретичні моделі [139]:

Модель Ленгмюра [140]:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}. \quad (2.1)$$

У рівнянні (2.1) K_L – константа ізотерми Ленгмюра, яка характеризує афінність адсорбенту та адсорбату, $\text{дм}^3/\text{мг}$; q_m – максимальна сорбційна ємність, мг/г сорбенту; C_e та q_e – рівноважні концентрації компонента в рідкій та твердій фазах, відповідно.

Модель Фрейндліха (2.2) є експоненціальним рівнянням, це рівняння допускає нескінченний процес адсорбції [141].

$$q_e = K_F C_e^{1/n_f}, \quad (2.2)$$

де K_F – константа ізотерми Фрейндліха, яка характеризує адсорбційну ємність, мг/г сорбенту. Коли значення K_F збільшується, адсорбційна ємність зростає. n_f – коефіцієнт гетерогенності, тому модель ізотерми Фрейндліха може бути використана для гетерогенних систем.

Модель ізотерми Ленгмюра-Фрейндліха [142] при низьких концентраціях адсорбату зводиться до ізотерми Фрейндліха, тоді як при високих концентраціях вона прогнозує адсорбційну ємність моношару, яка притаманна ізотермі Ленгмюра.

$$q_e = \frac{q_m (K_{LF} C_e)^{n_{LF}}}{1 + (K_{LF} C_e)^{n_{LF}}}, \quad (2.3)$$

де q_m і K_{LF} – адсорбційна ємність і константа спорідненості відповідно, n_{LF} – коефіцієнт гетерогенності або міра інтенсивності адсорбції. Якщо $n_{LF} = 1$, то рівняння (2.3) зводиться до моделі ізотерми Ленгмюра.

Оскільки перетворення ізотерми в лінеаризовані форми призводить до зміни структури похибок експериментальних даних, нелінійний аналіз став незамінним, оскільки він забезпечує точний метод визначення параметрів адсорбції без зміни вихідної форми ізотермічних рівнянь.

Модель була оцінена за мінімальною сумою стандартизованих похибок. Для аналізу були використані такі похибки:

– сума абсолютних похибок (2.4) (SAE) [143]:

$$\sum_{i=1}^n |q_{e_exp} - q_{e_calc}|_i, \quad (2.4)$$

де q_{e_exp} q_{e_calc} – це вміст сорбату в сорбенті, визначений експериментально та розрахунковим шляхом відповідно, мг/г сорбенту;

– сума квадратів абсолютних похибок (2.5) (SSE) [144]:

$$\sum_{i=1}^n (q_{e_exp} - q_{e_calc})_i^2, \quad (2.5)$$

– сума відносних похибок (2.6) (ARE) [145]:

$$\frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{q_{e_exp} - q_{e_calc}}{q_{e_exp}} \right|_i, \quad (2.6)$$

n – це кількість експериментальних точок;

– гібридна фракційна похибка (2.7) (HYBRID) [146]:

$$\frac{100}{n-p} \sum_{i=1}^n \left(\frac{(q_{e_exp} - q_{e_calc})^2}{q_{e_exp}} \right)_i, \quad (2.7)$$

p – кількість параметрів моделі, що підлягають визначенню.

– стандартне відхилення за Марквардом (2.8) (MPSD) [147]:

$$100 \sqrt{\frac{1}{n-p} \sum_{i=1}^n \left(\frac{q_{e_exp} - q_{e_calc}}{q_{e_exp}} \right)_i^2}. \quad (2.8)$$

Для більш точної оцінки моделей було проведено два експериментальні вимірювання для експериментальних значень, які не використовувались для моделювання ізотерм. Для кожної моделі параметри ізотерми були розраховані шляхом мінімізації похибок, обчислення інших функцій похибок та суми нормалізованих похибок (СНП). Ізотерми, що найкраще підходять, вибиралися виходячи зі значення похибок експериментальних значень і використовувались для встановлення механізму адсорбції та отримання максимальної адсорбційної ємності адсорбенту.

2.3.10. Методика дослідження кінетики адсорбції

Склянки заповнювали робочим розчином в кількості 500 мл, додавали 5,0 г зразка та фіксували на лабораторному орбітальному шейкері ШО-10. Протягом визначеного часового проміжку фіксували концентрацію.

Кінетику сорбції аналізували за допомогою чотирьох відомих моделей: внутрішньопористої дифузії, моделі Бойда, моделей псевдопершого (PFO) та псевдодругого порядку (PSO).

Модель внутрішньопористої дифузії (2.9) [148] представлена рівнянням:

$$q = k_{ip} \cdot t^{0.5} + C_i, \quad (2.9)$$

де k_{ip} – константа швидкості, мг/г.хв^{0,5}; C_i – концентрація на рівні граничного шару i , мг/г. Якщо $C_i < 0$, то лімітуючою стадією є внутрішньопориста дифузія;

якщо $C_i > 0$, то процес адсорбції є досить складним і включає більше однієї дифузійної стадії.

Для визначення лімітуючої стадії процесу пропонується використовувати модель Бойда (2.10) [148], яка виражається таким чином:

$$F = 1 - \left(\frac{6}{\pi^2}\right) \exp(-B_t), \quad (2.10)$$

де B_t є функцією F (2.10), тобто $F = \frac{q_t}{q_e}$, де q_t і q_e – кількість адсорбованої речовини на частинці в момент часу t і в стані рівноваги відповідно. У випадку $F > 0.85$, B_t виражається рівнянням:

$$B_t = -0.4977 - \ln(1 - F), \quad (2.11)$$

На основі графіка $B_t = f(t)$ робиться висновок про лімітуючий фактор.

Модель PFO (2.11) [149] описується рівнянням:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q), \quad (2.11)$$

де $q = q(t)$ – концентрація речовини в сорбенті в момент часу t , q_e – рівноважна концентрація в сорбенті, k_1 – константа для моделі PFO. Початковою умовою, що описує відсутність речовини в сорбенті в початковий момент часу, є $q(0) = 0$.

В інтегральній формі модель PFO (2.12) може бути записана як:

$$q = q_e(1 - e^{-k_1 t}), \quad (2.12)$$

або зведена до лінеаризованої форми (2.13):

$$\ln(q_e - q) = -k_1 t + \ln q_e. \quad (2.13)$$

Лінеаризоване рівняння (2.13) використовується для знаходження коефіцієнта k_1 з експериментальних даних. Це робиться шляхом побудови лінії тренду для залежності $\ln(q_e - q)$ від t . Але для цього необхідно знайти рівноважну концентрацію в адсорбенті q_e , яку часто приймають за максимальну концентрацію речовини в ньому, або знаходять методом проб і помилок. Тому доцільніше використовувати залежність (2.12) замість (2.13), а невідомі параметри k_1 і q_e знаходити шляхом знаходження розв'язку, мінімізуючи суму квадратів різниць експериментальних і розрахункових значень концентрації речовини в сорбенті q згідно з (2.12).

Модель PSO (2.14) [150] також дуже часто використовується для опису кінетики сорбції. Вона описується рівнянням

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_e - q)^2, \quad (2.14)$$

де k_2 – константа моделі PSO.

Враховуючи початкову умову, в інтегрованому вигляді модель PSO має вигляд (2.14):

$$q = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t}, \quad (2.14)$$

або в лінеаризованому вигляді (2.15):

$$\frac{t}{q} = \left(\frac{1}{q_e} \right) t + \frac{1}{k_2 q_e^2}. \quad (2.15)$$

У випадку моделі PSO, на відміну від моделі PFO, значення коефіцієнтів лінійного зв'язку між t/q і t можна знайти з експериментальних даних. Тому з лінеаризованого рівняння (2.15) обчислюємо q_e та k_2 за експериментальними даними, попередньо знайшовши коефіцієнти лінії тренду, і використовуємо їх у моделі PSO (2.13).

Для кожної моделі, кінетичні параметри були розраховані шляхом мінімізації похибок, обчислення інших функцій похибок та суми нормалізованих похибок (СНП). Коефіцієнти кінетичних моделей знаходили апроксимацією за методом найменших квадратів.

2.3.11. Методика дослідження сорбції у динамічних умовах

У поглинальні колонки засипали по 300 г дослідних зразків клиноптилоліту (рис. 2.1). У ємність 1 заливали стічну воду і вмикали насос 2. Стічна вода з витратою 1 л на годину надходила у колонки на поглинання. Через певні проміжки часу відбирали проби води та перевіряли на вміст фосфатів та амонію.

Опис експериментальної установки кафедри охорони навколишнього середовища та водопідготовки, Вільнюс, Литва (Вільнюський технічний університет імені Гедимінаса)

Лабораторний стенд (рис. 2.1) використовувався для вирівнювання витрат і складу стічних вод, що проходили через поглинальні середовища. Досліджувані цеолітові наповнювачі поміщали у адсорбційні колони по три, потім експеримент повторювали з двома іншими наповнювачами. Висота колонок становила 60 см, а висота шару адсорбента – 21 см. – 21,5 см. Насос (3) застосовувався для подачі транспортованих стічних вод у три колонки зі швидкістю 0,68 м/год (випуск 0,96 л/год). Зразки адсорбату з (5) відбирали кожні 30 хв для вимірювання рН і концентрацій $\text{PO}_4\text{-P}$ і $\text{NH}_4\text{-N}$. Дослідження повторювали тричі, щоб представити середні результати експериментів.

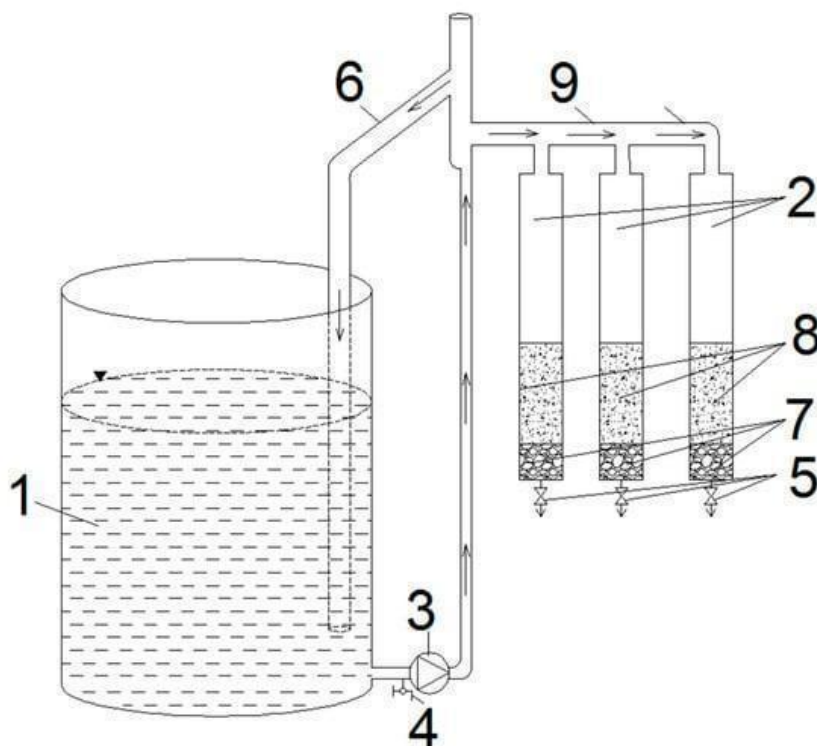


Рисунок 2.1 – Схема експериментальної установки: 1 – резервуар для стічних вод, 2 – фільтраційні колонки, 3 – живильний насос, 4 – точка відбору (до очищення), 5 – точка збору адсорбату, 6 – переливна труба, 7 – утримуючий шар, 8 – адсорбент; 9 – труба розподілу стічних вод до колонок.

Концентрації $\text{PO}_4\text{-P}$ і $\text{NH}_4\text{-N}$ визначали за допомогою тестів MERCK Spectroquant[®] (Merck KGaA, Дармштадт, Німеччина), розливаючи досліджувані зразки в кювети (Hellma GmbH & Co. KG, Мюльхайм, Німеччина) і вимірюючи оптичну густину за допомогою спектрофотометра Genesys 10 UV-Vis (Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, MA, США). Рівень pH отриманого розчину визначали за допомогою приладу Oxi 330/SET (WTW GmbH & Co. KG, Weilheim, Німеччина). Ефективність видалення біогенних речовин E_i (%) зі стічних вод [151] розраховували за формулою (2.16):

$$E_i = \frac{c_0 - c_i}{c_0}, \quad (2.16)$$

де C_0 – концентрація $\text{PO}_4\text{-P}$ або $\text{NH}_4\text{-N}$ до обробки, (мг/л), C_i – концентрація $\text{PO}_4\text{-P}$ або $\text{NH}_4\text{-N}$ після обробки, (мг/л).

Статистичну обробку даних проводили за допомогою STATGRAPHICS (2018). Односторонній дисперсійний аналіз (на рівні значущості $p < 0,05$) з подальшим тестом Tukey post hoc використовувався для диференціації середніх значень зразків.

Для проведення експериментальних даних з глауконітом (рис. 2.2) прийняли рішення змішати його з кварцовим піском, оскільки глинистий мінерал міг призвести до забивання колонок, що в свою чергу унеможливило його використання.



Рисунок 2.2 – Дослідна установка у лабораторії кафедри охорони навколишнього середовища та водопідготовки, Вільнюс, Литва.

Установка складалась з трьох прозорих скляних колон з клапанами та шлангами для дренажу адсорбату внизу. Побутові стічні води (після

біологічного очищення) пропускали через шар поглинача на лабораторній установці. ХСК, БСК і мінералізація у біологічно (з використанням активного мулу) очищених стічних водах становили 45 мгО₂/л, 8 мгО₂/л і 5 мгО₂/л відповідно. Значення рН очищеної стічної води становило 7,5. Початкова концентрація РО₄-Р у стічній воді становила 4,85 мг/л, а початкова концентрація NH₄-N – 16,1 мг/л. Стічні води переносили з ємності в склянку і розливали в колонки, зберігаючи однакову висоту (15 см) шару рідини. Відкриваючи клапани в нижній частині колонки, регулювали постійну швидкість потоку (5 мл/хв). Під час експерименту наповнювачі всіх трьох колон були заповнені водою, а над ними підтримувався шар рідини висотою 10-15 см. Вміст колонок представлено у таблиці 2.1.

Таблиця 2.1

Характеристика вмісту колонок

Висота шару (см)	Колонка 1	Колонка 2	Колонка 3
3	опорний шар з гальки	опорний шар з гальки	опорний шар з гальки
7	шар кварцового піску	шар кварцового піску	шар кварцового піску
4	змішаний наповнювач: глауконіт (3 год в муфельній печі при температурі 550 °С) плюс 60 г кварцового піску	змішаний наповнювач: природний глауконіт плюс 60 г кварцового піску	змішаний наповнювач: глауконіт (30 хв під впливом мікрохвиль) плюс 60 г кварцового піску
1.5	20 г кварцового піску	20 г кварцового піску	20 г кварцового піску

Порошок глауконіту (фракція 0,005 мм) змішували з кварцовим піском, щоб він не злипався в єдину масу. Експеримент тривав 4 години. Зразки очищеного розчину відбирали щогодини та визначали концентрації амонійного

азоту та фосфатного фосфору в ньому. Всі експерименти повторювали три рази та розраховували середні значення.

Ефективність видалення $\text{PO}_4\text{-P}$ зі стічних вод розраховували за формулою E_i (%) (2.16).

Тести MERCK Spectroquant® використовували для визначення концентрації фосфору та амонійного азоту. Межі вимірювання $\text{PO}_4\text{-P}$ становили 0,5-30,0 мг/л. Межі визначення $\text{NH}_4\text{-N}$ становили 2,0-75,0 мг/л. Вимірювання концентрації досліджуваного розчину здійснювали кожні 15 хвилин за допомогою спектрофотометра Genesys 10 UV–Vis (Thermo Fisher Scientific, США) у кюветах товщиною 10 мм (Hellma). Оптичну густину фосфатів визначали при довжині хвилі 410 нм, амонію – 690 нм.

Висновки до розділу 2

1. Для підвищення адсорбційних властивостей натуральні зразки глауконіту та клиноптилоліту попередньо обробляли шляхом прожарювання при температурі 550 °C протягом 3 годин в муфельній печі, мікрохвильової обробки протягом 30 хвилин при 780 Вт та модифікуванням Fe- та Cu-вмісними розчинами.

2. Визначення складу та структури експериментальних зразків сорбційних матеріалів проводили, використовуючи такі методи: рентгенофазовий, рентгенофлуоресцентний, порозиметричний аналізи та електронна мікроскопія.

3. Для моделювання ізотерм адсорбції та аналізу взаємодії між сорбентом і забруднюючою речовиною використали такі теоретичні моделі ізотерм адсорбції: Ленгмюра, Ленгмюра-Фрейндліха та Фрейндліха.

4. Для опису кінетики процесу адсорбції були використані моделі псевдопершого порядку, псевдодругого порядку, а також моделі Бойда та внутрішньопористої дифузії.

5. Дослідження сорбції у динамічних умовах проводили на експериментальній установці з колонками у Вільнюському технічному університеті ім. Гедимінаса.

РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ СТРУКТУРИ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ЗРАЗКІВ

3.1 Структура та склад досліджуваних зразків

3.1.1. Результати рентгенофлуоресцентного аналізу

Як показали результати рентгенофлуоресцентного аналізу (табл. 3.1) прожарювання природного клиноптилоліту спричиняє збільшення відносного вмісту оксидів алюмінію з 13,85 % до 20,5 %. Показовим є зростання вмісту оксиду заліза у зразках, оброблених хлоридом феруму (ІІІ), причому модифікування, що проводилося під дією мікрохвильового опромінення, є більш ефективним. Вміст Fe_2O_3 збільшується з 2,4 % до 3,17 % у зразку, модифікованому за звичайних умов, та до 5,35 % у зразку, що піддавався мікрохвильовому опроміненню. Модифікування хлоридом міді спричиняє збільшення вмісту CuO з 0,01 % до 1,8 %.

Таблиця 3.1

Результати рентгенофлуоресцентного аналізу зразків клиноптилоліту

	К_нат	К_термо	К_мікрохв	К_Fe	К_Cu
MgO	-	$0.82 \pm 0.11\%$	$0.55 \pm 0.10\%$	$0.55 \pm 0.10\%$	$0.57 \pm 0.10\%$
Al_2O_3	$13.85 \pm 0.07\%$	$20.54 \pm 0.08\%$	$13.79 \pm 0.07\%$	$14.09 \pm 0.07\%$	$13.48 \pm 0.07\%$
SiO_2	$77.47 \pm 0.05\%$	$69.63 \pm 0.06\%$	$77.23 \pm 0.05\%$	$77.01 \pm 0.06\%$	$76.11 \pm 0.06\%$
K_2O	$3.37 \pm 0.02\%$	$2.90 \pm 0.02\%$	$3.34 \pm 0.02\%$	$3.05 \pm 0.02\%$	$2.98 \pm 0.02\%$
CaO	$2.40 \pm 0.01\%$	$2.73 \pm 0.01\%$	$2.37 \pm 0.01\%$	$1.57 \pm 0.01\%$	$2.17 \pm 0.01\%$
TiO_2	$0.31 \pm 0.01\%$	$0.43 \pm 0.01\%$	$0.29 \pm 0.01\%$	$0.35 \pm 0.01\%$	$0.28 \pm 0.01\%$
MnO	$0.02 \pm 0.00\%$	$0.11 \pm 0.00\%$	$0.02 \pm 0.00\%$	$0.04 \pm 0.00\%$	$0.17 \pm 0.00\%$
Fe_2O_3	$2.40 \pm 0.01\%$	$2.64 \pm 0.01\%$	$2.25 \pm 0.01\%$	$3.17 \pm 0.01\%$	$2.31 \pm 0.01\%$
NiO	$0.02 \pm 0.00\%$	$0.02 \pm 0.00\%$	$0.02 \pm 0.00\%$	$0.02 \pm 0.00\%$	$0.02 \pm 0.00\%$
CuO	-	-	$< 0.01\%$	$< 0.01\%$	$1.80 \pm 0.01\%$
ZnO	$0.01 \pm 0.01\%$	$0.02 \pm 0.01\%$	$0.01 \pm 0.01\%$	$< 0.01\%$	$< 0.01\%$
Ga_2O_3	$0.01 \pm 0.01\%$	$< 0.01\%$	$0.01 \pm 0.01\%$	$< 0.01\%$	$< 0.01\%$
Rb_2O	$0.03 \pm 0.00\%$	$0.02 \pm 0.00\%$	$0.02 \pm 0.00\%$	$0.03 \pm 0.00\%$	$0.02 \pm 0.00\%$
SrO	$0.08 \pm 0.00\%$	$0.06 \pm 0.00\%$	$0.07 \pm 0.00\%$	$0.07 \pm 0.00\%$	$0.06 \pm 0.00\%$

Продовження таблиці 3.1

Y ₂ O ₃	< 0.01%	< 0.01%	< 0.01%	< 0.01%	< 0.01%
ZrO ₂	0.02 ± 0.00%	0.02 ± 0.00%	0.02 ± 0.00%	0.02 ± 0.00%	0.01 ± 0.00%
Nb ₂ O ₅	< 0.01%	< 0.01%	< 0.01%	< 0.01%	< 0.01%
PbO	< 0.01%	0.07 ± 0.00%	< 0.01%	< 0.01%	< 0.01%

Результати дослідження глауконіту показали (табл. 3.2), що прожарювання спричиняє збільшення відносного вмісту оксиду силіцію з 66,02 % до 72,25 % з одночасним зменшенням вмісту оксиду кальцію з 6,15 % до 3,4 %. Опромінення глауконіту у розчині хлориду заліза (III) сприяє збільшенню вмісту оксиду феруму з 13,66 % до 21,24 %, що створює передумови для кращого поглинання фосфатів порівняно зі зразками на основі клиноптилоліту. Водночас такий спосіб модифікування призводить до зменшення вмісту оксиду кальцію з 6,15 % до 2,64 %. Обробка глауконіту у розчині хлориду міді під дією мікрохвильового випромінювання теж спричиняє зменшення вмісту оксиду кальцію (до 4,77 %) поряд зі зростанням вмісту оксиду міді з 0 % до 2,55 %. Загалом всі види обробки глауконіту призводять до зменшення вмісту кальцію, що зайвий раз доводить іонний механізм приєднання модифікуючих агентів до носія. Тільки опромінювання глауконіту у розчині хлориду кальцію дає змогу збільшити вміст CaO до 8,04 %, однак при цьому спостерігаємо зменшення вмісту оксиду силіцію з 77,47 % до 76,3 %, що свідчить про руйнування кремній-оксидних зв'язків та приєднання натомість іонів кальцію.

Таблиця 3.2

Результати рентгенофлуоресцентного аналізу зразків глауконіту

	Г_нат	Г_термо	Г_мікрохв	Г_Fe	Г_Cu
MgO	1.66 ± 0.14%	1.59 ± 0.13%	1.71 ± 0.14%	1.51 ± 0.15%	1.59 ± 0.15%
Al ₂ O ₃	8.38 ± 0.08%	8.26 ± 0.08%	8.27 ± 0.09%	7.91 ± 0.09%	8.08 ± 0.09%
SiO ₂	66.02 ± 0.07%	72.25 ± 0.07%	65.39 ± 0.07%	62.45 ± 0.07%	62.63 ± 0.07%
K ₂ O	3.47 ± 0.02%	3.30 ± 0.02%	3.95 ± 0.02%	3.56 ± 0.02%	3.66 ± 0.02%

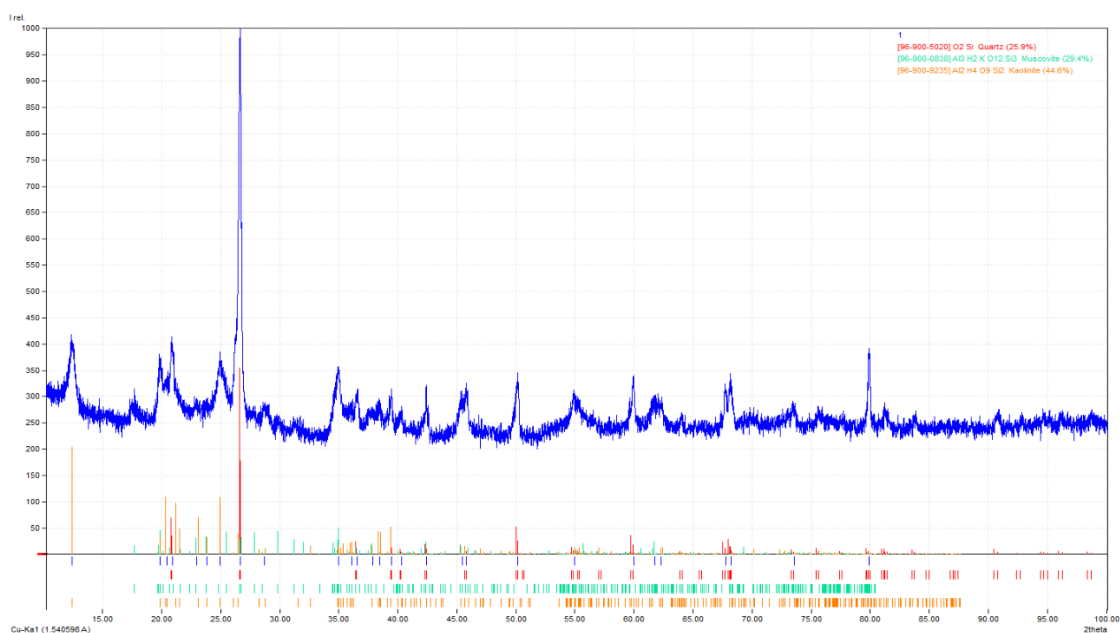
Продовження таблиці 3.2

CaO	$6.15 \pm 0.02\%$	$3.40 \pm 0.02\%$	$5.16 \pm 0.02\%$	$2.64 \pm 0.02\%$	$4.77 \pm 0.02\%$
TiO ₂	$0.48 \pm 0.01\%$	$0.47 \pm 0.01\%$	$0.43 \pm 0.01\%$	$0.51 \pm 0.01\%$	$0.49 \pm 0.01\%$
MnO	$0.01 \pm 0.01\%$	$0.01 \pm 0.00\%$	$0.02 \pm 0.01\%$	$0.02 \pm 0.01\%$	$0.02 \pm 0.01\%$
Fe ₂ O ₃	$13.66 \pm 0.03\%$	$10.61 \pm 0.02\%$	$14.90 \pm 0.03\%$	$21.24 \pm 0.04\%$	$16.09 \pm 0.04\%$
NiO	$0.02 \pm 0.00\%$	$0.02 \pm 0.00\%$	$0.02 \pm 0.00\%$	$0.01 \pm 0.01\%$	$0.02 \pm 0.01\%$
CuO	-	-	$0.02 \pm 0.01\%$	$0.03 \pm 0.01\%$	$2.55 \pm 0.02\%$
ZnO	$0.01 \pm 0.01\%$	$< 0.01\%$	$< 0.01\%$	$< 0.02\%$	$< 0.02\%$
Ga ₂ O ₃	$0.03 \pm 0.02\%$	$0.02 \pm 0.01\%$	$0.02 \pm 0.02\%$	$0.04 \pm 0.02\%$	$< 0.02\%$
Rb ₂ O	$0.02 \pm 0.00\%$	$0.02 \pm 0.00\%$	$0.03 \pm 0.00\%$	$0.03 \pm 0.00\%$	$0.03 \pm 0.00\%$
SrO	$0.04 \pm 0.00\%$	$0.03 \pm 0.00\%$	$0.05 \pm 0.00\%$	$0.02 \pm 0.00\%$	$0.03 \pm 0.00\%$
Y ₂ O ₃	$0.02 \pm 0.00\%$	$0.01 \pm 0.00\%$	$0.02 \pm 0.00\%$	$0.01 \pm 0.00\%$	$0.02 \pm 0.00\%$
ZrO ₂	$0.02 \pm 0.00\%$	$0.02 \pm 0.00\%$	$0.02 \pm 0.00\%$	$0.02 \pm 0.00\%$	$0.02 \pm 0.00\%$
Nb ₂ O ₅	$< 0.01\%$	$< 0.01\%$	$< 0.01\%$	$< 0.01\%$	$< 0.01\%$
PbO	$< 0.01\%$	$< 0.01\%$	$< 0.01\%$	$< 0.01\%$	$< 0.01\%$

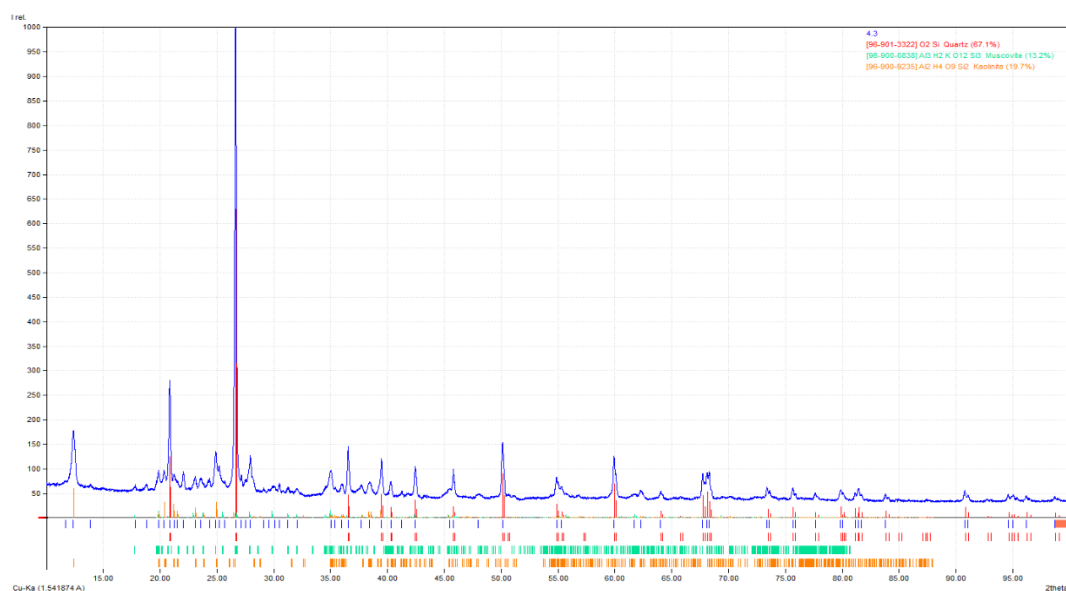
На основі отриманих результатів можна зробити припущення, що зразки глауконіту, опроміненого у розчинах металів, володіють кращою сорбційною здатністю щодо фосфатів, ніж зразки на основі клиноптилоліту.

