

**ВІННИЦЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ПЕДАГОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ МИХАЙЛА КОЦЮБІНСЬКОГО
Природничо-географічний факультет
Кафедра хімії та методики навчання хімії**

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА

на тему: **«ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПЛЕКСНИХ МЕТОДІВ
ОСАДЖЕННЯ ОРГАНІЧНИХ ЗАБРУДНИКІВ»**

Студентки 4 курсу групи ДХП
Освітньої програми Хімія. Прикладна хімія
Спеціальності 102 Хімія
Галузі знань 10 Природничі науки
Спеціалізації Прикладна хімія (хімічний
контроль об'єктів довкілля, харчових
продуктів та лікарських препаратів)
Ступеня вищої освіти бакалавр
Паленчук Яни Ярославівни

Науковий керівник:
кандидат технічних наук, доцент кафедри
хімії та методики навчання хімії
Василінич Тамара Миколаївна

Розширена шкала _____
Кількість балів _____ Оцінка ECTS _____

Голова комісії _____

Члени комісії _____

м. Вінниця – 2026 рік

ЗМІСТ

АНОТАЦІЇ.....	2
ВСТУП.....	5
РОЗДІЛ 1. ТЕОРЕТИЧНІ ЗАСАДИ ТА СУЧАСНИЙ СТАН ТЕХНОЛОГІЙ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД МОЛОКОПЕРЕРОБНОЇ	8
ГАЛУЗІ	
1.1 Фізико-хімічна характеристика та компонентний склад стоків підприємств молочної промисловості.....	8
1.2 Основні методи очищення стічних вод молокопереробних підприємств	11
1.3 Комплексні технології очищення стічних вод молокопереробних підприємств	23
2. ХАРАКТЕРИСТИКА ОБ'ЄКТІВ ТА МЕТОДИК ДОСЛІДЖЕНЬ	26
2.1 Загальна характеристика підприємства.....	26
2.2 Характеристика матеріалів для очищення стічних вод.....	28
2.3 Методи дослідження ефективності коагуляції.....	34
2.4 Методи визначення ефективності сорбційного методу очищення.....	36
3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД МОЛОКОПЕРЕРОБНОГО ПІДПРИЄМСТВА	47
3.1 Дослідження ефективності осадження органічних поллютантів.....	47
3.2 Дослідження ефективності сорбційного очищення стічних вод	51
ВИСНОВКИ.....	58
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	60

АНОТАЦІЯ

Кваліфікаційна робота присвячена дослідженню та вдосконаленню технології очищення стічних вод молокопереробних підприємств. Проведено аналіз фізико-хімічних властивостей та компонентного складу стічних вод молочної промисловості, розглянуто сучасні методи і технологічні схеми їх очищення. Визначено основні джерела забруднення стоків органічними речовинами, жирами, білками та продуктами переробки молока.

У роботі досліджено ефективність коагуляційного очищення із застосуванням солей феруму та алюмінію для видалення високодисперсних органічних забруднювачів. Вивчено ефективність сорбційного доочищення з використанням сумішевих сорбентів на основі активованого вугілля та природних мінеральних сорбентів — цеоліту і бентоніту. Встановлено, що найвищу ефективність коагуляційного очищення забезпечує ферум(III) хлорид, а для сорбційного доочищення найбільш перспективною є суміш активованого вугілля та цеоліту.

На підставі отриманих результатів запропоновано удосконалену технологічну схему очищення стічних вод, що поєднує механічне очищення, коагуляційну обробку ферум(III) хлоридом та сорбційне доочищення сумішевим сорбентом. Практичне значення роботи полягає у можливості використання запропонованої технології для підвищення ефективності очищення стічних вод молокопереробних підприємств та зменшення негативного впливу на водні об'єкти.

Ключові слова: стічні води, молокопереробні підприємства, коагуляція, адсорбція, ферум(III) хлорид, активоване вугілля, бентоніт, цеоліт, органічні забруднення.

ABSTRACT

The qualification thesis is devoted to the investigation and improvement of wastewater treatment technology for dairy processing enterprises. The physicochemical properties and component composition of wastewater generated by the dairy industry were analyzed, and modern treatment methods and technological schemes were reviewed. The main sources of wastewater contamination by organic substances, fats, proteins, and dairy processing by-products were identified.

The efficiency of coagulation treatment using iron- and aluminum-based coagulants for the removal of highly dispersed organic pollutants was investigated. The effectiveness of adsorption post-treatment using mixed sorbents based on activated carbon and natural mineral sorbents, namely zeolite and bentonite, was also studied. The results showed that ferric chloride provides the highest efficiency of coagulation treatment, while the mixture of activated carbon and zeolite is the most promising sorbent for adsorption post-treatment.

Based on the obtained results, an improved wastewater treatment scheme combining mechanical treatment, coagulation with ferric chloride, and adsorption post-treatment using a mixed sorbent was proposed. The practical significance of the study lies in the possibility of implementing the proposed technology at dairy processing enterprises in order to improve wastewater treatment efficiency and reduce the negative environmental impact on water bodies.

Key words: wastewater, dairy processing enterprises, coagulation, adsorption, ferric chloride, activated carbon, bentonite, zeolite, organic pollutants.

ВСТУП

Стічні води підприємств харчової промисловості належать до категорії висококонцентрованих та характеризуються нестабільністю кількісних і якісних показників. Вони являють собою складні полідисперсні системи, що містять різноманітні забруднювачі залежно від специфіки виробництва: жири, молочні залишки, луску, шерсть, кров, фрагменти тканин тварин, солі, цукри, нерозчинні мінеральні домішки, мийні засоби тощо. Для таких стоків притаманні високі значення біохімічного та хімічного споживання кисню (БСК і ХСК), значна концентрація завислих речовин і жирів. Скидання неочищених стічних вод у водойми призводить до швидкого виснаження розчиненого кисню, що спричиняє загибель гідробіонтів.

Стічні води підприємств молочної промисловості містять значні концентрації органічних речовин, зокрема лактози, білків і жирів. Їх відведення до каналізаційних мереж заборонено законодавством, а накопичення на фільтраційних полях може спричинити утворення токсичних сполук. Використання синтетичних харчових добавок (наприклад, бензоату натрію чи лимонної кислоти) зумовлює зміну кольору та підвищення мутності стічних вод. При цьому застосування термічної обробки для усунення зазначених недоліків не завжди є доцільним, оскільки може призводити до втрати цінності побічних харчових продуктів.

Локальні системи очищення стічних вод на молокозаводах мають бути простими та надійними в експлуатації, компактними і водночас забезпечувати необхідний ступінь очищення. Однак на багатьох підприємствах очисні споруди функціонують недостатньо ефективно або потребують значних фінансових витрат. У зв'язку з цим проблема впровадження ефективних та економічно доцільних технологій локального очищення стічних вод є надзвичайно актуальною.

Мета роботи – дослідження ефективності очищення стічних вод молокопереробних підприємств із використанням сумішей сорбентів на основі активованого вугілля, цеоліту та бентоніту.

Об’єкт дослідження – процес сорбційного очищення стічних вод молокопереробних підприємств.

Предмет дослідження – закономірності сорбційного вилучення органічних забруднювачів зі стічних вод молокопереробних підприємств із використанням сумішей сорбентів на основі активованого вугілля, цеоліту та бентоніту.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі завдання:

– проаналізувати існуючу технологію очищення стічних вод на діючому молокопереробному підприємстві;

– дослідити коагуляційну здатність солей алюмінію та феруму щодо вилучення високодисперсних забруднювачів зі стічних вод молочного виробництва;

– визначити ефективність сумішей сорбентів на основі активованого вугілля з цеолітом та бентонітом щодо видалення залишкових органічних компонентів;

– провести порівняльний аналіз ефективності досліджуваних сорбційних сумішей у процесі очищення стічних вод;

– удосконалити технологічну схему очищення стічних вод молокопереробних підприємств шляхом поєднання коагуляційного та сорбційного методів очищення.

Наукова новизна одержаних результатів полягає в обґрунтуванні доцільності використання сумішей активованого вугілля з цеолітом та бентонітом у технології очищення стічних вод молокопереробних підприємств. Встановлено ефективність використання цеоліту та бентоніту як часткової заміни активованого вугілля без істотного зниження показників очищення стічних вод від органічних забруднювачів.

Практичне значення одержаних результатів полягає у можливості застосування дешевших природних сорбентів (цеоліту та бентоніту) у складі

сорбційних сумішей для очищення стічних вод харчових виробництв, що дозволяє знизити витрати на реагентну обробку без погіршення якості очищення.

Апробація результатів кваліфікаційної роботи. Основні положення кваліфікаційної роботи представлені у наступних публікаціях:

1. Василінич Т. М., Паленчук Я. Я. Вплив харчових добавок на якість молока. *Інноваційні матеріали та технології: біотехнологія, прикладна хімія, екологія* : зб. тез II Міжнар. наук.-практ. конф., присвяч. 95-річчю Київ. нац. ун-ту технологій та дизайну (Київ, 30–31 жовт. 2025 р.) / упоряд.: О. Р. Мокроусова, В. П. Плаван, Л. А. Майстренко. Київ : КНУТД, 2025. С. 51.

2. Ларюшкін В. О., Паленчук Я. Я., Василінич Т. М. Послідовні процеси коагуляції-сорбції для видалення забруднень із промислових стоків. *Сталий розвиток: захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування* : матеріали XI Міжнар. молодіжного конгресу (Львів, 26–27 берез. 2026 р.). Київ : ГО «МНГ», 2026. С. 62.

Структура та обсяг роботи. Робота складається з вступу, 3 розділів, висновків та списку використаних джерел. Роботу викладено на 62 сторінках друкованого тексту, вона вміщує 10 рисунків, 12 таблиць та список використаних джерел (34 найменування).

РОЗДІЛ 1

ТЕОРЕТИЧНІ ЗАСАДИ ТА СУЧАСНИЙ СТАН ТЕХНОЛОГІЙ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД МОЛОКОПЕРЕРОБНОЇ ГАЛУЗІ

1.1 Фізико-хімічна характеристика та компонентний склад стоків підприємств молочної промисловості

Молокопереробна промисловість є однією з провідних галузей харчового сектору України, діяльність якої супроводжується значним споживанням водних ресурсів та утворенням великих обсягів виробничих стічних вод. За даними літературних джерел, в Україні функціонує близько 300 молокопереробних підприємств, а обсяги виробництва продукції щорічно зростають на 15–20 % [1]. У зв'язку з цим питання раціонального водокористування та ефективного очищення стічних вод набувають особливої актуальності.

Підприємства молочної промисловості належать до найбільших споживачів прісної води серед підприємств харчової галузі. Стічні води, що утворюються в процесі виробництва, характеризуються високим вмістом органічних речовин і біогенних елементів, що зумовлює їх значний негативний вплив на водні об'єкти за відсутності належного очищення [1,2].

Обсяги утворення стічних вод визначаються виробничою потужністю підприємства, асортиментом продукції та рівнем впровадження водоощадних технологій. Питоме водовідведення становить від 4 до 10 м³ на 1 т готової продукції [3]. Основна частина води використовується для здійснення технологічних операцій, насамперед миття обладнання, трубопроводів, тари та виробничих приміщень. Крім того, до загального обсягу стічних вод входять господарсько-побутові, поверхневі та технічні стоки [2].

Для стічних вод молокопереробних підприємств характерними є високі концентрації органічних забруднювачів, представлених переважно білками, жирами, вуглеводами, амінокислотами та іншими біогенними сполуками.

Важливими особливостями також є нерівномірність утворення стоків упродовж доби та року, а також значні коливання їх складу залежно від виду сировини та технологічних особливостей виробництва.

Системи водопостачання молокопереробних підприємств можуть функціонувати за прямоточною, оборотною або комбінованою схемою. Для технологічних потреб використовується вода питної якості, тоді як для охолодження обладнання, миття транспорту та території допускається застосування технічної води [3]. Значного поширення набули системи оборотного та повторного використання води, що дозволяють суттєво знизити загальне водоспоживання підприємства.

Виробничі стічні води поділяють на забруднені та умовно чисті. Забруднені стоки утворюються внаслідок миття обладнання, технологічних комунікацій, тари та виробничих приміщень. Незабруднені або умовно чисті води формуються переважно під час охолодження технологічного обладнання та продукції й можуть бути повторно використані у виробничому циклі.

Загальний обсяг стічних вод, що відводяться від підприємства, зазвичай становить 80–85 % від обсягу спожитої води. При цьому коефіцієнт нерівномірності водовідведення коливається в межах 1,4–2,0 залежно від виробничої потужності та режиму роботи підприємства [4].

Рівень забруднення стічних вод молокопереробних підприємств значною мірою визначається втратами молока та молочних продуктів у технологічному процесі. Величина органічного навантаження на стічні води визначається насамперед хімічним складом молочної сировини та готової продукції. Залежно від вмісту жирів, білків і лактози окремі види молочних продуктів характеризуються різними значеннями показників хімічного та біохімічного споживання кисню.

Питома кількість забруднень за ХСК та БСКповн молока і молочних продуктів представлена у таблиці 1.1.

Таблиця 1.1 – Питома кількість забруднень за ХСК та БСК молока і молочних продуктів

Продукт	Сухий зал., %	Жир, %	Білок, %	Лактоза, %	ХСК, кг/т	БСК _{повн} , кг/т
Молоко цільне	11,5-12,5	3-4	3,3	4,8	192,9-218,6	135,5-156,2
Молоко обезжирене	8,3-8,47	0,02-0,06	3,3	4,7-4,9	112-115,3	72,4-75,1
Маслянка (пахта)	7,7-8,0	0,4-0,86	3,0	4,0	104,5-111,9	72,4-75,1
Сиворотка	6,0-6,2	0,1-0,2	1,0	4,5-4,7	72,0-7,07	51,6-55,9
Вершки	40,4-43,0	33-35	2,0	3,0	871,0-936,5	695,0-747,0

Наведені в таблиці 1.1 дані свідчать про високий забруднювальний потенціал молока та продуктів його переробки. Найбільші значення ХСК і БСК_{повн} характерні для вершків, що обумовлено підвищеним вмістом органічних речовин, насамперед жирів. Це зумовлює необхідність застосування ефективних технологій очищення стічних вод молокопереробних підприємств для запобігання негативному впливу на водні об'єкти.

