

7. Magnani T. Saggi di fitotossicità su sottoprodotti destinati al suolo agricolo. Confronto fra metodiche / T. Magnani // *Biol. Ital.* – 1996. – Vol. 26, № 3. – P. 49–53.
8. Мартыненко В.И. Пестициды: Справочник. / В.И. Мартыненко, В.К. Промоненко и др. – М.: Агропроиздат, 1992. – 307 с.
9. Федорова Г. В. Практикум з біогеохімії для екологів: (Навчальний посібник) / Федорова Галина Володимирівна. – Київ: «КНТ», 2007. – 288 с.
10. Довгалюк А.И. Оценка фито- и цитотоксической активности соединений тяжелых металлов и алюминия с помощью корневой апикальной меристемы лука / А.И. Довгалюк, Т.Б. Калиняк, Я.Б. Блюм // *Цитология и генетика.* – 2001. – № 1. – Т. 35. – С. 3–9.
11. Жумашев Ж.А. Морфо-физиологические особенности кормовых бобовых видов растений, произрастающих на загрязненной пестицидами почве / Ж.А. Жумашев // III-ий Международный конгресс студентов и молодых ученых “Мир Науки”, посвященный 75-летию КазНУ им. Аль-Фараби (28-30 апреля 2009 г., г. Алматы): Материалы III-го Международного конгресса студентов и молодых ученых “Мир Науки”. – Алматы: Казахский Национальный университет им. Аль-Фараби, 2009. – С. 103–104.
12. Паушева З. П. Практикум по цитологии растений / Паушева Зоя Петровна. – М.: Колос, 1980. – 304 с.
13. Мерков А.М. Санитарная статистика / А.М. Мерков, Л.Е. Поляков – М.: Медицина, 1974. – 384 с.
14. Пат. 32513 України на корисну модель, МПК (2006) G01N 33/00 G01N 1/00 Спосіб визначення палінотоксичності техногенних хімічних забруднювачів навколишнього середовища / Д.В. Балічєва, Е.Е. Ібрагімова, Д.Е. Емірова – № u200711625; заявл. 22.10.2007; опубл. 26.05.2008, бюл. № 10.
15. Плохинский Н.А. Биометрия / Н.А. Плохинский – М.: МГУ, 1970. – 367 с.
16. Ібрагімова Е.Е. Екологічна оцінка дії техногенних хімічних забруднень на цитогенетичні показники вищих рослин в умовах Криму: Автореф. дис. ... канд. біол. наук: 03.00.16 / Ібрагімова Е.Е. – КНУ. – Київ, 2008. – 20 с.

УДК 628.543

**Косогіна І. В., Астрелін І. М., Толстопалова Н. М. (Україна, Київ)**

### **КОМПЛЕКСНЕ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ВІД БАРВНИКІВ**

Найбільш поширеними методами для дестабілізації стійкої колоїдної системи стічних вод (СВ), забруднених барвниками, є коагуляційні методи, оскільки крім зниження забарвлення води та хімічного і біологічного споживання кисню вони дозволяють видалити стабілізовані колоїдні домішки, які надають воді високої мутності.

Недоліками реагентних методів є невисокий ступінь очищення, особливо за знебарвленням, необхідність емпіричного підбору реагентів, труднощі в їх дозуванні, утворення значної кількості осадів, необхідність знешкодження, поховання або складування останніх.

Застосування деструктивних методів очищення стічних вод від барвників мають ряд істотних переваг в порівнянні з реагентними. В першу чергу, це їх висока ефективність і технологічність, компактність, простота автоматизації і керування. В більшості випадків при їх реалізації не утворюються осади. При деструктивному очищенні органічні барвники розщеплюються до більш простих, легко окисних органічних продуктів або мінеральних сполук. Проте використання методів каталітичного окиснення є доцільним як метод доокиснення після попередньої коагуляційної обробки стічних вод, забруднених барвниками, з метою видалення стійкої колоїдної системи.