3.1.2. Результати рентгенофазового аналізу

Рентгенограми природних клиноптилоліту та глауконіту наведено на рисунку 3.1. Основною фазою клиноптилоліту є клиноптилоліт (більше 60 %) (карта 04-011-6605 JCPDS) з незначними кількостями калієво-алюмінієвого гідрату оксиду кремнію (карта 04-012-3686 JCPDS), оксиду кремнію (карта 00-061-0035 JCPDS) та мусковіту (карта 01-082-0576 JCPDS).



а



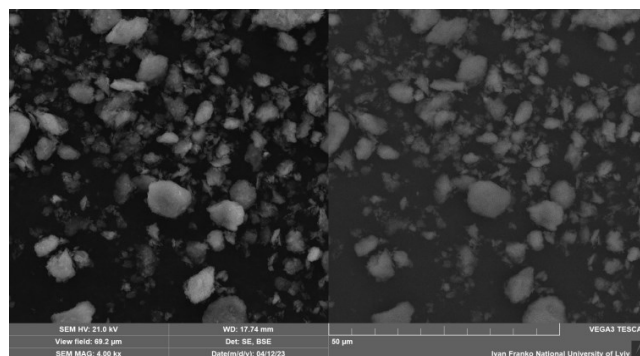
б

Рисунок 3.1 – Рентгенограма а) природного кліноптилоліту; б) природного глауконіту

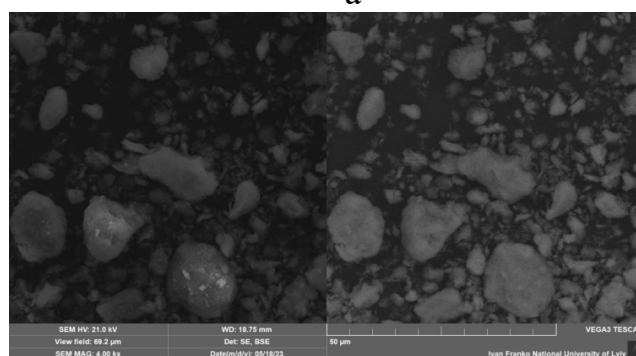
В структурі глауконіту переважають кварц (більше 35 %) (карта 01-070-3755 JCPDS), селадоніт (понад 30 %) (карта 01-083-2008 JCPDS) і палігорськіт (понад 20 %) (карта 04-018-3208 JCPDS).

3.1.3. Результати електронної мікроскопії

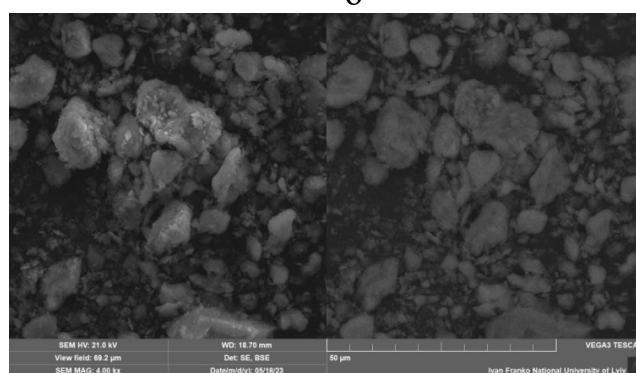
На рисунку 3.2 показано морфологію поверхні порошкоподібних зразків природного глауконіту. Розмір кристалітів вихідного зразка становить 2-20 мкм. Форма зерен подібна до блоків зі зрізаними краями. Особливістю укладання цих блоків є значна агрегація між ними, ймовірно, за рахунок кристалізаційної води.



а



б



в

Рисунок 3.2 – СЕМ-зображення глауконіту (SE детектор зліва, BSE детектор справа): а – вихідний зразок, б – прожарений при 550 °С, в – опромінений мікрохвильовим випромінюванням

Термічна або мікрохвильова обробка змінює як форму зерен, так і морфологію зразка. Великі агрегати розміром ~ 20 мкм під час обробки розпадаються на дрібніші фрагменти (5-10 мкм) з сильно розвиненою поверхнею. У разі термічної обробки поряд з блочними зернами можна спостерігати сферичні частинки. На поверхні кожної частинки можна побачити мікротріщини, які сприяють подальшій аморфізації зразка зі збільшенням часу обробки. Подібний ефект спостерігається для зразка після мікрохвильової обробки. Випаровування кристалізаційної води спричиняє утворення мікропор і мікротріщин та збільшує площу поверхні зерен для подальшої сорбції іонів амонію (NH_4^+) та фосфату (PO_4^{3-}).

Загальний склад зразка не зазнає значних змін, оскільки в процесі обробки в основному виділяється вода. Деякі зміни зумовлені неоднорідністю складу природного глауконіту. На рисунку 3.3 показано розподіл елементів на поверхні зразка. Співвідношення катіонів для вихідного зразка становить $\text{Mg}/\text{Al}/\text{Si}/\text{P}/\text{K}/\text{Ca}/\text{Fe}$ 4,93/10,91/57,63/2,91/7,42/3,15/13,06. Співвідношення елементів для зразків, відпалених у муфельній печі та опромінених у мікрохвильовій печі, становить $\text{Mg}/\text{Al}/\text{Si}/\text{K}/\text{Ca}/\text{Fe}$ 5,20/11,35/59,90/7,82/3,30/12,43 та $\text{Mg}/\text{Al}/\text{Si}/\text{K}/\text{Ca}/\text{Fe}$ 5,76/11,52/58,36/7,42/4,09/12,85 відповідно.

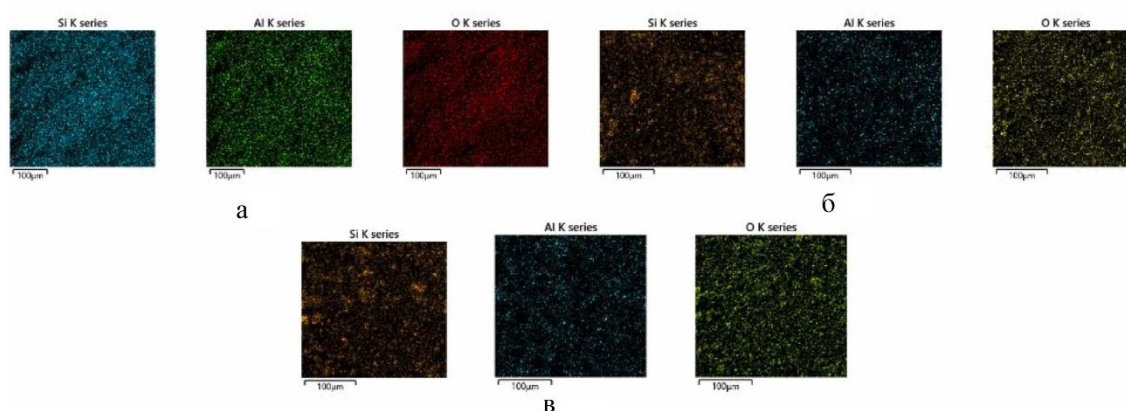
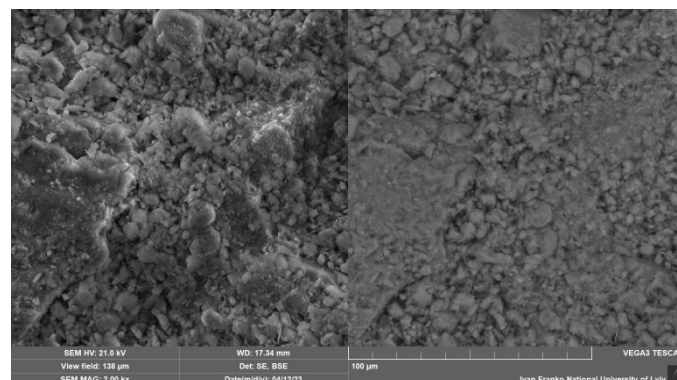


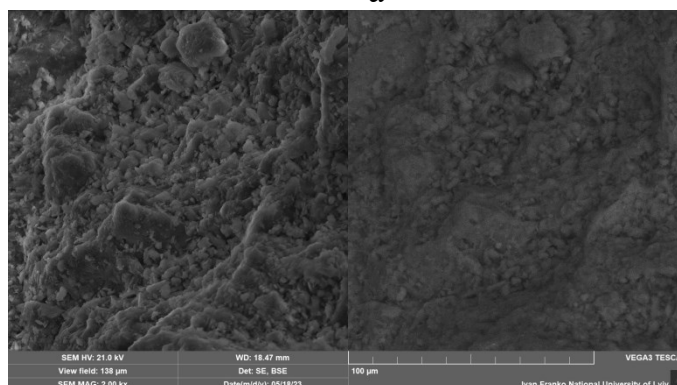
Рисунок 3.3 – Розподіл елементів на поверхні глауконіту
(а – вихідний зразок, б – прожарений при 550 °С, в – опромінений
мікрохвильовим випромінюванням)

На рисунку 3.4 показано морфологію поверхні зразків природного клиноптилоліту. Розмір кристалітів вихідного зразка становить 2-10 мкм. Форма зерен подібна до пластівців з гострими краями.

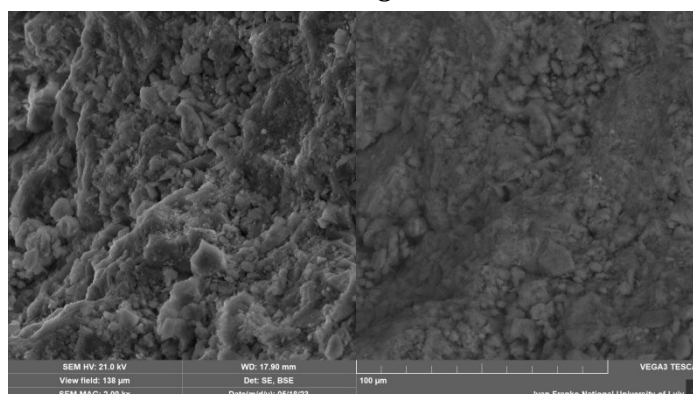
Термічна або мікрохвильова обробка не змінює форми зерен, загальний склад зразка не зазнає значних змін. На рисунку 3.5 показано розподіл елементів на поверхні зразка.



а



б



в

Рисунок 3.4 – СЕМ-зображення клиноптилоліту (SE детектор зліва, BSE детектор справа): а – вихідний зразок, б – прожарений при 550 °С, в – опромінений мікрохвильовим випромінюванням

Співвідношення катіонів для вихідного зразка становить Na/Mg/Al/Si/K/Ca/Ti/Fe 1,17/1,07/13,39/74,41/4,45/4,00/0,35/1,16.

Співвідношення елементів для зразків, прожарених у муфельній печі та опромінених у мікрохвильовій печі, становить Na/Mg/Al/Si/K/Ca/Fe 0,72/1,48/14,59/74,25/3,47/4,21/1,28 та Na/Mg/Al/Si/K/Ca/Fe 1,35/1,05/13,94/74,46/3,84/3,94/1,41 відповідно.

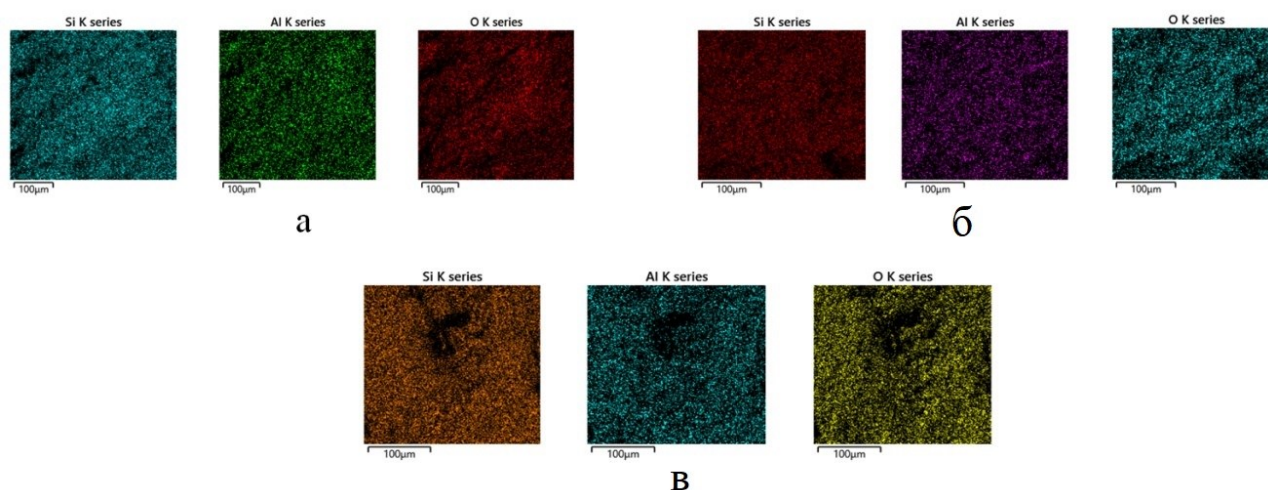


Рисунок 3.5 – Розподіл елементів на поверхні клиноптилоліту
(а – вихідний зразок, б – прожарений при 550 °С, в – опромінений
мікрохвильовим випромінюванням)

Результати електронної мікроскопії показали, що термічна або мікрохвильова обробка глауконіту змінює як форму зерен, так і морфологію зразка: великі агрегати розміром приблизно 20 мкм розпадаються на дрібніші фрагменти (5-10 мкм) зі значно розвиненою поверхнею. Натомість форма зерен клиноптилоліту (2-10 мкм) залишається незмінною під дією обробки.

3.1.4. Результати порозиметрії

Клиноптилоліт

Основні структурні характеристики зразків клиноптилоліту, включаючи площу поверхні БЕТ (S_{BET}), площу мікропор (S_{micro}), зовнішню площу (S_{ext}),

об'єм пор (V_p), середній розмір частинок (d_p), а також пористість, наведені в таблиці 3.3.

Ізотерми адсорбції-десорбції N_2 для досліджуваних матеріалів представлені на рисунку 3.6. Через наявність петель гістерезису всі ізотерми можна віднести до IV типу (IUPAC) [152]. Петля гістерезису пов'язана з капілярною конденсацією, що відбувається в мезопорах, і лімітуючим поглинанням в діапазоні високих P/P_0 .

Таблиця 3.3

Основні структурні характеристики зразків природного та модифікованого
клиноптилоліту

Назва зразку	$S_{\text{БЕТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	S_{mic} , $\text{м}^2/\text{г}$	S_{ext} , $\text{м}^2/\text{г}$	V_p , мл/г	d_{part} , нм	ε
К_нат	18.254	4.773	13.481	0.041	347.2	0.037
К_термо	11.658	0.379	11.279	0.035	543.6	0.031
К_Fe	19.025	7.18	11.845	0.039	333.1	0.035
К_Cu	15.9	5.21	10.69	0.035	398.6	0.031
К_мікрохв	14.129	3.85	10.279	0.034	448.6	0.031

Ці ізотерми характеризують мезопористий матеріал з високою здатністю до адсорбції. Зразки демонструють петлю типу НЗ. Форма петлі гістерезису часто ототожнюється з певною структурою пор. Петля типу НЗ спостерігається в агрегатах пластинчастих частинок зі щілиноподібними порами.

Як видно з таблиці 3.3, прожарювання при 550°C призводить до зменшення площі поверхні БЕТ з $18,254 \text{ м}^2/\text{г}$ до $11,658 \text{ м}^2/\text{г}$ клиноптилоліту. Крім того, після прожарювання значно зменшується площа мікропор, як показано на рисунку 3.7, де представлено розподіл пор за розмірами. Натомість мікрохвильове опромінення зразків не призводить до суттєвих змін площі поверхні БЕТ. З цих результатів можна зробити висновок, що прожарювання спричиняє стискання пор, на відміну від мікрохвильового опромінення, яке залишає після себе численні відкриті пори.

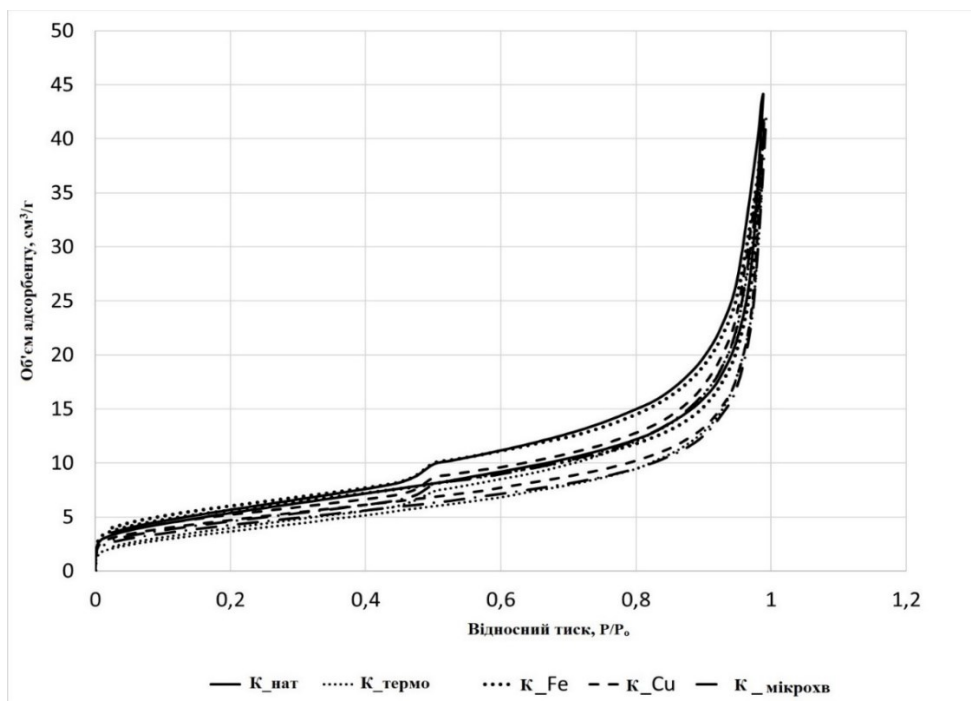


Рисунок 3.6 – Ізотреми адсорбції-десорбції азоту на клиноптилолітових зразках

Крім того, попередня обробка FeCl_3 і CuCl_2 під мікрохвильовим опроміненням призводить до збільшення площі мікропор, хоча площа поверхні БЕТ дещо зменшується. Порядок значень $S_{\text{БЕТ}}$ для клиноптилоліту такий: $K_{\text{Fe}} > K_{\text{нат}} > K_{\text{Cu}} > K_{\text{мікрохв}} > K_{\text{термо}}$.

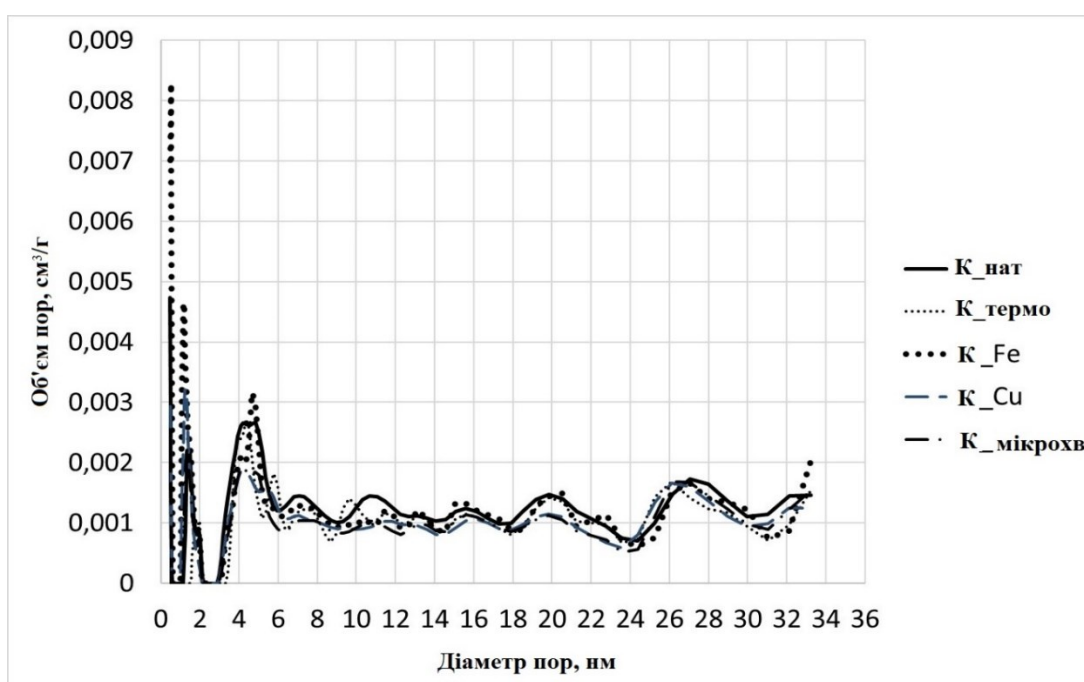


Рисунок 3.7 – Розподіл пор у зразках клиноптилоліту

Пористість – це величина пустот у матеріалі, яка є часткою об'єму пустот від загального об'єму, від 0 до 1. Хоча пористість збільшується в результаті мікрохвильового опромінення, вона зменшується при опроміненні в металовмісних розчинах через заповнення пор іонами Fe або Cu, як показано в таблиці 3.3.

Глауконіт

Основні структурні характеристики зразків глауконіту, включаючи площу поверхні БЕТ (S_{BET}), площу мікропор (S_{micro}), зовнішню площу (S_{ext}), об'єм пор (V_p), середній розмір частинок (d_p), а також пористість, наведені в таблиці 3.4.

Таблиця 3.4

Основні структурні характеристики зразків природного та модифікованого глауконіту

Назва зразку	S_{BET} , м ² /г	S_{mic} , м ² /г	S_{ext} , м ² /г	V_p , мл/г	d_{part} , нм	ε
Г_нат	54.99	26.0	28.99	0.084	103.9	0.081
Г_термо	43.57	14.9	28.67	0.083	156,7	0.068
Г_мікрохв	50.28	20.1	30.18	0.086	107.3	0.087

Ізотерми адсорбції-десорбції N₂ для природних та модифікованих зразків глауконіту представлені на рисунку 3.8. Зважаючи на наявність на графіках петель гістерезису, можна припустити, що матеріали є мезопористими. Петлі гістерезису на всіх ізотермах відносяться до типу IV (IUPAC) з петлями типу НЗ [152]. Тип НЗ характеризується наявністю клиноподібних пор, що виникають внаслідок нещільного розташування пластівчастих частинок. Це видно на мікрофотографіях тестових зразків.

Встановлено (таблиця 3.4), що високотемпературна обробка зменшує площу поверхні БЕТ з 54,99 м²/г до 43,57 м²/г. На відміну від цього, під впливом мікрохвильового опромінення площа поверхні змінюється значно менше.

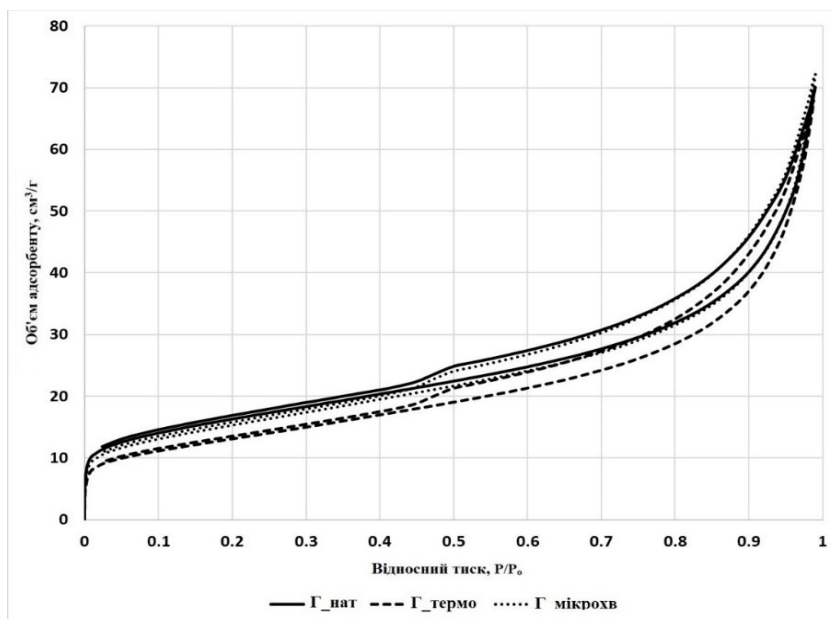


Рисунок 3.8 – Ізотерми адсорбції-десорбції азоту на глауконітових зразках

Однак цікавим фактом стало збільшення площі зовнішньої поверхні зразка глауконіту під впливом мікрохвильового опромінення з одночасним зменшенням площі мікропор. Тоді як прожарювання при 550 °C призводить лише до зменшення площі поверхні мікропор (рис. 3.9). Очікувано еквівалентний розмір частинок збільшується під впливом високої температури за рахунок спікання з 103,9 нм до 156,7 нм.

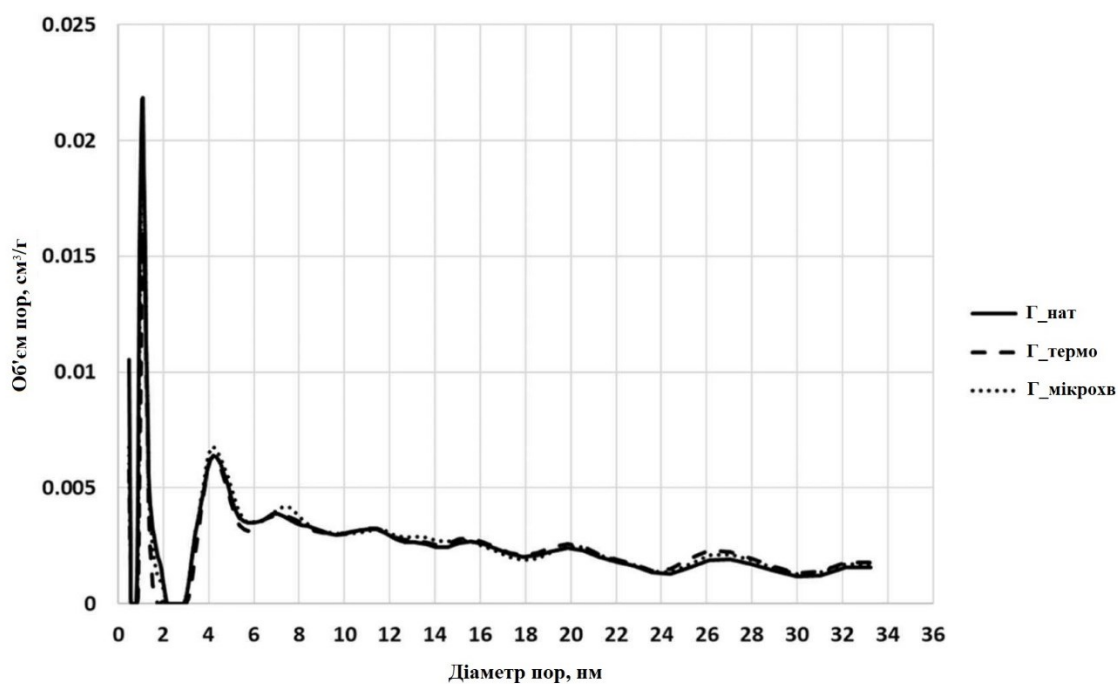


Рисунок 3.9 – Розподіл пор у зразках глауконіту

3.2. Вплив рівня рН на процес сорбції та визначення точки нульового заряду

На рисунках 3.10а та 3.10б показано залежність зміни рН в розчинах при контакті з досліджуваними зразками від початкового значення рН. З рисунка видно, що точка нульового заряду для зразків модифікованих міддю припадає на значення рН 3,5-4, а для феруммодифікованих – рН 6. Якщо розглядати натуральні зразки та термічномодифіковані, то точка нульового заряду припадає на значення рН 8-8,4. З цих даних можна зробити висновок, що термічне модифікування природних мінералів призводить до зсуву точки нульового заряду у більш високий діапазон рН, а саме до значень 8-8,4. Це означає, що модифіковані зразки мають більшу амфотерну природу, тобто вони можуть адсорбувати як катіони, так і аніони з розчину в ширшому діапазоні рН, порівняно з натуральними зразками. Такий зсув може бути корисним для покращення адсорбційних властивостей модифікованих мінералів у широкому спектрі умов середовища, що може бути важливим для їхнього застосування у процесі очищення стічних вод в різних областях з різними характеристиками рН.

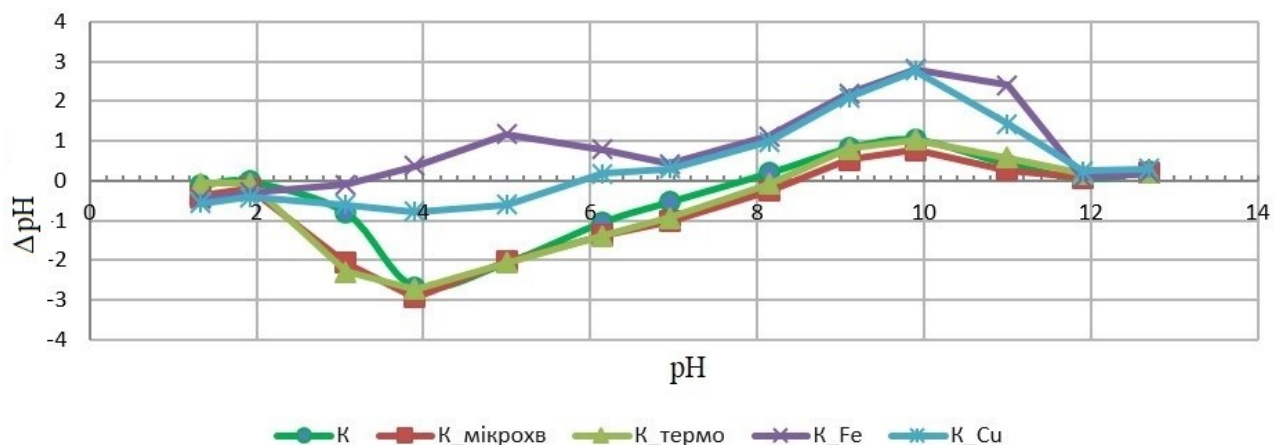


Рисунок 3.10а – Діаграма визначення точки нульового заряду для зразків клиноптилоліту

Низький діапазон значень рН (3,5-4 для міді та 6 для заліза) для модифікованих зразків може вказувати на те, що їхня поверхня стає кислою в реакції з водою. Це означає, що в цьому діапазоні рН вони є ефективними для адсорбції катіонів з розчину, оскільки на їхній поверхні буде більше активних позитивно заряджених груп. Такі умови можуть бути корисними для видалення різних катіонних забруднювачів з розчину води за допомогою модифікованих мінералів.