Фізико-хімічні властивості стічних вод молокопереробних підприємств визначаються складом сировини, асортиментом продукції та особливостями технологічних процесів. До основних показників, що характеризують якість стічних вод, належать температура, водневий показник (рН), вміст завислих речовин, жирів, білків, сполук азоту та фосфору, а також показники хімічного та біохімічного споживання кисню [2–5].

Температура стічних вод молокопереробних підприємств зазвичай перебуває в межах 16–33 °С, що пов'язано з використанням гарячої води для миття обладнання та санітарної обробки виробничих приміщень. Реакція середовища стічних вод переважно є нейтральною або слабокислою та знаходиться в діапазоні рН 6,2–7,4. Водночас можливі короточасні відхилення значень рН унаслідок надходження кислотних або лужних мийних розчинів.

Завислі речовини представлені залишками молочної сировини, частинками сиру, молочного жиру, білкових згустків та механічними домішками. Основну частину забруднювальних речовин становлять органічні сполуки, серед яких переважають білки, жири та вуглеводи. Саме їх наявність зумовлює високі значення показників ХСК та БСК, які є основними критеріями оцінки органічного забруднення стічних вод. Особливістю стоків молочної промисловості є значний вміст біогенних елементів, насамперед сполук азоту та фосфору, що створює сприятливі умови для розвитку мікроорганізмів у процесах біологічного очищення. Разом із тим надходження цих речовин до природних водойм без належного очищення може спричиняти процеси евтрофікації та погіршення екологічного стану водних об'єктів.

Сучасні технологічні рішення спрямовані на зменшення питомого водоспоживання та скорочення обсягів утворення стічних вод. Реалізація заходів з раціонального використання водних ресурсів дозволяє знизити витрати води до 2–4 м³ на 1 т переробленої сировини без погіршення якості готової продукції [4,5].

Зменшення рівня забруднення стічних вод досягається шляхом мінімізації втрат молочної сировини та готової продукції, утилізації або перероблення сироватки, регенерації мийних розчинів, а також впровадження ресурсозберігаючих технологій [6–8].

Отже, стічні води молокопереробних підприємств характеризуються високою концентрацією органічних і біогенних забруднень, значною варіабельністю складу та підвищеним навантаженням на очисні споруди, що обумовлює необхідність застосування ефективних методів їх очищення.

1.2 Основні методи очищення стічних вод молокопереробних підприємств

Очищення стічних вод на підприємствах може здійснюватися за однією з таких схем:

- повне очищення стічних вод на власних (заводських) очисних спорудах;
- попереднє очищення на заводських очисних спорудах із подальшим доочищенням на міських очисних спорудах та наступним скиданням у водні об'єкти;
- локальне очищення стічних вод із їх подальшим поверненням у виробничий цикл (замкнені або оборотні системи водопостачання).

Стічні води підприємств харчової промисловості характеризуються підвищеним вмістом органічних речовин, зокрема жирів, білків та вуглеводів. Тому незалежно від обраної технологічної схеми очищення актуальною залишається проблема ефективного вилучення та подальшої утилізації жировмісних відходів, що істотно впливають на роботу очисних споруд і екологічний стан водних об'єктів.

Методи очищення стоків діляться на групи (рис.1.1.):



Рисунок 1.1 – Методи очищення стічних вод

1) *Механічні методи* - це відділення забруднювачів при використанні гравітаційних і відцентрових ефектів (проціджування: для виділення зі стічних вод грубодисперсних мінеральних і органічних забруднювачів, відстоювання і поділ в полі відцентрових сил; фільтрування: для відділення дрібнодисперсних забруднюючих частинок).

2) *Фізико-хімічні методи*: це перш за все флотація, коагуляція і флокуляція (для інтенсифікації відділення забруднювачів); екстракція, сорбція (для вилучення зі стоків необхідних компонентів).

3) *Хімічні методи*: в цю групу відносяться всі ті методи, при яких в стічні води вводяться реагенти, які здатні вступати із забруднювачами в хімічні реакції і знешкоджувати їх або ж створюють необхідні умови для видалення поллютантів (озонування, хлорування та ін.).

4) *Біологічні методи* використовують для видалення зі стічних вод розчинених в них біогенних речовин за допомогою біологічного окислення в природних або штучно створених умовах. При цьому використовуються ґрунти, проточні та замкнуті водойми, або ж спеціально побудовані для очищення споруди - біофільтри, аеротенки і ін.

Переважають поєднують декілька методів очистки стічних вод, що дозволяє забезпечити необхідний ступінь їх очистки. Вибір інших методів очищення стічних вод залежить від вимог до якості води і характеру забруднюючих речовин. В будь-якому випадку, першою стадією очищення є механічна [2-6].

Механічні методи очищення

Механічне очищення застосовують для видалення зі стічних вод нерозчинних домішок. Воно здійснюється шляхом гідромеханічного проціджування, відстоювання, фільтрування та центрифугування. Такий спосіб використовують у випадках, коли після очищення вода може повторно застосовуватися у виробничому процесі або відповідати вимогам до скидання у природні водойми. Крім того, механічне очищення є підготовчим етапом перед більш глибокими методами обробки.

Основні способи механічного очищення:

- вилучення механічних домішок за допомогою елеваторів, решіток, скребків та інших пристроїв;
- розділення води та забруднювачів із застосуванням центрифуг і гідроциклонів;
- відстоювання у пісковловлювачах та інших відстійниках;
- фільтрування через сітки, сита, спеціальні фільтри або піщані завантаження.

На підприємствах молочної промисловості передбачають встановлення решіток з автоматичним самоочищенням, барабанних сит, піскоуловлювачів і жируловлювачів [5].

Жироловки (сепаратори жиру) встановлюють переважно у цехах із виробництва високожирної продукції (масло, вершки, сметана), де концентрація жирів у стічних водах перевищує 100 мг/л. Водночас механічні методи практично не впливають на показники якості води, якщо забруднення зумовлені розчинними речовинами (зміна сольового складу, коригування рН тощо), а також не усувають необхідності періодичного відновлення фільтрувальних матеріалів [2].

Хімічні методи очищення

Хімічні методи базуються на взаємодії реагентів із забруднювальними речовинами. Підбір реагентів здійснюється на основі результатів хімічного аналізу води [2-7]. У процесі реакцій забруднювачі перетворюються на менш токсичні або нерозчинні сполуки, що можуть бути вилучені з води.

Попри високу ефективність, хімічні методи можуть бути екологічно небезпечними, оскільки внесені реагенти здатні утворювати побічні продукти, що негативно впливають на довкілля та здоров'я людини [8]. За правильного підбору реагентів із води видаляються лише небажані домішки, тоді як її природні властивості максимально зберігаються.

Хімічне очищення в поєднанні з механічною фільтрацією є основою автономних систем водопостачання. До основних хімічних методів належать нейтралізація та окиснення.

Нейтралізація — обробка води кислотами, лугами, вапняком, аміаком тощо з метою встановлення необхідного значення рН. Найпростішим способом є змішування кислих і лужних стоків у межах одного підприємства [3,10].

Окиснення застосовують для знезараження та руйнування токсичних домішок. У результаті хімічних реакцій токсичні речовини переходять у менш небезпечні форми й видаляються з води. Найбільш поширене раніше окиснення гіпохлоритом натрію нині вважається екологічно ризикованим, тому підприємства переходять до альтернативних методів, зокрема озонування.

Озонування ґрунтується на високій окиснювальній здатності озону, який руйнує органічні сполуки, знебарвлює та знезаражує воду, одночасно насичуючи її киснем. Хоча метод є дорогим і має короткочасний ефект, він вважається перспективним. Тривалість очищення скорочується за комбінованого використання озону з ультразвуком або ультрафіолетовим випромінюванням. Поширеними є також комбіновані технології (наприклад, озонування з подальшим хлоруванням).

Фізико-хімічні методи очищення

Фізико-хімічні методи застосовують для видалення дисперсних зважених частинок, розчинених газів, мінеральних та органічних речовин. До основних методів належать: коагуляція; флокуляція; флотація; адсорбція; іонний обмін; екстракція та інші.

Коагуляція — це процес укрупнення дисперсних частинок під дією коагулянтів, які у воді утворюють нерозчинні гідроксиди металів. Утворені пластівці осаджуються під дією сили тяжіння. Для очищення стічних вод широко застосовується електрокоагуляція — процес утворення гідроксидів металів унаслідок анодного розчинення електродів у спеціальних апаратах.

Як коагулянти використовують сульфати або галогеніди багатозарядних катіонів, переважно алюмінію та заліза. У зарубіжній літературі всі реагенти, що беруть участь в агрегації частинок, називають флокулянтами. В українській практиці коагулянтами вважають низькомолекулярні речовини, що впливають на

електрокінетичний потенціал частинок, а флокулянтами — високомолекулярні сполуки, які спричиняють агрегацію за рахунок міжчастинкової взаємодії.

Коагуляція та флокуляція можуть відбуватися і природним шляхом під впливом фізико-хімічних процесів, що має важливе значення для самоочищення природних вод [8].

Процес освітлення води, що охоплює інтервал від ініціювання міцелоутворення до седиментації сформованих макроагрегатів (пластівців), є комплексною фізико-хімічною системою, яку доцільно розділити на декілька взаємопов'язаних етапів.

На початковій стадії, безпосередньо після введення коагулянту в дисперсійне середовище, відбуваються процеси його гідролітичної деструкції. Це призводить до формування міцел, які внаслідок агрегативної нестійкості трансформуються у більші сферичні частинки золю з характерним розміром 10 - 100 нм.

Наступний етап характеризується виникненням ланцюгових структур та інтенсивною флокуляцією мікропластівців. У результаті подальшої агрегації утворюються пластівці, які при досягненні критичної маси та розмірів випадають в осад під дією гравітаційних сил (седиментація). Слід зазначити, що вказані стадії не є суворо послідовними; вони мають динамічний характер і частково перекриваються в часі, створюючи єдиний кінетичний процес очищення системи. Позитивно заряджені частинки коагулянтів і флокулянтів адсорбуються на негативно заряджених домішках, що зумовлює явище гетерокоагуляції [6].

Перспективним напрямом є розробка високоефективних флокуляційних методів очищення стічних вод із підвищеним вмістом жирів і білків. Один із підходів передбачає попередню нейтралізацію стічних вод вапняним молоком до рН 6,0–8,5 з подальшою обробкою флокулянтом із молекулярною масою не менше $15 \cdot 10^6$ у концентрації від 0,01 мг/л. Результати застосування різних флокулянтів і варіювання технологічних параметрів наведено в табл. 1.2 [7].

Таблиця 1.2 – Результати здійснення очищення з використанням різних флокулянтів і зміною технологічного процесу

№ п/п	pH	Флокулянт, молярна маса	К-ть флокулянта, мг/л	Показники якості	Вихідний показник	Показник обробки	Ефект очищення, %
1	7,0	FlopatAN 956 (18·10 ⁶)	0,01	Зважені речч. мг/л	1300	15	98,8
				Жири, мг/л	900	10	98,9
				ХСК, мгО ₂ /л	1400	14	99,0
2	7,8	FlopatAN 956 (15·10 ⁶)	0,01	Зважені речч. мг/л	1300	24,6	98,1
				Жири, мг/л	900	11,3	98,7
				ХСК, мгО ₂ /л	1400	20,5	98,5
3	8,5	FlopatAN 956 (12·10 ⁶)	0,05	Зважені речч. мг/л	1300	30,5	97,6
				Жири, мг/л	900	25,4	97,1
				ХСК, мгО ₂ /л	1400	28,5	97,9
4	7,8	Росфлок (15·10 ⁶)	0,03	Зважені речч. мг/л	1300	24,5	98,1
				Жири, мг/л	900	10,4	98,4
				ХСК, мгО ₂ /л	1400	21	98,5
5	6,0	FlopatAN 956 (18·10 ⁶)	0,01	Зважені речч. мг/л	1300	30,4	97,7
				Жири, мг/л	900	26,1	97,1
				ХСК, мгО ₂ /л	1400	28,5	97,9
6	8,5	FlopatAN 956 (18·10 ⁶)	0,01	Зважені речч. мг/л	1300	25,5	98,0
				Жири, мг/л	900	14,5	98,3
				ХСК, мгО ₂ /л	1400	25,0	98,2
7	7,8	FlopatAN 956 (15·10 ⁶)	0,02	Зважені речч. мг/л	1300	24,5	98,0
				Жири, мг/л	900	12,5	97,9
				ХСК, мгО ₂ /л	1400	21,5	98,3

Технологія очищення води коагулянтами і флокулянтами складається з основних операцій, представлених на рис. 1.2.

Одним із найважливіших технологічних параметрів процесу коагуляційного очищення води є оптимальна доза реагенту. Її величина корелює з фізико-хімічними властивостями конкретної дисперсної системи, зокрема: температурою середовища, концентрацією завислих часток і колоїдно-дисперсних фаз, іонним складом дисперсійного середовища, значенням рН та іншими показниками.