Розповсюдженим деструктивним методом очищення СВ від барвників, характерних для стічних вод текстильних підприємств, є глибоке окиснення барвників у СВ за допомогою озону [1]. Порівняння методів коагуляції і озонування показало, що ефект знебарвлення у випадку озонування вищий, ніж при обробці коагулянтами [2]. В той же час, озонування СВ, які не пройшли попереднього очищення, нераціонально із-за різкого підвищення витрат озону на окиснення високих концентрацій різноманітних органічних речовин молекулярного і колоїдного ступеня дисперсності.

До деякої міри альтернативним озонуванню є глибоке окиснення продуктів руйнування барвників у СВ за допомогою інших видів окисників. В якості такого окисника використовують водню пероксид. До його основних технологічних переваг слід віднести високу розчинність у воді, стабільність, можливість обробки води в широкому діапазоні температур, просте апаратне оформлення. Особливо ефективно процес окиснення відбувається за присутності каталізатора. Проте при очищенні СВ водню пероксидом не завжди вдається досягти необхідного ступеня очищення, оскільки такі органічні сполуки, як бензол, толуол, етанол та інші є стійкими до дії  $H_2O_2$ , а швидкість окиснення при обробці розбавлених СВ досить низька. У зв'язку з цим широко застосовуються окисні методи, засновані на диспропорціонуванні водню пероксиду з утворенням реакційно-спроможних гідроксидних радикалів  $OH\cdot$ ; останні є електрофільними реагентами і можуть взаємодіяти з донорами електронів. До таких окисних методів можна віднести фотоліз  $H_2O_2$  і його каталітичний розклад під дією іонів  $Fe^{2+}$  (система Фентона) [3,4].

## 1. Експериментальна частина

### 1.1. Матеріали

Модель стічної води текстильних підприємств України, забрудненої барвником – барвник активний яскраво-блакитний КХ ( $C_{23}H_{12}O_2N_6(SO_3Na)_2Cl_2$ ) концентрацією 10 та 100 мг/дм<sup>3</sup>.

Коагулянт  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ; водню пероксид; товарний і регенований розчин коагулянту феруму (III) сульфату. УФ-випромінювання ( $\lambda = 253$  нм).

### 1.2. Методики

Як об'єкт дослідження використовували модельні зразки стічної води текстильних підприємств України, які містили 100 мг/дм<sup>3</sup> барвника активний яскраво-блакитний КХ. Коагуляційну обробку модельних розчинів СВ проводили за допомогою коагулянту  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  при рН 9 – 9,5 протягом 60 хвилин.

Об'єктом окисної обробки реактивом Фентона та його модифікаціями слугували вказані модельні розчини стічної води після коагуляційного очищення, які містили 10 мг/дм<sup>3</sup> барвника активний яскраво-блакитний КХ.

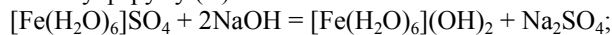
## 2. Результати та обговорення

### 2.1. Механізм коагуляційного очищення СВ, забруднених барвником активним яскраво-блакитним КХ

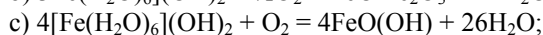
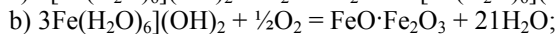
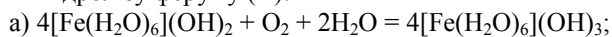
При дослідженні ефективності очищення стічних вод, забруднених барвником активним яскраво-блакитним КХ, коагуляційним методом спочатку порівняли ефективність двох коагулянтів, а саме  $FeSO_4$  та  $Al_2(SO_4)_3$ . Встановлено, що при дозі  $Al_2(SO_4)_3$  250 мг/дм<sup>3</sup> ступінь видалення барвника лише 56,43 %, а при застосуванні ферумвмісного коагулянту він становив 82,56 %, що є технологічно прийнятним. Отже, для коагуляційного очищення об'єкту дослідження у якості коагулянту доцільно використовувати  $FeSO_4$ .