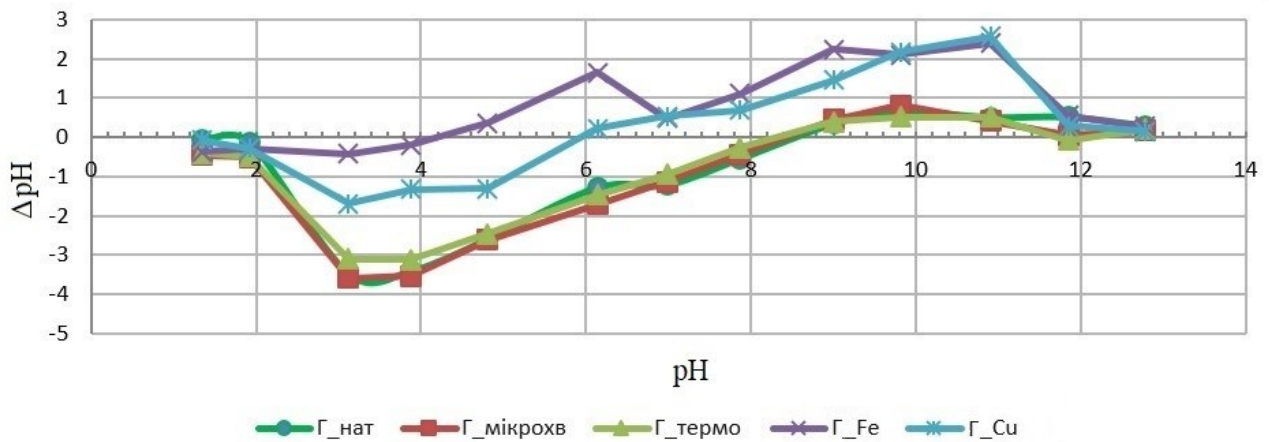


Рисунок 3.10б – Діаграма визначення точки нульового заряду для зразків глауконіту

З рисунку 3.11 видно, що адсорбційна ефективність поглинання фосфатів у сильноокислому середовищі (рН = 2) є найнижчою для природного зразка глауконіту. Натомість, Fe-модифікований глауконіт показує ефективність поглинання на рівні 15-23 % при всьому діапазоні рН. Термічно модифікований зразок також виявився досить ефективним, майже на рівні природного глауконіту, з особливою властивістю більшої поглинальної здатності на низьких значеннях рН. Найнижчою ефективність характеризується Cu-модифікований зразок.

Під час поглинання фосфатів виявляється значна відмінність у поглинальній здатності між клиноптилолітом та глауконітом (рис. 3.12).

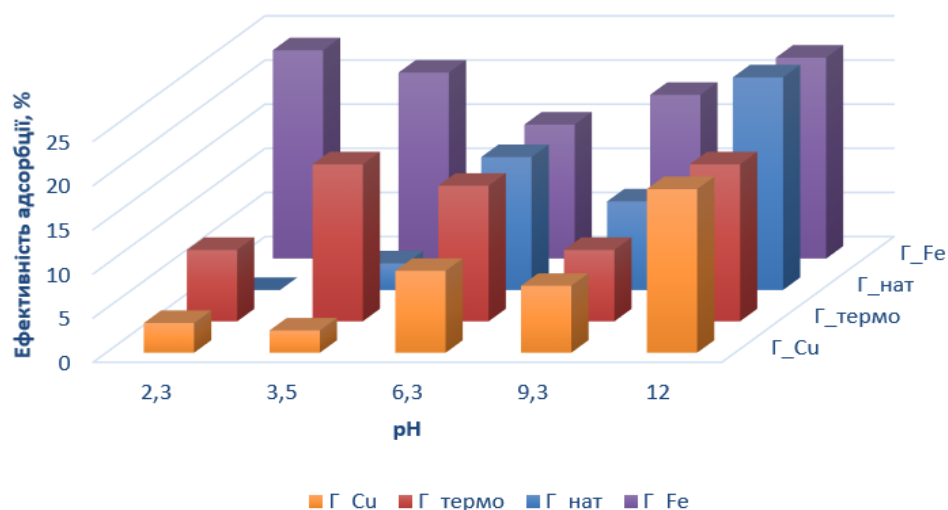


Рисунок 3.11 – Графік залежності ефективності адсорбції PO_4^{3-} від початкового рН глауконіті.

Найбільшу ефективність демонструє Cu-модифікований зразок, яка становить 15 %. При високому рН ефективність поглинання зменшується у Fe-модифікованого клиноптилоліту в порівнянні з природним зразком, натомість термічна обробка зменшує ефективність клиноптилоліту при $\text{pH} = 2$.

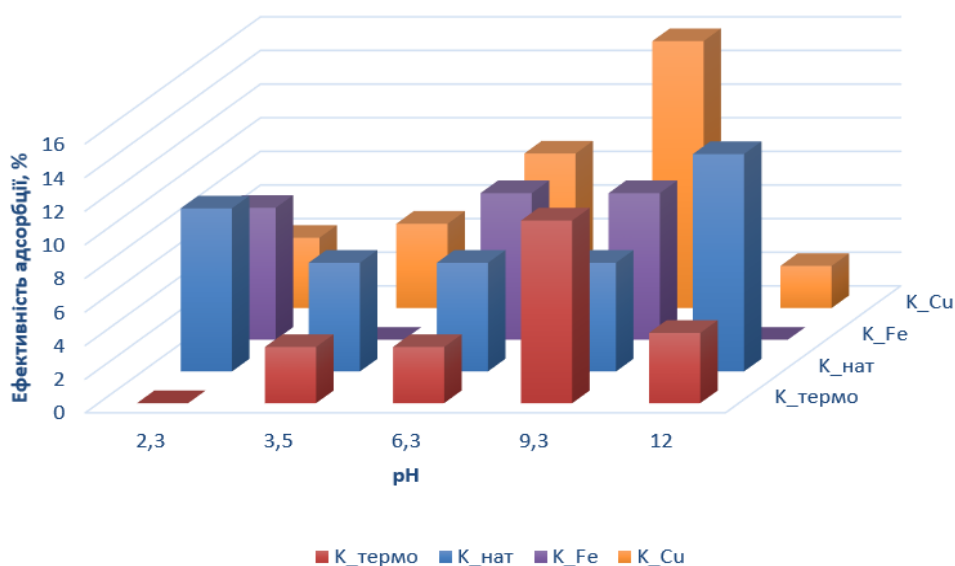


Рисунок 3.12 – Графік залежності ефективності адсорбції PO_4^{3-} від початкового рН на клиноптилоліті

З рисунка 3.13 можна зробити висновок що термічно оброблений та модифікований металами клиноптилоліт значно знижує сорбційну ефективність при рН в межах від 2 до 9, натомість ефективність поглинання при рН 12 зростає в порівнянні з природним зразком. Найвища ефективність поглинання становить 94 % у термічно обробленого зразка. Причиною цього може бути зміна структури та хімічних властивостей матеріалу під час термічної обробки, а також вплив металевих модифікацій на його сорбційні властивості у різних рН середовищах.

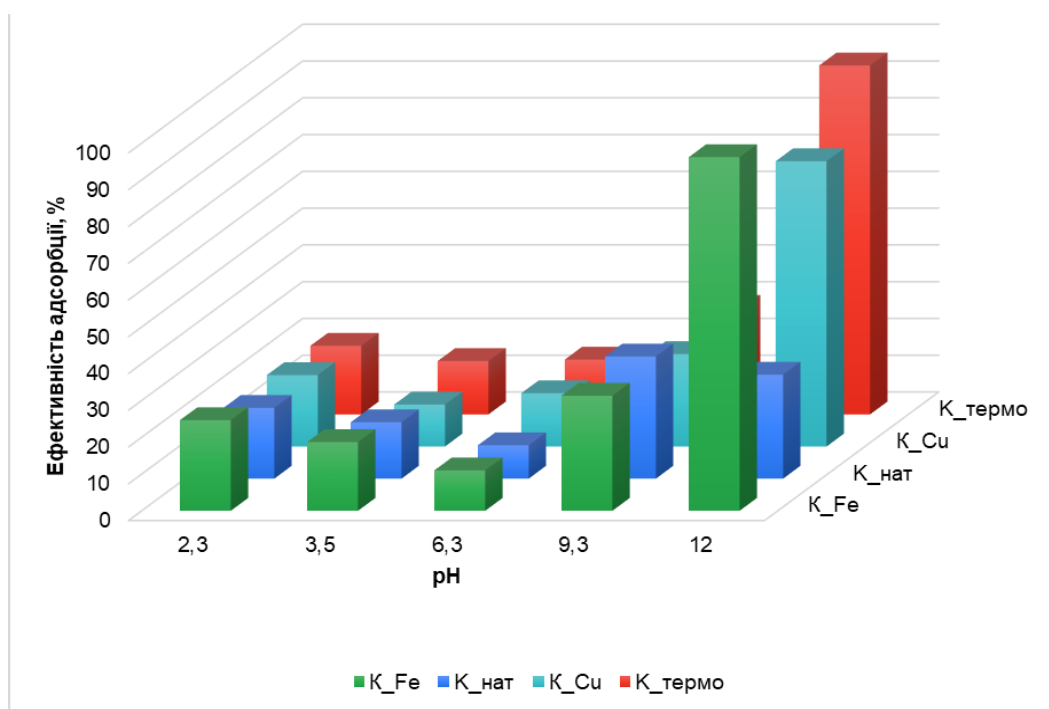


Рисунок 3.13 – Графік залежності ефективності адсорбції NH_4^+ від початкового рН на клиноптилоліті

На рисунку 3.13 можемо побачити, що модифікування позитивно впливає на сорбцію NH_4^+ в діапазоні рН 2,3 до 9,3, а в рН рівному 12, всі модифіковані зразки показують в 2 і більше раз ефективність сорбції на клиноптилоліті.

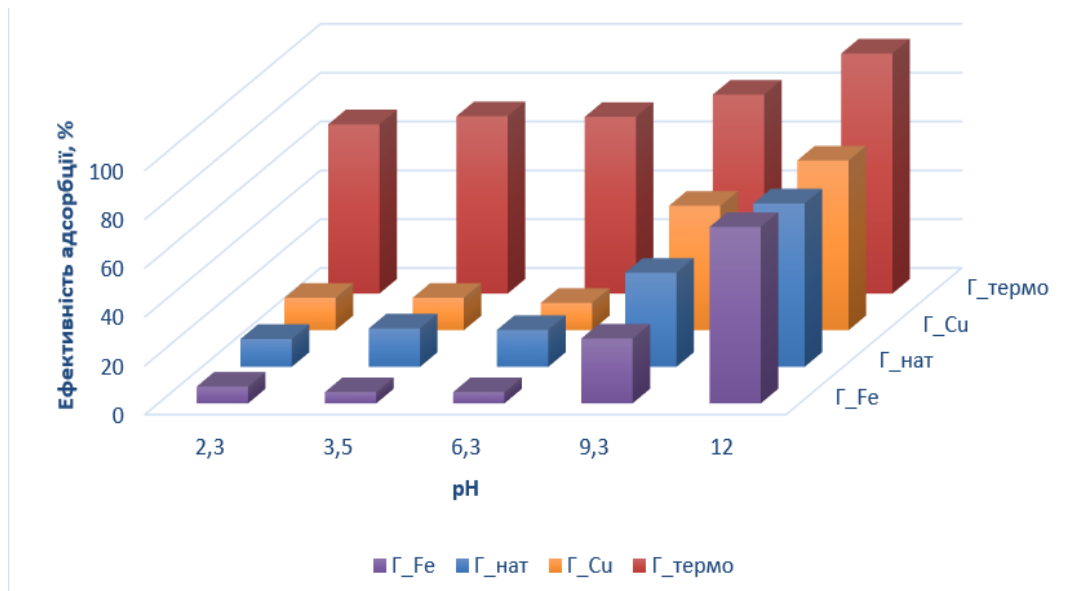


Рисунок 3.14 – Графік залежності ефективності адсорбції NH_4^+ від початкового рН на глауконіті

З глауконітовими (рис. 3.14) зразками бачимо, що термічне модифікування позитивно впливає на сорбцію у всьому діапазоні рН, а металомодифіковані незначно, але підвищують ефективність поглинання амонію.

3.3. Дослідження сорбційних властивостей зразків у статичних умовах

Дослідження максимальної сорбційної ємності досліджуваних зразків проводили за низьких та високих концентрацій відповідних іонів. Як показали результати досліджень (рис. 3.15), найкращою сорбційною ємністю щодо фосфатів в умовах високих концентрацій володіють Fe-модифікований глауконіт з ефективністю 48 %. Загалом металомодифікований глауконіт виявляє вищу сорбційну ємність щодо фосфатів, ніж аналоги на основі клиноптилоліту. Натомість Fe- та Cu-модифікований клиноптилоліт володіє найвищою сорбційною ємністю в умовах невисоких концентрацій фосфатів, що сягає 85,5 % та 62,6 % відповідно.

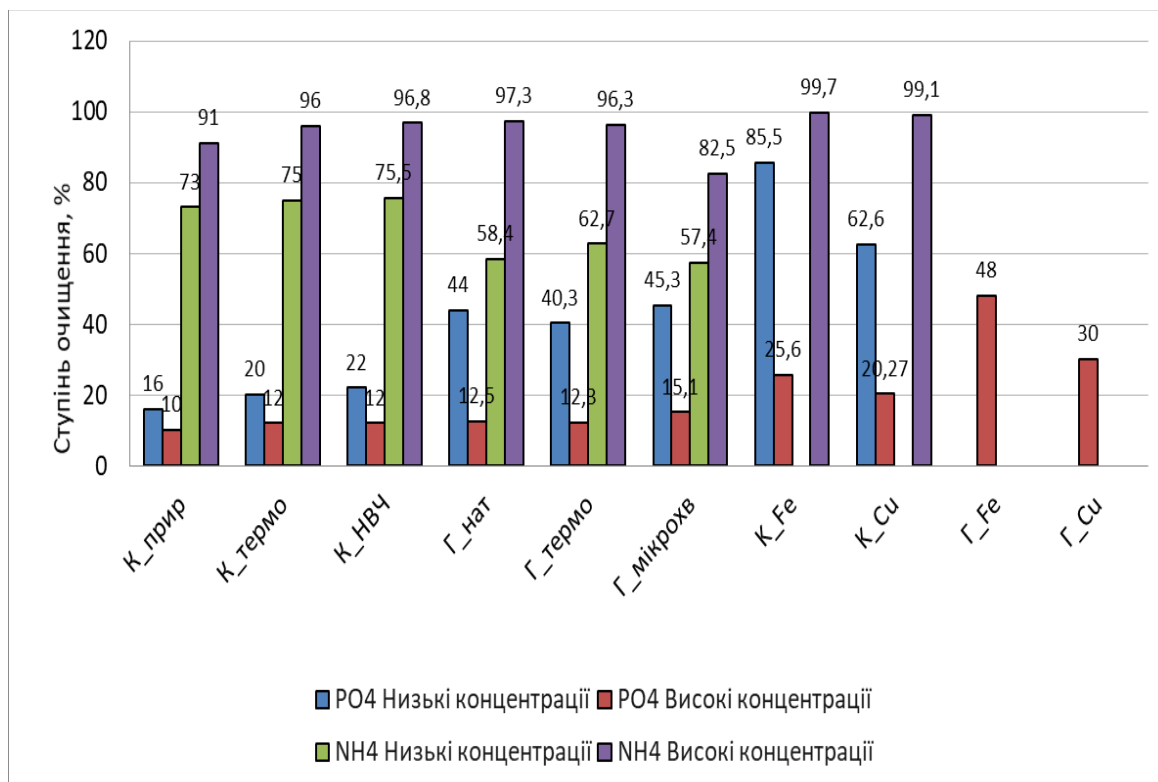


Рисунок 3.15 – Максимальна сорбційна ємність досліджуваних зразків щодо фосфатів та іону амонію

Найвищу сорбційну ємність щодо іону амонію в умовах низьких концентрацій виявляє термічно оброблений та мікрохвильово опромінений клиноптилоліт, ефективність поглинання яких складає 75 % та 75,5 % відповідно. В умовах високих концентрацій всі досліджувані зразки працюють з ефективністю понад 90 %, однак опромінені металомодифіковані зразки клиноптилоліту виявилися найбільш ефективними (понад 99% вилучення).

Враховуючи вищенаведене, найбільш перспективними для очищення стічних вод від евтрофікуючих агентів виявилися опромінені Fe- та Cu-модифіковані зразки.

3.3.1. Ізотерми адсорбції на клиноптилоліті

Ізотерми адсорбції NH_4^+ на природному та модифікованому клиноптилоліті представлені на рисунку 3.16. Видно, що кількість адсорбованого NH_4^+ змінюється в широкому діапазоні.

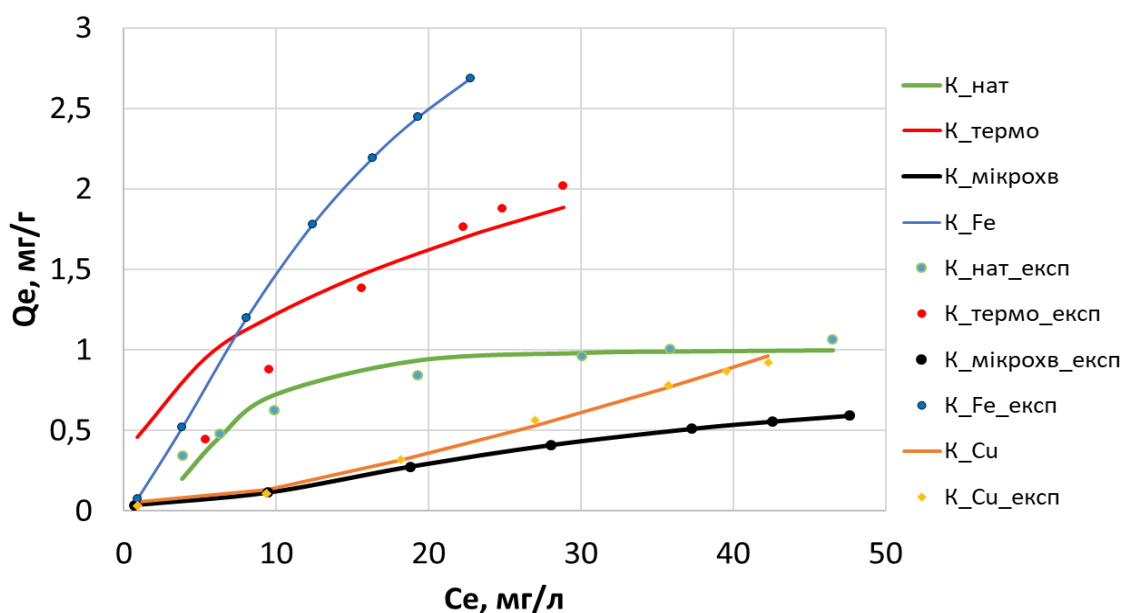


Рисунок 3.16 – Ізотерми адсорбції NH_4^+ на клиноптилоліті

Форма кривої, що відображає зміну кількості адсорбованого NH_4^+ в залежності від тиску, відповідає ізотермі IV типу за класифікацією IUPAC [153]. Ізотерма IV типу, як правило, характерна для мезопористих адсорбентів. Результати нелінійного моделювання експериментальних досліджень в рамках теоретичних моделей представлені в таблиці 3.5.

Таблиця 3.5

Параметри нелінійного моделювання ізотерм адсорбції NH_4^+ на клиноптилолітових зразках

Параметр	Позначення зразка				
	K_нат	K_термо	K_Fe	K_Cu	K_мікрохв
Параметри ізотерми Ленгмюра					
q_m	1,311	4,398	0,027	83,913	7,286
K_L	0,093	0,029	0,467	$0,2 \cdot 10^{-3}$	0,002
СНП	3,942	3,642	3,591	3,900	3,900
R^2	0,95	0,99	0,47	0,81	0,98
Параметри ізотерми Фрейндліха					
n	3,158	2,456	1,197	0,757	3,962
K_F	0,321	0,479	0,205	0,007	0,217
СНП	3,917	3,465	3,597	3,878	3,781
R^2	0,72	1,00	0,98	1,00	0,44

Продовження таблиці 3.5

Параметри ізотерми Ленгмюра-Фрейндліха					
q_m	1,006	2,879	4,375	1,750	0,875
K_{FL}	0,147	0,061	0,061	0,025	0,033
n_{FL}	2,455	1,514	1,384	1,893	1,629
СНП	3,883	3,593	3,560	4,146	3,015
R^2	1,00	0,76	1,00	0,96	1,00

Як видно з таблиці 3.5, процес адсорбції NH_4^+ на природних та Fe- і мікрохвильовоопроміненому зразках найкраще описується за допомогою моделі Ленгмюра-Фрейндліха, але процес на прожареному та Cu-модифікованому клиноптилоліті краще характеризується за допомогою моделі Фрейндліха. Це може свідчити про гетерогенність поверхні адсорбенту. Привертає увагу той факт, що ізотерми Cu- і опроміненого зразків відносяться до типу V (мезопористий зі слабкою взаємодією), а трьох інших зразків – до типу IV (мезопористий), згідно з IUPAC [153]. Це спостереження збігається з даними, представленими в таблиці 3.4. Модифікований Cu і опромінений зразки мають найменшу площу зовнішньої поверхні, що може призводити до слабшої взаємодії. Існує чітка різниця між адсорбентами, оскільки модифікований Fe та прожарений клиноптилоліт показали найвищу адсорбційну здатність по відношенню до NH_4^+ – 4,375 мг/л та 2,879 мг/л згідно з моделлю Ленгмюра-Фрейндліха. Опромінений зразок має найнижчу максимальну адсорбційну здатність 0,875 мг/л, що навіть нижче, ніж у необробленого природного матеріалу (модель Ленгмюра-Фрейндліха). Цей факт корелює з площею їхньої зовнішньої поверхні, представленої в таблиці 3.3, доводячи той факт, що в цих матеріалах мезопори є основними місцями адсорбції. Однак необроблений клиноптилоліт має найбільшу питому поверхню, але максимальна сорбційна ємність не є найвищою. Це спостереження можна пояснити різними механізмами адсорбції. Найімовірніше, причиною є додаткові адсорбційні центри, створені під час термохімічної попередньої обробки. Таким чином, поряд з фізичною адсорбцією має місце механізм катіонного обміну.

На рисунку 3.17 наведено ізотерми адсорбції PO_4^{3-} на природному та модифікованому клиноптилоліті.

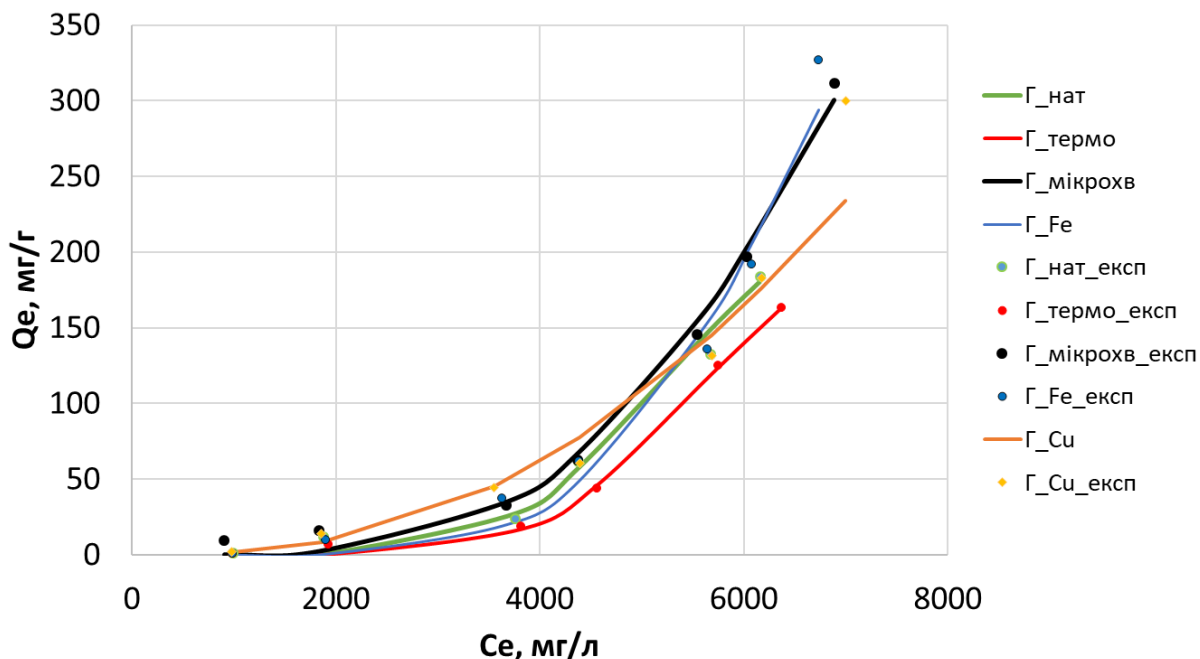


Рисунок 3.17 – Ізотерми адсорбції PO_4^{3-} на клиноптилолітових зразках

Варто зазначити, що кількість адсорбованої речовини та типи ізотерм відрізняються незначно. Всі ізотерми відносяться до типу V (мезопористі зі слабкою взаємодією) [153]. Різниця між формою кривих адсорбції фосфатів та ізотермами адсорбції амонію пояснюється різним механізмом процесу. Клиноптилоліт поводить як сорбент для PO_4^{3-} і як іонообмінник для іонів NH_4^+ .

Результати нелінійного моделювання експериментальних досліджень в рамках теоретичних моделей представлені в таблиці 3.6.

Процес адсорбції PO_4^{3-} у природних і всіх модифікованих зразках найкраще описується за допомогою моделі Ленгмюра-Фрейндліха. Це підтверджує припущення про фізичну адсорбцію фосфатів на гетерогенній поверхні клиноптилоліту. Тут різниця в мікропористості та питомій поверхні не впливає на ефективність процесу, на відміну від сорбції амонію.

Таблиця 3.6

Параметри нелінійного моделювання ізотерм адсорбції PO_4^{3-} на
клиноптилолітових зразках

Параметр	Позначення зразка				
	К_нат	К_термо	К_Fe	К_Cu	К_мікрохв
Параметри ізотерми Ленгмюра					
q_m	200,000	1127,410	1841,063	1989,830	2745,800
K_L	$4,21 \cdot 10^{-5}$	$6,30 \cdot 10^{-6}$	$1,72 \cdot 10^{-5}$	$7,63 \cdot 10^{-6}$	$1,21 \cdot 10^{-5}$
СНП	3,510	3,490	3,562	3,557	3,487
R^2	0,28	0,26	0,50	0,27	0,75
Параметри ізотерми Фрейндліха					
n	0,511	0,503	0,513	0,525	0,532
K_F	$4,73 \cdot 10^{-6}$	$1,41 \cdot 10^{-6}$	$8,69 \cdot 10^{-6}$	$1,14 \cdot 10^{-5}$	$1,49 \cdot 10^{-5}$
СНП	3,487	3,52	3,570	3,519	3,506
R^2	0,70	0,33	0,82	0,88	0,89
Параметри ізотерми Ленгмюра-Фрейндліха					
q_m	280,860	713,568	2136,411	1011,85	1774,159
K_{FL}	$1,80 \cdot 10^{-4}$	$1,18 \cdot 10^{-4}$	$8,79 \cdot 10^{-5}$	$1,03 \cdot 10^{-4}$	$7,73 \cdot 10^{-5}$
n_{FL}	5,704	4,270	3,528	3,232	2,716
СНП	3,465	3,476	3,537	3,519	3,486
R^2	0,99	1,00	0,98	0,98	0,98

Тим не менш, модифіковані металом зразки демонструють значно вищу сорбційну здатність по відношенню до фосфатів, ніж природні або термооброблені зразки. Це можна пояснити можливою хімічною взаємодією між іонами металів та фосфатами, що призводить до утворення нерозчинних сполук на поверхні та в порах адсорбенту. У цьому випадку найкращі сорбційні характеристики по відношенню до фосфатів має Fe- та Cu-модифікований мікрохвильовим опроміненням клиноптилоліт. За показником q_m адсорбційна ємність досліджуваних зразків утворює наступний ряд: Fe->мікрохв->Cu-клиноптилоліт, при цьому термічна обробка майже не впливає на сорбційну ємність зразка.

3.3.2. Ізотерми адсорбції на глауконіті амонію та фосфатів

Мікрохвильова стимуляція збільшує площу поверхні адсорбенту, об'єм мікропор і загальний об'єм пор, що може покращити адсорбційну здатність. Обробка мікрохвилями дає змогу досягти рівномірного та швидкого нагрівання та створити нові або унікальні структури пор. Однак частина центрів хемосорбції на поверхні адсорбенту може зникнути після мікрохвильової стимуляції, що призведе до зниження адсорбційної здатності. Тому мікрохвильова стимуляція служить допоміжним методом для поліпшення структури поверхні адсорбентів. Адсорбція NH_4^+ на глауконіті добре описується моделями Фрейндліха та Ленгмюра. У нашій роботі ми обрали трипараметричну модель Ленгмюра-Фейндіха для кращого опису процесу. Результати нелінійного моделювання експериментальних досліджень в рамках теоретичних моделей представлені в таблиці 3.7 та таблиці 3.8.

Таблиця 3.7.

Параметри нелінійного моделювання ізотерм адсорбції NH_4^+ на глауконітових зразках

Параметр	Позначення зразка				
	Г_нат	Г_термо	Г_Fe	Г_Cu	Г_мікрохв
Параметри ізотерми Ленгмюра					
q_m	31,897	34,589	13,119	108,114	1,082
K_L	$0,27 \cdot 10^{-3}$	$0,96 \cdot 10^{-3}$	$3,74 \cdot 10^{-3}$	$0,18 \cdot 10^{-3}$	$9,42 \cdot 10^{-3}$
СНП	3,834	4,151	3,587	3,649	3,631
R^2	0,93	0,99	0,98	0,89	0,92
Параметри ізотерми Фрейндліха					
n	0,881	1,078	1,119	0,630	1,337
K_F	0,005	0,042	0,062	$2,55 \cdot 10^{-3}$	0,019
СНП	3,807	3,994	3,578	3,672	3,628
R^2	0,97	0,97	0,97	0,99	0,89
Параметри ізотерми Ленгмюра-Фрейндліха					
q_m	0,723	20,665	3,680	4,118	4,368
K_{FL}	0,025	$1,80 \cdot 10^{-3}$	0,02	0,012	$1,53 \cdot 10^{-3}$
n_{FL}	2,503	1,026	1,143	1,791	0,960
СНП	3,647	4,098	3,487	3,559	3,545
R^2	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00

Усі моделі демонструють досить добре описують процес на природньому, термічно, мікрохвильово-, Fe- та Cu-стимульованих зразках. Однак універсальною для всіх досліджуваних зразків є модель Ленгмюра-Фрейндліха. Вона дає можливість порівняти максимальну адсорбційну здатність зразків, але не надає жодної інформації про механізм адсорбції, який був визначений кінетичними моделями.