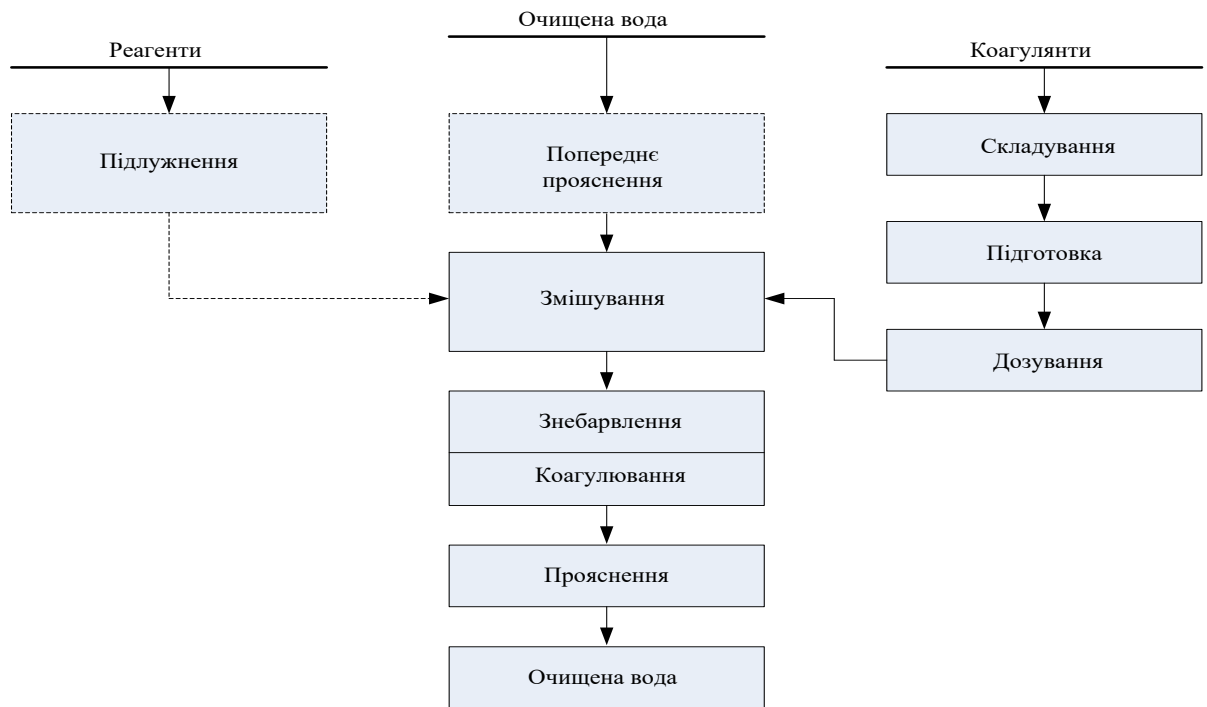


Рисунок 1.2 – Схема технологічного процесу очищення води коагулянтами і флокулянтами

Недостатня концентрація коагулянту перешкоджає досягненню необхідного ступеня освітлення води через неповну дестабілізацію колоїдної системи. Водночас надлишкове введення реагенту призводить не лише до необґрунтованих економічних витрат, а й, у ряді випадків, до перезарядки частинок (інверсії знаку заряду), що спричиняє вторинну стабілізацію системи та суттєве зниження ефективності процесу седиментації [2].

Зі зменшенням температури, або із збільшенням вмісту завислих речовин доза коагулянту значно зростає, особливо у разі каламутних вод.

У деяких випадках дозу таких коагулянтів як $Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, $FeSO_4$ можна орієнтовно визначити за формулою:

$$D = 4\sqrt{K}, \quad (1.1)$$

де K – кольоровість води, град.

Реагенти вводять у стічну воду у вигляді порошків, гранул, суспензій або розчинів. Залежно від агрегатного стану та фізико-хімічних властивостей

застосовують відповідні типи дозаторів. Для забезпечення швидкого й рівномірного перебігу процесу очищення необхідне інтенсивне перемішування реагентів з водою протягом короткого часу: 1–2 хв при мокрому дозуванні та не більше 3 хв — при сухому. Змішування здійснюють у гідравлічних або механічних змішувачах. У гідравлічних апаратах перемішування відбувається за рахунок зміни напрямку та швидкості руху потоку води. У механічних змішувачах (з мішалками) процес має бути рівномірним і помірним, щоб забезпечити формування пластівців, стійких до руйнування під час обертання мішалки.

У практиці очищення стічних вод молокозаводів застосовують алюмосилікатні коагулянти-флокулянти [2], модифіковані та немодифіковані флокулянти [5], біофлокулянти [3], а також коагулянти на основі відходів сільськогосподарського виробництва [6].

Солі феруму, що використовуються у запропонованій технології очищення стічних вод молокозаводу, мають низку переваг і недоліків порівняно із солями алюмінію [2].

Переваги:

- вища ефективність при низьких температурах;
- ширший діапазон оптимальних значень рН;
- утворення більших і міцніших пластівців;
- можливість очищення води з широким діапазоном сольового складу;
- здатність усувати запахи та присмаки, зумовлені наявністю сірководню.

Недоліки:

- утворення інтенсивно забарвлених водорозчинних комплексів з окремими органічними та неорганічними сполуками;
- виражені кислотні властивості, що можуть підсилювати корозію обладнання;
- менш розвинена поверхня пластівців.

Сучасні стратегії коагуляційно-флокуляційної обробки змивних вод, спрямовані на селективне вилучення протеїнів та ліпідів, детально проаналізовані

у працях [9–12]. Особливу науково-практичну значущість для підприємств молокопереробної галузі має процес фракціонування сироватки, який реалізується із застосуванням методів флокуляції, ультрафільтрації та інших молекулярно-ситових технологій.

Окремим аспектом раціонального водокористування є регенерація відпрацьованих розсолів, що утворюються на стадії посолу сирів. Застосування мікрофільтраційних мембранних систем дозволяє забезпечити ефективну очистку сольових розчинів від мікробіологічних та органічних забруднювачів, що створює передумови для їх повторного залучення у закритий виробничий цикл (рециркуляція) [10].

Більшість сучасних молокопереробних підприємств оснащені автоматизованими станціями безрозбірного миття (CIP-системи — *Clean-in-Place*), що забезпечують санітарну обробку трубопроводів та основного технологічного обладнання в замкненому циклі.

З метою раціонального використання хімічних реагентів, відпрацьовані лужні та кислотні мийні розчини після завершення CIP-циклу доцільно піддавати очищенню методом нанофільтрації. Це дозволяє здійснити рекуперацію активних компонентів мийних засобів та їх повернення у виробничу систему для повторного використання, що суттєво знижує техногенне навантаження на стічні води [9].

Для стабілізації гідравлічного та концентраційного режиму перед скиданням стоків у загальнозаводську або міську каналізаційну мережу, на території підприємств передбачають встановлення усереднювачів витрат. Крім того, для попереднього очищення специфічних потоків (наприклад, від майданчиків миття автотранспорту) використовують локальні споруди — відстійники-маслоуловлювачі, що забезпечують ефективну сепарацію нафтопродуктів та зважених речовин [7].

Флотація є процесом сепарації дисперсних домішок (зокрема ліпідів та нафтопродуктів) шляхом їхньої адгезії до поверхні газових бульбашок, що

вводяться у водну фазу. Сформований флотошлам (пінний шар) видаляється з поверхні дзеркала води механічним способом. За механізмом насичення системи повітрям розрізняють вакуумну та напірну флотацію.

Досить поширеною є **електрофлотація**, за якої внаслідок електролізу води на електродах генеруються дисперсні бульбашки водню та кисню. Вони взаємодіють із завислими частинками, забезпечуючи їхнє спливання на поверхню. Одночасно відбувається часткова дезінфекція води завдяки перебігу деструктивних окисно-відновних процесів [2].

Адсорбційне очищення базується на інтенсивному контакті адсорбенту (активного вугілля, природних мінералів, алюмосилікатів, зольних залишків тощо) з водною фазою шляхом перемішування або фільтрування через стаціонарний шар сорбенту. Сорбційні технології знаходять широке застосування в харчовій індустрії [10,11]. До матеріалів, що використовуються в даній галузі, висуваються підвищені вимоги щодо хімічної чистоти та екологічної безпеки, що зумовлює їхню високу вартість.

Сучасні адсорбційні методи передбачають використання селективних природних і синтетичних сорбентів із можливістю подальшої **регенерації**. Наявність у регіоні родовищ природних пористих матеріалів із високою сорбційною ємністю відкриває перспективи їхнього застосування для локального очищення стоків молокопереробних підприємств [10]. Попри високу ефективність активного вугілля у видаленні органічних поллютантів, його використання часто обмежується економічними чинниками. Перспективним напрямом є залучення відпрацьованих сорбентів у технологічні цикли очищення стоків з аналогічним типом забруднення, що відповідає принципам сталого розвитку [11].

Іонний обмін є високоефективним методом елімінації органічних сполук, іонів важких металів (арсену, хрому, цинку, плюмбуму, купруму, меркурію), фосфоровмісних аніонів, а також радіонуклідів [3,8].

Екстракція являє собою процес масообміну між двома взаємно нерозчинними рідкими фазами (екстрагентом та стічною водою). У спеціальних

екстракційних колонах реалізується контакт фаз, під час якого екстрагент селективно поглинає цільові компоненти (наприклад, видалення фенолів естерами або нафтопродуктів — бенzenом) [7].

Біологічні методи очищення стічних вод базуються на метаболічній активності мікроорганізмів, які забезпечують мінералізацію органічних сполук [2]. За конструктивними особливостями та режимом експлуатації біохімічні споруди класифікують на:

- споруди, що функціонують у мовах, наближених до природних (поля фільтрації, біологічні ставки);
- споруди зі штучно створеним середовищем (аеротенки, біофільтри), де інтенсифікація процесів досягається шляхом примусової аерації та підтримання оптимальної концентрації активного мулу [2-6].

Фізико-хімічна сутність біохімічної деструкції полягає у здатності мікроорганізмів використовувати органічні полютанти як субстрат для живлення, трансформуючи їх у кінцеві продукти окиснення: CO_2 , H_2O , SO_4^{2-} , NO_3^- тощо. Ефективність біоочищення критично залежить від наявності біогенних елементів (N, P, K). За умови їх дефіциту в систему вводять мінеральні солі або застосовують метод когерентного очищення промислових і господарсько-побутових стічних вод.

Незважаючи на високу екологічну доцільність біологічних методів, очищення стоків молокопереробних підприємств ускладнюється неоднорідністю субстрату: наявність лактози зумовлює швидку кінетику метаболізму, тоді як протеїнові фракції розкладаються значно повільніше. Для інтенсифікації деструкції органічних сполук доцільно оптимізувати режим аерації або впроваджувати стадію анаеробної (метанової) ферментації [9].

Мембранні технології є перспективним напрямом для комплексного вирішення задач концентрування цінних нутрієнтів та отримання регенерату води для повторного використання [2-6]. Застосування зворотного осмосу дозволяє вилучати до 80% очищеної води від загального об'єму стоків. Отриманий

фільтрат рекомендується використовувати для технічних потреб підприємства, що відповідає принципам безвідходного виробництва [12].

Ультразвукові (кавітаційні) методи очищення базуються на протіканні радикальних хімічних реакцій у газонасиченому середовищі під впливом акустичних коливань високої частоти [5,6]. Результати досліджень підтверджують виражену бактерицидну дію ультразвуку, зокрема в атмосфері аргону ступінь інактивації бактерій роду *Bacillus* досягає 91,7%. Синергетичне поєднання ультразвукового впливу з окиснювачами (пероксидом водню або киснем) забезпечує зниження показника ХСК на 50–61% протягом 60 хвилин [2-7]. Застосування комбінованих методів дозволяє суттєво прискорити деструкцію органічних речовин при одночасному знезараженні водного середовища.

1.3 Комплексні технології очищення стічних вод молокопереробних підприємств

У сучасній інженерній практиці для очищення промислових стоків найчастіше застосовують комплексні комбіновані системи. Стічні води молокопереробних підприємств характеризуються низкою спільних ознак: кислою реакцією середовища, високою концентрацією завислих і розчинених речовин (зокрема понад 50% органічної фракції), а також переважанням сульфатно-хлоридного або сульфатно-гідрокарбонатного іонного складу. Така ідентичність об'єктів зумовлює подібність застосовуваних технологічних схем [10-12].

Типова технологічна схема очищення стічних вод базується на використанні таких функціональних вузлів:

1. **Локальне попереднє очищення:** усереднення витрат і механічна сепарація грубодисперсних домішок.
2. **Хімічна обробка:** реагентна нейтралізація та дезінфекція.
3. **Фізико-хімічна стадія:** коагуляція, флокуляція та флотаційне розділення.

4. **Біологічна деструкція:** аеробне або анаеробне очищення.
5. **Утилізація шламу:** обробка та зневоднення утвореного осаду.

Ефективність підготовки стоків до реагентної обробки можна підвищити шляхом попереднього змішування потоків. Зокрема, стоки з низьким співвідношенням жиру до білка (менше 1) доцільно об'єднувати в усереднювачі з потоками, де це співвідношення перевищує 5, що сприяє оптимізації подальших процесів коагуляції.

Стандартний алгоритм функціонування очисних споруд молочного комбінату передбачає такі етапи:

1. **Гомогенізація:** вихідні стоки надходять до усереднювача для вирівнювання концентраційного та гідравлічного навантаження.
2. **Коригування рН:** у нейтралізаторі здійснюється доведення показника рН до оптимальних значень шляхом дозування розчинів кислот або лугів.
3. **Реагентна дестабілізація:** введення розчинів коагулянтів та флокулянтів із подальшим розділенням фаз методом седиментації або флоатації.
4. **Обробка осаду:** шлам із нейтралізатора та флотатора видаляється в резервуар-накопичувач, після чого подається на осадощільнювачі. У процесі гравітаційного ущільнення вологість осаду знижується з 99% до 97–98%.

Залежно від специфіки виробництва, базові схеми можуть доповнюватися модулями мембранного розділення для створення систем замкненого (рециркуляційного) водопостачання [2, 3]. Порівняльну характеристику типових варіантів очищення наведено на рис. 1.3.