Механізм очищення СВ барвника ферумвмісним коагулянтом можна представити наступним чином:

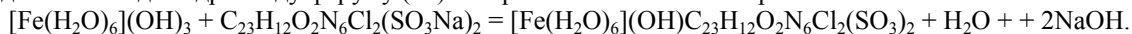
1 стадія – утворення аквакомплексу феруму (II):



2 стадія – утворення продуктів гідролізу феруму (II):



3 стадія – взаємодія гідроксиду феруму (III) з барвником активним яскраво-блакитним КХ:



Після коагуляційного очищення СВ, забруднених барвником активним яскраво-блакитним КХ, утворюються ферумвмісні осадки, в яких залишається до 40 % феруму, тому є доцільним використовувати подібні осадки водоочищення після регенераційно-знезаражувальної обробки в якості коагуляційного реагенту багаторазової повторної дії.

Вилучення феруму з осадків водоочищення проводили селективним розчиненням утвореного осаду сульфатною кислотою. Встановлено раціональні умови перебігу процесу селективного розчинення: концентрація сульфатної кислоти більше 20 %, надлишок сульфатної кислоти 1,5, температура 308 К та тривалість проведення процесу не менше 30 хв. Ступінь вилучення феруму з осаду склав 90–95 % в залежності від характеристик осаду.

Розчинення феруморганічного осаду перебігає з утворенням сульфату феруму (III), тобто розчину коагулянту, який можна використовувати повторно в технології водоочищення при очищенні типових СВ. Концентрація регенованого розчину коагулянту за ферумом склала 8–10 г/дм<sup>3</sup>, в залежності від дози коагулянту, яка необхідна для видалення барвника зі стічних вод коагуляційним методом.

### 3.2. Застосування реактиву Фентона та його модифікацій для окиснення залишкового вмісту барвника у СВ після коагуляційного очищення

Досліджено ефективність доочищення стічних вод після первинної коагуляційної обробки, забруднених барвником активним яскраво-блакитним КХ, окисненням останнього реактивом Фентона при різній концентрації пероксиду водню (рис. 1).

Встановлено, що при внесенні в оброблювану систему розчину  $FeSO_4$  у якості каталізатору, ефективність очищення (знебарвлення) стічної води відносно низька: до 72 %. Деяке підвищення до 76 % ефективності руйнування барвника досягається його окисненням реактивом Фентона під дією УФ-випромінювання (рис. 1 крива 2). Цей ефект обумовлений фотовідновленням невеликої кількості залишкових аквакомплексів тривалентного феруму, в результаті чого в системі утворюється додаткова концентрація каталізуючих іонів  $Fe^{2+}$ .

Оскільки з метою зменшення кількості відходів водоочищення за даною технологією пропонується використовувати багаторазово-регенерований розчин коагулянту феруму (III) сульфату, то доцільно дослідити ефективність цілеспрямовано внесених у складі регенованого коагулянту іонів  $Fe^{3+}$  як каталізатора в системі  $[H_2O_2]/[Fe^{3+}]$  на ступінь знебарвлення стічної води, забрудненої барвником активним яскраво-блакитним КХ після первинної коагуляційної обробки.

Встановлено, що при цьому ефективність видалення барвника збільшується до 78 % (рис. 1, крива 3). За умови ще й УФ-випромінювання ступінь руйнування органічного барвника до простих речовин може бути збільшено до 85 %, проте активна дія іонів  $Fe^{3+}$  зі складу регенованого коагулянту вища (рис. 1, крива 5) в діапазоні концентрацій водню пероксиду від 0,295 до 0,300 моль/дм<sup>3</sup>, аніж зі складу технічної солі  $Fe_2(SO_4)_3$  (рис. 1, крива 4). Вища каталітична активність регенованого коагулянту пояснюється наявністю в ньому вільної сульфатної кислоти, яка ініціює утворення  $OH^{\cdot}$ .