Найкраще процеси поглинання на глауконіті описуються моделлю Ленгмюра-Фрейндліха. Форми ізотерм адсорбції фосфатів і аміаку досить різні. Форма ізотерми PO_4^{3-} має тип, пов'язаний з мікропористими матеріалами, на відміну від типу ізотерми NH_4^+ , де багат шарова адсорбція відбувається на однорідній непористій поверхні. Тому можна припустити, що NH_4^+ поглинається зовнішньою поверхнею зразків, але фосфат-іон добре фіксується в мікропорах. Термічно оброблений зразок демонструє найнижчу адсорбційну здатність для фосфату (1,78 мг/г), але кращу адсорбційну здатність для амонію (20,66 мг/г). Опромінення та модифікування металами покращує сорбційну здатність щодо амонію (опромінений – 4,36 мг/г, Fe – 3,67 мг/г, Cu – 4,11 мг/г). Поглинання фосфатів найкраще відбувається на Fe-модифікованому глауконіті (143,1 мг/г).

Таблиця 3.8.

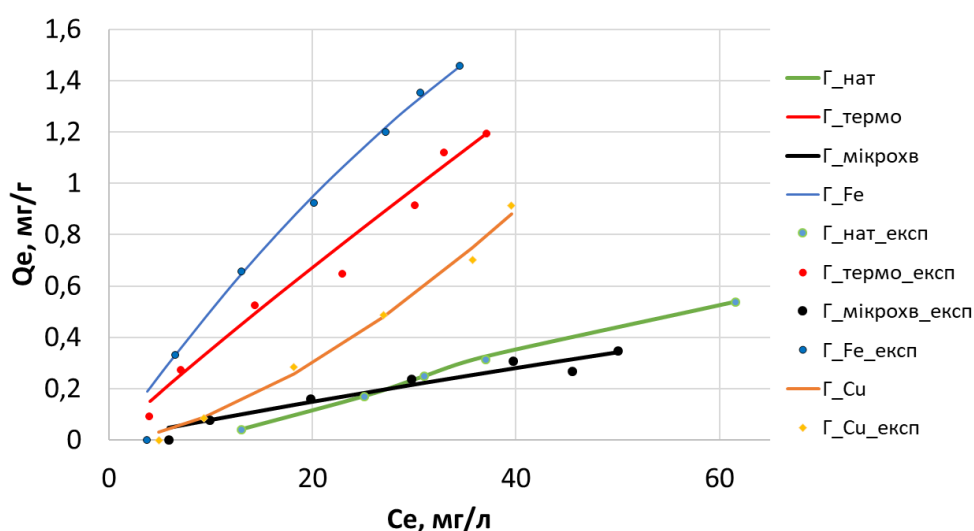
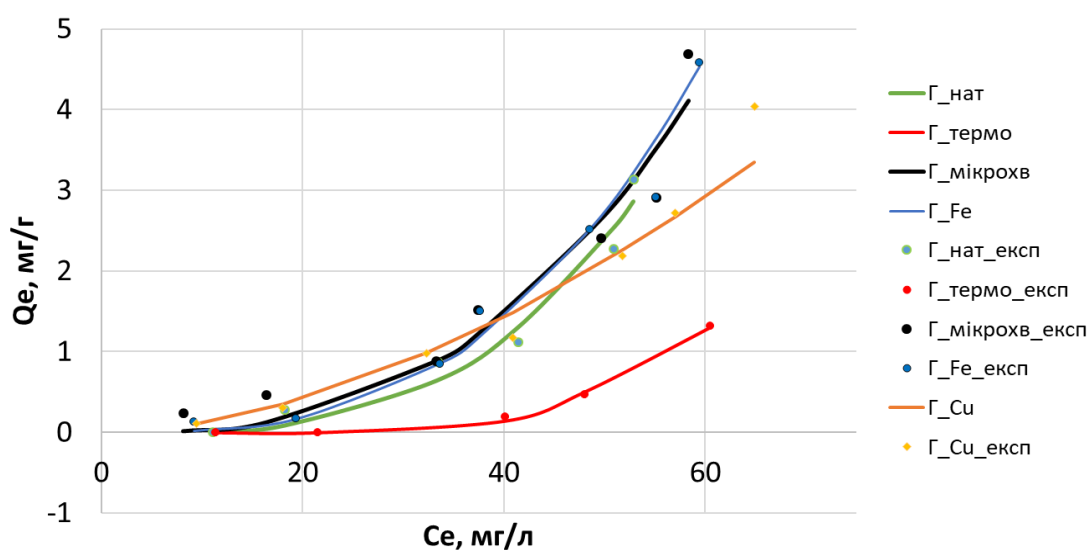
Параметри нелінійного моделювання ізотерм адсорбції PO_4^{3-} на глауконітових зразках

Параметр	Позначення зразка				
	$\Gamma_{\text{нат}}$	$\Gamma_{\text{термо}}$	Γ_{Fe}	Γ_{Cu}	$\Gamma_{\text{мікрохв}}$
Параметри ізотерми Ленгмюра					
q_m	99,999	138,865	3,856	400,410	100,155
K_L	$0,42 \cdot 10^{-3}$	$0,10 \cdot 10^{-3}$	$0,145 \cdot 10^{-3}$	$0,12 \cdot 10^{-3}$	$0,29 \cdot 10^{-3}$
СНП	3,440	3,757	3,857	3,760	3,884
R^2	0,66	0,47	0,83	0,89	0,70
Параметри ізотерми Фрейндліха					
n	0,363	0,357	0,370	0,549	0,655
K_F	$0,05 \cdot 10^{-3}$	$0,01 \cdot 10^{-3}$	$0,064 \cdot 10^{-3}$	$1,72 \cdot 10^{-3}$	$6,35 \cdot 10^{-3}$
СНП	3,671	3,971	3,664	4,081	3,805
R^2	0,96	0,92	0,97	0,98	0,97

Продовження таблиці 3.8

Параметри ізотерми Ленгмюра-Фрейндліха					
q_m	113,583	1,782	143,100	88,530	101,212
K_{FL}	$6,19 \cdot 10^{-3}$	0,019	$5,32 \cdot 10^{-3}$	$2,56 \cdot 10^{-3}$	$5,47 \cdot 10^{-3}$
n_{FL}	3,275	8,352	2,975	1,803	2,773
СНП	3,562	3,636	3,728	3,790	3,825
R^2	1,00	1,00	1,00	1,00	0,99

Ізотерми адсорбції NH_4^+ та PO_4^{3-} на природному та модифікованому глауконіті представлені на рисунках 3.18 та 3.19 відповідно.

Рисунок 3.18 – Ізотерми адсорбції NH_4^+ на глауконітових зразкахРисунок 3.19 – Ізотерми адсорбції PO_4^{3-} на глауконітових зразках

Форми кривих досить різні. Ізотерма адсорбції NH_4^+ відповідає типу IV за класифікацією IUPAC [153], а ізотерма PO_4^{3-} відповідає типу V. Відповідно до ізотерми типу V відносяться до мікропористих матеріалів, на відміну від ізотерми типу VI, де багат шарова адсорбція відбувається на однорідній непористій поверхні. Тому можна припустити, що NH_4^+ поглинається зовнішньою поверхнею зразків, але фосфат-іон добре фіксується в мікропорах. Це збігається з результатами дослідження пористості зразків до і після обробки. Як показано в таблиці 3.4, термообробка при високих температурах призводить до значного зменшення мікропористості на 42,3 %. Таким чином, саме прожарений зразок демонструє найменшу адсорбційну здатність для фосфату 1,78 мг/г (модель Ленгмюра-Фрейндліха). Проте, це підвищує адсорбційну здатність зразка для амонію з 0,723 мг/г до 20,67 мг/г. Крім того, мікрохвильова стимуляція зразка сприяє збільшенню адсорбційної здатності щодо амонію з 0,723 мг/г до 4,37 мг/г, а щодо фосфатів залишається майже на тому ж рівні (101,21 мг/г).

3.4. Кінетичні дослідження адсорбції фосфатів та іонів амонію на досліджуваних зразках

Модель псевдопершого порядку сорбції використовується для опису процесу, в якому швидкість адсорбції залежить від концентрації речовини у розчині. Зазвичай вона застосовується для процесів, що протікають на поверхні сорбента [149].

Модель псевдодругого порядку сорбції передбачає, що швидкість адсорбції залежить від квадрату концентрації речовини у розчині. Вона частіше використовується для опису процесів, що протікають як на поверхні, так і всередині сорбента. Обидві моделі допомагають у розумінні кінетики адсорбції та визначенні параметрів, таких як швидкість адсорбції та максимальна адсорбційна потужність [150].

Модель Бойда використовується для опису адсорбції, що відбувається на поверхні сорбента. Вона передбачає, що швидкість адсорбції залежить від

концентрації речовини в розчині. Висока концентрація сприяє швидкій адсорбції, а низька – повільній. Ця модель корисна для опису процесів адсорбції на поверхні сорбента та прогнозування їхньої ефективності [148].

Модель внутрішньопористої дифузії використовується для адсорбції в міжчастинковому просторі сорбента. Вона передбачає, що речовина розподіляється між різними частинками сорбента та розчином. Ця модель корисна для визначення процесів адсорбції в глибині сорбента та вивчення механізмів цього процесу [148].

3.4.1. Моделювання в рамках кінетичних моделей поглинання фосфатів

Клиноптилоліт

Кінетичні криві сорбції фосфатів природним, термічно, Fe- та Cu-модифікованим клиноптилолітом за моделями Бойда, внутрішньопористої дифузії, псевопершого та псевдодругого порядку наведені на рисунках 3.20 та 3.21. Кінетичні параметри, визначені за дослідженими моделями, а також коефіцієнти детермінації R^2 наведені в таблиці 3.9.

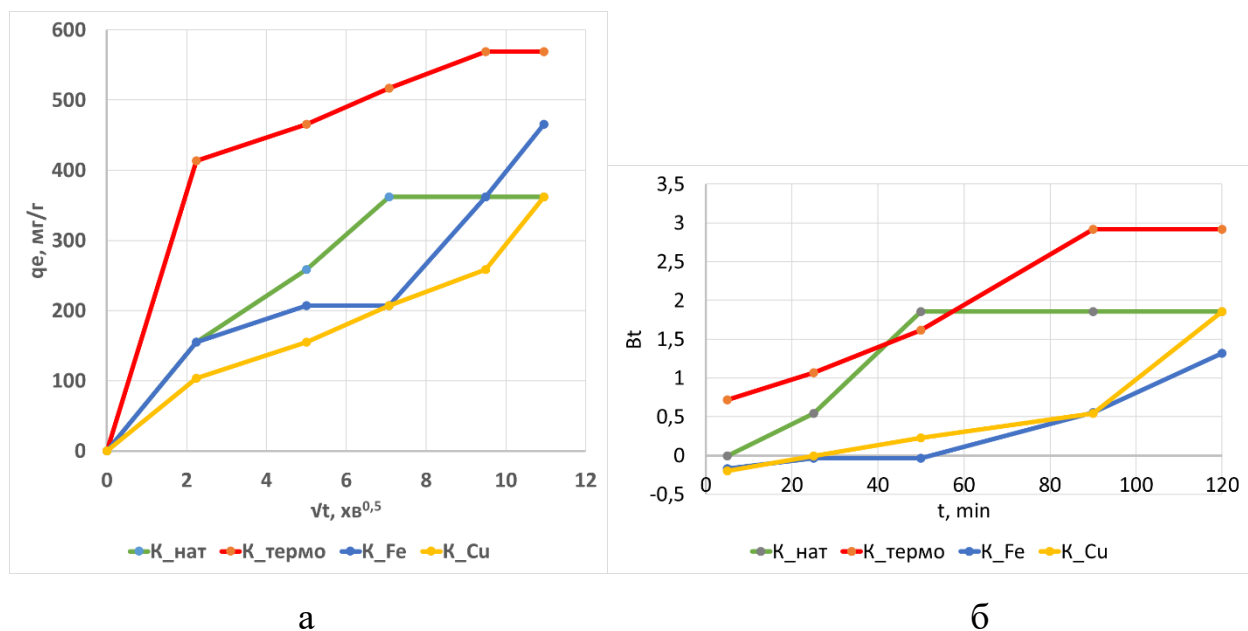


Рисунок 3.20 – Кінетичні моделі поглинання фосфатів на клиноптилоліті а) внутрішньопористої дифузії, б) Бойда

Таблиця 3.9

Параметри кінетичних моделей адсорбції фосфатів на клиноптилоліті

Показник	K_нат	K_термо	K_Fe	K_Cu
Модель псевдо-першого порядку				
q_e	357,326	530,402	540,988	361,564
k_1	0,074	0,302	0,014	0,019
R^2	0,96	0,97	0,83	0,89
Модель псевдо-другого порядку				
q_e	400,000	588,235	555,555	400,000
k_2	$0,29 \cdot 10^{-3}$	$0,37 \cdot 10^{-3}$	$0,04 \cdot 10^{-3}$	$0,07 \cdot 10^{-3}$
R^2	0,95	0,74	0,72	0,84
Модель внутрішньопористої дифузії				
k	32,830	43,517	37,080	29,285
C	59,840	170,390	18,030	11,430
R^2	0,88	1,00	1,00	0,96

Як видно з графічних залежностей на рисунку 3.20, на природному та термічно модифікованому клиноптилоліті поглинання протікає у дві стадії, в початковий момент часу процес протікає у зовнішньодифузійній області, однак з часом він переноситься у другу область, де лімітуючою стадією може бути або поверхнева адсорбція, або внутрішня дифузія. Криві металомодифікованих зразків мають лінійний характер як у випадку моделі Бойда, так і моделі внутрішньопористої дифузії, що свідчить про те, що на цих зразках лімітуючою стадією досить тривалий час є зовнішня дифузія, а отже, поглинання відбувається швидше та ефективніше.

Високі значення коефіцієнта детермінації у випадку моделі псевдопершого порядку (0,968) у порівнянні зі значеннями моделі псевдодругого порядку (0,74) для термічно обробленого зразка свідчить про переважання поверхневої адсорбції над дифузійними процесами. Проте у випадку природного зразка обидві моделі мають високі значення R^2 , що свідчить про накладання адсорбційних процесів на дифузійні.

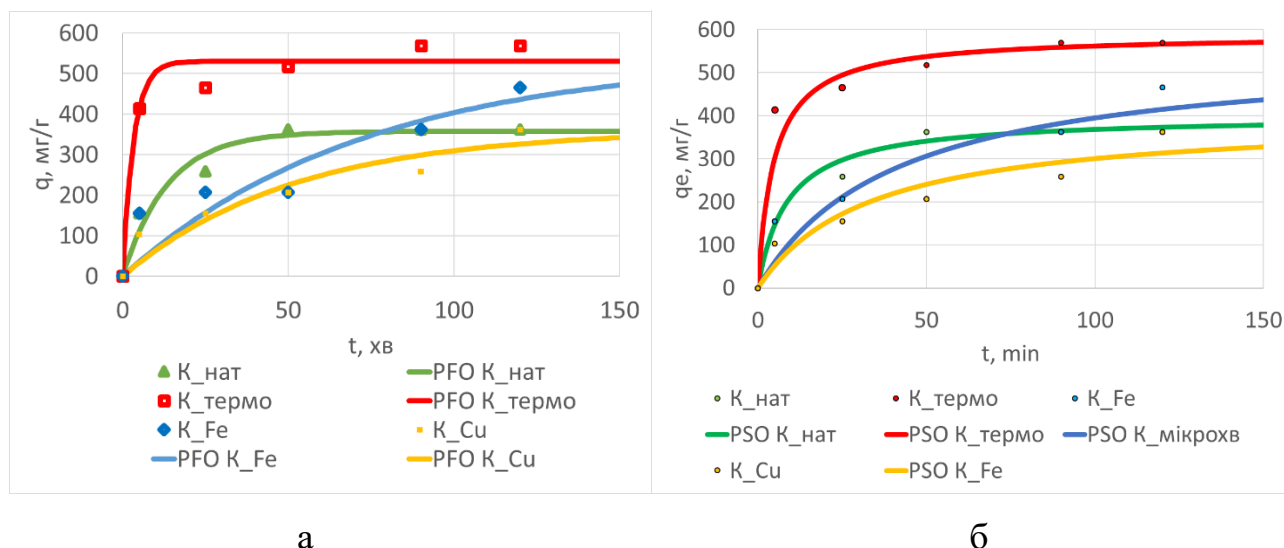


Рисунок 3.21 – Моделі псевдопершого (а) та псевдодругого (б) порядку сорбції фосфатів на клиноптилоліті

Отже, процес прожарювання клиноптилоліту за високої температури збільшує доступність його поверхні для фосфатів, а модифікування залізом та міддю найімовірніше сприяє збільшенню кількості активних центрів на його поверхні.

Глауконіт

Наведено кінетичні криві сорбції фосфатів різними типами глауконіту (природним, термічно обробленим, модифікованим з Fe та Cu за відповідними моделями на рисунку 3.22 та рисунку 3.23. У таблиці 3.10 представлені кінетичні параметри, що були визначені за допомогою вивчених моделей, а також коефіцієнти детермінації R^2 .

Таблиця 3.10

Параметри кінетичних моделей адсорбції фосфатів на глауконіті

Показник	$\Gamma_{\text{нат}}$	$\Gamma_{\text{термо}}$	Γ_{Fe}	Γ_{Cu}
Модель псевдо-першого порядку				
q_e	713,298	543,123	633,734	594,858
k_1	0,037	0,389	0,338	0,407
R^2	0,94	0,99	0,98	0,92

Продовження таблиці 3.10

	Модель псевдо-другого порядку			
q_e	833,333	588,235	666,667	714,286
k_2	$0,06 \cdot 10^{-3}$	$5,67 \cdot 10^{-3}$	$0,58 \cdot 10^{-3}$	$0,17 \cdot 10^{-3}$
R^2	0,91	0,62	0,86	0,06
	Модель внутрішньопористої дифузії			
k	65,480	40,980	48,860	49,237
C	60,430	202,300	225,660	197,610
R^2	0,95	1,00	1,00	0,70

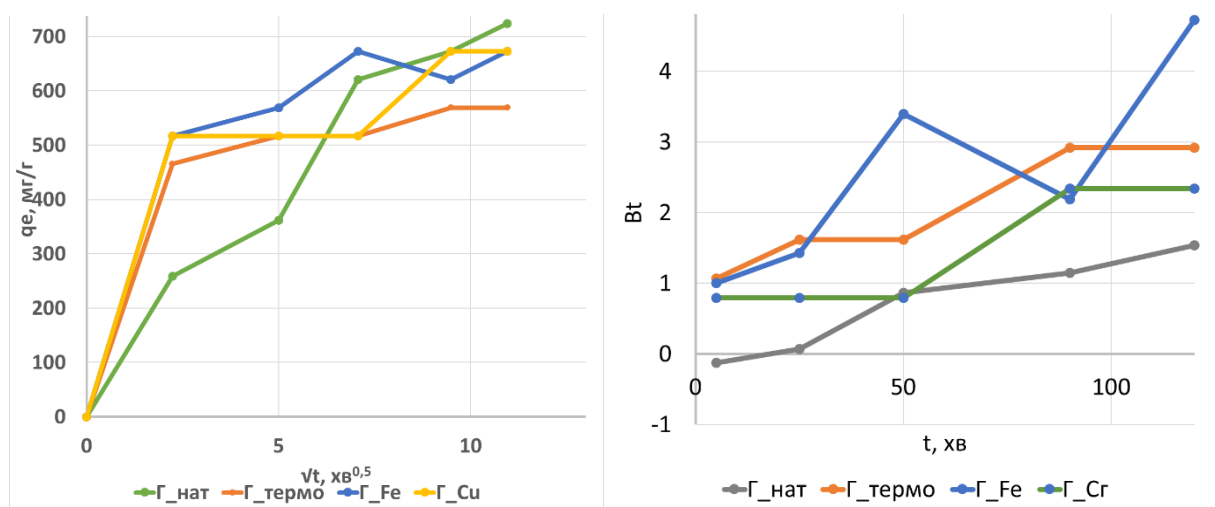


Рисунок 3.22 – Кінетичні моделі поглинання фосфатів на глауконіті

а) внутрішньопористої дифузії, б) Бойда

Як видно з графіків, побудованих за моделлю Бойда, процес поглинання на всіх модифікованих зразках є багатостадійним, на відміну від природного. Це свідчить про те, що модифікування не тільки впливає на ефективність поглинання, але й змінює його механізм.

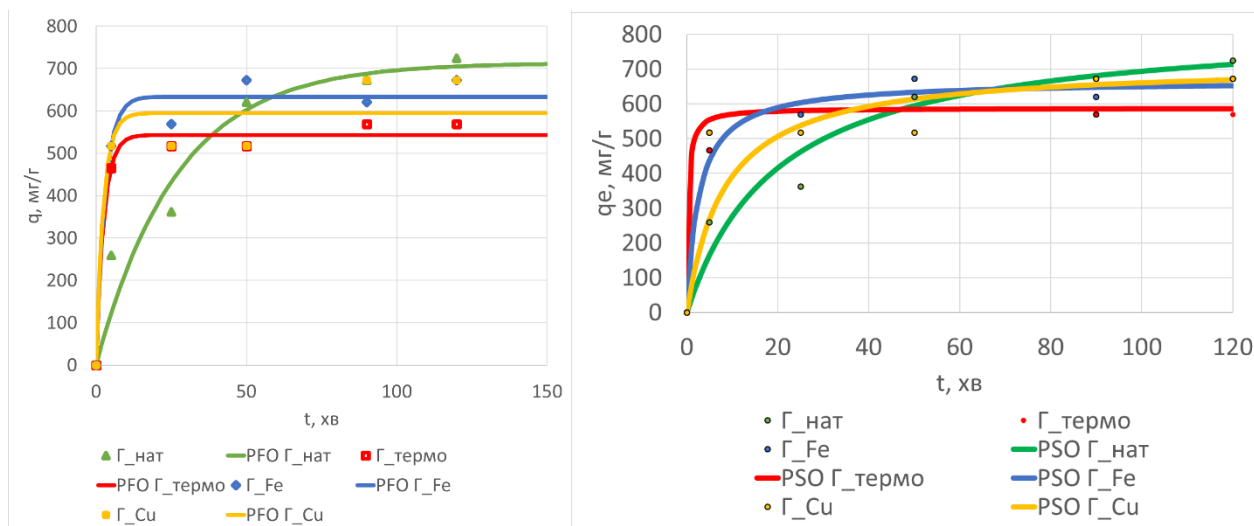


Рисунок 3.23 – Моделі псевдопершого та псевдодругого порядку сорбції фосфатів на глауконіті

Судячи з графіку моделі внутрішньопористої дифузії, поглинання фосфатів на природному глауконіті лімітується тільки зовнішньою дифузією, тоді як після модифікування на цей процес накладаються інші фактори. Зробити висновок про домінуючі фактори можна за допомогою моделювання процесу в рамках моделей псевдо-першого та псевдо-другого порядків. Виходячи з розрахованих коефіцієнтів детермінації, саме модель псевдо-першого порядку ($R^2 > 0,9$) найкраще описує поглинання фосфатів на глауконітових зразках, що свідчить про переважання поверхневої адсорбції над дифузійними процесами.

3.4.2. Моделювання в рамках кінетичних моделей поглинання амонію

Клиноптилоліт

Представлені на рисунку 3.24 та 3.25 кінетичні криві адсорбції амонію за допомогою природного, термічно, мікрохвильово-, Fe- та Cu-модифікованого клиноптилоліту відображають дані за моделями Бойда та внутрішньопористої дифузії. Результати аналізу кінетичних параметрів, отриманих за цими моделями, разом із коефіцієнтами детермінації R^2 , представлені в таблиці 3.11.

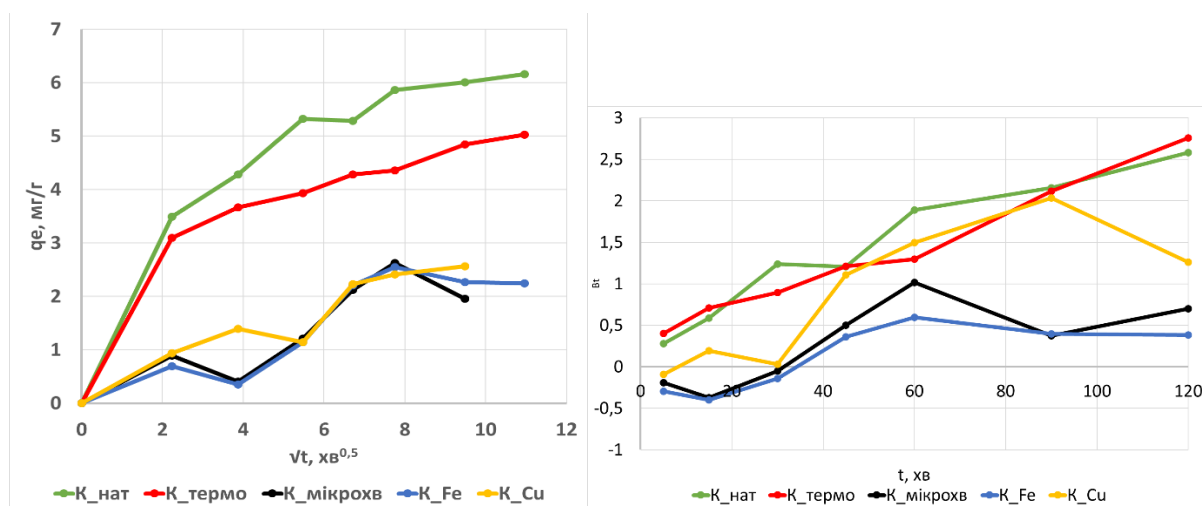


Рисунок 3.24 – Кінетичні моделі поглинання амонію на клиноптилоліті
а) внутрішньопористої дифузії, б) Бойда

Таблиця 3.11

Параметри кінетичних моделей адсорбції амонію на клиноптилоліті

Показник	K_нат	K_термо	K_мікрохв	K_Fe	K_Cu
Модель псевдо-першого порядку					
q_e	5,674	4,409	2,451	2,555	2,451
k_1	0,143	0,211	0,031	0,028	0,043
R^2	0,95	0,93	0,83	0,87	0,87
Модель псевдо-другого порядку					
q_e	6,460	5,227	3,367	3,833	2,788
k_2	0,023	0,025	0,006	0,004	0,020
R^2	0,92	0,72	0,62	0,75	0,75
Модель внутрішньопористої дифузії					
k	0,499	0,384	0,230	0,245	0,27
C	1,653	1,417	0,103	0,009	0,149
R^2	0,80	0,95	0,89	0,81	0,91

Лінійний характер кривих моделі Бойда для натурального та термічно модифікованого зразків клиноптилоліту свідчить про дифузійний характер процесу. Наявність декількох ділянок на кривих металомодифікованих та опроміненого зразків вказує на накладання або плівкової дифузії, або внутрішнього масопереносу.

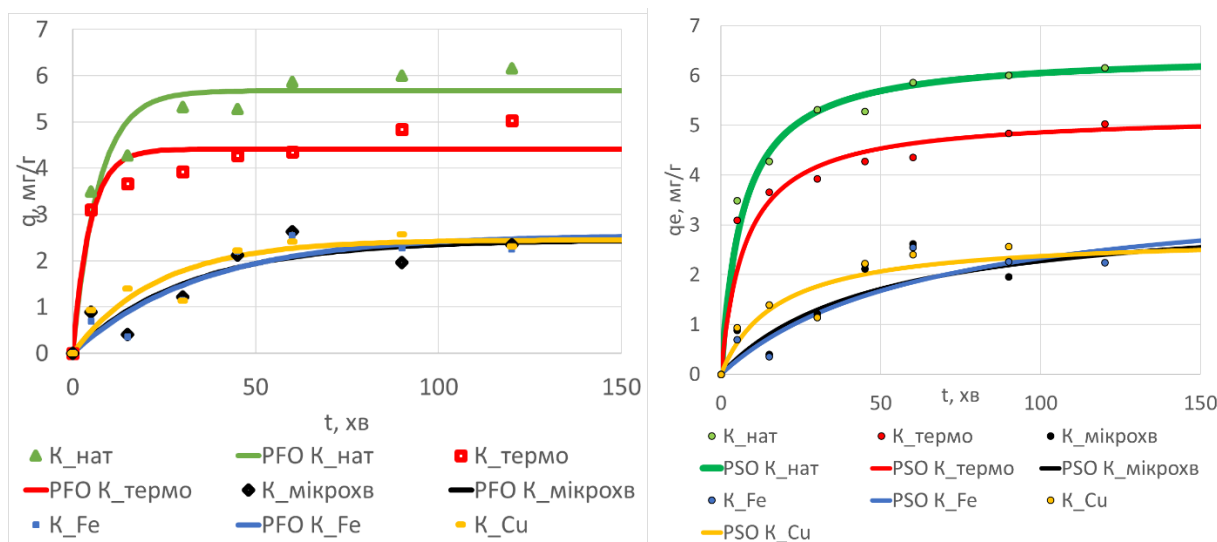


Рисунок 3.25 – Моделі псевдопершого та псевдодругого порядку сорбції амонію на клиноптилоліті

Оскільки коефіцієнт C у модифікованих зразках зменшується, тому можна зробити припущення про накладання внутрішньої дифузії. Близькі значення коефіцієнтів детермінації в моделях псевдо-першого та псевдо-другого порядків можуть вказувати про рівнозначний вплив як адсорбційних, так і дифузійних процесів.

Глауконіт

Кінетичні криві сорбції амонію природним, термічно, мікрохвильово-, Fe- та Cu-модифікованим глауконітом згідно з моделями Бойда та внутрішньопористої дифузії наведено на рисунках 3.26 та 3.27. Кінетичні параметри, визначені за дослідженими моделями, а також коефіцієнти детермінації R^2 наведені в таблиці 3.12.