A.





Рисунок 1.3 – Технологічні схеми очищення стічних вод молочної промисловості з використанням коагуляційних (флокуляційних) процесів

Схема А характеризується компактністю та низькими капітальними витратами, що робить її доцільною для впровадження в умовах обмежених площ та холодного клімату.

Схема Б забезпечує досягнення будь-яких нормативних показників очищення при збалансованому співвідношенні капітальних і експлуатаційних витрат.

Схема В дозволяє досягти максимального ступеня освітлення при мінімізації енергоспоживання.

З метою вдосконалення технологічної схеми очищення стічних вод реально діючого молокопереробного підприємства, що передбачає заміна стадії флокуляції на коагуляційний метод, необхідно підібрати найбільш ефективний коагулянт та змодельювати варіанти змішування стоків різних систем.

РОЗДІЛ 2

ХАРАКТЕРИСТИКА ОБ'ЄКТІВ ТА МЕТОДИК ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Загальна характеристика підприємства

ТОВ «Еколат» — провідне українське підприємство молочної галузі, що спеціалізується на виробництві високоякісної молочної та молоковмісної продукції під торговою маркою «Чернівецький молозавод». Підприємство є одним із найбільших переробників молочної сировини в Західному регіоні України, забезпечуючи потреби як внутрішнього ринку, так і розвиваючи експортний потенціал. Штаб-квартира та основні виробничі потужності компанії розташовані у м. Чернівці [13,14].

Продукція підприємства широко представлена в роздрібних мережах України, а стратегія розвитку компанії передбачає активне просування на ринки Європейського Союзу та сусідніх держав. Вибрана для аналізу компанія є прикладом успішної модернізації локального виробництва до рівня міжнародних стандартів, що підтверджується регулярними аудитами якості.

Виробничий комплекс ТОВ «Еколат» функціонує як цілісна технологічна система з високим ступенем автоматизації. При проектуванні та оновленні ліній були враховані вимоги міжнародних стандартів щодо безпечності харчових продуктів. Завод оснащений сучасним обладнанням від провідних світових виробників, що дозволяє мінімізувати вплив людського фактора на якість готового продукту. Всі інженерні ділянки, включаючи системи водопідготовки та водовідведення, є екологічно орієнтованими та використовують передові технології для раціонального використання енергоресурсів.

Під власним брендом «Чернівецький молозавод» підприємство виробляє широкий асортимент продукції, що включає понад 50 найменувань. Асортиментна лінійка охоплює:

- Цільномолочну продукцію: молоко пастеризоване, кефір, ряжанку, йогурти

з різними наповнювачами.

- Сметану та вершки: різного ступеня жирності.
- Сирну групу: кисломолочні сири, м'які розсільні сири (зокрема сир фета, що користується високим попитом).
- Масло вершкове: традиційне солодковершкове масло 72,5% та 82,5% жиру.

Потужність підприємства дозволяє переробляти значні обсяги сировини щодобово. Робота сучасного високопродуктивного обладнання, суворе дотримання рецептури та використання лише натуральної високоякісної сировини, зібраної в екологічно сприятливих районах Буковини, є запорукою основних конкурентних переваг продукції ТОВ «Еколат». На рис.2.1 представлено виробничі потужності водопідготовки та водовідведення.



Рисунок 2.1 – Виробничі потужності водопідготовки та водовідведення

Прагнучи забезпечити стабільно високу якість, компанія розробила та впровадила систему НАССР. Водночас на підприємстві реалізовано:

- запровадження заводських інструкцій на основі стандарту ISO 22000, що включають жорсткий контроль безпеки процесів обробки сировини,

зберігання готової продукції та екологічно безпечної утилізації технологічних відходів;

- розробку та впровадження системи внутрішнього аудиту для постійного моніторингу критичних точок виробництва;
- капітальні інвестиції в модернізацію очисних споруд та лабораторного обладнання для контролю якості стічних вод та викидів відповідно до екологічних і санітарних вимог.

Виробничий процес контролюється на всіх етапах — від приймання молока до відвантаження готового продукту. Особлива увага приділяється екологічному аспекту: системи відведення відходів та фільтрації спроектовані таким чином, щоб знизити навантаження на навколишнє середовище, що є критично важливим для підприємств молочної галузі через високий вміст органічних речовин у стоках.

Сьогодні ТОВ «Еколат» оцінюється як надійний постачальник та прогресивний виробник. Висока якість продукції підтверджується відповідністю державним стандартам України (ДСТУ) та міжнародним сертифікатам безпеки, що дозволяє компанії впевнено конкурувати на ринку молочних продуктів.

2.2 Характеристика матеріалів для очищення стічних вод

У роботі запропоновано застосування коагулянтів для видалення жирових речовин зі стічних вод. Як коагулянти досліджено ефективність використання розчинів алюміній сульфату (СА) $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, алюміній хлориду (ХА) - $AlCl_3$ та хлориду заліза (ХЗ) - $FeCl_3 \cdot 6H_2O$.

Алюміній сульфат добре розчиняється у воді. Для приготування робочого розчину високої концентрації (до 40 %) коагулянт розчиняють у розрахунковій кількості води. Для безпосереднього коагуляційного осадження концентрацію

робочого розчину доводять до приблизно 10 %. Основні фізико-хімічні властивості алюміній сульфату наведено в табл. 2.1 [15].

Таблиця 2.1 — Характеристика алюміній сульфату (за ДСТУ 4445:2005)

Найменування показника	Вищий сорт	Перший сорт
Зовнішній вигляд	Шматки або гранули неправильної форми білого кольору. Допускається світло-сірий або блак відтінок	Неправильної форми шматки або гранули білого кольору. Допускається сірий або ро відтінок
Масова частка оксиду алюмінію (Al_2O_3), %, не менше	16,0	15,5
Масова частка нерозчинного у воді залишку, %, не більше	0,1	0,3
Масова частка заліза (Fe), %, не більше	0,02	0,02
Масова частка вільних кислот (у перерахунку на H_2SO_4), %	Не нормується	Не нормується
Масова частка миш'яку (As), %, не більше	0,001	0,001

Алюміній хлорид належить до коагулянтів нового покоління, що використовуються для очищення промислових стічних вод. Алюміній хлорид — це водний розчин солі алюмінію із загальною формулою $Al_2(OH)_nCl_{6-n}$. Реагент виготовляється у формі водного розчину (марка А) та у вигляді твердого продукту (марка Б). Водний розчин є прозорою безбарвною рідиною (допускається сірий або білий відтінок, а також наявність осаду). Твердий продукт має вигляд білих або жовтих лусочок чи гранул неправильної форми. Основні показники наведено в табл. 2.2 [16].

Таблиця 2.2 — Характеристика алюміній хлориду (за ТУ 6-00-05795731-250-96)

Найменування показника	Марка А (розчин)	Марка Б (твердий)
Масова частка Al_2O_3 , %	10,0–15,0	25,0–30,0
Масова частка хлорид-іонів (Cl^-), %	18,0–24,0	32,0–38,0
Основність (як $Al(OH)_nCl_{3-n}$), %	35–60	40–70
Нерозчинний залишок, %, не більше	0,3–0,5	0,3
Зовнішній вигляд	Жовтувата або світло-коричнева прозора рідина	Жовто-білі кристали або гранули

Хлорид заліза (ХЗ): гігроскопічна тверда речовина жовтого або бурого кольору. Водний розчин концентрацією до 40 % є прозорою рідиною (допускається жовтуватий або темно-бурий відтінок). Показники якості наведено в табл. 2.3.

Основні показники хлориду заліза (ХЗ) наведені у таблиці 2.3 [17].

Таблиця 2.3 - Характеристика хлориду заліза (за ДСТУ 3561-97)

Найменування показника	Норма для марки А (розчин)
Зовнішній вигляд	Однорідна рідина темно-бурого кольору
Масова частка хлориду заліза (III) ($FeCl_3$), %, не менше	40,0
Масова частка нерозчинного у воді залишку, %, не більше	0,4
Масова частка вільної соляної кислоти (HCl), %, не більше	1,0

Бентоніти. Бентоніти належать до корисних копалин, представлених тонкодисперсними високопластичними гірськими породами смектитового складу, основними мінеральними компонентами яких є монтморилоніт і байделіт. Для цих порід характерні виражені зв'язувальні та сорбційні властивості, ступінь

прояву яких залежить від їхнього мінералогічного складу та структурних особливостей [18, 19]. Бентоніти зазвичай являють собою щільні, в'язкі та масні на дотик породи різного забарвлення — від білого до чорного. При взаємодії з водою вони утворюють гелеподібну масу, на поверхні якої під час висихання формується характерна кірка.

Основним структуроутворювальним мінералом бентонітів є монтморилоніт, який значною мірою визначає їхні адсорбційні та іонообмінні властивості. Завдяки високій дисперсності та значно розвиненій питомій поверхні бентоніти характеризуються здатністю до перебігу процесів іонного обміну, а також фізичної та молекулярної сорбції.

Фізична сорбція обумовлена наявністю надлишкового негативного заряду на поверхні кристалічних граней мінералу та присутністю поверхневих гідроксильних груп кислотного й основного характеру, здатних до іонізації. Молекулярна сорбція пов'язана з проникненням і закріпленням сорбованих речовин у міжшаровому просторі кристалічної структури. У процесі адсорбції відбувається руйнування аквакомплексів без порушення будови шаруватих пакетів мінералу. Внаслідок цього спостерігається внутрішньшарове набухання бентоніту, що супроводжується збільшенням міжшарової відстані. Саме ця особливість забезпечує високу селективність бентонітів щодо органічних іонів і молекул, яка в багатьох випадках перевищує їхню спорідненість до неорганічних іонів.

Хімічний склад бентонітів істотно впливає на їхні фізико-хімічні властивості, зокрема сорбційну ємність, іонообмінну здатність та ступінь набухання. Вміст основних оксидів дозволяє оцінити мінералогічні особливості сировини та прогнозувати ефективність її застосування в різних технологічних процесах. Оксидний склад бентоніту Дашуківського родовища, використаного в даному дослідженні, наведено в таблиці 2.4.

Таблиця 2.4 - Оксидний склад бентоніту

Оксид	Вміст, % мас.	Оксид	Вміст, % мас.
SiO ₂	59,92	K ₂ O	0,23
TiO ₂	0,75	P ₂ O ₅	0,05
Al ₂ O ₃	14,78	SO ₃	0,15
Fe ₂ O ₃	6,95	Сульфіди	0,07
FeO	0,07	п.п.п.	8,42
MnO	0,08	Сума	100,07
MgO	2,26	CO ₂	0,44
CaO	1,73	H ₂ O	10,67
Na ₂ O	0,35		

Цеоліти. Природні цеоліти являють собою групу мінералів вулканогенно-осадового походження, що належать до класу водних алюмосилікатів лужних і лужноземельних металів. Їх утворення пов'язане з процесами гідротермального перетворення вулканічного попелу та туфів під впливом підземних вод. Завдяки особливостям кристалічної будови цеоліти характеризуються розвиненою пористістю, значною питомою поверхнею та здатністю до селективного іонного обміну, що обумовлює їх широке застосування у технологіях очищення водних середовищ, газових потоків і ґрунтів [20].

Хімічний та мінералогічний склад природних цеолітів суттєво залежить від умов формування конкретного родовища. Внаслідок цього навіть цеоліти одного мінералогічного типу можуть відрізнятися за співвідношенням кремнію та алюмінію, вмістом основних оксидів, катіонообмінною ємністю та сорбційними характеристиками. Тому оцінка фізико-хімічних властивостей є необхідним етапом дослідження природних цеолітових матеріалів перед їх практичним використанням.

За літературними даними, хімічний склад природного цеоліту представлений переважно оксидами кремнію та алюмінію. Вміст основних компонентів становить, мас. %: SiO_2 – 70,21; Al_2O_3 – 12,27; Fe_2O_3 – 1,20; FeO – 0,55; TiO_2 – 0,14; MnO – 0,073; K_2O – 3,05; Na_2O – 1,77; $\text{CaO} + \text{MgO}$ – 10,60.

На території України розвідано низку родовищ природних цеолітів, серед яких найбільш відомими є Ганичське, Подполешанське, Верхнє, Вульховське та Новоселицьке. Проте лише окремі з них характеризуються властивостями, достатніми для ефективного використання як сорбційних матеріалів. Для більшості природних цеолітів характерні відносно невисокі показники пористості, водопоглинання та катіонообмінної ємності [19].

Основним мінеральним компонентом цеоліту Сокирницького родовища Закарпатської області є клиноптилоліт, який належить до групи висококремнієвих цеолітів. Даний мінерал характеризується стабільною кристалічною структурою, високою сорбційною активністю та стійкістю до впливу агресивних середовищ. Завдяки сукупності цих властивостей клиноптилоліт набув широкого застосування у природоохоронних технологіях, хімічній промисловості, сільському господарстві та медицині.

Кристалічна структура клиноптилоліту утворена просторовим алюмосилікатним каркасом, побудованим із тетраєдрів $[\text{SiO}_4]^{4-}$ та $[\text{AlO}_4]^{5-}$, сполучених між собою через спільні атоми кисню. Утворена система каналів і пор містить молекули води та обмінні катіони, здатні переміщуватися без руйнування каркаса. Наявність розвиненої мікропористої структури забезпечує ефективне проникнення та утримування молекул і йонів різної природи.

Співвідношення Si/Al є одним із найважливіших параметрів, що визначає фізико-хімічні властивості цеолітів. Для клиноптилоліту Сокирницького родовища цей показник становить 4,25–5,25, що дозволяє віднести його до висококремнієвих цеолітів. Підвищений вміст кремнію забезпечує кислотостійкість, структурну стабільність та високу селективність сорбційних процесів.