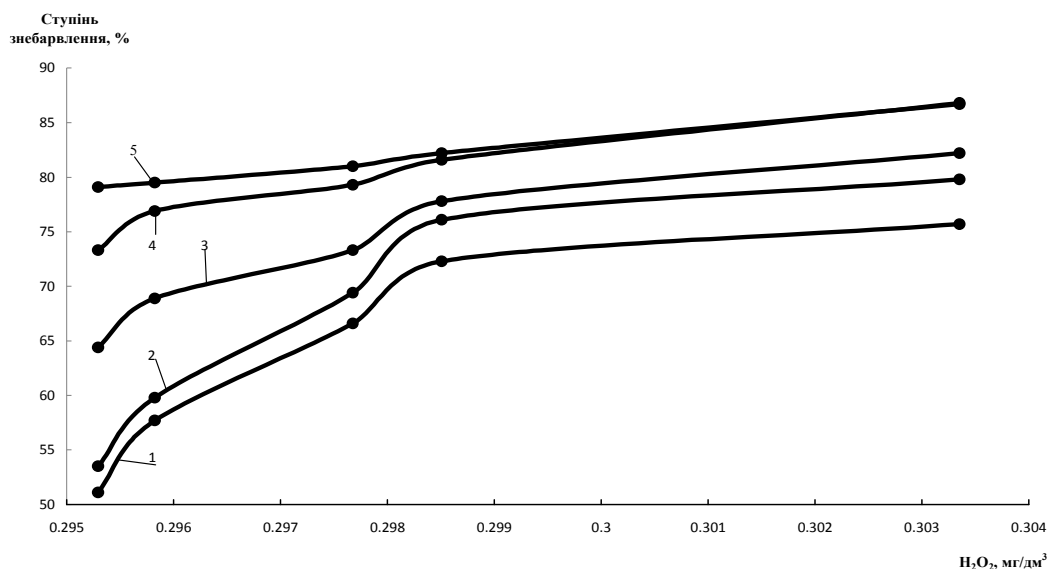


Рис. 1. Вплив різних окисних систем на ефективність деструкції барвника.

Ефективним для знебарвлення СВ виявилось використання іммобілізованого титану (IV) оксиду у поєднанні з УФ-опроміненням.

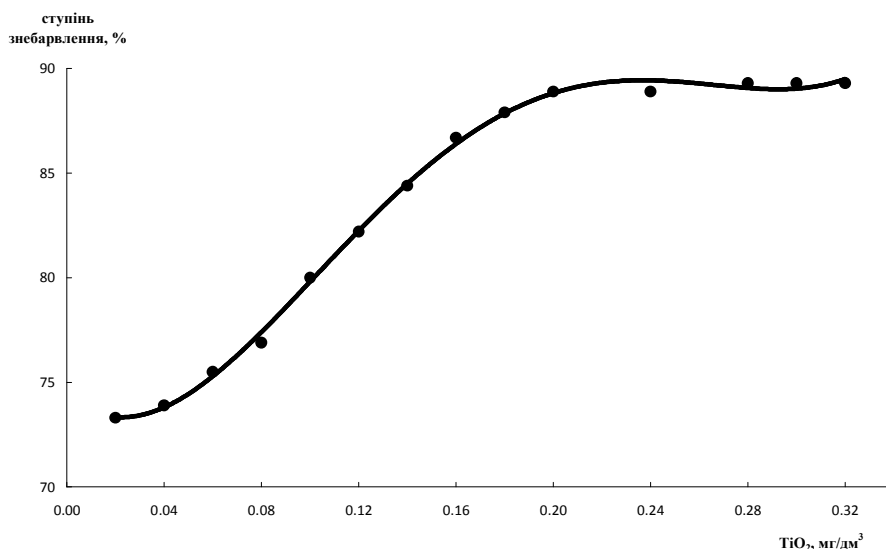


Рис. 2. Вплив концентрації TiO<sub>2</sub> на ефективність деструкції барвника.