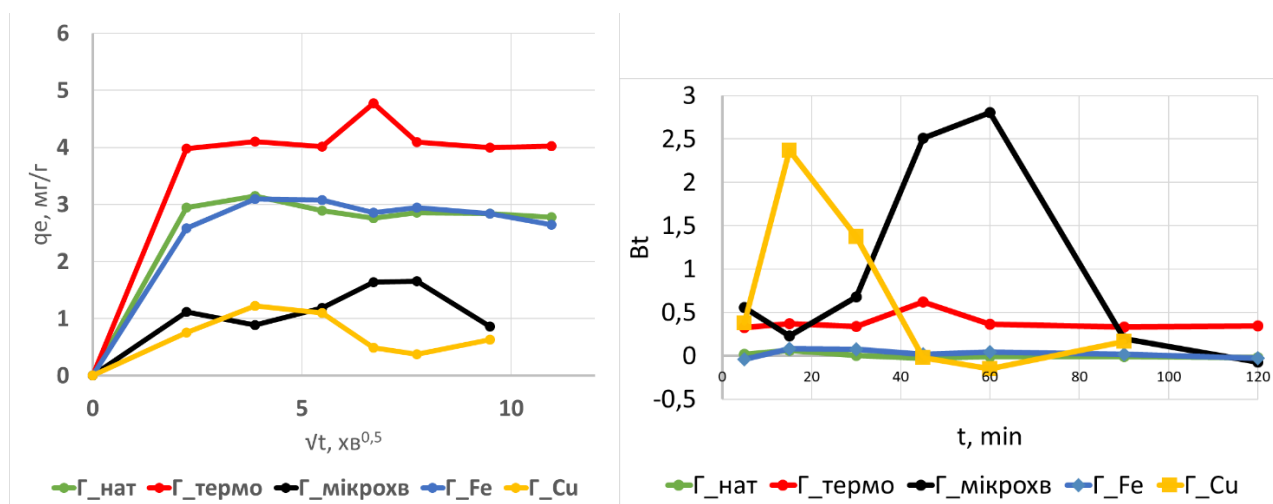


Рисунок 3.26 – Кінетичні моделі поглинання амонію на глауконіті

а) внутрішньопористої дифузії, б) Бойда

Таблиця 3.12

Параметри кінетичних моделей адсорбції амонію на глауконіті

Показник	Г_нат	Г_термо	Г_мікрохв	Г_Fe	Г_Cu
	Модель псевдо-першого порядку				
q_e	2,889	4,167	1,135	2,900	0,763
k_1	3,866	0,618	2,287	0,443	2,207
	Модель псевдо-другого порядку				
q_e	-	-	-	-	-
k_2	-	-	-	-	-
R ²	Не моделюється				
	Модель внутрішньопористої дифузії				
k	1,159	0,254	0,050	0,169	0,022
C	1,603	2,148	0,698	1,524	0,544
R ²	0,32	0,85	0,63	0,36	0,03

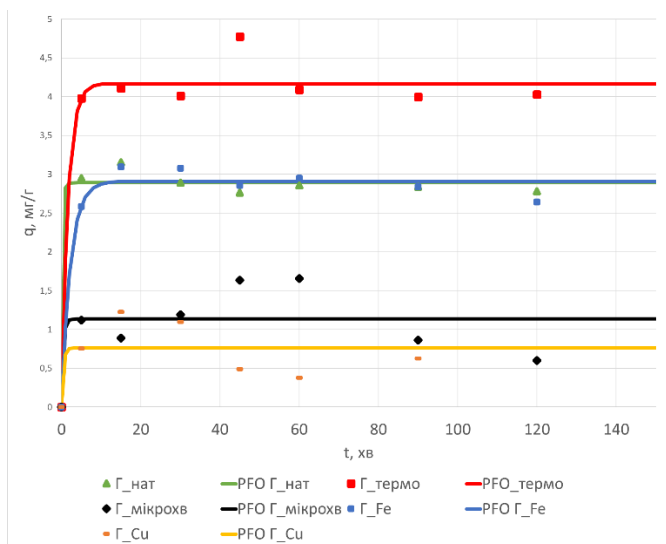


Рисунок 3.27 – Моделі псевдопершого порядку сорбції амонію на глауконіті

Майже лінійний характер кривих опроміненого та мідьмодифікованого глауконіту може вказувати на зовнішньодифузійний механізм поглинання амонію на глауконіті. Збільшення коефіцієнту C внаслідок відпалу природного зразку свідчить про зростання впливу поверхневої адсорбції на поглинання амонію. Очевидним є збіг механізмів поглинання на природному та Fe-модифікованому зразках, може пояснюватись наявністю значної кількості залізовмісних активних центрів в обох зразках. Тому тут ми можемо спостерігати дві стадії процесу, які можуть свідчити про зовнішньодифузійний механізм поглинання амонію на початковій стадії з поступовим переважанням процесів плівкової адсорбції, про що свідчать, окрім того, дуже високі показники R^2 .

Висновки до розділу 3

1. Структурні дослідження природних зразків показали, що основною фазою сокирницького клиноптилоліту є клиноптилоліт (61,7 %) з незначними кількостями калієво-алюмінієвого гідрату оксиду кремнію (23,0 %), оксиду кремнію (15,2 %) та мусковіту (0,2 %). Основними фазами глауконіту є кварц (35,6 %), селадоніт (29,1 %) і палигорськіт (20,2 %) з незначними кількостями калієвого залізофосфату (10,0 %) і розеніту (5,1 %).

2. Результати рентгенофлуоресцентного аналізу показали, що прожарювання природного клиноптилоліту збільшує вміст оксидів алюмінію з 13,85 % до 20,5 %. Модифікування зразків хлоридом феруму (III) під дією мікрохвильового опромінення є більш ефективним, збільшуючи вміст Fe_2O_3 з 2,4 % до 5,35 %. Модифікування хлоридом міді спричиняє введення до складу зразка CuO у кількості 1,8 %. Прожарювання глауконіту збільшує вміст оксиду силіцію з 66,02 % до 72,25 %, зменшуючи вміст оксиду кальцію з 6,15 % до 3,4 %. Опромінення в розчині хлориду заліза (III) збільшує вміст Fe_2O_3 з 13,66 % до 21,24 %, сприяючи кращому поглинанню фосфатів, ніж у клиноптилоліту.

3. Результати електронної мікроскопії вказали на те, що термічна або мікрохвильова обробка глауконіту змінює як форму зерен, так і морфологію зразка. Великі агрегати розміром ~ 20 мкм під час обробки розпадаються на дрібніші фрагменти (5-10 мкм) з сильно розвиненою поверхнею. Клиноптилоліт форму зерен (2-10 мкм) під дією обробки не змінює.

4. Встановлено, що прожарювання при 550°C призводить до зменшення площі поверхні БЕТ у клиноптилоліті, зокрема за рахунок поверхні мікропор, на відміну від мікрохвильового опромінення. Попередня обробка FeCl_3 і CuCl_2 під дією мікрохвильового опромінення призводить до збільшення площі мікропор, хоча площа поверхні за БЕТ трохи зменшується. Порядок значень поверхні БЕТ для клиноптилоліту: $K_{\text{Fe}} > K > K_{\text{Cu}} > K_{\text{мікрохв}} > K_{\text{термо}}$. Форма кривої, що представляє зміну кількості адсорбованого N_2 як функції тиску, відповідає ізотермі типу IV, типово характерній для мезопористого адсорбенту. Вимірювання площі поверхні БЕТ показали, що високотемпературна обробка призводить до її зменшення. Однак важливо зазначити, що це зменшення в першу чергу пояснюється зменшенням площі поверхні мікропор, тоді як збільшення площі зовнішньої поверхні зразка глауконіту під впливом мікрохвильового опромінення супроводжується зменшенням площі мікропор.

5. Термічне модифікування зсуває точку нульового заряду до рН 8-8,4, надаючи зразкам амфотерні властивості для адсорбції катіонів і аніонів у ширшому діапазоні рН порівняно з натуральними зразками. Низький рН (3,5-4 для міді та 6 для заліза) модифікованих зразків свідчить про їхню кислу реакцію з водою, що підвищує ефективність адсорбції катіонів через збільшення кількості активних позитивно заряджених груп на поверхні.

6. Модифікування позитивно впливає на сорбцію NH_4^+ на клиноптилоліті в діапазоні рН 2,3 до 9,3, а в рН рівному 12, всі модифіковані зразки збільшують ефективність сорбції в 2 і більше раз. Глауконітові зразки показали, що термічне модифікування позитивно впливає на сорбцію у всьому діапазоні рН, а металомодифіковані не значно, але підвищують ефективність поглинання амонію. Адсорбційна ефективність поглинання фосфатів у сильнокислomu середовищі (рН = 2) найнижча для природного глауконіту, тоді як Fe-модифікований глауконіт показує ефективність 15-23 % при всьому діапазоні рН, термічно модифікований глауконіт ефективний майже як природний, але з більшою здатністю до поглинання при низьких рН, найнижчою ефективністю характеризується Cu-модифікований зразок; Cu-модифікований клиноптилоліт має ефективність 15 %, при високому рН ефективність поглинання Fe-модифікованого клиноптилоліту зменшується порівняно з природним, а термічна обробка знижує ефективність клиноптилоліту при рН = 2.

7. Процес адсорбції PO_4^{3-} на природних і всіх модифікованих зразках клиноптилоліту найкраще описується за допомогою моделі Ленгмюра-Фрейндліха. Адсорбція NH_4^+ на природних та Fe- і мікрохильовоопроміненому зразках найкраще описується за допомогою моделі Ленгмюра-Фрейндліха, але процес на прожареному та Cu-модифікованому клиноптилоліті краще характеризується за допомогою моделі Фрейндліха. Найвищу адсорбційну здатність щодо NH_4^+ 4,375 мг/г та 2,879 мг/г показав модифікований Fe та термічно оброблений клиноптилоліт. Зразки, модифіковані металом, демонструють значно вищу сорбційну здатність щодо PO_4^{3-} (від 800,62 мг/г для

Си-вмісного зразка до 813,14 мг/г для зразка, модифікованого Fe), ніж природні (280,86 мг/г) або термічно оброблені зразки (713,568 мг/г). Клиноптилоліт веде себе як сорбент для PO_4^{3-} і як іонообмінник для іонів NH_4^+ .

8. Найкраще на глауконіті ізотерми адсорбції обох забруднюючих речовин описуються моделлю Ленгмюра-Фрейндліха. Форма ізотерми адсорбції PO_4^{3-} свідчить про наявність у структурі глауконіту мікропор, а ізотерма адсорбції NH_4^+ вказує на утворення полімолекулярного шару на однорідній непористій поверхні поглинача. Тому можна припустити, що NH_4^+ поглинається зовнішньою поверхнею зразків, але фосфат-іон добре фіксується в мікропорах. Термічно оброблений зразок демонструє найнижчу адсорбційну здатність для фосфату (1,78 мг/г), але кращу адсорбційну здатність для амонію (20,66 мг/г). Опромінення та модифікування металами покращує сорбційну здатність щодо амонію (опромінений – 4,36 мг/г, Fe – 3,67 мг/г, Си – 4,11 мг/г), а хімічне модифікування солями феруму – щодо фосфатів (143,1 мг/г).

9. Поглинання фосфатів на природному та термічно модифікованому клиноптилоліті відбувається в два етапи: початковий – зовнішньодифузійний, наступний лімітується поверхневою адсорбцією або внутрішньою дифузією. Для металомодифікованих зразків поглинання тривалий час лімітується зовнішньою дифузією, що робить процес швидшим і ефективнішим. Механізм поглинання PO_4^{3-} на глауконіті змінюється після модифікування, переходячи від зовнішньої дифузії до багатостадійного процесу, де домінує поверхнева адсорбція, як показує модель псевдопершого порядку з високими значеннями $R^2 (>0,9)$.

10. Механізм поглинання амонію на клиноптилоліті має дифузійний характер, причому для металомодифікованих та опромінених зразків накладається внутрішня дифузія, що підтверджується лінійним характером кривих моделі Бойда та близькими значеннями коефіцієнтів детермінації для моделей псевдопершого і псевдодругого порядків. На глауконіті майже лінійний характер кривих для опроміненого та мідьмодифікованого глауконіту вказує на зовнішньодифузійний механізм поглинання амонію, а збільшення

коефіцієнта C після прожарювання свідчить про зростання впливу поверхневої адсорбції; збіг механізмів поглинання на природному та Fe-модифікованому зразках пояснюється наявністю залізовмісних активних центрів, що призводить до двох стадій процесу: початкового зовнішньодифузійного та поступового переважання плівкової адсорбції.

РОЗДІЛ 4. ПРОПОЗИЦІЇ ЩОДО ПРАКТИЧНОЇ РЕАЛІЗАЦІЇ ПРОЦЕСУ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ПРИ СУМІСНІЙ ПРИСУТНОСТІ ЕВТРОФІКУЮЧИХ АГЕНТІВ

4.1. Дослідження сорбції евтрофікуючих агентів на природному та модифікованих зразках клиноптилоліту в динамічних умовах

Дослідження сорбції евтрофікуючих агентів на природному та модифікованих зразках проводили на базі Вільнюського технічного університету ім. Гедимінаса, м Вільнюс, Литовська Республіка (рис. 4.1 та 4.2).

Дані спостереження здійснювали на 5 видах клиноптилолітових зразків, а саме клиноптилоліті природному, прожареному протягом 3 год при температурі 550 °С, мікрохвильовоопромінену протягом 30 хв, Fe- та Cu-модифікованому у полі дії мікрохвильового випромінювання (рис. 4.1 та 4.2). Очищенню піддавали не модельні розчини, а побутові стічні води приватного господарства.

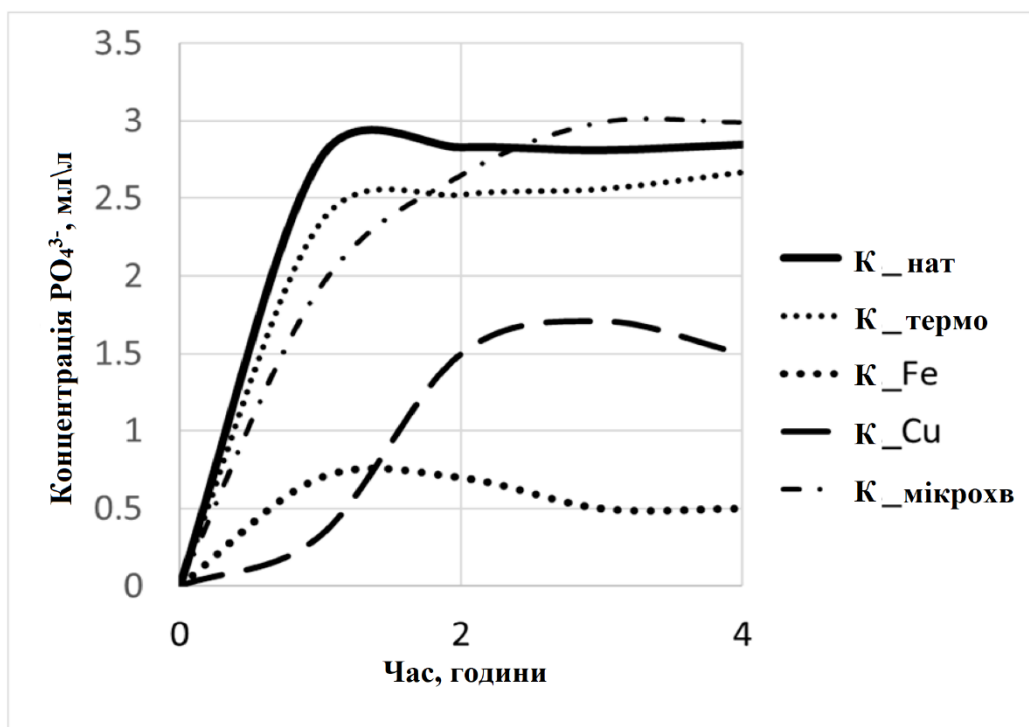


Рисунок 4.1 – Зміна концентрації PO_4^{3-} на виході з колонки у часі

Дослідження показали, що всім модифікованим зразкам властива краща сорбційна здатність щодо фосфатів у порівнянні з природним зразком, однак очевидною є перевага металовмісних опромінених зразків, зокрема залізо- та мідєвмісного. Тоді як при поглинанні амонію ця різниця є менш суттєвою, однак все одно тенденція до покращення процесу очищення спостерігається у всіх модифікованих зразків.

Очевидним є, що найкращу ефективність очищення від обох забрудників забезпечують Fe- та Cu-модифіковані зразки клиноптилоліту, опромінені мікрохвильовим випромінюванням. Ступінь очищення від PO_4^{3-} та NH_4^+ залізовмісного зразка складає 85,56 % та 99,6 % відповідно, та мідєвмісного – 62,57 % та 99,13 % відповідно.

Експериментальні дослідження були проведені з використанням описаної пілотної установки для встановлення динамічної поведінки іонів NH_4^+ і PO_4^{3-} , захоплених на природному та модифікованому клиноптилоліті.

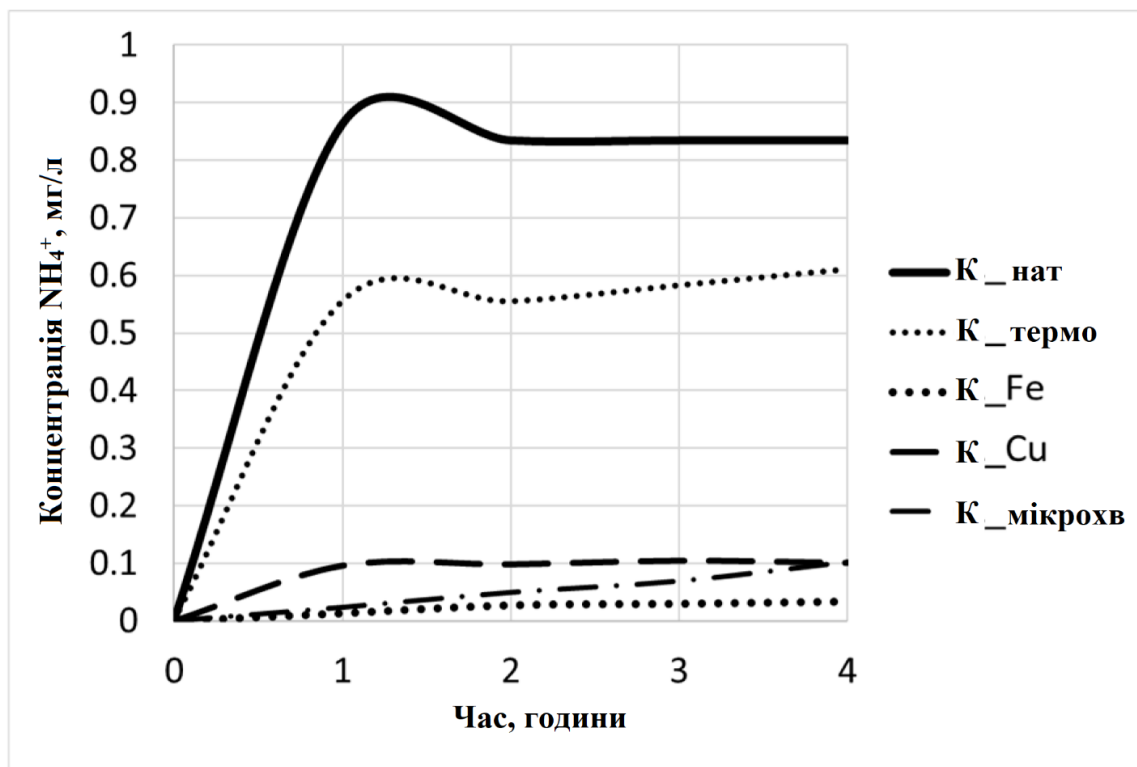


Рисунок 4.2 – Зміна концентрації NH_4^+ на виході з колонки у часі

На рисунку 4.2 показані криві виходу NH_4^+ на зразках клиноптилоліту при концентрації 10 мг/л і швидкості потоку стічної води 0,96 л/год при 20 °С. Криві виходу природного та термічно модифікованого клиноптилоліту показують більш швидке насичення (приблизно через 1 годину 15 хвилин вийшли на насичення зразки, ефективність поглинання подальший час становила 91,7 % та 94 % відповідно), ніж модифіковані металами та опромінені (навіть через 4 години ці зразки показали досить високу ефективність понад 95 % та на насичення так і не вийшли). Ефективність поглинання Fe- і Cu-модифікованими зразками коливається від 99,1 % до 99,7 %.

Ефективність поглинання PO_4^{3-} на рисунку 4.3 вказує на зовсім іншу динамічну поведінку досліджуваних зразків. Три зразки — природний, термічний і опромінені — досягли точки насичення за 1 годину з меншою ефективністю 16,4 %, 21,6 % і 11,2 % відповідно (рис. 4.3). У той час як Fe- та Cu-клиноптилоліт не досягли насичення навіть через 4 години, демонструючи ефективність 85,6 % та 62,6 % відповідно. Порівняно з іншими сорбентами, які одночасно видаляють зі стічних вод азот і фосфор, отримано конкурентні результати.

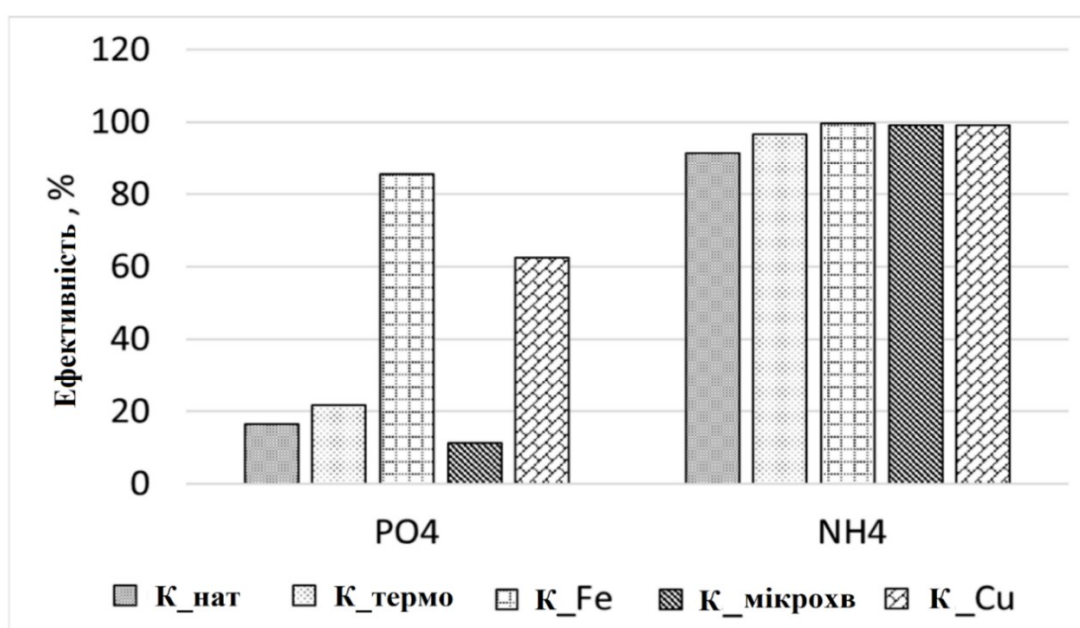


Рисунок 4.3 – Ефективність поглинання на клиноптилолітових зразках

4.2. Дослідження сорбції евтрофікуючих агентів на природному та модифікованих зразках глауконіту в динамічних умовах

В рамках спільного українсько-литовського проекту «Природозберігаюча технологія очищення стічних вод екологічно чистими модифікованими природними сорбентами від азоту, фосфору та поверхнево-активних речовин» була проведена апробація дослідних зразків на лабораторній установці кафедри охорони навколишнього середовища і водного господарства, Вільнюський технічний університет імені Гедимінаса [154].

На рисунку 4.4 чітко видно, що в перші дві години як природні, так і мікрохвильові зразки продемонстрували найвищу ефективність видалення PO_4^{3-} порівняно з термічно обробленим сорбентом. Через три години всі зразки досягли майже однакової ефективності поглинання. Найкращий результат сорбції PO_4^{3-} продемонстрував природний глауконіт і трохи гірший – зразок, опромінений у мікрохвильовій печі. Термічне модифікування значно погіршує сорбційні властивості глауконіту щодо фосфатів.

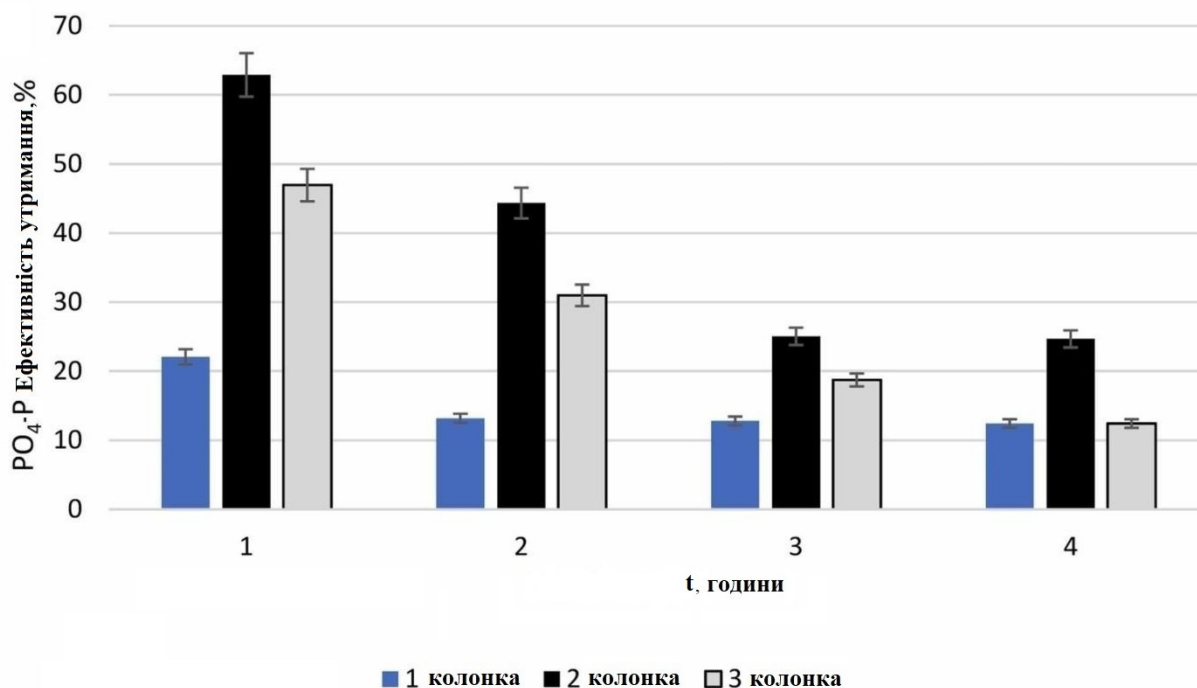


Рисунок 4.4 – Ефективність поглинання фосфатів на глауконітових зразках

Протилежні результати спостерігаються при поглинанні амонію. Як видно з рисунка 4.5, вищу ефективність поглинання протягом першої години демонструють натуральні та термічно оброблені зразки. Однак згодом ефективність затримування амонію починає різко знижуватися як для природних, так і для мікрохвильових зразків. При цьому термічно оброблений сорбент продовжує ефективно очищати воду (ефективність понад 80 %) навіть через 3 години безперервної роботи. Таким чином, у разі очищення амонійного азоту термічна обробка глауконіту значно підвищує його сорбційну здатність.

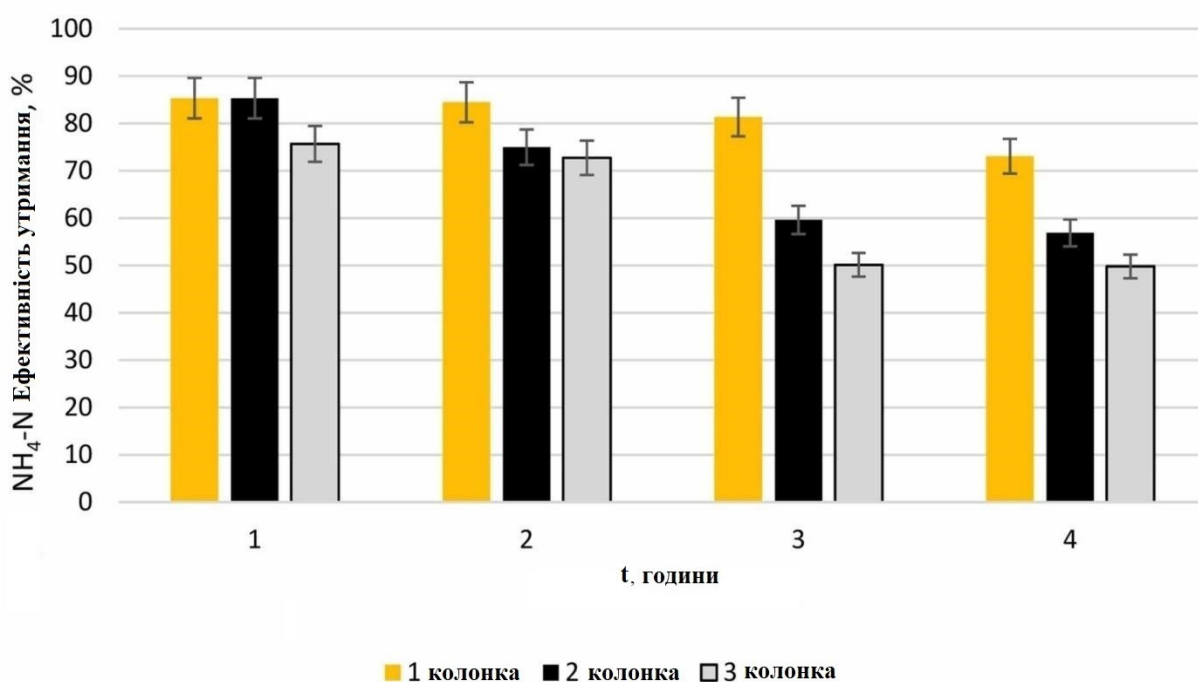


Рисунок 4.5 – Ефективність поглинання амонію на глауконітових зразках.

Таким чином, у всіх колонках відбувалося вловлення фосфатного фосфору та амонійного азоту. Найефективніше PO_4^{3-} сорбує природний глауконіт, а амонійний азот — глауконіт, прожарений у муфельній печі протягом 3 год при 550 °С. Загалом усі три колонки видаляли амонійний азот ефективніше, ніж фосфатний фосфор.

4.3. Адсорбція з реальних розчинів стічних вод на досліджуваних зразках

Для оцінки сорбентів в реальних умовах було відібрано стічні води комплексу громадського харчування перед відстійником та проведені дослідження у статичних умовах з визначенням максимальної сорбційної ємності. Концентрація початкова по амонію складала 14,05 мг/л та по фосфатах 49,75 мг/л. У колби ємністю 250 мл додавали по 1 граму зразку та заливали 100 мл стічної води. Як видно з рисунків 4.6 та 4.7, досліджувані зразки можна розмістити у такій послідовності в залежності від їх максимальної сорбційної ємності по відношенню до фосфатів: мідьмодифікований глауконіт (3,45 мг/г) > термічно оброблений глауконіт (1,79 мг/г) > натуральний глауконіт (1,31 мг/г) > мідьмодифікований клиноптилоліт (1,24 мг/г). Всі зразки клиноптилоліту, крім мідьмодифікованого, не поглинали фосфати зі стічних вод, тому можна припустити, що під час сорбції органічні речовини можуть блокувати активні центри клиноптилоліту, що знижує його здатність до адсорбції фосфатів. У стічних водах також можуть бути присутні інші іони (наприклад, нітрати, сульфати, хлориди), які конкурують з фосфатами за активні центри на поверхні клиноптилоліту.