Сорбційні властивості клиноптилоліту обумовлені поєднанням механізмів фізичної адсорбції, іонного обміну, поверхневого комплексоутворення та молекулярного ситового ефекту. У процесі сорбції катіони забруднювачів заміщують катіони натрію, калію, кальцію та магнію, локалізовані у внутрішньокристалічному просторі мінералу. Завдяки цьому природний цеоліт ефективно вилучає зі стічних вод іони важких металів, амонію та інші забруднювальні компоненти.

Катіонообмінна ємність природного клиноптилоліту Сокирницького родовища становить близько 40 ммоль/100 г, що свідчить про його високий сорбційний потенціал. Крім того, матеріал характеризується термічною стійкістю до температур близько 500 °С та зберігає експлуатаційні властивості після багаторазової регенерації.

Таким чином, природний клиноптилоліт Сокирницького родовища поєднує розвинену пористу структуру, високу катіонообмінну ємність, хімічну та термічну стійкість. Сукупність зазначених характеристик визначає перспективність його використання як ефективного природного сорбенту в технологіях очищення стічних вод від іонів важких металів та інших забруднювальних речовин [20,21].

2.3 Методи дослідження ефективності коагуляції

Метод седиментації

Кінетику седиментації дисперсних систем досліджували методом накопичення маси осаду на торсійних вагах типу ВТ-500 [22].

Для проведення експерименту досліджувану дисперсну систему поміщали в хімічний стакан об'ємом 500 см³. Безпосередньо перед початком дослідження до зразка вводили розрахунковий об'єм розчину коагулянту або флокулянту. Після цього вміст стакана перемішували шляхом десятиразового повільного вертикального переміщення дискової мішалки. Подальше осадження частинок контролювали за зміною маси осаду, що накопичувався на чашечці торсійних ваг.

Вимірювання проводили через кожні 30 с. Глибина занурення чашечки в суспензію становила 0,08 м. Експеримент завершували за умови збігу двох послідовних вимірювань, виконаних з інтервалом не менше 15 хв.

Останнє зафіксоване значення маси осаду ($Q(t)$), отримане на момент часу (t), приймали за максимальне значення (Q_{\max}), де ($Q(t)$) та (Q_{\max}) — відповідно поточне та максимальне значення маси осаду, накопиченого на чашечці торсійних ваг у межах конкретного експерименту.

Обробку експериментальних даних здійснювали графічним методом. За результатами вимірювань будували криві седиментації в координатах ($Q(t)/Q_{\max} - t$) (хв). Отримані залежності дозволяли оцінити масову частку частинок певного розміру, що осіла до моменту часу (t_i).

Метод освітлення

Для визначення максимальної ефективності коагулянтів і флокулянтів застосовували метод освітлення, який базується на спостереженні за переміщенням межі розділу між дисперсною фазою та освітленою водою в стандартних мірних циліндрах об'ємом 100 мл.

Суть методу полягає в тому, що після введення до колоїдної системи різних доз коагулянту відбувається агрегація та осадження завислих частинок. У результаті формується чітка межа між суспензією та освітленим шаром рідини. Швидкість переміщення цієї межі в часі характеризує ефективність процесу флокуляції.

Вплив типу коагулянту та його концентрації оцінювали шляхом порівняння кривих освітлення, отриманих для однієї й тієї самої дисперсної системи за різних умов обробки.

На основі експериментальних даних будували криві освітлення в координатах «час осадження (τ)– висота освітленого шару (%)» [23,24].

Метод фотоелектроколориметрії

Ефективність дії коагулянтів і флокулянтів додатково оцінювали методом фотоелектроколориметрії відповідно до методик, наведених у роботах [22,24].

Для проведення досліджень у циліндри об'ємом 250 см³ вносили досліджувану дисперсну систему. Безпосередньо перед експериментом до зразків додавали розрахункові об'єми розчинів коагулянтів або флокулянтів. Після перемішування шляхом десятиразового повільного вертикального переміщення дискової мішалки зразки відстоювали протягом 30 хв.

Після завершення відстоювання відбирали верхній, найбільш прозорий шар дисперсії та визначали його оптичну щільність за допомогою концентраційного спектрофотокolorиметра UNICO 1200 із квадратними кюветами з оптичною довжиною шляху 10 мм. Вимірювання проводили при довжині хвилі 540 нм. Як розчин порівняння використовували дистильовану воду.

Спектрофотокolorиметр забезпечує вимірювання коефіцієнта пропускання та оптичної щільності в діапазоні довжин хвиль від 325 до 1000 нм із цифровим відображенням результатів. Відносна похибка визначення оптичної щільності становила 0,1 % [23].

Ефективність очищення дисперсних систем оцінювали відповідно до стандартних методик визначення вмісту жирів у водних середовищах [23, 24].

2.4 Методи визначення ефективності сорбційного очищення

Для оцінювання сорбційних властивостей досліджуваних матеріалів було проведено дослідження адсорбції метиленового синього (рис. 2.2), який широко використовується як модельна органічна сполука для визначення сорбційної ємності адсорбентів. Використання метиленового синього як тестової речовини обумовлене його високою розчинністю у воді, стабільністю розчинів та здатністю ефективно взаємодіяти з поверхнею пористих матеріалів. Крім того, адсорбція даного барвника є одним із загальноприйнятих методів оцінювання ефективності сорбентів щодо вилучення органічних забруднювачів із водних середовищ.

Дослідження виконували за спектрофотометричною методикою, наведеною в роботі [23]. Вимірювання проводили за допомогою

спектрофотометра СФ-46 з вбудованим мікропроцесором. Межа абсолютної похибки при визначенні коефіцієнта пропускання в спектральному діапазоні 400–750 нм не перевищувала 0,5 %. Для проведення аналізу використовували кварцові кювети з довжиною оптичного шляху 10 мм.

Суть методу полягала у визначенні зміни концентрації метиленового синього в розчині після контакту із сорбентом. Зменшення концентрації барвника оцінювали за величиною оптичної густини досліджуваного розчину. Визначення залишкової концентрації проводили після досягнення сорбційної рівноваги між твердою та рідкою фазами. Отримані результати використовували для розрахунку максимальної сорбційної ємності досліджуваних матеріалів.

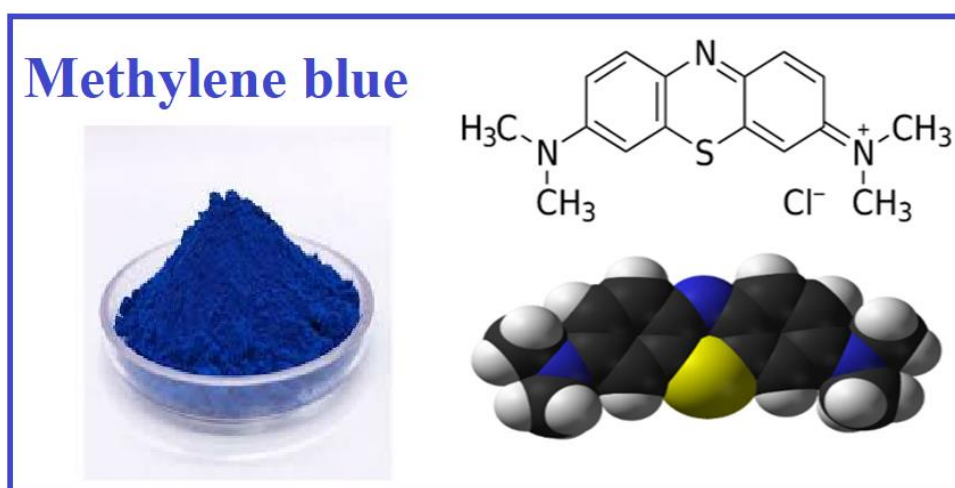


Рисунок 2.2 – Зовнішній вигляд і формула метиленового синього

Відносну сорбційну ємність визначали шляхом порівняння сорбційної активності досліджуваних зразків із активованим вугіллям марки БАУ-А, сорбційну ефективність якого приймали за 100 %. Активоване вугілля було обране як контрольний сорбент завдяки його високій питомій поверхні та широко відомим адсорбційним властивостям. Порівняння з еталонним матеріалом дозволило об'єктивно оцінити ефективність композиційних сорбентів на основі природних мінералів.

Результати визначення максимальної сорбційної ємності та питомої сорбційної ефективності наведено в таблиці 2.5 [25].

Таблиці 2.5 - Сорбційна ємність сорбентів за метиленовим синім

Номер зразка	Назва сорбенту	A_{\max} , мг/г	Питома сорбційна ємність, %
1	Активоване вугілля	280,2	100,0
2	Сумішевий сорбент Активоване вугілля: цеоліт	228,7	83,9
3	Сумішевий сорбент Активоване вугілля: бентоніт	185,2	66,9

Аналіз результатів досліджень показав, що найвищою сорбційною ємністю характеризується активоване вугілля марки БАУ-А, для якого максимальна адсорбція метиленового синього становить 280,2 мг/г. Отриманий результат підтверджує високу ефективність активованого вугілля як універсального сорбенту для вилучення органічних забруднювачів із водних розчинів.

Сумішевий сорбент на основі активованого вугілля та цеоліту продемонстрував досить високі адсорбційні характеристики. Його максимальна сорбційна ємність становила 228,7 мг/г, що відповідає 83,9 % ефективності контрольного зразка. Достатньо високі показники сорбції можуть бути пояснені поєднанням адсорбційних властивостей активованого вугілля та катіонообмінних властивостей природного цеоліту. Розвинена пориста структура цеоліту сприяє додатковому вилученню забруднювачів із розчину та підвищує ефективність використання композиційного матеріалу. Для сумішевого сорбенту на основі активованого вугілля та бентоніту максимальна сорбційна ємність становила 185,2 мг/г, що відповідає 66,9 % від сорбційної активності активованого вугілля. Зниження ефективності порівняно з іншими зразками може бути пов'язане з особливостями структури бентоніту та його меншою питомою поверхнею, доступною для адсорбції молекул метиленового синього. Водночас бентоніт

характеризується високою здатністю до набухання та іонного обміну, що може бути перевагою під час очищення стічних вод іншого складу.

Порівняння отриманих результатів свідчить про те, що введення природних мінеральних компонентів до складу композиційних сорбентів призводить до певного зниження сорбційної ємності порівняно з чистим активованим вугіллям. Проте таке зниження компенсується суттєвим зменшенням вартості сорбційного матеріалу, підвищенням його доступності та можливістю залучення місцевої природної сировини.

Особливий практичний інтерес становить сумішевий сорбент на основі активованого вугілля та цеоліту, який забезпечує понад 80 % сорбційної ефективності еталонного сорбенту. З огляду на економічні та технологічні переваги використання цеоліту, даний композиційний матеріал може розглядатися як перспективний сорбент для очищення стічних вод молокопереробних підприємств від органічних забруднювачів.

Таким чином, результати досліджень підтвердили доцільність використання композиційних сорбентів на основі активованого вугілля та природних мінералів. За сукупністю показників сорбційної ефективності та економічної доцільності найбільш перспективним виявився сумішевий сорбент «активоване вугілля – цеоліт», який може бути рекомендований для подальших досліджень та практичного застосування в технологіях очищення виробничих стічних вод.

Визначення вмісту білків та загального азоту. Ефективність очищення дисперсних систем від білкових забруднень оцінювали шляхом визначення вмісту білків та загального азоту за методами К'ельдаля та Лоурі [26,27].

Визначення загального азоту методом К'ельдаля. Метод К'ельдаля ґрунтується на визначенні загального вмісту азоту в досліджуваному зразку [26].

Для аналізу 100 мл стічної води піддавали мінералізації концентрованою сірчаною кислотою. У процесі нагрівання органічні сполуки руйнувалися та

окиснювалися до вуглекислого газу і води, тоді як азот переходив у форму аміаку, який взаємодіяв із сірчаною кислотою з утворенням сульфату амонію.

Після завершення мінералізації отриману амонійну сіль розкладали надлишком лугу. Аміак, що виділявся при цьому, поглинали розчином борної кислоти з утворенням тетраборату амонію. Одержаний розчин титрували стандартним розчином соляної кислоти, після чого розраховували вміст загального азоту у досліджуваному зразку.

Визначення білків методом Лоурі. Кількісний вміст білків визначали методом Лоурі, який базується на біуретовій реакції та подальшому відновленні реактиву Фоліна–Чокальтьо ароматичними амінокислотними залишками білкової молекули. У результаті утворюється забарвлена комплексна сполука синього кольору, інтенсивність якої пропорційна концентрації білка в досліджуваному розчині [27,28].

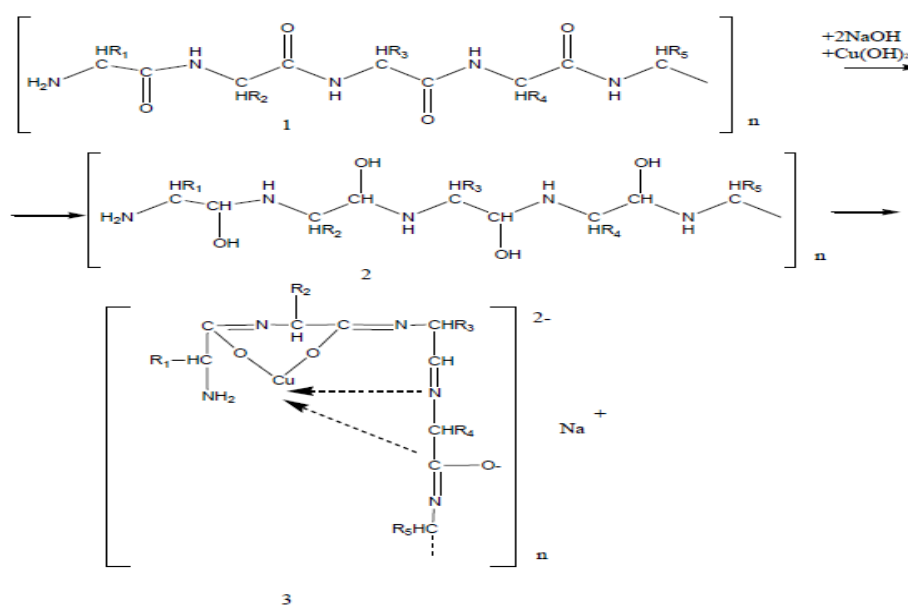


Рисунок 2.1- Реакція визначення білків (альбуміну) біуретовим методом

Метод характеризується високою чутливістю та дозволяє визначати низькі концентрації білків у сильно розбавлених розчинах.

Для проведення аналізу 2 мл досліджуваного зразка переносили в пробірку та додавали 1 мл реактиву В. Вміст пробірки ретельно перемішували та витримували при кімнатній температурі протягом 10 хв. Після цього додавали 0,1 мл реактиву Фоліна і залишали суміш на 30 хв для розвитку забарвлення. Інтенсивність синього забарвлення визначали фотоколориметричним методом на спектрофотометрі СФ-46 із використанням червоного світлофільтра при довжині хвилі 754 нм.

Концентрацію білків визначали за калібрувальним графіком, побудованим із використанням стандартних розчинів альбуміну. Для побудови калібрувальної залежності готували серію стандартних розчинів із вмістом білка 0,01; 0,02; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25 та 0,30 мг відповідно. Об'єм кожного розчину доводили дистильованою водою до 2 мл, після чого додавали по 1 мл реактиву В. Через 10 хв у кожному пробірці вносили по 0,1 мл реактиву Фоліна. Після 30-хвилинної витримки визначали оптичну щільність розчинів за тих самих умов, що й для досліджуваних зразків.

На основі отриманих значень оптичної щільності будували калібрувальний графік залежності оптичної щільності від концентрації білка, який використовували для визначення вмісту білка у досліджуваних зразках.

Реактив В готували безпосередньо перед використанням шляхом змішування реактиву А (2 %-й розчин Na_2CO_3 у 0,1 н розчині NaOH) та реактиву Б (0,5 %-й розчин $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ у 1 %-му розчині $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) у співвідношенні 50:1.

Визначення концентрації α -оксипропіонової (молочної) кислоти. Для оцінювання вмісту α -оксипропіонової (молочної) кислоти в досліджуваних розчинах застосовували потенціометричний метод визначення активної кислотності середовища. Потенціометричне визначення рН є одним із найточніших і найпоширеніших методів контролю кислотно-лужного стану водних розчинів та об'єктів навколишнього середовища [28].

Визначення рН здійснювали за допомогою іономіра И-160М зі скляним комбінованим електродом. Похибка вимірювання не перевищувала $\pm 0,05$ одиниць рН (або ± 5 мВ).

Принцип методу ґрунтується на вимірюванні різниці потенціалів між індикаторним скляним електродом і електродом порівняння. Потенціал скляного електрода залежить від активності іонів Гідрогену в досліджуваному розчині. Висока селективність скляного електрода до іонів H^+ зумовлена іонообмінними процесами, що відбуваються в поверхневому шарі спеціального силікатного скла мембрани.

Перед проведенням вимірювань прилад калібрували за стандартними буферними розчинами, приготовленими з фіксаналів відповідно до інструкції виробника. Після калібрування електрод занурювали в досліджуваний розчин і після стабілізації показів реєстрували значення рН.

Концентрацію іонів Гідрогену розраховували за рівнянням:

$$C_{H^+} = 10^{-pH}$$

де C_{H^+} — концентрація іонів Гідрогену, моль/дм³;

(рН) — водневий показник досліджуваного розчину.

Наприклад, для вихідного зразка стоку А системи 1 при значенні (рН₀ = 5,875 концентрація іонів Гідрогену становила (табл.3.1):

$$C_0 = 10^{-5,875} = 1,33 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3$$

Після проведення процесу коагуляції значення рН зросло до (рН₁ = 6,278), а концентрація іонів Гідрогену зменшилася до:

$$C_1 = 10^{-6,278} = 0,57 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3.$$

Зменшення концентрації іонів Гідрогену після оброблення свідчить про зниження кислотності середовища та може використовуватися як додатковий показник ефективності очищення досліджуваних стічних вод.

У лабораторних зразках стічної води досліджувалися такі показники як *жорсткість (тимчасова, постійна, загальна), лужність та вміст амонійного азоту.*

Визначення жорсткості проводять комплексометричним методом за допомогою трилону Б - двозаміщеної натрієвої солі етилендіамінотетраоцтової кислоти. Метод комплексометрії заснований на здатності трилону Б утворювати з катіонами деяких металів комплексні сполуки і таким чином виводити їх з іонного стану [2].

Як індикатор для визначення у воді іонів кальцію та магнію використовують еріохром чорний Т; за наявності у воді іонів Ca^{2+} та Mg^{2+} в присутності цього індикатору розчин набуває винно-червоний колір, а у відсутності катіонів жорсткості – синьо-зелений.

Визначення загальної жорсткості. У конічну колбу на 250 см³ відмірюють 50 (або 100 см³) води, у відповідності від очікуваної жорсткості. Потім додають 5 см³ буферного аміачного розчину, 7-8 крапель еріохрому чорного Т і титрують 0,05 моль/дм³ розчином трилону Б при інтенсивному перемішуванні до зміни забарвлення рідини від винно-червоної до синьо-зеленої.

Жорсткість води розраховують за формулою:

$$Ж_0 = \frac{V \cdot K \cdot 1000}{a} \quad (2.1)$$

де V - кількість трилону Б, що витрачено на титрування, см³;

K – коефіцієнт нормальності трилону Б (0,05);

a - обсяг стічної води, взятої на аналіз, см³ (50 чи 100).

Визначення постійної жорсткості. У плоскодонну колбу на 750 см³ вимірюють 500 см³ води. Колбу з водою зважують, приєднують до зворотного холодильника, ставлять на електричну плитку та кип'ятять протягом 1 години. По закінченні кип'ятіння колбу з стічною водою охолоджують, доводять до вихідної маси дистильованою водою та фільтрують. У фільтраті визначають постійну жорсткість титрування трилоном Б тим самим методом, як і загальну жорсткість [2]. Розрахунок постійної жорсткості ($Ж_{п}$) проводять за формулою 2.3.

Визначення тимчасової жорсткості. Тимчасову жорсткість визначають по різниці між загальною та постійною:

$$Ж_B = Ж_0 - Ж_{\text{п}} \quad (2.2)$$

Визначення лужності. Метод заснований на титруванні води соляною кислотою з індикаторами метиловим помаранчевим та фенолфталеїном. При титруванні з метиловим помаранчевим відбувається перехід жовтого забарвлення розчину в помаранчеву при повному зв'язуванні іонів OH^- , CO_3^{2+} , HCO_3^- а при титруванні з фенолфталеїном зникнення забарвлення розчину відбувається при зв'язуванні тільки гідроксид, і гідроксикарбонат-іонів.

Щоб визначити, якими іонами обумовлена лужність води, титрування спочатку проводять з фенолфталеїном до повного знебарвлення розчину, а потім титрування продовжують соляною кислотою з метиловим помаранчевим до відповідного забарвлення. При лужності по фенолфталеїну, що дорівнює нулю, лужність води обумовлюється тільки іонами HCO_3^- .

У конічну колбу на 250 см³ відмірюють 100 см³ води, додають 3-5 крапель фенолфталеїну та титрують розчином соляної кислоти концентрацією 0,1 моль/дм³ до зникнення рожевого забарвлення. Потім в цю ж саму колбу вносять 3-5 крапель метилового помаранчевого і продовжують титрування соляною кислотою до переходу жовтого забарвлення розчину в помаранчевий [22].

Загальну лужність води розраховують за формулою:

$$L_0 = 10V/V_1 \quad (2.3)$$

де V – об'єм 0,1 моль/дм³ розчину соляної кислоти, що витрачено на титрування з метилоранжем, см³;

V_1 – об'єм стічної (модельної) води, взятий на титрування, см³.

Визначення іонів амонію. Фотокolorиметричний метод ґрунтується на взаємодії іонів амонію з тетраїодомеркуратом калію у лужному середовищі (реактив Неслера $\text{K}_2\text{HgI}_4 + \text{KOH}$) з утворенням нерозчинної у воді йодистої солі основи Міллона $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{I} \cdot \text{H}_2\text{O}$ коричневого кольору, яка переходить у колоїдний

стан при малому вмісті іонів амонію, та вимірюванні світлопоглинання при $\lambda = 425$ нм у кюветах товщиною шару 1 см [31, 32].

Для виконання вимірювань готують наступні розчини:

- бідистилянт для аналізу: двічі перегнану воду пропускають через колонку з катіонітом КУ-2 або СБС. Повторно переганяють дистильовану воду після попереднього підкислення сірчаною кислотою та додаванням розчину KMnO_4 до чітко малинового забарвлення. Отриману воду додатково перевіряють на присутність NH_3 реактивом Неслера і використовують для приготування реактивів та розведення проб;
- основний стандартний амонійний розчин $\text{NH}_4^+\text{C} = 1$ г/л;
- реактив Неслера: використовують промисловий реактив – за ТУ 6 - 09-2089;
- калій-натрій виннокислий (сегнетова сіль): 50 г калію-натрію виннокислого

4-водного розчиняють у бідистильованій воді, доводять до 100 см^3 і додають $0,2-0,5 \text{ см}^3$ реактиву Неслера.

Побудова градувального графіка. Готують робочий стандартний розчин NH_4^+ концентрацією 10 мг/л з фіксаналу. Піпеткою відбирають 1 мл основного стандартного розчину вносять в мірну колбу на 100 мл і доводять до мітки дистильованою водою.

У мірні колби на 50 мл вносять відповідно 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 мл робочого стандартного розчину та доводять до мітки дистильованою водою. Концентрація одержаних стандартних робочих розчинів буде становити 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 мг/л NH_4^+ відповідно. В пробірки відбирають по 10 мл кожного стандартного робочого розчину, додають по 0,5 мл розчину сегнетової солі і 1 мл реактиву Неслера. Через 3 хв вимірюють оптичну густину розчинів на ФЕК з синім світлофільтром ($\lambda = 400-430$ нм).

Будують градувальний графік у координатах: на осі абсцис концентрація іонів амонію (мг/л), на осі ординат – оптична густина.

Виконання вимірювань. В 3 пробірки відбирають по 10 мл досліджуваної води, додають по 0,5 мл розчину сегнетової солі і 1 мл реактиву Неслера (рис.2.2). Через 3 хвилини вимірюють оптичну густину розчинів на ФЕК з синім світлофільтром.

За калібрувальним графіком знаходять концентрацію іонів амонію (мг/л).

Вміст іонів амонію (С) в мг/л обчислюють за формулою:

$$C = C_{\text{гр}} \cdot 1000/V \quad (2.4)$$

де $C_{\text{гр}}$ – вміст іонів амонію, визначений за градуювальним графіком,

V – об'єм проби, взятої для аналізу, мл.

РОЗДІЛ 3

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД МОЛОКОПЕРЕРОБНОГО ПІДПРИЄМСТВА

3.1. Дослідження ефективності осадження органічних поллютантів

На основі даних реально діючого молокопереробного підприємства з метою визначення оптимального дозування коагулянтів та вибору найбільш ефективного реагенту сформовано експериментальну матрицю, що містить інформацію про вміст основних поллютантів у неочищених стічних водах (Св) та рекомендовані технологічними регламентами підприємства дози коагулянтів (табл. 3.1).

Таблиця 3.1 - Характеристика складу стічних вод молокопереробного підприємства

Виробництво	Вміст, мг/л		Кж/б	Вміст молочної кислоти мг/л	рН
	жири	білки			
Схема 1 – виробництво кисломолочного сиру					
Св А	374	145	2,579	0,0013	5,87
Св Б	451	274	1,645	0,0047	5,32
Св В	440	269	1,635	0,0035	5,45
Схема 2- виробництво вершкового масла					
Св А	254	118	2,153	0,0008	6,12
Св Б	374	155	2,413	0,0006	6,22
Св В	311	147	2,115	0,0007	6,18

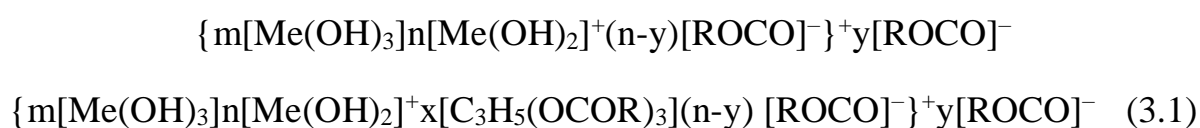
(Кж/б – співвідношенням жирів і білків вихідного розчину, що підлягає очищенню).

Стічні води молокопереробних підприємств характеризуються значним вмістом органічних забруднювачів, насамперед жирів, білків і молочної кислоти, співвідношення яких залежить від виду продукції та особливостей технологічного процесу. Отримані дані свідчать про істотні відмінності у складі стічних вод, що

обумовлює необхідність індивідуального підходу до вибору режимів реагентного очищення.

Процеси коагуляції в дисперсних системах, що містять білково-ліпідні забруднення, є ефективними за використання коагулянтів на основі солей алюмінію та заліза. Результати досліджень показали, що ефективність порушення агрегативної та кінетичної стійкості дисперсної системи зростає зі збільшенням концентрації жирової та білкової фаз у стічній воді. Це пояснюється утворенням коагуляційних структур, які сприяють інтенсивнішому осадженню завислих і колоїдних частинок.

Згідно з даними, наведеними у роботі [33], під час гідролізу коагулянтів відбувається взаємодія продуктів гідролізу з компонентами жирової фази стічних вод, унаслідок чого утворюються комплексні сполуки, що забезпечують укрупнення частинок та їх подальше осадження:



Лабораторні дослідження проводили з метою встановлення оптимальних концентрацій коагулянтів для очищення стічних вод різного складу. Критерієм оцінювання ефективності було обрано максимальний ступінь освітлення розчинів після відстоювання протягом 30 хв. Результати експериментальних досліджень наведено в табл. 3.2.