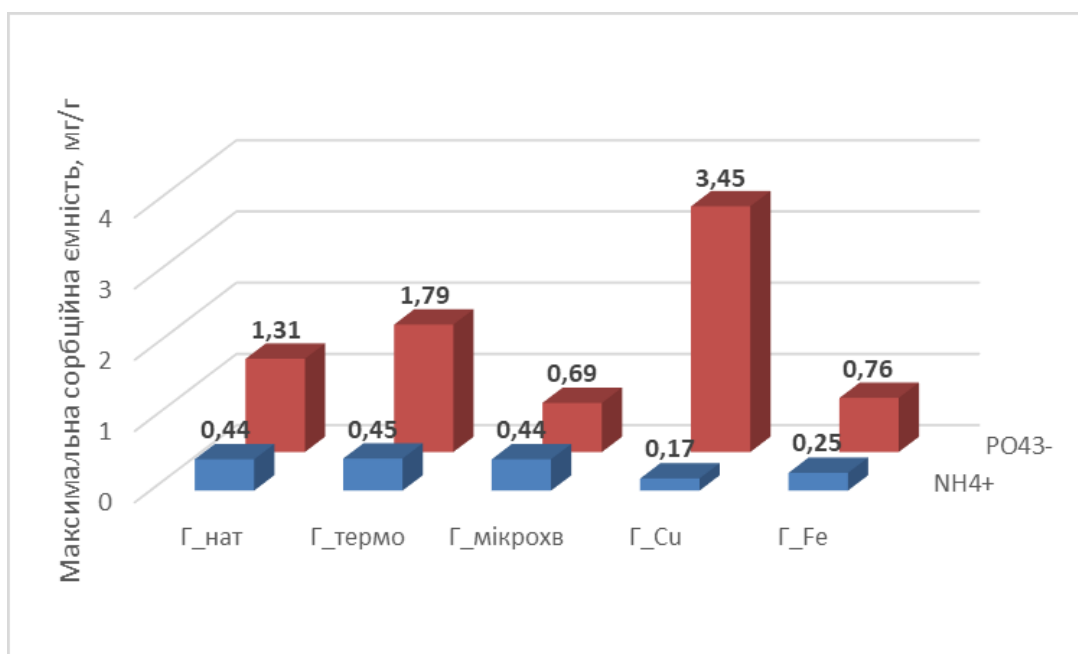


Рисунок 4.6 – Дослідження по глауконіту на реальних стічних водах

За результатами експериментів очищення реальних стічних вод, представлених на рисунках 4.6 та 4.7, визначено, що максимальну сорбційну ємність зразків щодо амонію можна розташувати у такій послідовності: Fe-модифікований клиноптилоліт (0,65 мг/г) > термічно модифікований глауконіт (0,45 мг/г) > натуральний глауконіт (0,44 мг/г), опромінений глауконіт (0,44 мг/г) > натуральний клиноптилоліт (0,4 мг/г) > Cu-модифікований клиноптилоліт (0,35 мг/г). Очевидно, що термічна обробка та опромінення, знижують сорбційну ємність клиноптилоліту щодо NH_4^+ , проте не впливають на сорбційні властивості глауконіту. Натомість модифікування металами призводить до зменшення сорбційної ємності глауконіту щодо амонію (Fe-модифікований 0,24 мг/г; Cu-модифікований 0,17 мг/г). Отже, у випадку поглинання NH_4^+ недоцільно проводити модифікування природного глауконіту, однак введення іонів феруму (III) у структуру клиноптилоліту суттєво покращує його сорбційні властивості щодо амонію.

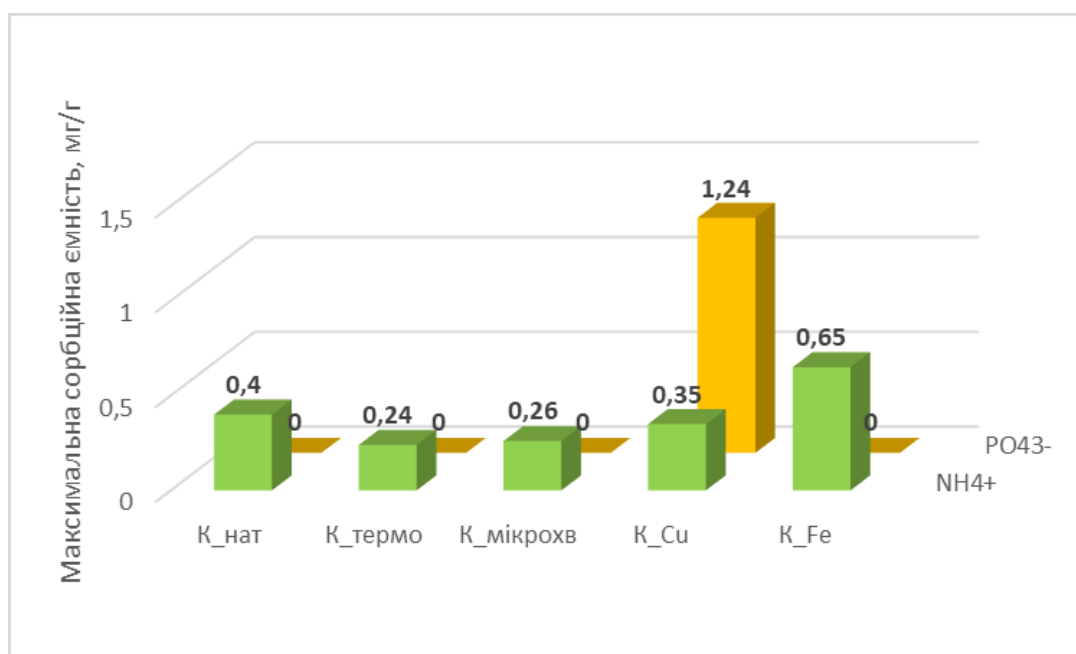


Рисунок 4.7 – Дослідження адсорбційної ємності клиноптилоліту з реальних стічних вод

В комплексному значенні для очищення побутових стічних вод саме цього закладу харчування, можна запропонувати фільтр з засипкою з

мідьмодифікованого клиноптилоліту, який показав найвищу адсорбційну здатність щодо евтрофікуючих агентів, при їх сукупній присутності, для використання в системі доочищення стічних вод.

4.4. Пропозиції практичного впровадження у системах очищення побутових стічних вод

Оскільки є проблема з потраплянням до стічних вод евтрофікуючих агентів, пропонується використовувати модифіковані сорбенти, враховуючи вміст PO_4^{3-} та NH_4^+ у побутових стічних водах після біологічного очищення, як наповнювачі, в системах третинного очищення (рис. 4.8).

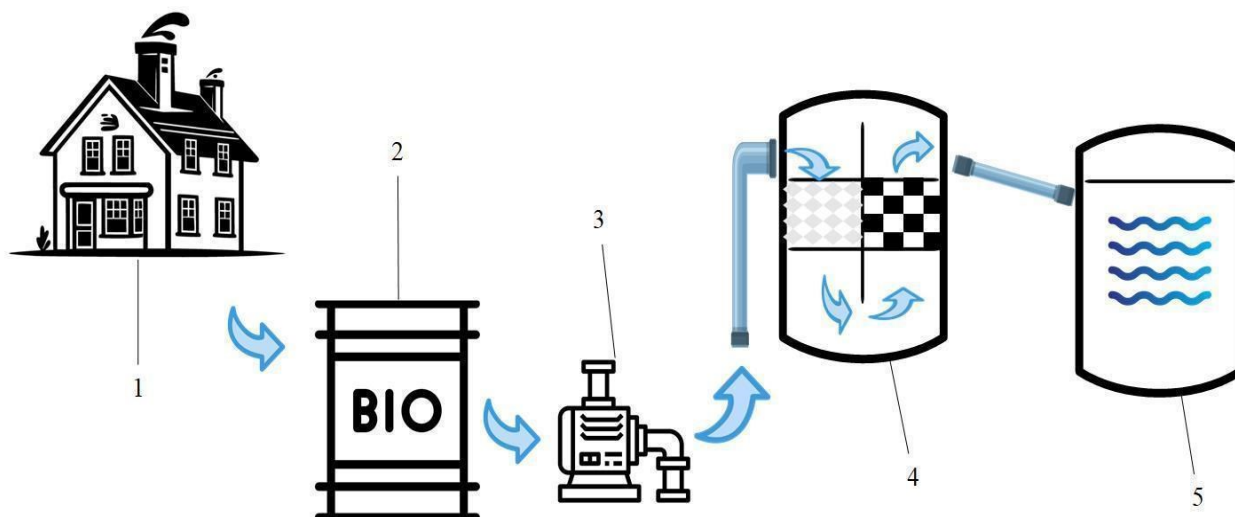


Рисунок 4.8 – Пропозиції до практичного впровадження у системах очищення побутових стічних вод: 1 – домогосподарство, 2 – станція біологічної очистки, 3 – насос, 4 – додаткова система доочищення стічних вод, 5 – відстійник.

Третинну очистку (рис. 4.9) рекомендується ставити після біологічної, оскільки біологічний процес окиснює органічні забруднення в стічних водах, але не завжди ефективно видаляє різноманітні хімічні сполуки та мікробіологічні показники, які можуть бути присутні в воді. Третинна очистка включає процеси, спрямовані на подальше зменшення концентрації різних забруднень, таких як важкі метали, сполуки азоту і фосфору, органічні речовини тощо.

Розташування третинної очистки після біологічної дозволяє максимально використати ефективність біологічних процесів у видаленні органічних забруднень, а потім зосередитися на видаленні інших типів забруднень, що залишилися, щоб досягти більш повного очищення стічних вод перед їх скидом у природні водойми.

Конструкція прототипної дослідної установки третинного очищення стічних вод розроблена групою литовських дослідників з Вільнюського технічного університету ім. Гедимінаса [154].

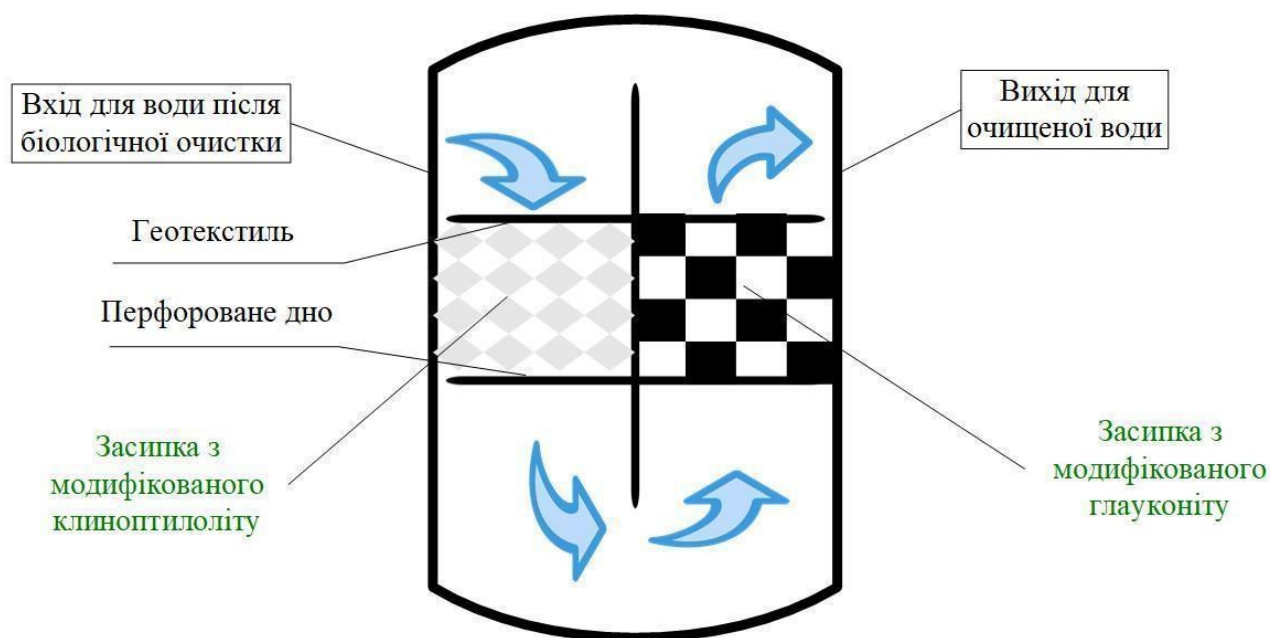


Рисунок 4.9 – Схематичне зображення пропонованого апарату третинного очищення (стрілки вказують напрямок потоку стічних вод)

Після біологічної очистки стічні води протікатимуть через апарат третинного очищення вниз, під тиском проходитимуть через шар модифікованого клиноптилоліту, а потім підніматимуться вгору через шар із засипкою з модифікованого глауконіту. Поверх шару клиноптилоліту встановлено геотекстиль для уловлювання зважених твердих частинок.

Висновки до розділу 4

1. Криві виходу NH_4^+ природного та опроміненого клиноптилоліту показують більш швидке насичення (приблизно через 1 годину 15 хвилин, ефективність поглинання в подальший час становила 91,7 % та 94 % відповідно), порівняно з металомодифікованими та опроміненим (через 4 години ефективність понад 95 %). Ефективність очищення на Fe- та Cu-модифікованих зразках коливається від 99,1 % до 99,7 %. Криві виходу PO_4^{3-} продемонстрували такі результати: природний, термічно оброблений і опромінений зразки досягли точки насичення протягом 1 години, при цьому їх ефективність знизилася на 16,4 %, 21,6 % і 11,2 % відповідно, а Fe- та Cu-клиноптилоліт не досягли точки насичення навіть після 4 годин, при цьому їх ефективність склала 85,6 % та 62,6 % відповідно. Отже, Fe- та Cu-модифіковані зразки є більш перспективними для використання в системах доочищення води.

2. Найкращий результат поглинання фосфатів в динамічних умовах продемонстрував природний глауконіт (після 1 години поглинання ефективність 63 %) та зразок, опромінений мікрохвильовим випромінюванням (після 1 години поглинання ефективність 47 %). Натомість при поглинанні амонію найбільшу швидкість видалення протягом першої години демонструють натуральний та термічно оброблений зразки. Однак згодом тільки термічно оброблений сорбент продовжує ефективно очищати воду (ефективність понад 80 %) навіть після використання протягом 3 годин. Таким чином, у разі очищення амонійного азоту термічна обробка глауконіту значно підвищує його сорбційну здатність.

3. Максимальна сорбційна ємність зразків щодо амонію з реальних стічних вод розташовується у такій послідовності: Fe-модифікований клиноптилоліт (0,65 мг/г) > термічно модифікований глауконіт (0,45 мг/г) > натуральний глауконіт (0,44 мг/г), опромінений глауконіт (0,44 мг/г) > натуральний клиноптилоліт (0,4 мг/г) > Cu-модифікований клиноптилоліт (0,35 мг/г). По відношенню до фосфатів зразки розміщуються у такому порядку: мідьмодифікований глауконіт (3,45 мг/г) > термічно оброблений

глауконіт (1,79 мг/г) > натуральний глауконіт (1,31 мг/г) > мідьмодифікований клиноптилоліт (1,24 мг/г).

4. Запропоновано схему системи доочистки побутових стічних вод для використання у приватних господарствах, що розташовується після біологічної очистки та складається з апарату третинного очищення із засипками з модифікованих глауконітових та клиноптилолітових зразків.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі представлено вирішення проблеми евтрофікації водойм, яка викликана недостатнім очищенням побутових стічних вод від іонів амонію і фосфатів, що сприятиме підвищенню рівня екологічної безпеки природних водних об'єктів.

1. Результати моніторингу якості води у водних об'єктах, які розташовані або ж беруть початок на території міста, свідчать про постійне зростання як кількості випадків, так і кратності перевищення гранично-допустимих концентрацій фосфатів (місцями понад 10ГДК) та амонійного азоту (понад 20ГДК) в них. Цей факт підтверджує необхідність впровадження систем третинного очищення стічних вод, а ігнорування цього явища може мати серйозні наслідки для водних ресурсів та здоров'я екосистем.

2. На основі огляду сучасних методів очищення стічних вод встановлено перспективність використання сорбційних матеріалів на основі природних мінералів, зокрема цеолітів та глин. Серед методів покращення їх сорбційних властивостей найбільшу ефективність мають термічна активація та хімічне модифікування розчинами солей Fe^{3+} та Cu^{2+} .

3. Структурні дослідження природних зразків показали, що сокирницький клиноптилоліт на більш ніж 60 % складається з клиноптилоліту з домішками калієво-алюмінієвого гідрату оксиду кремнію, оксиду кремнію та мусковіту; а глауконіту – з кварцу (35,6 %), селадоніту (29,1 %) та палигорськіту (20,2 %) з домішками калієвого залізофосфату і розеніту.

4. Результати порозиметрії довели, що досліджувані зразки є мезопористими матеріалами. Прожарювання природних зразків призводить до зменшення їх питомої поверхні, натомість мікрохвильове опромінення не призводить до суттєвих змін. Мікрохвильове опромінення клиноптилоліту у розчинах FeCl_3 і CuCl_2 спричиняє збільшення площі мікропор на 50,43 % та 9,16 % відповідно.

5. Fe-модифікований та прожарений зразки клиноптилоліту показали найвищу адсорбційну здатність по відношенню до NH_4^+ , а саме 4,375 мг/г та

2,879 мг/г, відповідно. Найкращі сорбційні характеристики по відношенню до фосфатів мають опромінені Fe- та Cu-модифікований клиноптилоліт, максимальна сорбційна здатність яких склала 813,14 мг/г та 800,62 мг/г відповідно.

6. Прожарений зразок глауконіту показує найнижчу адсорбційну здатність до фосфатів (1,78 мг/г). На противагу цьому, збільшується адсорбційна здатність зразка щодо амонію 0,723 мг/г до 4,37 мг/г, для зразка, опроміненого в мікрохвильовій печі, адсорбційна здатність для фосфатів залишається на рівні 101,21 мг/г.

7. Встановлено, що у динамічних умовах найкращу ефективність очищення від обох забрудників забезпечують Fe- та Cu-модифіковані зразки клиноптилоліту опромінені мікрохвильовим випромінюванням. Ступінь очищення від PO_4^{3-} та NH_4^+ залізовмісного зразка складає 85,56 % та 99,67 % відповідно, а мідєвмісного – 62,57 % та 99,13 % відповідно.

8. Запропоновано схему практичного використання досліджених зразків у апараті третинного очищення стічних вод від залишкових концентрацій фосфатів та амонію, конструкція якого передбачає наявність комбінованого шару засипки з метою покращення якості стічних вод та збереження водних екосистем.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ:

1. Chmielewska E. Chapter 4 – Natural zeolite: Alternative adsorbent in purification or post-treatment of waters. *Modified Clay and Zeolite Nanocomposite Materials*. 2019. P. 87–112. DOI: 10.1016/B978-0-12-814617-0.00012-8
2. Rybicki S.M. Advanced wastewater treatment: phosphorus removal from wastewater. A literature review. Joint Polish-Swedish Report. Kungl Techniska Ho"gskolan, Stockholm. 1997.
3. Liberti G., Boghetich G., Lopez A., Petruzelli, D. Application of microporous materials for the recovery of nutrients from wastewaters. *Natural Microporous Materials in Environmental Technology*. 1999. Vol. 362. P. 253–269. DOI: 10.1007/978-94-011-4499-5_17
4. Dragan E.S., Dinu M.V. Removal of copper ions from aqueous solution by adsorption on ionic hybrids based on chitosan and clinoptilolite. *Ion Exchange Lett.* 2009. № 2. P. 15–18. URL: <http://iel.vscht.cz/articles/1803-4039-02-0015.pdf>
5. Tomeckova V., Reha'kova M., Mojzi'sova G., Magura J., Wadsten T., Zelena'kova' K. Modified natural clinoptilolite with quercetin and quercetin dihydrate and the study of their anticancer activity. *Microporous Mesoporous Mater.* 2012. Vol. 147. № 1. P. 59–67. DOI: 10.1016/j.micromeso.2011.05.031
6. Urík M., Littera P., Sevc J., Kolencík M., Cernanský S. Removal of arsenic (V) from aqueous solutions using chemically modified sawdust of spruce (*Picea abies*): Kinetics and isotherm studies. *International Journal of Environmental Science & Technology*. 2009. Vol. 6. № 3. P. 451–456. DOI: 10.1007/BF03326084
7. Liu J., Feng Y., Zhang Y., Liang N., Wu H., Liu F. Allometric releases of nitrogen and phosphorus from sediments mediated by bacteria determines water eutrophication in coastal river basins of Bohai Bay. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2022. Vol. 235. P. 113426. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2022.113426
8. Huang J., Xu C.-C., Ridoutt B.G., Wang X.-C., Ren P.-A. Nitrogen and phosphorus losses and eutrophication potential associated with fertilizer application

to cropland in China. *Journal of Cleaner Production*. 2017. Vol. 159. P. 171–179. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.05.008

9. Zhang L., Huang X., Fu G., Zhang Z. Aerobic electrotrophic denitrification coupled with biologically induced phosphate precipitation for nitrogen and phosphorus removal from high-salinity wastewater: Performance, mechanism, and microbial community. *Bioresource Technology*. 2023. Vol. 372. P. 128696. DOI: 10.1016/j.biortech.2023.128696

10. Liang Z., Liu Y., Ge F., Xu Y., Tao N., Peng F., Wong M. Efficiency assessment and pH effect in removing nitrogen and phosphorus by algae-bacteria combined system of *Chlorella vulgaris* and *Bacillus licheniformis*. *Chemosphere*. 2013. Vol. 92 № 10, P. 13831389. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2013.05.014

11. Lin Z., He L., Zhou J., Shi S., He X., Fan X., Wang Y., He Q. Biologically induced phosphate precipitation in heterotrophic nitrification processes of different microbial aggregates: Influences of nitrogen removal metabolisms and extracellular polymeric substances. *Bioresource Technology*. 2022. Vol. 356. P. 127319. DOI: 10.1016/j.biortech.2022.127319

12. Prashantha Kumar T. K. M., Mandlimath T. R., Sangeetha P., Revathi S. K., Ashok Kumar S. K. Nanoscale materials as sorbents for nitrate and phosphate removal from water. *Environmental Chemistry Letters*. 2017. Vol. 16. № 2. P. 389–400. DOI: 10.1007/s10311-017-0682-7

13. Mitrogiannis D., Psychoyou M., Baziotis I., Inglezakis V. J., Koukouzas N., Tsoukalas N., Palles D., Kamitsos E., Oikonomou G., Markou G. (). Removal of phosphate from aqueous solutions by adsorption onto Ca(OH)₂ treated natural clinoptilolite. *Chemical Engineering Journal*. 2017. Vol. 320. P. 510–522. DOI: 10.1016/j.cej.2017.03.063

14. Dai S., Wen Q., Huang F., Bao Y., Xi X., Liao Z., Shi J., Ou C., Qin J. Preparation and application of MgO-loaded tobermorite to simultaneously remove nitrogen and phosphorus from wastewater. *Chemical Engineering Journal*. 2022. Vol. 446. № 2. P. 136809. DOI: 10.1016/j.cej.2022.136809

15. Запольський А. К., Мішкова-Клименко Н. А., Астрелін І. М. та ін. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод : підруч. Київ : Лібра, 2000. 552 с.
16. Ahmad K., Nazir M. A., Qureshi A. K., Hussain E., Najam T., Javed M. S., Shah S. S. A., Tufail M. K., Hussain S., Khan N. A., Shah H.-u.-R., Ashfaq M. Engineering of Zirconium based metal-organic frameworks (Zr-MOFs) as efficient adsorbents. *Materials Science and Engineering: B*. 2020. Vol. 262. P. 114766. DOI: 10.1016/j.mseb.2020.114766
17. Fallatah A. M., Shah H. U. R., Ahmad K., Ashfaq M., Rauf A., Muneer M., Ibrahim M. M., El-Bahy Z. M., Shahzad A., Babras A. Rational Synthesis and Characterization of Highly Water Stable MOF@GO Composite for Efficient Removal of Mercury (Hg^{2+}) From Water. *Heliyon*. Vol. 8. № 10. 2022. P. e10936. DOI: 10.1016/j.heliyon.2022.e10936
18. Carrillo V., Castillo R., Magrí A., Holzapfel E. Vidal G. Phosphorus recovery from domestic wastewater: A review of the institutional framework. *Journal of Environmental Management*. 2024. Vol. 351. P. 119812. DOI: 10.1016/j.jenvman.2023.119812
19. Priya E., Kumar S., Verma C., Sarkar S., Maji P. K. A comprehensive review on technological advances of adsorption for removing nitrate and phosphate from waste water. *Journal of Water Process Engineering*. 2022. Vol. 49. P. 103159. DOI: 10.1016/j.jwpe.2022.103159
20. Turki T., Frini-Srasra N., Srasra E. Environmental Application of Acid Activated Kaolinite-Glaucinite Clay Assisted by Microwave Irradiation. *Silicon*. 2022. Vol. 14. P. 7939-7949. DOI: 10.1007/s12633-021-01531-4
21. Alijani Galangashi M., Masoumi Kojidi S. F., Pendashteh A., Abbasi Souraki B., Mirroshandel A. A. Removing Iron, Manganese and Ammonium Ions from Water Using Greensand in Fluidized Bed Process. *Journal of Water Process Engineering*. 2020. Vol. 39. P. 101714. DOI: 10.1016/j.jwpe.2020.101714
22. Lee J.-I., Oh J.-S., Yoo S.-C., Jho E. H., Lee C.-G., Park S.-J. Removal of phosphorus from water using calcium-rich organic waste and its potential as a

fertilizer for rice growth. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2022. Vol. 10. № 2. P. 107367. DOI: 10.1016/j.jece.2022.107367

23. Singla R., Alex T. C., Kumar R. On mechanical activation of glauconite: Physicochemical changes, alterations in cation exchange capacity and mechanisms. *Powder Technology*. 2020. Vol. 360. P. 337–351. DOI: 10.1016/j.powtec.2019.10.035

24. Pardo-Canales L., Essih S., Cecilia J. A., Domínguez-Maqueda M., Olmo-Sánchez M. I., Pozo-Rodríguez M., Franco F. Modification of the textural properties of palygorskite through microwave assisted acid treatment. Influence of the octahedral sheet composition. *Applied Clay Science*. 2020. Vol. 196. P. 105745. DOI: 10.1016/j.clay.2020.105745

25. Kotova D. L., Artamonova M. N., Krysanova T. A., Vasilenko M. S., Novikova L. A., Belchinskaya L. I., Petukhova G. A. The Effect of a Pulsed Magnetic Field on the Hydration Properties of Clinoptilolite and Glauconite. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2018. Vol. 54. № 4. P. 598–602. DOI: 10.1134/s2070205118030073

26. Baldwin D.S. Water quality in the Murray–Darling Basin: The potential impacts of climate change. *Murray-Darling Basin, Australia*. 2021. Vol. 1. P. 137–159. DOI: 10.1016/B978-0-12-818152-2.00007-3

27. Прокопчук О.І., Грубінко V.V. Фосфати у водних екосистемах. *Наук. зап. Терноп. нац. пед. ун-ту. Сер. Біол.* 2013. Vol. 3. № 56. P. 78–85.