Аналіз отриманих результатів показав, що найвищу ефективність очищення для обох досліджуваних технологічних схем забезпечував ферум(III) хлорид (FeCl_3). Застосування цього коагулянту дозволяло досягти необхідного ступеня освітлення за менших витрат реагенту порівняно з алюміній хлоридом та алюміній сульфатом. Таким чином, використання ферум(III) хлориду є найбільш доцільним як з технологічної, так і з економічної точки зору для очищення стічних вод молокопереробних підприємств [30].

Таблиця 3.2 – Оптимальні концентрації коагулянтів для очищення стічних вод різного складу

Вид і концентрація коагулянта	Дисперсна система А, % мас.	Дисперсна система В, % мас.	Дисперсна система В, % мас.
Схема 1			
FeCl ₃ (5 %)	0,02	0,04	0,03
AlCl ₃ (2,5 %)	0,03	0,06	0,045
Al ₂ (SO ₄) ₃ (5 %)	0,0275	0,05	0,04
Схема 2			
FeCl ₃ (5 %)	0,0125	0,03	0,025
AlCl ₃ (2,5 %)	0,02	0,04	0,03
Al ₂ (SO ₄) ₃ (5 %)	0,0175	0,045	0,035

Для оцінювання ефективності коагуляційного очищення було проведено аналіз фільтрату після обробки стічних вод ферум(III) хлоридом. Результати визначення вмісту основних політантів у воді після коагуляції наведено в табл. 3.3 у порівнянні з вихідними показниками.

Проведені експериментальні дослідження свідчать про те, що найвищу ефективність очищення стічних вод забезпечує ферум(III) хлорид. Його застосування дозволяє знизити концентрацію жирів у стічних водах у середньому на 93 %, білків — на 90 %, а молочної кислоти — на 61,5 %. Високий ступінь вилучення органічних забруднювачів обумовлений ефективною дестабілізацією колоїдних систем та утворенням щільних коагуляційних агрегатів, які легко видаляються під час відстоювання та фільтрування.

Аналіз отриманих даних підтверджує високу ефективність процесу коагуляції щодо вилучення жирової фази. Після обробки їх концентрація в усіх досліджуваних зразках знизилася до значень, значно нижчих за нормативні, що виключає необхідність подальшої глибокої обробки стічних вод за цим показником.

Таблиця 3.3 - Зміна концентрації органічних забруднювачів у процесі коагуляційного очищення

Схема I						
Вміст білків, мг/л			Вміст жирів, мг/л		Вміст молочної кислоти, мг/л	pH
Св А	Вихідний	145	Вихідний	374	0,0013	5,87
	Коагуляція	20,4	Коагуляція	17,8	0,0004	6,4
Св Б	Вихідний	274	Вихідний	451	0,0047	5,32
	Коагуляція	28,5	Коагуляція	20,4	0,00065	6,25
Св В	Вихідний	269	Вихідний	440	0,0035	5,45
	Коагуляція	19,7	Коагуляція	18,9	0,00056	6,28
Схема II						
Вміст білків, мг/л			Вміст жирів, мг/л		Вміст молочної кислоти, мг/л	pH
Св А	Вихідний	118	Вихідний	254	0,0008	6,12
	Коагуляція	14	Коагуляція	17,5	0,0004	6,4
Св Б	Вихідний	155	Вихідний	347	0,0006	6,22
	Коагуляція	15,7	Коагуляція	22,7	0,0003	6,52
Св В	Вихідний	147	Вихідний	311	0,0007	6,18
	Коагуляція	11,9	Коагуляція	18,4	0,00035	6,45

Водночас у фільтраті зберігаються певні залишкові концентрації деструктованої молочної кислоти та розчинних білкових сполук. Значення pH після коагуляції дещо зростають порівняно з вихідними, проте для окремих зразків залишаються нижчими за рекомендовані нормативні показники для скидання у міську каналізаційну мережу.

Наявність у очищеній воді залишкових концентрацій білків може зумовлювати збереження підвищених значень біохімічного споживання кисню (БСК). Враховуючи високу візуальну прозорість фільтратів після коагуляційного оброблення, можна стверджувати, що у водній фазі переважно залишаються

стабільні водорозчинні білки та пептиди, які не здатні до повноцінного седиментаційного осадження суто під дією коагулянтів [30,33].

Отримані результати обґрунтовують доцільність подальшого фінішного доочищення стічних вод з метою додаткового вилучення молочної кислоти та залишкових білкових компонентів. Для коригування загальної кислотності стоків перед наступними етапами перспективним є попереднє змішування потоків різного складу. Подальше вилучення розчинених низькомолекулярних органічних сполук доцільно здійснювати сорбційним методом із використанням природного або модифікованого цеоліту, який характеризується високою сорбційною здатністю щодо органічних речовин та окремих катіонних і аніонних форм забруднювачів.

Таким чином, коагуляційне очищення із застосуванням ферум (III) хлориду забезпечує високоефективне видалення ліпідів і значне зниження концентрації загального білка та молочної кислоти, однак для досягнення суворих нормативних показників якості очищеної води необхідне обов'язкове впровадження додаткової стадії сорбційного доочищення.

3.2 Дослідження ефективності сорбційного очищення стічних вод

Досліджувані сорбенти застосовувалися для доочищення модельних стічних вод, склад яких відповідав залишковим концентраціям забруднювальних речовин після проведення коагуляційної обробки та відокремлення осаду.

На рисунку 3.3 представлено принципову схему сорбційного фільтра, який використовувався під час дослідження процесів очищення стічних вод молокопереробного виробництва. Як сорбційне завантаження досліджували два композиційні матеріали: суміш активованого вугілля з бентонітом та суміш активованого вугілля з цеолітом.

У дослідженнях використовували два варіанти композиційних сорбентів: суміш активованого вугілля з бентонітом та суміш активованого вугілля з

цеолітом. Співвідношення компонентів у сорбційному завантаженні становило 1:1 за об'ємом, що відповідало приблизно 1:3 за масою.

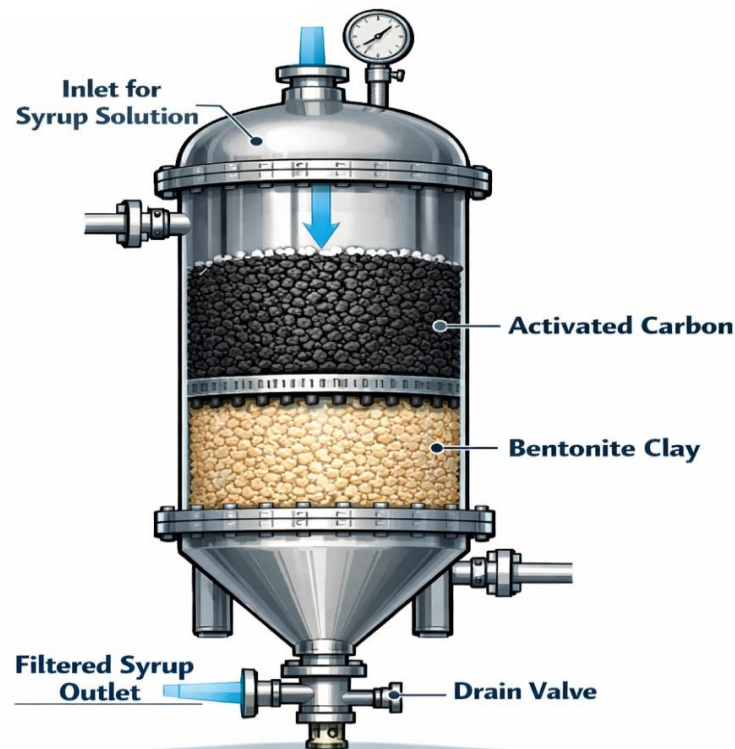


Рисунок 3.1 – Принципова схема сорбційного фільтра з комбінованим завантаженням на основі активованого вугілля та природних мінеральних сорбентів (бентоніту або цеоліту) для очищення стічних вод молокопереробних підприємств

Конструкція фільтра передбачає послідовне проходження стічної води через шар активованого вугілля та шар мінерального сорбенту. Активоване вугілля виконує функцію основного адсорбента органічних забруднювачів, забезпечуючи вилучення розчинених органічних речовин, залишків білків, жирів, поверхнево-активних речовин та інших компонентів, що формують високі значення ХСК і БСК стічних вод.

Другий шар фільтрувального завантаження представлений природним мінеральним сорбентом — бентонітом або цеолітом. Бентоніт характеризується високою дисперсністю, розвиненою питомою поверхнею та здатністю до

адсорбції органічних сполук і катіонного обміну. Цеоліт, основним мінеральним компонентом якого є кліноптилоліт, ефективно вилучає іони амонію, важких металів та інші мінеральні забруднювачі завдяки розвиненій мікропористій структурі та високій катіонообмінній ємності.

Під час фільтрування стічна вода надходить до верхньої частини апарата та проходить через сорбційне завантаження зверху вниз. У результаті комплексної дії процесів адсорбції, іонного обміну та механічного затримання завислих частинок досягається зниження концентрації органічних і мінеральних забруднювачів. Очищена вода відводиться через нижній патрубок фільтра, а накопичені осади можуть видалятися через дренажний вузол.

Вибір зазначеного співвідношення обумовлений необхідністю забезпечення оптимального поєднання високої адсорбційної здатності активованого вугілля та сорбційно-іонообмінних властивостей природних мінералів. За такого складу досягається достатня проникність фільтрувального шару, рівномірний розподіл потоку рідини та ефективне вилучення як органічних, так і мінеральних забруднювачів зі стічних вод молокопереробних підприємств.

Застосування комбінованих сорбентів дозволяє підвищити ефективність очищення стічних вод молокопереробних підприємств за рахунок поєднання адсорбційних властивостей активованого вугілля з іонообмінними та сорбційними властивостями природних мінералів.

Результати експериментальних досліджень щодо впливу сорбентів на показники жорсткості, лужності та залишковий вміст амонійних іонів у статичних умовах наведено в таблицях 3.4-3.5.

Результати проведених досліджень свідчать, що використання сорбентів усіх трьох досліджуваних варіантів сприяє покращенню якості очищеної води за показниками жорсткості та лужності. В усіх випадках також спостерігається зниження концентрації амонійних іонів.

Таблиця 3.4– Ефективність зниження показників жорсткості стічних вод адсорбентами та їх сумішами

Адсорбент	Жорсткість, ммоль/дм ³		
	загальна	тимчасова	постійна
Контроль	2,03	0,12	1,91
АВ	1,0	0,125	0,75
АВ+Бентоніт	0,85	0,1	0,75
АВ+Цеоліт	0,95	0,125	0,25

Таблиця 3.5 – Зміна лужності та вмісту амонійного азоту стічних вод у процесі сорбції

Адсорбент	Лужність, ммоль/дм ³	Вміст N-NH ₄ ⁺ , мг/дм ³
Контроль	0,435	0,055
АВ	0,355	0,030
АВ+Бентоніт	0,425	0,040
АВ+Цеоліт	0,428	0,035

Відмінності в ефективності адсорбції амінокислот та молочної кислоти сорбентами АВ, АВЦ і АВБ обумовлені особливостями пористої структури досліджуваних матеріалів. Після обробки сумішевими сорбентами спостерігається також зниження лужності води порівняно з варіантом використання активованого вугілля. Імовірно, це пов'язано зі зменшенням концентрації амонійних іонів у досліджуваних зразках. Водночас нижчі значення лужності у воді, очищеній сорбентом АВ, можуть бути зумовлені найменшим середнім питомим об'ємом пор серед досліджених сорбційних матеріалів. Отримані результати дають підстави припустити, що залишковий вміст амонійних іонів значною мірою визначається наявністю низькомолекулярних неорганічних сполук, які завдяки меншим розмірам частинок можуть ефективніше проникати в пористу структуру сорбенту. Разом з тим, згідно з даними літературних джерел [34], між іонами жорсткості та амонійними іонами може проявлятися явище конкурентної сорбції, що потребує подальшого детального дослідження.

Таким чином, результати досліджень підтверджують ефективність використання сумішевих сорбентів на стадії адсорбційного доочищення стічних вод молокопереробних підприємств. Застосування досліджуваних сорбційних матеріалів забезпечує зниження жорсткості, лужності та концентрації амонійних іонів, що свідчить про їх перспективність для впровадження в технологічні схеми очищення стічних вод. Для подальших досліджень використовували модельні розчини, що містили молочну кислоту в концентрації $0,006 \text{ мг/дм}^3$, яка відповідала її залишковому вмісту після коагуляційної обробки, та аланін у концентрації $0,002 \text{ мг/дм}^3$ як модельну сполуку, що характеризує вміст водорозчинних білкових речовин. Досліджено процес сорбції молочної кислоти та аланіну сумішевими сорбентами АВБ та АВЦ. Криві сорбції молочної кислоти сумішевими сорбентами наведено на рис. 3.2. α

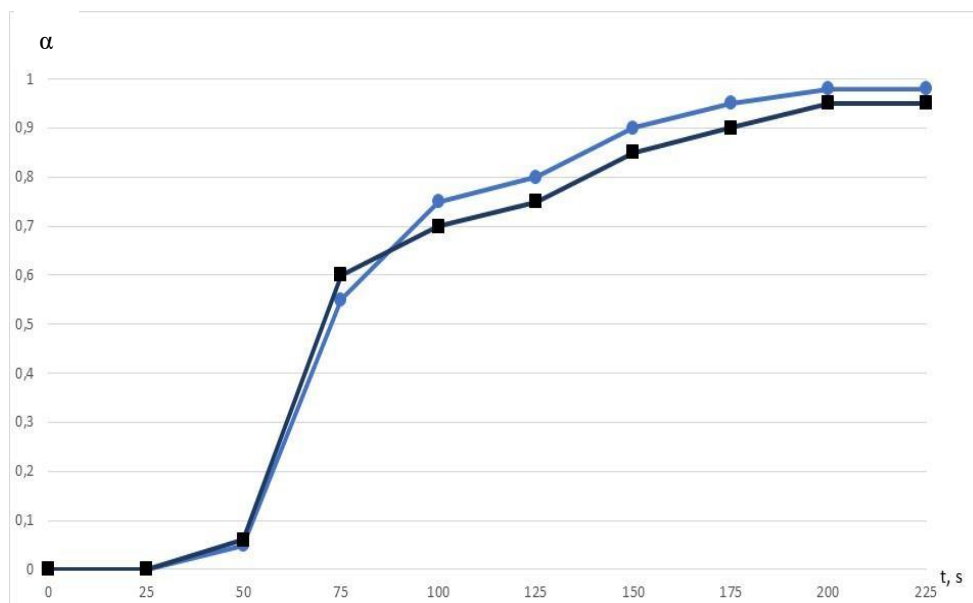


Рисунок 3.2 – Криві сорбції α -гідроксипропіонової кислоти залежно від типу сорбенту:

- – суміш активованого вугілля та бентоніту (АВБ);
- – суміш активованого вугілля та цеоліту (АВЦ).

Аналіз отриманих залежностей показує, що адсорбція α -гідроксипропіонової кислоти на сорбентах АВБ та АВЦ відбувається за змішано-дифузійним механізмом. Для обох сорбентів вихід на квазістаціонарний режим

спостерігається в інтервалі 100–150 с. При цьому істотної різниці між досліджуваними сорбентами за кінетичними характеристиками процесу не виявлено.

Як свідчать результати досліджень, при використанні сорбенту АВЦ максимальний ступінь очищення становить близько 98 %, що дещо перевищує відповідний показник для сорбенту АВБ. Однак різниця між отриманими значеннями не перевищує 3 % і знаходиться в межах експериментальної похибки. Максимальний ступінь вилучення молочної кислоти для обох варіантів досягається приблизно через 200 с від початку процесу.

Результати дослідження кінетики адсорбції аланіну наведено на рис. 3.3.

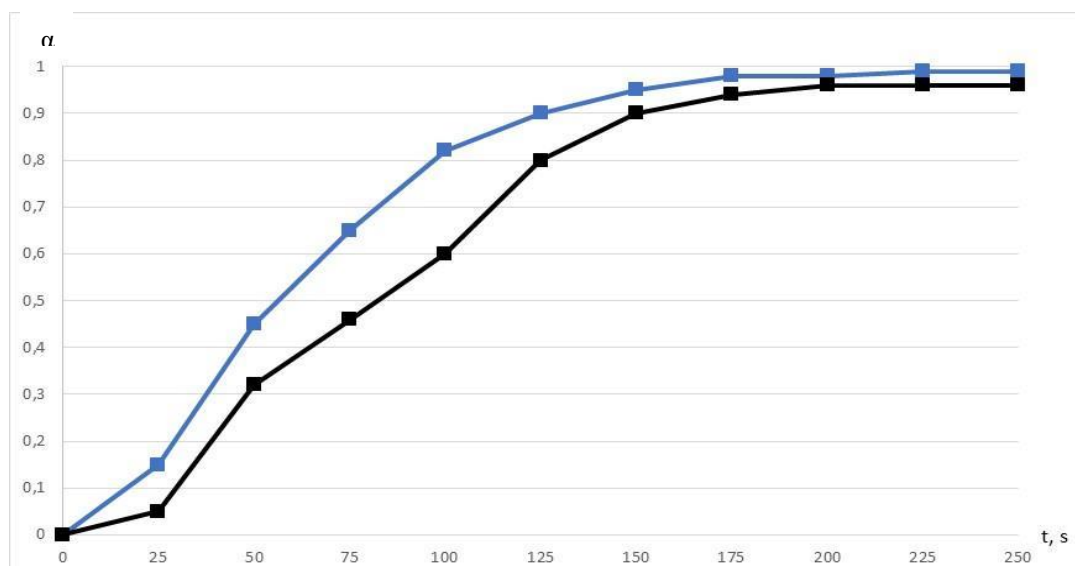


Рисунок 3.3 – Криві сорбції 2-амінопропанової кислоти залежно від типу сорбенту:

- – суміш активованого вугілля та бентоніту (АВБ);
- – суміш активованого вугілля та цеоліту (АВЦ).

Аналіз кінетичних кривих показує дещо вищу ефективність сорбції при використанні сорбенту АВЦ. Водночас різниця між ступенями очищення для двох досліджуваних сорбентів є незначною та становить відповідно 99 % і 96 %. Максимальний ступінь очищення досягається приблизно через 175 с, причому тривалість процесу є практично однаковою для обох варіантів сорбентів.

На основі результатів власних досліджень та аналізу літературних джерел [21, 34] запропоновано удосконалену технологічну схему очищення стічних вод молокопереробних підприємств (рис. 3.4).



Рисунок 3.4– Удосконалена технологічна схема очищення стічних вод виробництва кисломолочного сиру та вершкового масла

Відповідно до запропонованої схеми на першому етапі здійснюється механічне очищення стічних вод для видалення крупнодисперсних частинок жиру та завислих речовин. Наступною стадією є коагуляційне очищення із застосуванням 5 %-го розчину ферум(III) хлориду в кількості 0,01–0,04 % від маси стічних вод. Після відстоювання протягом 20–30 хв утворений осад відокремлюють фільтруванням. Далі очищені стоки змішують для вирівнювання складу та концентрації забруднювачів. Наступним етапом є доочищення стічних вод адсорбційним методом.

ВИСНОВКИ

1. На основі аналізу літературних джерел встановлено, що стічні води молокопереробних підприємств характеризуються високим вмістом органічних забруднювачів, зокрема жирів, білків і продуктів їх біохімічного перетворення, що обумовлює необхідність застосування комплексних технологій очищення, здатних забезпечити ефективне вилучення як дисперсних, так і розчинених органічних речовин.

2. Досліджено ефективність коагуляційного очищення стічних вод молокопереробного виробництва із застосуванням солей феруму та алюмінію. Встановлено, що найвищий ступінь вилучення забруднювачів забезпечує ферум(III) хлорид, використання якого дозволяє знизити концентрацію жирів у середньому на 93 %, білків — на 90 %, а молочної кислоти — на 62 %, що підтверджує доцільність його використання як основного реагенту на стадії коагуляційного очищення.

3. Для вибору ефективного сорбційного матеріалу визначено сорбційну ємність досліджуваних сорбентів за метиленовим синім. Встановлено, що сумішевий сорбент на основі активованого вугілля та цеоліту характеризується високою сорбційною активністю (228,7 мг/г), що становить 83,9 % від сорбційної ємності активованого вугілля (280,2 мг/г), та перевищує відповідний показник для суміші активованого вугілля з бентонітом (185,2 мг/г; 66,9 %).

4. Підтверджено ефективність використання суміші активованого вугілля з цеолітом для сорбційного доочищення стічних вод після коагуляційної обробки. Застосування даного сорбенту забезпечує ефективне вилучення залишкових органічних забруднювачів, зокрема молочної кислоти та водорозчинних білкових сполук, а також сприяє зниженню жорсткості, лужності та вмісту амонійних іонів в очищеній воді.

5. На основі отриманих результатів запропоновано удосконалену технологічну схему очищення стічних вод молокопереробних підприємств, яка

поєднує стадії механічного очищення, коагуляційної обробки ферум(III) хлоридом та сорбційного доочищення композиційним сорбентом на основі активованого вугілля і цеоліту. Запропонована схема забезпечує високий ступінь вилучення органічних забруднювачів та може бути рекомендована для практичного використання в технологіях очищення стічних вод молокопереробної галузі.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Власенко В. Ж., Малигін М. І., Бігун П. П. Технологія виробництва і переробки молока та молочних продуктів. Вінниця : ГІПАНІС, 2000. 306 с.
2. Запольський А. К., Мішкова-Клименко Н. А., Астрелін І. М. та ін. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод. Київ : Лібра, 2000. 552 с.
3. Хільчевський В. К. Водопостачання і водовідведення. Гідроекологічні аспекти. Київ : ВЦ «Київський університет», 1998. 321 с.
4. Гивлюд А. М. Знешкодження забруднень стічних вод молокопереробних комплексів сорбційними методами : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 21.06.01 — екологічна безпека. Львів, 2016. 28 с.
5. Саблій Л. А. Фізико-хімічне та біологічне очищення висококонцентрованих стічних вод : монографія. Рівне : НУВГП, 2013. 291 с.
6. Запольський А. К., Українець А. В. Екологізація харчових виробництв. Київ : Вища школа, 2005. 423 с.
7. Wang L. K., Hung Y.-T., Shammass N. K. Physicochemical Treatment Processes. Totowa : Humana Press, 2005. 736 p.
8. Droste R. L., Gehr R. Theory and Practice of Water and Wastewater Treatment. 2nd ed. Hoboken : John Wiley & Sons, 2019. 1056 p.
9. Челядин Л. І. Наукові засади ресурсозберігаючих технологій та устаткування підвищеної екологічної безпеки промислових об'єктів Прикарпаття : автореф. дис. ... д-ра техн. наук : 21.06.01 — екологічна безпека. Івано-Франківськ, 2011. 36 с.
10. Sakalova H. V., Sandul O. M., Ranskiy A. P., Vasylinych T. M. Очищення стічних вод молокопереробної промисловості сумішевими сорбентами. Вісник Вінницького політехнічного інституту. 2024. № 3. С. 14–20.
11. Лукашевич Є. А., Нікітін Г. А. Комплексна технологія утилізації стоків молочного виробництва. Харчова і переробна промисловість. 2002. № 2. С. 22–23.

12. Soares E., Lobo A., Alvares S., Riera F. A., Alvares R. Demineralisation of whey and milk ultrafiltration permeate by means of nanofiltration. Membrane Science and Technology Conference of Visegrad Countries. Siofok, 2007. P. 272–280.
13. Чернівецький молокозавод постачає продукти і в супермаркети, і в військові частини. AgroPortal.ua. URL: <https://agroportal.ua> (дата звернення: 17.06.2026).
14. Товариство з обмеженою відповідальністю «Еколат» (код ЄДРПОУ 38791762). Офіційне досьє компанії YouControl. URL: <https://youcontrol.com.ua> (дата звернення: 17.06.2026).
15. ДСТУ 4445:2005. Сульфат алюмінію технічний. Технічні умови. Чинний від 2006-07-01. Київ : Держспоживстандарт України, 2005. 10 с.
16. ТУ 6-00-05795731-250-96. Алюмінію хлорид. Технічні умови. Чинний від 1996-01-01. 1996. 12 с.
17. ДСТУ 3561-97. Залізо хлорне технічне. Технічні умови. Чинний від 1998-07-01. Київ : Держстандарт України, 1997. 15 с.
18. Андрєєва О. Бентонітові глини України: запаси, потреби, використання. Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. 2006. № 36. С. 39–41.
19. Мінеральні ресурси України. Київ : ДНВП «Геоінформ України», 2012. С. 127–130.
20. Chobarkar H. O., Schaf U., Guth U. Zeolites — from kitchen to space. Progress in Solid State Chemistry. 1999. Vol. 27. P. 29–73.
21. Yoon T. I., Choi K. H., Kim C. G. Characteristics of dissolved organic matter after treatment by clinoptilolite amended activated sludge in association with coagulation process. Desalination. 2009. № 1–3. P. 229–239.
22. APHA, AWWA, WEF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 24th ed. Washington, DC : American Public Health Association, 2023.
23. ISO 7027-1:2016. Water Quality — Determination of Turbidity — Part 1: Quantitative Methods.
24. ДСТУ ISO 7027:2003. Якість води. Визначення мутності.

25. Бордун І. М., Василінич Т. М., Мальований М. С. та ін. Вивчення адсорбції різнозаряджених барвників вуглецевими адсорбентами. *Desalination and Water Treatment*. 2023. Vol. 288. P. 151–158.
26. ISO 1871:2009. Food and feed products — General guidelines for the determination of nitrogen by the Kjeldahl method.
27. Lowry O. H., Rosebrough N. J., Farr A. L., Randall R. J. Protein measurement with the Folin phenol reagent. *Journal of Biological Chemistry*. 1951. Vol. 193. P. 265–275.
28. Визначення концентрації білків з біуретовим реактивом. Фізіолого-біохімічні методи досліджень у біології, тваринництві та ветеринарній медицині : довідник / за ред. Влізла В. та ін. Львів, 2004. 399 с.
29. Сабадаш В. В., Гивлюд А. М., Гумницький Я. М. Дослідження адсорбції α -оксипропіонової кислоти в динамічних умовах. *Науковий вісник НЛТУ України*. Львів, 2016. Вип. 26.3. С. 333–338.
30. Сакалова Г. В., Сандул О. М., Ранський А. П., Василінич Т. М. Очищення стічних вод молокопереробної промисловості сумішевими сорбентами. *Вісник Вінницького політехнічного інституту*. 2024. № 3. С. 14–20.
31. ДСТУ ISO 7150-1:2003. Якість води. Визначення амонійного азоту. Спектрометричний метод із реактивом Неслера.
32. Stepan D. J., Shockey R. E., Moe T. A., Dorn R. L. Carbon dioxide sequestration using microalgae systems. *Energy and Environmental Research Center, University of North Dakota*. 2002. № 1. P. 27–35.
33. Tchobanoglous G., Burton F. L., Stensel H. D. *Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery*. 5th ed. New York : McGraw-Hill Education, 2014. 1819 p.
34. Wang S., Peng Y. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*. 2010. Vol. 156. P. 11–24.