28. Про затвердження Правил приймання стічних вод до систем централізованого водовідведення та Порядку визначення розміру плати, що справляється за понаднормативні скиди стічних вод до систем централізованого водовідведення : Наказ М-ва регіон. розвитку, буд-ва та житлово-комун. госп-ва України від 01.12.2017 р. № 316 : станом на 23 лют. 2024 р. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0056-18#Text>

29. Чим забруднені водойми Львова. Результати дослідження. (б. д.). Твоє Місто - твоє телебачення. URL:

https://tvoemisto.tv/news/chym_zabrudneni_vodoymy_lvova_rezultaty_doslidzhenny_a_102225.html

30. Результати аналізів води у водоймах Львова перевищують гранично допустимі норми. (б. д.). Львівський портал. URL: <https://portal.lviv.ua/news/2017/04/10/rezultati-analiziv-vodi-u-vodoymah-lvova-perevishhuyut-granichno-dopustimi-normi>

31. Аналіз води львівських потоків (з 2008). Google Docs. URL: <https://docs.google.com/spreadsheets/d/1Si8xp5YFHfgBTRRafizeWsi69zwiukxOL1epHGmf-TY/edit#gid=1379203732>

32. Stepova K., Fediv I., Mažeikienė A., Šarko J., Mažeika J. Adsorption of Ammonium Ions and Phosphates on Natural and Modified Clinoptilolite: Isotherm and Breakthrough Curve Measurements. *Water*. 2023. Vol. 15. № 10. P. 1933. DOI: DOI: 10.3390/w15101933

33. Dheyab M. A., Oladzadabbasabadi N., Aziz A. A., Khaniabadi P. M., Al-ouqaili M. T. S., Jameel M. S., Braim F. S., Mehrdel B., Ghasemlou, M. Recent advances of plant-mediated metal nanoparticles: synthesis, properties, and emerging applications for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2024. P. 112345. DOI: 10.1016/j.jece.2024.112345

34. Kumari P., Samadder S. R. Valorization of carbonaceous waste into graphene materials and their potential application in water & wastewater treatment: a review. *Materials Today Chemistry*. 2022. Vol. 26. P. 101192. DOI: 10.1016/j.mtchem.2022.101192

35. Wazir M. B., Daud M., Ali F., Al-Harthi M. A. Dendrimer assisted dye-removal: A critical review of adsorption and catalytic degradation for wastewater treatment. *Journal of Molecular Liquids*. 2020. Vol. 315. P. 113775. DOI: 10.1016/j.molliq.2020.113775

36. Chmielewska' E., Sabova' L., Jesena'k K. Study of adsorption phenomena ongoing onto clinoptilolite with the immobilized interfaces. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2008. Vol. 92. № 2. P. 567–571. DOI: 10.1007/s10973-006-8315-6

37. Yeskendir B., Dacquin J.-P., Lorgouilloux Y., Courtois C., Royer S., Dhainaut J. From metal–organic framework powders to shaped solids: recent developments and challenges. *Materials Advances*. 2021. Vol. 2. № 22. P. 7139–7186. DOI: 10.1039/d1ma00630d
38. Guibal E. Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review. *Sep. Purif. Technol.* 2004. Vol. 38 № 1. P. 43–74. DOI: 10.1016/j.seppur.2003.10.004
39. Tian J., Gaoming L., Feng X.-T., Li Y., Zhang X. Experimental study on the microwave sensitivity of main rock-forming minerals. *Yantu Lixue Rock Soil Mech.* 2019. Vol. 40. P. 2066–2074.
40. Queiroga L. N. F., Pereira M. B. B., Silva L. S., Silva Filho E. C., Santos I. M. G., Fonseca M. G., Georgelin T., Jaber M. Microwave bentonite silylation for dye removal: Influence of the solvent. *Applied Clay Science*. 2019. Vol. 168. P. 478–487. DOI: 10.1016/j.clay.2018.11.027
41. Korichi S., Elias A., Mefti A., Bensmaili A. The effect of microwave irradiation and conventional acid activation on the textural properties of smectite: Comparative study. *Applied Clay Science*. 2012. Vol. 59-60. P. 76–83. DOI: 10.1016/j.clay.2012.01.020
42. Zeng X., Hu X., Song H., Xia G., Shen Z.-Y., Yu R., Moskovits M. Microwave synthesis of zeolites and their related applications. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2021. Vol. 323. P. 111262. DOI: 10.1016/j.micromeso.2021.111262
43. Gonzalez M.D., Cesteros' Y., Salagre P., Medina F., Sueiras J.E. Effect of microwaves in the dealumination of mordenite on its surface and acidic properties. *Microporous Mesoporous Mater.* 2009. Vol. 118. P. 341–347. DOI: 10.1016/j.micromeso.2008.09.005
44. Gonzalez M.D., Cesteros Y., Salagre P. Comparison of dealumination of zeolites beta, mordenite and ZSM-5 by treatment with acid under microwave irradiation. *Microporous Mesoporous Mater.* 2011. Vol. 144. P. 162–170. DOI: 10.1016/j.micromeso.2011.04.009

45. Gonzalez M.D., Cesteros Y., Salagre P. Effect of microwaves on the surface and acidic properties of dealuminated zeolites. *Phys. Procedia*. 2010. Vol. 8. P. 104–108. DOI: 10.1016/j.phpro.2010.10.019
46. Luo X.-L., Pei F., Wang W., Qian H., Miao K.-K., Pan Z., Chen Y.-S., Feng G.-D. Microwave synthesis of hierarchical porous materials with various structures by controllable desilication and recrystallization. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2018. Vol. 262. P. 148–153. DOI: 10.1016/j.micromeso.2017.11.037
47. Lin J., Yang T., Lin C., Sun J. Hierarchical MFI zeolite synthesized via regulating the kinetic of dissolution-recrystallization and their catalytic properties. *Catalysis Communications*. 2018. Vol. 115. P. 82–86. DOI: 10.1016/j.catcom.2018.07.006
48. Hasan Z., Jun J.W., Kim C.-U., Jeong K.-E., Jeong S.-Y., Jhung S.H., Desilication of ZSM-5 zeolites for mesoporosity development using microwave irradiation. *Mater. Res. Bull.* 2015. Vol. 61. P. 469–474. DOI: 10.1016/j.materresbull.2014.10.058
49. Bukhari S.S., Behin J., Kazemian H., Rohani S. Synthesis of zeolite NA-A using single mode microwave irradiation at atmospheric pressure: The effect of microwave power. *Can. J. Chem. Eng.* 2015. Vol. 93. P. 1081–1090. DOI: 10.1002/cjce.22194
50. Majdinasab A.R., Yuan Q. Microwave synthesis of zeolites from waste glass cullet using indirect fusion and direct hydrothermal methods: A comparative study. *Ceram. Int.* 2019. Vol. 45. № 2. P. 2400–2410. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.10.159
51. Akdeniz Y., Ülkü S. Microwave effect on ion-exchange and structure of clinoptilolite. *J Porous Mater.* 2007. Vol. 14. P. 55–60. DOI: 10.1007/s10934-006-9008-z
52. Loganathan P., Vigneswaran S., Kandasamy J., Bolan N.S. Removal and recovery of phosphate from water using sorption. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 2014. Vol. 44. P. 847–907. DOI: 10.1080/10643389.2012.741311

53. Bhardwaj D., Sharma P., Sharma M., Tomar R. Removal and slow release studies of phosphate on surfactant loaded hydrothermally synthesized silicate nanoparticles. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2014. Vol. 45. P. 2649–2658. DOI: 10.1016/j.jtice.2014.07.010
54. Acelas N.Y., Martin B.D., López D., Jefferson B. Selective removal of phosphate from wastewater using hydrated metal oxides dispersed within anionic exchange media. *Chemosphere.* 2015. Vol. 119. P. 1353–1360. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2014.02.024
55. Huang W., Chen J., He F., Tang J., Li D., Zhu Y., Zhang Y. Effective phosphate adsorption by Zr/Al-pillared montmorillonite: insight into equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Appl. Clay Sci.* 2015. Vol. 104. P. 252–260. DOI: 10.1016/j.clay.2014.12.002
56. Yin H., Han M., Tang W. Phosphorus sorption and supply from eutrophic lake sediment amended with thermally-treated calcium-rich attapulgite and a safety evaluation. *Chem. Eng. J.* 2016. Vol. 285. P. 671–678. DOI: 10.1016/j.cej.2015.10.038
57. Yin H., Kong M. Simultaneous removal of ammonium and phosphate from eutrophic waters using natural calcium-rich attapulgite-based versatile adsorbent. *Desalination.* 2014. Vol. 351. P. 128–137. DOI: 10.1016/j.desal.2014.07.029
58. Guaya D., Hermassi M., Valderrama C., Farran A., Cortina J.L. Recovery of ammonium and phosphate from treated urban wastewater by using potassium clinoptilolite impregnated hydrated metal oxides as N-P-K fertilizer. *J. Environ. Chem. Eng.* 2016. Vol. 4. P. 3519–3526. DOI: 10.1016/j.jece.2016.07.031
59. Zamparas M., Gianni A., Stathi P., Deligiannakis Y., Zacharias I. Removal of phosphate from natural waters using innovative modified bentonites. *Appl. Clay Sci.* 2012. Vol. 62-63. P. 101–106. DOI: 10.1016/j.clay.2012.04.020
60. Communities C.o.E., Council Directive 91/271/EEC of 21 May 1991 concerning urban wastewater treatment (amended by the Commission Directive 98/15/EC of 27 February 1998), (1998).

61. Jiang C., Jia L., He Y., Zhang B., Kirumba G., Xie J. Adsorptive removal of phosphorus from aqueous solution using sponge iron and zeolite. *J. Colloid Interface Sci.* 2013. Vol. 402. P. 246–252. DOI: 10.1016/j.jcis.2013.03.057
62. Yang M., Lin J., Zhan Y., Zhu Z., Zhang H. Immobilization of phosphorus from water and sediment using zirconium-modified zeolites. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2015. Vol. 22. P. 3606–3619. DOI: 10.1007/s11356-014-3604-2
63. Massari S., Ruberti M. Rare earth elements as critical raw materials: Focus on international markets and future strategies. *Resources Policy.* 2013. Vol. 38. P 36–43. DOI: 10.1016/j.resourpol.2012.07.001
64. USGS, Mineral commodity summaries, U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey. 2016. P. 194–195.
65. Guaya D., Valderrama C., Farran A., Armijos C., Cortina J.L. Simultaneous phosphate and ammonium removal from aqueous solution by a hydrated aluminum oxide modified natural zeolite. *Chem. Eng. J.* 2015. Vol. 271. P. 204–213. DOI: 10.1016/j.cej.2015.03.003
66. Delgadillo-Velasco L., Hernández-Montoya V., Rangel-Vázquez N. A., Cervantes F. J., Montes-Morán M. A., Moreno-Virgen M. del R. Screening of commercial sorbents for the removal of phosphates from water and modeling by molecular simulation. *Journal of Molecular Liquids.* 2018. Vol. 262. P. 443–450. DOI: 10.1016/j.molliq.2018.04.100
67. Boyer T.H., Persaud A., Banerjee P., Palomino P. Comparison of low cost and engineered materials for phosphorus removal from organic-rich surface water. *Water Res.* 2011. Vol. 45. P. 4803–4814. DOI: 10.1016/j.watres.2011.06.020
68. Chmielewska' E. Environmental Zeolites and Aqueous Media. Examples of Practical Solutions. Bentham Science Publishers (Bentham eBooks). 2014. DOI: 10.2174/9781608059324114010002
69. Rezmi G., Buddhima I., Nghiem L.D., Banasiak L. Evaluating waste concrete for the treatment of acid sulphate soil ground water from coastal floodplains. *Desal. Water Treat.* 2011. Vol. 32. P. 126–132. DOI: 10.5004/dwt.2011.2687.

70. Vocciante M., D'Auris A. De F., Finocchi A., Tagliabue M., Bellettato M., Ferrucci A., Reverberi A. P., Ferro S. Adsorption of Ammonium on Clinoptilolite in Presence of Competing Cations: Investigation on Groundwater Remediation. *Journal of Cleaner Production*. 2018. Vol. 198. P. 480–487. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.07.025
71. Adam M.R., Othman M.H.D., Abu Samah R., Puteh M.H., Ismail A.F., Mustafa A., Rahman M.A., Jaafar J. Current trends and future prospects of ammonia removal in wastewater: A comprehensive review on adsorptive membrane development. *Sep. Purif. Technol.* 2019. Vol. 213. P. 114–132. DOI: 10.1016/j.seppur.2018.12.030
72. Cruz H., Law Y.Y., Gues J.S., Rabaey K., Batstone D., Laycock B., Verstraete W., Pikaar I. Mainstream ammonium recovery to advance sustainable urban wastewater management. *Environ. Sci. Technol.* 2019. Vol. 53. № 19. P. 11066–11079. DOI: 10.1021/acs.est.9b00603
73. Gupta V.K., Sadegh H., Yari M., Ghoshekandi R.S., Maazinejad B., Chahardori M. Removal of ammonium ions from wastewater a short review in development of efficient methods. *Glob. J. Environ. Sci. Manag.* 2015. Vol. 1. № 2. P. 149–158. DOI: 10.7508/gjesm.2015.02.007
74. Karri R.R., Sahu J.N., Chimmiri V. Critical review of abatement of ammonia from wastewater. *J. Mol. Liq.* 2018. Vol. 261. P. 21–31. DOI: 10.1016/j.molliq.2018.03.120
75. Guest J.S., Skerlos S.J., Barnard J.L., Beck M.B., Daigger G.T., Hilger H., Jackson S.J., Karvazy K., Kelly L., Macpherson L., Mihelcic J.R., Pramanik A., Raskin L., Van Loosdrecht M.C.M., Yeh D., Love N.G. A new planning and design paradigm to achieve sustainable resource recovery from wastewater. *Environ. Sci. Technol.* 2009. Vol. 43. № 16. P. 6126–6130. DOI: 10.1021/es9010515
76. Verstraete W., de Caveye P.V., Diamantis V. Maximum use of resources present in domestic "used water". *Bioresour. Technol.* 2009. Vol. 100. № 23. P. 5537–5545. DOI: 10.1016/j.biortech.2009.05.047

77. Dong Y., Yuan H., Zhang R., Zhu N. Removal of ammonia nitrogen from wastewater: A review. *Trans. ASABE*. 2019. Vol. 62. № 6. P. 1767–1778. DOI: 10.13031/trans.13671
78. Kinidi L., Tan I.A.W., Wahab N.B.A., Bin Tamrin K.F., Hipolito C.N., Salleh S.F. Recent development in ammonia stripping process for industrial wastewater treatment. *Int. J. Chem. Eng.* 2018. Vol. 12. P. 1–14. DOI: 10.1155/2018/3181087
79. Ma Z.L., Jia Q.P., Tao C., Han B. Highlighting unique function of immobilized superoxide on TiO₂ for selective photocatalytic degradation. *Sep. Purif. Technol.* 2020. Vol. 238. P. 116402. DOI: 10.1016/j.seppur.2019.116402
80. Rada-Ariza A.M., Lopez-Vazquez C.M., van der Steen N.P., Lens P.N.L., Nitrification by microalgal-bacterial consortia for ammonium removal in flat panel sequencing batch photo-bioreactors. *Bioresour. Technol.* 2017. Vol. 245. P. 81–89. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.08.019
81. Tao C., Jia Q.P., Han B., Ma Z.L. Tunable selectivity of radical generation over TiO₂ for photocatalysis. *Chem. Eng. Sci.* 2020. Vol. 214. P. 115438. DOI: 10.1016/j.ces.2019.115438
82. Ye L., Lo B.T.W., Qu J., Wilkinson I., Hughes T., Murray C.A., Tang C.C., Tsang S.C.E. Probing atomic positions of adsorbed ammonia molecules in zeolite. *Chem. Commun.* 2016. Vol. 52. № 16. P. 3422–3425. DOI: 10.1039/C5CC10476A
83. Boopathy R., Karthikeyan S., Mandal A.B., Sekaran G. Adsorption of ammonium ion by coconut shell-activated carbon from aqueous solution: Kinetic, isotherm, and thermodynamic studies. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2013. Vol. 20. № 1. P. 533–542. DOI: 10.1007/s11356-012-0911-3
84. Biological Wastewater Treatment: Principles, Modelling and Design / M. Henze et al. IWA Publishing, 2008. 530 p.
85. Karadag D., Tok S., Akgul E., Turan M., Ozturk M., Demir A. Ammonium removal from sanitary landfill leachate using natural gorges

clinoptilolite. *J. Hazard. Mater.* 2008. Vol. 153 № 1-2. P. 60–66. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.08.019

86. Wang X.L., Qiao B., Li S.M., Li J.S. Using natural chinese zeolite to remove ammonium from rainfall runoff following urea fertilization of a paddy rice field. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2016. Vol. 23. № 6. P. 5342–5351. DOI: 10.1007/s11356-015-5743-5

87. Wang S.B., Peng Y.L. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chem. Eng. J.* 2010. Vol. 156. № 1. P. 11–24. DOI: 10.1016/j.cej.2009.10.029

88. Huang J.Y., Kankanamge N.R., Chow C., Welsh D.T., Li T.L., Teasdale P.R. Removing ammonium from water and wastewater using cost-effective adsorbents: A review. *J. Environ. Sci.* 2018. Vol. 63. P. 174–197. DOI: 10.1016/j.jes.2017.09.009

89. Liu Y., Yan C.J., Zhao J.J., Zhang Z.H., Wang H.Q., Zhou S., Wu L.M. Synthesis of zeolite P1 from fly ash under solvent-free conditions for ammonium removal from water. *J. Clean Prod.* 2018. Vol. 202. P. 11–22. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.08.128

90. Martins T.H., Souza T.S.O., Foresti E. Ammonium removal from landfill leachate by clinoptilolite adsorption followed by bioregeneration. *J. Environ. Chem. Eng.* 2017. Vol. 5. № 1. P. 63–68. DOI: doi.org/10.1016/j.jece.2016.11.024

91. Zielinski M., Zielinska M., Debowski M. Ammonium removal on zeolite modified by ultrasound. *Desalin. Water Treat.* 2016. Vol. 57. № 19. P. 8748–8753. DOI: 10.1080/19443994.2015.1024750

92. Zhang H.Y., Li A.M., Zhang W., Shuang C.D. Combination of na-modified zeolite and anion exchange resin for advanced treatment of a high ammonia-nitrogen content municipal effluent. *J. Colloid Interface Sci.* 2016. Vol. 468. P. 128–135. DOI: 10.1016/j.jcis.2015.10.006

93. Kang S., Chun J., Park N., Lee S.M., Kim H.J., Son S.U. Hydrophobic zeolites coated with microporous organic polymers: Adsorption behavior of ammonia

under humid conditions. *Chem. Commun.* 2015. Vol. 51. № 59. P. 11814–11817. DOI: 10.1039/C5CC03470A

94. Putra R.N., Lee Y.H. Entrapment of micro-sized zeolites in porous hydrogels: Strategy to overcome drawbacks of zeolite particles and beads for adsorption of ammonium ions. *Sep. Purif. Technol.* 2020. Vol. 237. P. 116351. DOI: 10.1016/j.seppur.2019.116351

95. Han B., Butterly C., Zhang W., He J-z., Chen D. Adsorbent Materials for Ammonium and Ammonia Removal: A Review. *Journal of Cleaner Production.* 2020. Vol. 283. № 12. P. 124611. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.124611

96. Abukhadra M.R., Basyouny M.G., El-Sherbeeney A.M., El-Meligy M.A. The effect of different green alkali modification processes on the clinoptilolite surface as adsorbent for ammonium ions; characterization and application. *Microporous and Mesoporous Materials.* 2020. Vol. 300. № 2. P. 110145. DOI: 10.1016/j.micromeso.2020.110145

97. Wang X.L., Qiao B., Li S.M., Li J.S. Using natural chinese zeolite to remove ammonium from rainfall runoff following urea fertilization of a paddy rice field. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2016. Vol. 23. № 6. P. 5342–5351. DOI: 10.1007/s11356-015-5743-5

98. Czircin E., Mtszhros-Kis A., Domokos E., Papp J. Separation of ammonia from wastewater using clinoptilolite as ion exchange. *Nuclear and chemical waste management.* 1988. Vol. 8. № 2. P. 107–113. DOI: 10.1016/0191-815X(88)90069-1

99. Perego C., Bagatin R., Tagliabue M., Vignola R. Zeolites and related meso-porous materials for multi-talented environmental solutions. *Microporous and Mesoporous Mater.* 2013. Vol. 166. P. 37–49. DOI: 10.1016/j.micromeso.2012.04.048

100. Wang Y., Kmiya Y., Okuhara T. Removal of low concentration ammonia in water by ion exchange using sodium mordenite. *Water Res.* 2007. Vol. 41. P. 269–276. DOI: 10.1016/j.watres.2006.10.035

101. Montégut G., Michelin L., Brendlé J., Lebeau B., Patarin J. Ammonium and potassium removal from swine liquid manure using clinoptilolite, chabazite and faujasite zeolite. *J. Environ. Manage.* 2016. Vol. 167. P. 147–155. DOI: 10.1016/j.jenvman.2015.11.027
102. Millar G.J., Winnett A., Thompson T., Couperthwaite S.J. Equilibrium studies of ammonium exchange with Australian natural zeolites. *J. Water Proc. Eng.* 2016. Vol. 9. P. 47–57. DOI: 10.1016/j.jwpe.2015.11.008
103. Hedstroem N. Ion exchange of ammonium on zeolites: a literature review. *J. Environ. Eng.* 2001. Vol. 127. № 8. P. 673–681. DOI: 10.1061/(ASCE)0733-9372(2001)127:8(673)
104. Leggo P.J., Ledesert B., Christie G. The role of clinoptilolite in organo zeolitic soil systems used for phytoremediation. *Sci. Total Environ.* 2006. Vol. 363. P. 1–10. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2005.09.055
105. Мартинюк І. Еколог перелічив найгірше, до чого варто готуватися українцям через підрив Каховської ГЕС. Варта 1. URL: https://varta1.com.ua/news/ekolog-perelichivnaygirshe-do-chogo-var-to-gotuvatisya-ukrayincyam-chered-pidriv-kahovskoyi-ges_366144.html
106. Mizuta K., Matsumoto T., Hatate Y., Nishihara K., Nakanishi T. Removal of nitrate–nitrogen from drinking water using bamboo powder charcoal. *Bioresour. Technol.* 2004. Vol. 95. № 3. P. 255–257. DOI: 10.1016/j.biortech.2004.02.015
107. Rozic M., Cerjan-Stefanovic S., Kurajica S., Vancina V., Hodzic E. Ammoniacal nitrogen removal from water by treatment with clay and zeolites. *Water Res.* 2000. Vol. 34. № 14. P. 3675–3681. DOI: 10.1016/S0043-1354(00)00113-5
108. Wassay S.A. Adsorption of fluoride, phosphate, and arsenate ions on lanthanum-impregnated silica gel. *Water Environ. Res.* 1996. Vol. 68. № 3. P. 295–300. DOI: 10.2175/106143096X127730
109. Zhao T.G., Wu D.Y., Chen J.G., Kong H.N., Zhang B.H., Wang Z.S. Study on char acteristics of simultaneous removal of ammonium and phosphate from

waste water by zeolitized fly ash. *Environ. Sci.* 2006. Vol. 27. № 4. P. 696–700.
URL: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/16767990/>

110. Drizo A., Forget C., Chapuis R.P., Comlan Y. Phosphorus removal by electric arc furnace steel slag and serpentinite. *Water Res.* 2006. Vol. 40. № 8. P. 1547–1554. DOI: 10.1016/j.watres.2006.02.001

111. Yang H., Ning H.L., Pei L. Properties study on ammonia nitrogen adsorption of attapulgite. *Chin. J. Environ. Eng.* 2011. Vol. 5. № 2. P. 343–346. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.549.92

112. Cheng X.W., Zhong Y., Wang J., Guo J., Huang Q. Long Y.C. Studies on modification and structural ultra-stabilization of natural STI zeolite. *Microporous Mesoporous Mater.* 2005. Vol. 83. № 1/3. P. 233–243. DOI: 10.1016/j.micromeso.2005.04.016

113. Huang J.Y., Kankanamge N.R., Chow C., Welsh D.T., Li T.L., Teasdale P.R. Removing ammonium from water and wastewater using cost-effective adsorbents: A review. *J. Environ. Sci.* 2018. Vol. 63. P. 174–197. DOI: 10.1016/j.jes.2017.09.009

114. Ravishankara A.R., Daniel J.S., Portmann R.W. Nitrous oxide (N₂O): The dominant ozone-depleting substance emitted in the 21st century. *Science.* 2009. Vol. 326. № 5949. P. 123–125. DOI: 10.1126/science.1176985

115. Stokstad E. Air pollution ammonia pollution from farming may exact hefty health costs. *Science.* 2014. Vol. 343. № 6168. P. 238–238. DOI: 10.1126/science.343.6168.238

116. Карабин В.В., Рак Ю.М. Хімічний склад атмосферних опадів в околицях м. Борислава. *Збірник наукових праць Інституту геохімії навколишнього середовища.* 2016. Вип. 26. С. 41–49.

117. Boopathy R., Karthikeyan S., Mandal A.B., Sekaran G. Adsorption of ammonium ion by coconut shell-activated carbon from aqueous solution: Kinetic, isotherm, and thermodynamic studies. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2013. Vol. 20. № 1. P. 533–542. DOI: 10.1007/s11356-012-0911-3

118. Katz M.J., Howarth A.J., Moghadam P.Z., DeCoste J.B., Snurr R.Q., Hupp J.T., Farha O.K. High volumetric uptake of ammonia using Cu-MOF-74/Cu-CPO-27. *Dalton Trans.* 2016. Vol. 45. № 10. P. 4150–4153. DOI: 10.1039/C5DT03436A
119. Katz M.J., Leznoff D.B. Highly birefringent cyanoaurate coordination polymers: The effect of polarizable C-X bonds (X = Cl, Br). *J. Am. Chem. Soc.* 2009. Vol. 131. № 51. P. 18435–18444. DOI: 10.1021/ja907519c
120. Vikrant K., Kumar V., Kim K.H., Kukkar D. Metal-organic frameworks (MOFs): Potential and challenges for capture and abatement of ammonia. *J. Mater. Chem. A*. 2017. Vol. 5. № 44. P. 22877–22896. DOI: 10.1039/C7TA07847A
121. Stokstad E. Air pollution ammonia pollution from farming may exact hefty health costs. *Science*. 2014. Vol. 343. № 6168. P. 238–238. DOI: 10.1126/science.343.6168.238
122. Khabzina Y., Farrusseng D. Unravelling ammonia adsorption mechanisms of adsorbents in humid conditions. *Microporous Mesoporous Mat.* 2018. Vol. 265. P. 143–148. DOI: 10.1016/j.micromeso.2018.02.011
123. Chen D.L., Sun J.L., Bai M., Dassanayake K.B., Denmead O.T., Hill J. A new costeffective method to mitigate ammonia loss from intensive cattle feedlots: Application of lignite. *Sci. Rep.* 2015. Vol. 5. P. 16689. DOI: 10.1038/srep16689
124. Karri R.R., Sahu J.N., Chimmiri V. Critical review of abatement of ammonia from wastewater. *J. Mol. Liq.* 2018. Vol. 261. P. 21–31. DOI: 10.1016/j.molliq.2018.03.120
125. Armbruster T. Clinoptilote-heulandite: applications and basic research. *Studies in Surface Science and Catalysis*. 2001. Vol. 135. P. 13–27. DOI: 10.1016/S0167-2991(01)81183-6
126. Roth W.J., Nachtigall P., Morris R.E., Cejka J. Two-dimensional zeolites: Current status and perspectives. *Chem. Rev.* 2014. Vol. 114. P. 4807–4837. DOI: 10.1021/cr400600f
127. Gottardi G., Galli E. Natural Zeolites. Berlin: SpringerVerlag. 1985. 409 p.

128. Сендеров, О. Э. Цеолиты, их синтез и условия образования в природе / О. Э. Сендеров, Н. И. Хитаров. – М.: Наука, 1970. – 283 с.

129. Челищев, Н. Ф. Ионообменные свойства природных высококремнистых цеолитов / Н. Ф. Челищев, В. Ф. Володин, В. Л. Крюков. – М.: Наука, 1988. – 128 с.

130. Navarrete-Casas R., Navarrete-Guijosa A., Valenzuela-Calahorro C., LopezGonzalez J. D., Garcia-Rodriguez A. Study of lithium ion exchange by two synthetic zeolites: Kinetics and equilibrium. *Journal of colloid and interface science*. 2007. Vol. 306. P. 345–353. DOI: 10.1016/j.jcis.2006.10.002

131. Брунауэр С. Адсорбция газов и паров / С. Брунауэр. – М.: Иниздат, 1948. – 783 с.

132. Langmuir J. Adsorption of gases on flat surface of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* 1918. Vol. 40. № 9. P. 1361–1403. DOI: 10.1021/ja02242a004

133. Barrer R. M., Makki M. B. Molecular sieve sorbents from clinoptilolite. *Canad. J. Chem.* 1964. Vol. 42. P. 1481–1487. DOI: 10.1139/v64-223

134. McRae S.G. Glauconite. *Earth-Science Reviews*. 1972. Vol. 8. № 4. P. 397–440. DOI: 10.1016/0012-8252(72)90063-3

135. Younes H., Mahanna H., El-Etriby Kh H. Fast adsorption of phosphate (PO_4) from wastewater using glauconite. *Water Science & Technology*. 2019. Vol. 80. № 9. 1643–1653. DOI: 10.2166/wst.2019.410

136. Kutergin A. S., Nedobukh T. A., Kutergina I. N. Sorption treatment of surface waters from heavy metals by natural and granulated glauconite. *AIP Conf. Proc.* 2019. Vol. 2313. № 1. P. 050018. DOI: 10.1063/5.0032242

137. Bezdeneznykh L., Kharlamova O., Shmandiy V., Rigas T. Research of adsorption properties of glauconite-based composite adsorbents. *Journal of Ecological Engineering*. 2020. Vol. 21. № 6. DOI: 10.12911/22998993/123245

138. Dasi E., Rudmin M., Banerjee S. Glauconite applications in agriculture: A review of recent advances Glauconite applications in agriculture: A review of

recent advances. *Applied Clay Science*. 2024. Vol. 253. P. 107368. DOI: 10.1016/j.clay.2024.107368

139. Hu Q., Lan R., He L., Liu H., Pei X. A critical review of adsorption isotherm models for aqueous contaminants: Curve characteristics, site energy distribution and common controversies. *Journal of Environmental Management*. 2023. Vol. 329. 117104. DOI: 10.1016/j.jenvman.2022.117104

140. Langmuir I. The Adsorption of Gases on Plane Surface of Glass, Mica and Olatinum. *Journal of the American Chemical Society*. 1918. Vol. 40. P. 1361-1403.

141. Freundlich H. Kapillarchemie und Physiologie. *Steinkopff & Springer*. 1907. Vol. 2 № 4. P. 97–102. DOI: 10.1007/bf01502969

142. Campbell L. S., Davies B. E. Soil sorption of caesium modelled by the Langmuir and Freundlich isotherm equations. *Applied Geochemistry*. 1995. Vol. 10. № 6. P. 715–723.

143. Kinniburgh D. General purpose adsorption isotherms. *Environmental Science & Technology*. 1986. Vol. 20. № 9. P. 895. URL: <https://typeset.io/papers/general-purpose-adsorption-isotherms-1m6sj9diuf>

144. Tran H. N., You S.-J., Hosseini-Bandegharaei A., Chao H.-P. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. *Water Research*. 2017. Vol. 120. P. 88–116. DOI: 10.1016/j.watres.2017.04.014

145. Ratkowsky D. A. Handbook of nonlinear regression models (Marcel Dekker Inc., New York. 1990.

146. Duggleby R. G. Estimation of the reliability of parameters obtained by non-linear regression. *European Journal of Biochemistry*. 1980. Vol. 109. № 1. P. 93–96. DOI: 10.1111/j.1432-1033.1980.tb04771.x.

147. Subramanyam B., Das A. Linearised and non-linearised isotherm models optimization analysis by error functions and statistical means. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*. 2014. Vol. 12. № 1. P. 92. DOI: 10.1186/2052-336X-12-92

148. Zhu W., Liu J., Li M. Fundamental Studies of Novel Zwitterionic Hybrid Membranes: Kinetic Model and Mechanism Insights into Strontium Removal. *The Scientific World Journal*. 2014. P. 485820. URL: <http://dx.doi.org/10.1155/2014/485820>.

149. Lagergren S. About the Theory of SoCalled Adsorption of Soluble Substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*. 1898. Vol. 24. P. 1–39.

150. Ho Y.S., McKay G. Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes. *Process Biochemistry*. 1999. Vol. 34. P. 451–465. DOI: 10.1016/S0032-9592(98)00112-5.

151. Zhang S.N., Xiao R.L., Liu F., Wu J.S. Interception effect of vegetated drainage ditch on nitrogen and phosphorus from drainage ditches. *Huanjing Kexue/Environ. Sci*. 2015. Vol. 36. P. 4516–4522. URL: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/27011988/>

152. Zhou K., Wu B., Dai X., Chai X. Development of polymeric iron/zirconium-pillared clinoptilolite for simultaneous removal of multiple inorganic contaminants from wastewater. *Chemical Engineering Journal*. 2018. Vol. 347. P. 819–827. DOI: 10.1016/j.cej.2018.04.104

153. Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S.W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem*. 2015. Vol. 87. P. 1051–1069. DOI: 10.1515/pac-2014-1117

154. Mažeikienė, A., & Šarko, J. Additional Treatment of Nitrogen and Phosphorus Using Natural Materials in Small-Scale Domestic Wastewater Treatment Unit. *Water*. 2023. Vol. 15. № 14. P. 2607. DOI: 10.3390/w15142607

ДОДАТКИ

Додаток А. Акти впровадження

Додаток А1. Акт впровадження результатів дисертаційної роботи в навчальний процес

ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з навчальної та методичної роботи
Львівського державного університету безпеки
життєдіяльності,

кандидат технічних наук, доцент,
полковник служби цивільного захисту

Дмитро ЧАЛИЙ

_____ 2024 року



АКТ

про впровадження результатів дисертаційного дослідження
ад'юнкта кафедри екологічної безпеки Львівського державного університету безпеки
життєдіяльності Ірини ФЕДІВ
у навчальний процес Львівського державного університету безпеки життєдіяльності

Комісія у складі:

голови комісії: заступника начальника навчально-наукового інституту цивільного захисту, к.ф.-м.н., доцента, полковника служби цивільного захисту Ольги МЕНЬШИКОВОЇ; членів комісії: завідувача кафедри екологічної безпеки д.с.-г.н., професора Андрія КУЗИКА та викладача кафедри екологічної безпеки Ірини КОЧМАР встановила, що результати дисертаційного дослідження Ірини ФЕДІВ на тему: «Очищення стічних вод від евтрофікуючих агентів методом стимульованої адсорбції на природних мінералах» впроваджені під час викладання таких дисциплін в Університеті на кафедрі екологічної безпеки:

– змістового модулю № 4. “Масообмінні процеси” тема № 4.2: “Абсорбція” з дисципліни “Інженерна екологія” за спеціальністю 101 “Екологія” першого (бакалаврського) рівня вищої освіти за освітньо-професійною програмою «Екологія та охорона навколишнього середовища»;

– змістового модулю № 2. “Технології і методи очищення стічних вод” тема № 2.5: “Фізико-хімічне очищення стічних вод” з дисципліни “Теоретичні основи очищення стічних вод” за спеціальністю 101 “Екологія” першого (бакалаврського) рівня вищої освіти за освітньо-професійною програмою «Екологія та охорона навколишнього середовища»;

– змістового модулю № 2. “Основні технологічні процеси неорганічних виробництв” тема № 2.5: “Виробництво мінеральних добрив” з дисципліни “Новітні технологічні процеси в охороні довкілля” за спеціальністю 101 “Екологія” першого (бакалаврського) рівня вищої освіти за освітньо-професійною програмою «Екологія та охорона навколишнього середовища».

Результати дисертаційного дослідження використані в лекційних курсах зазначених навчальних дисциплін при викладенні теоретичних положень та методичних підходів щодо проведення досліджень природно-технічних геосистем з метою зниження рівня екологічної небезпеки довкілля гірничодобувних регіонів.

Голова комісії:

Заступник начальника
навчально-наукового інституту
цивільного захисту,
к.ф.-м.н., доцент,
полковник служби цивільного захисту

Ольга МЕНЬШИКОВА

Члени комісії:

Завідувач кафедри
екологічної безпеки,
д.с.-г.н., професор

Андрій КУЗИК

Викладач кафедри
екологічної безпеки

Ірина КОЧМАР

**Додаток А2. Акт впровадження результатів дисертаційної роботи в
практичну діяльність ФОП Павлюк Роман Петрович**

ЗАТВЕРДЖУЮ
ФОП Павлюк Роман Петрович



Роман ПАВЛЮК
20 квітня 2024 року

впровадження результатів дисертаційних досліджень ад'юнкта кафедри
екологічної безпеки Львівського державного університету безпеки
життєдіяльності Федів Ірини Сергіївни на тематику очищення стічних вод

Комісія у складі: Романа Павлюка, Миколи Зварича, Володимира Хомишина та Ірини Федів, склала цей акт та стверджує, що результати досліджень ад'юнкта Федів І.С. впроваджені у практичну діяльність ФОП Павлюк Роман Петрович. Зокрема, результати досліджень сорбційних характеристик та виведені закономірності процесу адсорбційного очищення стічних вод від сполук фосфору та азоту модифікованими природними сорбентами враховуються під час очищення стічних вод зі станції технічного обслуговування та ремонту автотранспортних засобів.

Голова комісії:

Роман ПАВЛЮК

Члени комісії:

Микола ЗВАРИЧ

Володимир ХОМИШИН

Ірина ФЕДІВ

Додаток А3. Акт впровадження результатів дисертаційної роботи в практичну діяльність ТзОВ «Інтеркоппром»

ЗАТВЕРДЖУЮ
Директор ТзОВ «Інтеркоппром»


Василь Якимів
«17» Квітня 2024 року

АКТ

впровадження результатів дисертаційних досліджень ад'юнкта кафедри екологічної безпеки Львівського державного університету безпеки життєдіяльності Федів Ірини Сергіївни на тематику очищення стічних вод

Комісія у складі: Василя Якиміва, Геннадія Кульчитського та Ірини Федів, склала цей акт та стверджує, що результати досліджень ад'юнкта Федів І.С. впроваджені у практичну діяльність ТзОВ «Інтеркоппром». Зокрема, результати досліджень сорбційних характеристик та виведені закономірності процесу адсорбційного очищення стічних вод від сполук фосфору та азоту модифікованими природними сорбентами враховуються під час розрахунку та проектування індивідуальних каналізаційних систем.

Голова комісії:


Василь ЯКИМІВ

Члени комісії:


Геннадій КУЛЬЧИТСЬКИЙ


Ірина ФЕДІВ

Додаток Б. Список публікацій здобувача за темою дисертації та відомості про апробацію результатів дисертації

Наукові праці в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Федів І. С., Степова К. В., Конанець Р. М. Вплив методу модифікування на сорбційні властивості клиноптилоліту. *Вісник Львівського державного університету безпеки життєдіяльності*. 2022. № 26. С. 14–19. DOI: 10.32447/20784643.26.2022.02

Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень та інтерпретації отриманих результатів, щодо евтрофікуючих агентів.

2. Stepova K., Fediv I., Mažeikienė A., Šarko J., Mažeika J. Adsorption of Ammonium Ions and Phosphates on Natural and Modified Clinoptilolite: Isotherm and Breakthrough Curve Measurements. *Water*. 2023. Vol. 15. № 10. P. 1933. DOI: 10.3390/w15101933 (індексується в Scopus, Q1)

Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень та інтерпретації отриманих результатів.

3. Fediv I., Stepova K., Mažeika J. Research on ammonium nitrogen and phosphate removal from wastewater using natural and modified sorbents. *26-osios jauniųjų mokslininkų konferencijos „Mokslas – Lietuvos ateitis“ teminė konferencija DARNI APLINKA*. Vilniaus Gedimino Technikos Universitetas. 2023. DOI: 10.3846/da.2023.002

Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень та інтерпретації отриманих результатів.

4. Fediv I., Stepova K., Šarko J., Mažeikienė A. Sustainable technology of wastewater treatment by environmentally friendly modified natural sorbents for removal of nitrogen and phosphorus. *12th International Conference “Environmental Engineering”*. VILNIUS TECH. 2023. DOI: 10.3846/enviro.2023.846

Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень та інтерпретації отриманих результатів.

5. Stepova K., Fediv I., Mažeikienė A., Kordan V., Paliulis D. Removal of eutrophication agents from wastewater using glauconite-based sorbents. *Desalination and Water Treatment*. 2024. Vol. 317 P. 100181. DOI: 10.1016/j.dwt.2024.100181 (індексується в Scopus, Q3)

Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень та інтерпретації отриманих результатів.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

6. Федів І. С., Степова К. В. Вплив НВЧ-опромінення на сорбційні властивості глауконіту в процесах водоочищення. *VII Всеукраїнський пленер з питань природничих наук* : Матеріали VII-го Всеукраїнського пленеру з питань природничих наук, 23–24 червня 2023 р. Одеса : ОДЕКУ, 2023. С. 64–65.

7. Федів І. С., Степова К. В. Адсорбція важких металів зі стічних вод адсорбентами модифікованими поверхнево-активними речовинами. *Геотехнічні проблеми розробки родовищ* : Матеріали XIX міжнародної конференції молодих вчених, м. Дніпро, 28 жовтня 2021 р / ІГТМ ім. М.С. Полякова НАН України, Дніпро, 2021. С. 137–138 с.

8. Федів І. С., Степова К. В. Використання глауконіту під час очищення стічних вод від фосфатів. *VI Всеукраїнський пленер з питань природничих наук* : матеріали VI-го Всеукраїнського пленеру з питань природничих наук, 25–26 липня 2022 р. Одеса : ОДЕКУ, 2022. С. 86–87.

9. Федів І. С., Степова К. В., Конанець Р. М. Використання модифікованих глинистих мінералів та цеолітів для адсорбції важких металів і фосфатів зі стічних вод. *Охорона природи в контексті енергетичної та екологічної безпеки України* : збірник праць, 13–14 грудня 2022 р., с. Стара Гута / Під ред. Данилика І.М., Шпарика Ю.С. с. Стара Гута, Івано-Франківська область, 2022. С. 97–100 с.

10. Степова К. В., Федів І. С., Конанець Р. М. Шляхи реформування екологічної поведінки в рамках європейського зеленого курсу з метою досягнення цілей сталого розвитку. *Вплив зміни клімату на розвиток Рівненської області* : збірник тез науково-практичної конференції, м. Рівне, 27–28 жовтня 2022 р. / Рівненська обласна організація Українського товариства охорони природи, 2022. С. 121–123 с.

11. Федів І. С., Конанець Р. М., Степова К. В. Аналіз методів очищення підтериконових вод. *Актуальні проблеми пожежної безпеки та запобігання надзвичайним ситуаціям в умовах сьогодення* : Зб. наук. праць Всеукраїнської науково-практичної конференції з міжнародною участю, м. Львів, 12–13 жовтня 2022 р. / ЛДУ БЖД, 2022. С. 385–389 с.

12. Федів І.С. Очищення стічних вод від фосфатів та ПАР методом стимулювання адсорбції. *III Міжвузівська конференція «Сучасні методи проведення наукових досліджень:сьогодення та поступ»* : праці, м. Львів, 2022 р. / Львів, 2022. С. 49–60 с.

13. Федів І. С., Mažeika J. Покращення адсорбційних властивостей клиноптилоліту для очищення стічних вод від амонію та фосфатів. *Міжнародної науково-практичної конференції молодих вчених, курсантів та студентів*: зб. наук. праць Міжнародної науково-практичної конференції молодих вчених, курсантів та студентів, Львів, 30–31 березня 2023 р. / ЛДУ БЖД, Львів, 2023. С. 535–538.

14. Федів І. С., Конанець Р. М., Степова К. В., Кузик А. Д. Дослідження сорбційних властивостей клиноптилоліту та глауконіту з метою їх використання як наповнювачів для систем очищення. *Протидія терористичним актам у міському середовищі* : збірник матеріалів Наукового форуму, м. Київ, 21 червня 2023 р. / Навчально-науковий інститут права та політології УДУ імені Михайла Драгоманова : Вид-во УДУ імені Михайла Драгоманова, 2023. С. 293–296.

15. Федів І. С., Конанець Р. М., Степова К. В. Використання природних сорбентів в процесах водоочищення. *Miningmetaltch 2023 – the mining and*

metals sector: integration of business, technology and education. Volume 2. Baltija Publishing. 2023. С. 222–224. DOI: 10.30525/978-9934-26-361-3-151

16. Федів І.С., Степова К.В. Використання природних сорбентів для очищення стічних вод. *Підсумкова науково-практична конференція здобувачів вищої освіти і молодих вчених* : збірник тез доповідей, м. Харків, 18 квітня 2024 р. / Харків, 2024. С. 28–30.

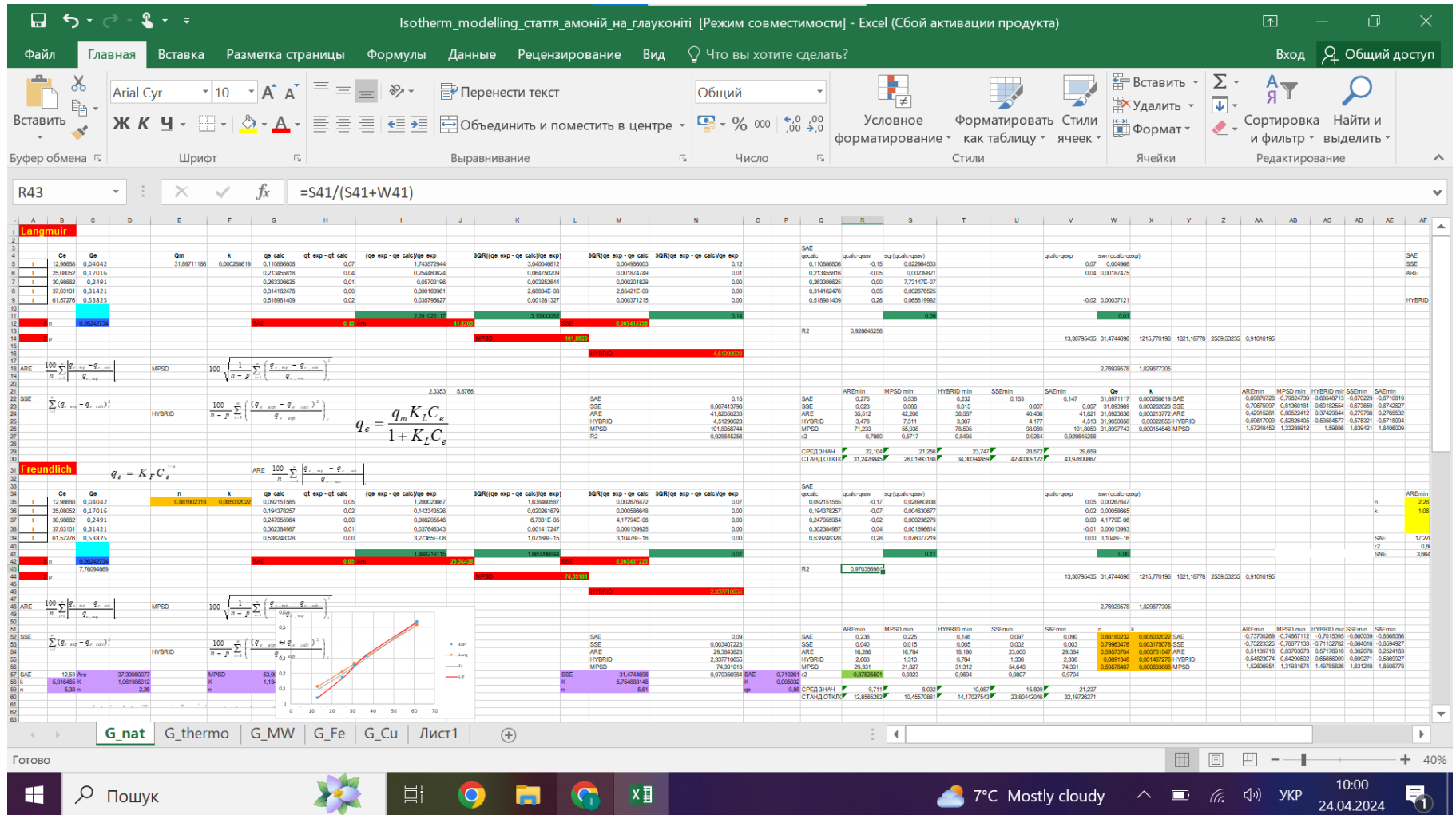
Інші публікації:

17. Степова К. В., Конанець Р. М., Федів І. С. Критичний огляд методів адсорбційного очищення підтериконових вод. *Екологічтика. Теорія і практика управління сміттєзвалищами* / за ред. В. В. Попович, О. Теляк, О. В. Меньшикова. Варшава, 2021. С. 169–181.

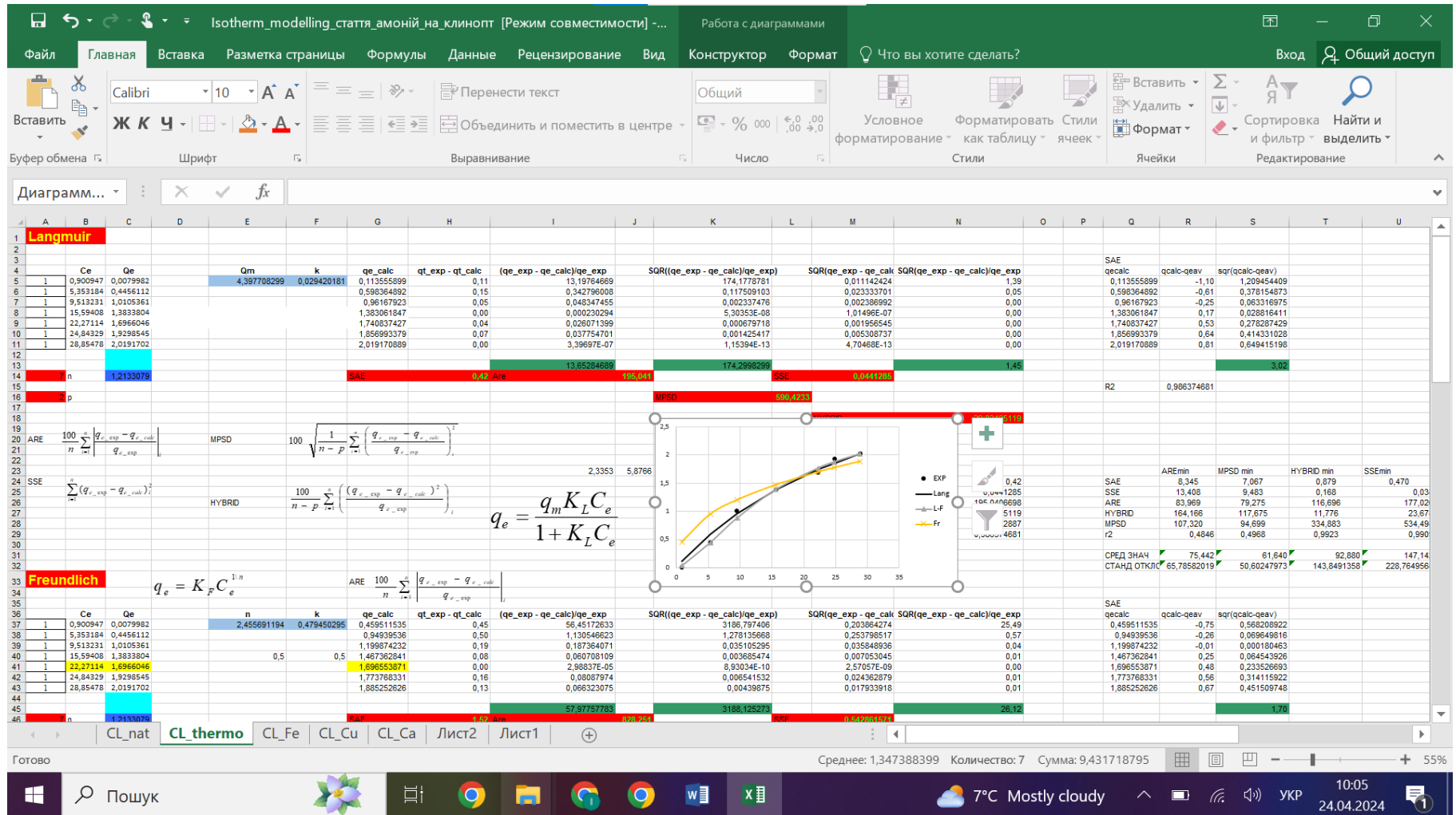
Додаток В. Проміжні результати інтерпретації експериментальних даних

Додаток В1. Проміжні результати інтерпретації експериментальних даних в рамках моделей Ленгмюра та

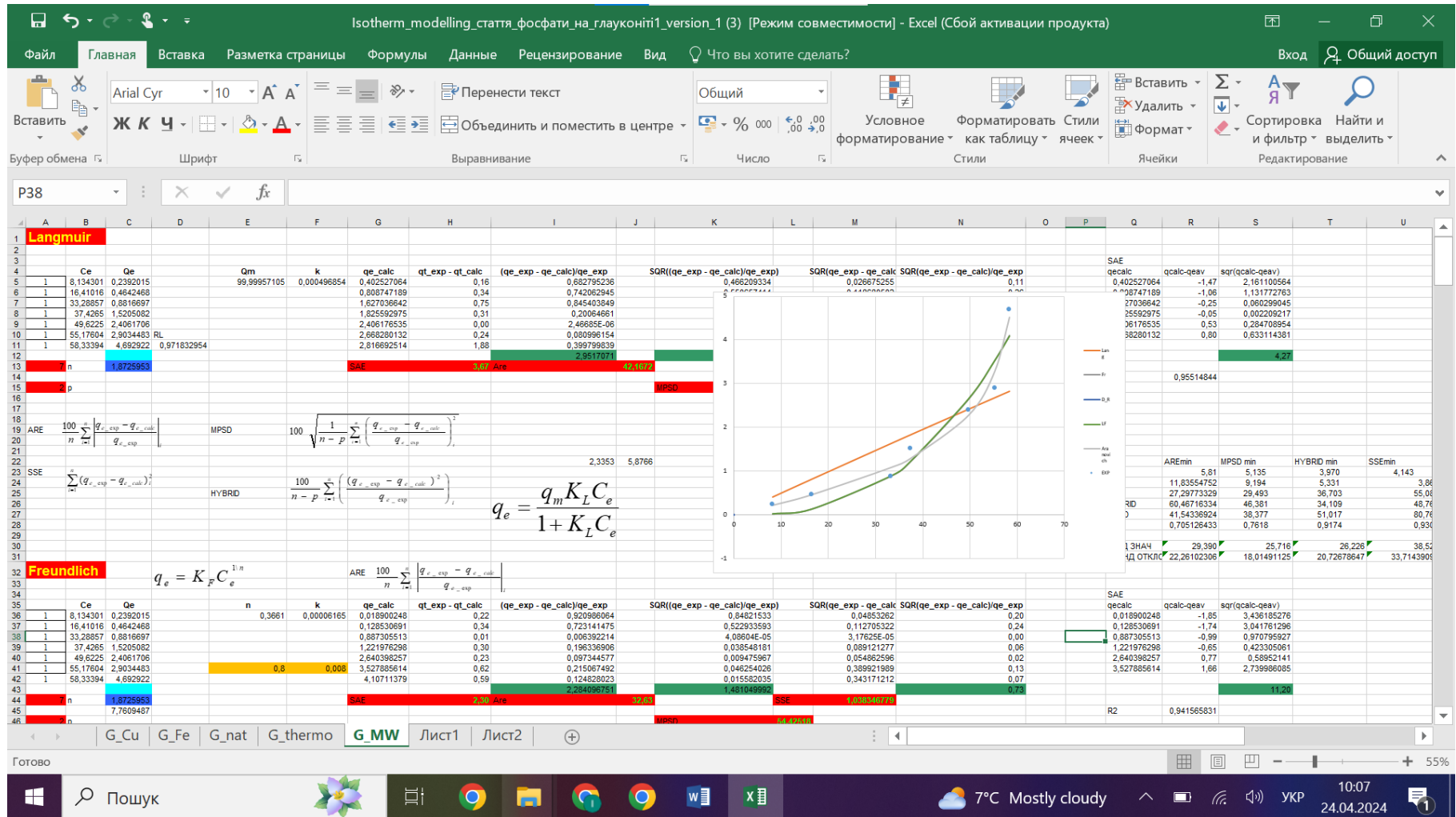
Фрейндрліха на глауконітових зразках амонію



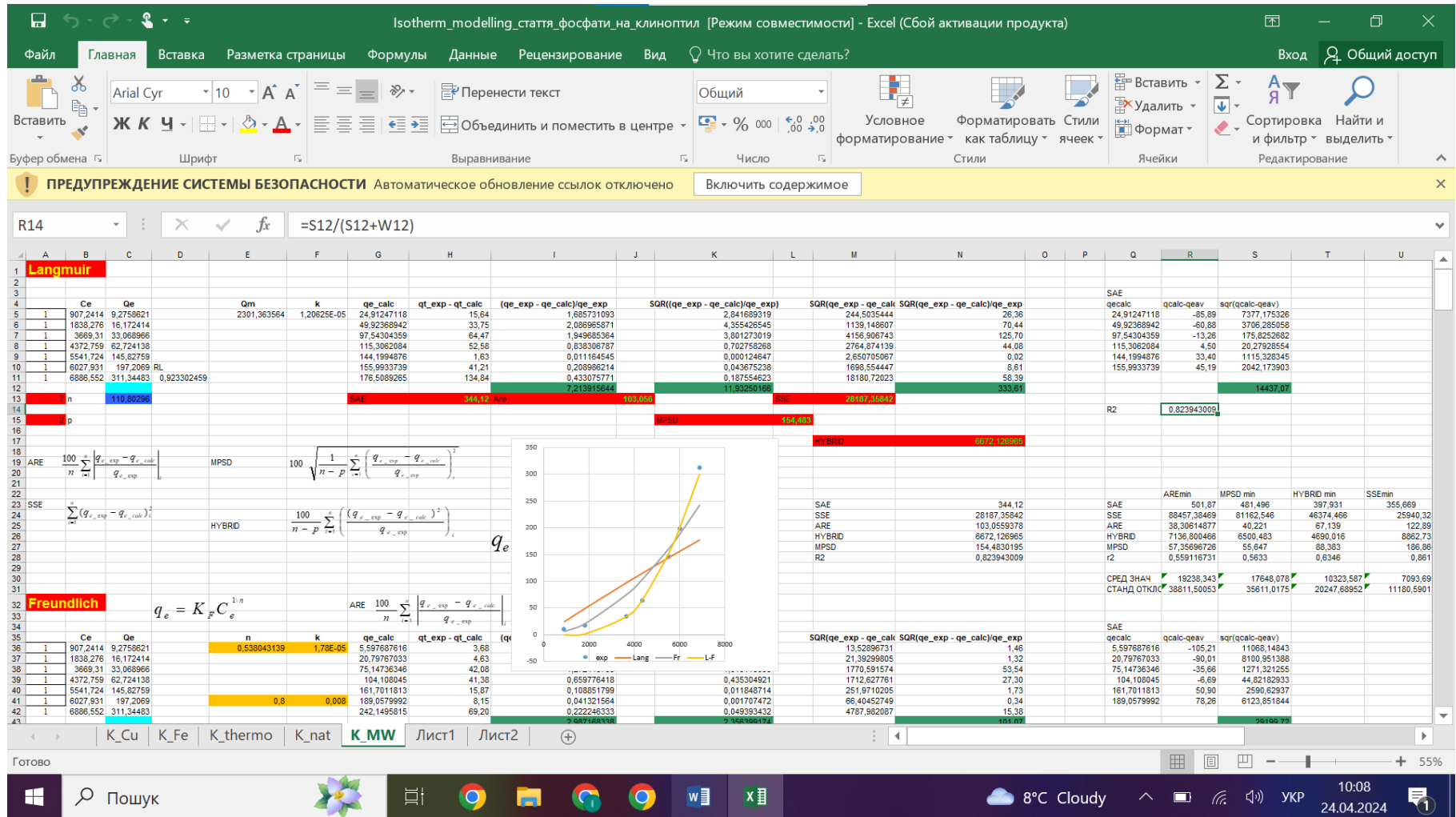
Додаток В2. Проміжні результати інтерпретації експериментальних даних в рамках моделей Ленгмюра та Фрейндліха на клиноптилолітових зразках амонію



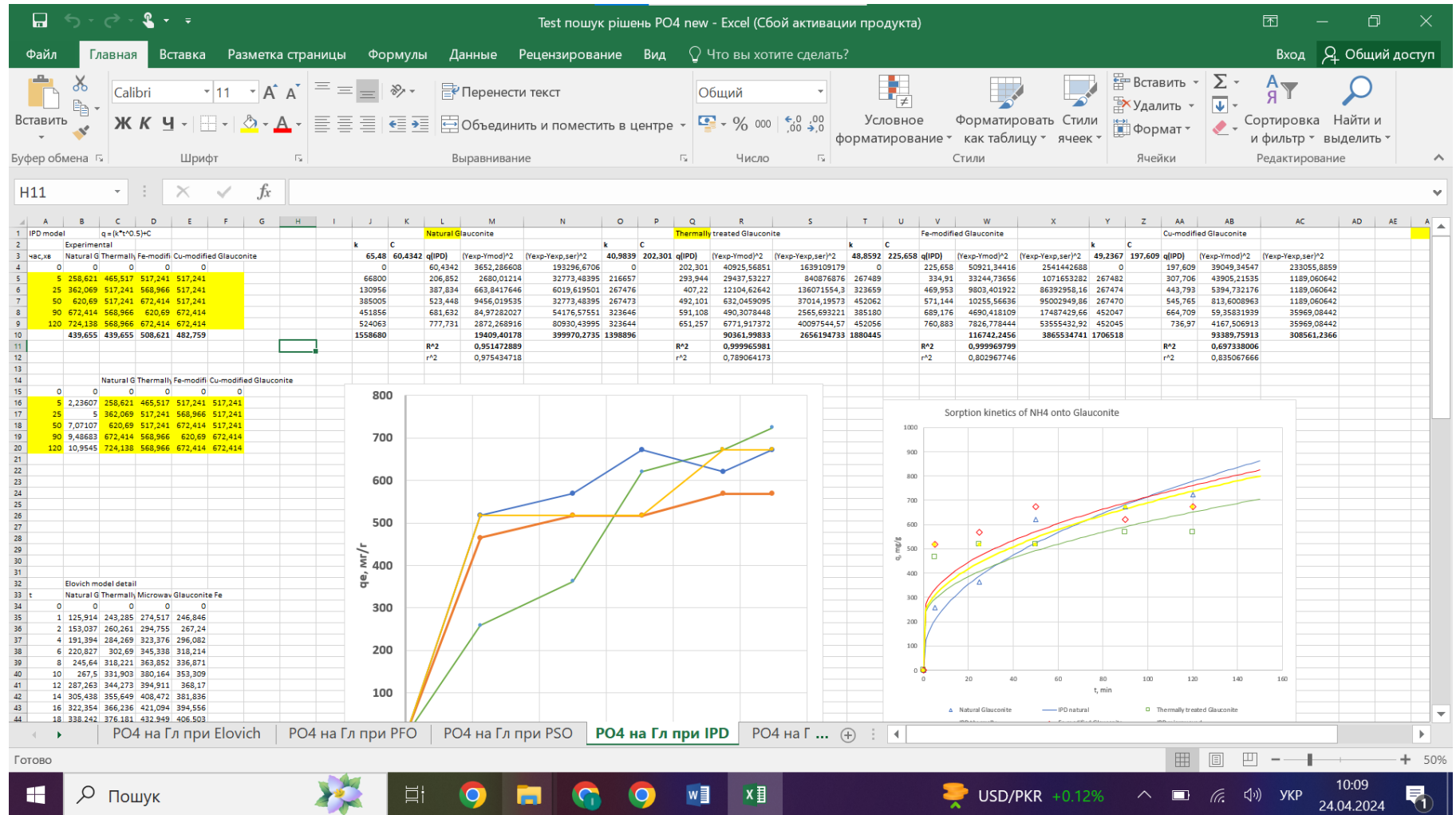
Додаток В3. Проміжні результати інтерпретації експериментальних даних в рамках моделей Ленгмюра та Фрейндліха на глауконітових зразках фосфатів



Додаток В4. Проміжні результати інтерпретації експериментальних даних в рамках моделей Ленгмюра та Фрейндліха на клиноптилолітових зразках фосфатів



Додаток В1. Проміжні результати інтерпретації експериментальних даних в рамках моделі псевдодругого порядку на глауконітових зразках фосфатів



Додаток В2. Проміжні результати інтерпретації експериментальних даних в рамках моделі псевдопершого порядку на клиноптилолітових зразках амонію