Встановлено, що при збільшенні концентрації водню пероксиду від 0,295 до 0,303 моль/дм<sup>3</sup> ступінь знебарвлення збільшується з 80 до 95 % (рис. 3).

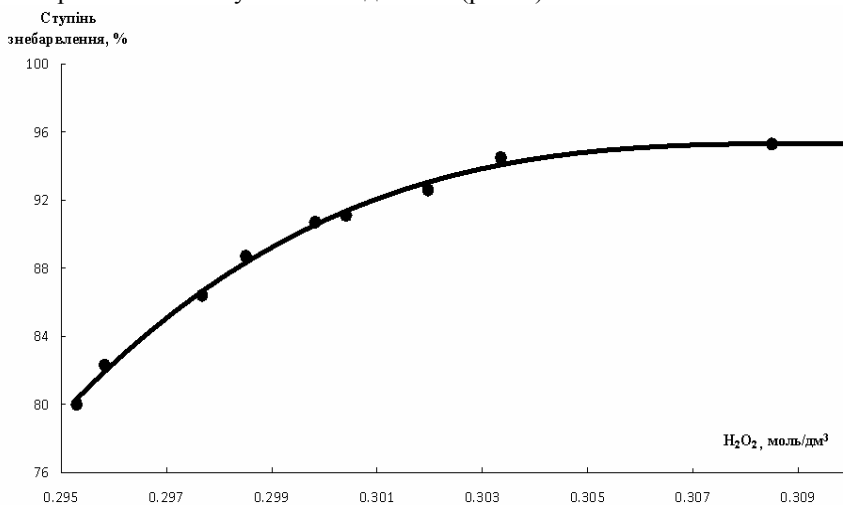


Рис. 3. Вплив концентрації водню пероксиду на ефективність знебарвлення стічної води.

Цей ефект базується на здатності оксидів перехідних металів прискорювати утворення гідроксид-радикалів за рахунок фотоемісії електронів з поверхні перехідних металів [5]. В результаті при внесенні в стічну воду розчину феруму сульфату (III) і порошку TiO<sub>2</sub> у кількості 0,2 мг/см<sup>3</sup> ступінь окиснення скл ав майже 90 % (рис. 2).

Для дослідження впливу концентрації водню пероксиду на вилучення (руйнування) органічного барвника зі стічних вод каталітичною системою з використанням TiO<sub>2</sub> проведено окремі досліди.

Тоді залишковий вміст барвника складає 0,05 мг/дм<sup>3</sup> і таку воду безпечно зливати в каналізацію.

### Висновки

Для комплексного очищення стічних вод забруднених завислими речовинами різного агрегатного стану і органічними барвниками, запропоновано на першому етапі провести коагуляційну обробку з видаленням колоїдної системи та основної частини барвника до (90 %), а доочищення стоків реалізовувати фотоокисними методами. Досліджено ефективність застосування різних каталітичних систем і встановлено, що при

застосуванні каталітичної системи  $[H_2O_2] / [Fe^{3+}]/[TiO_2] / УФ$  ступінь знебарвлення стічної води після коагуляційної обробки з залишковим вмістом барвника активного яскраво-блакитного КХ 10 мг/дм<sup>3</sup> досягає 95 %, при концентрації  $H_2O_2$  0,303 моль/дм<sup>3</sup> і  $TiO_2$  0,2 мг/см<sup>3</sup>.

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Моделирование деструкции органических примесей в воде при воздействии озона и ультрафиолетового излучения / Н. А. Мищук, В. В. Гончарук, В. Ф. Вакуленко [и др.] // Химия и технология воды. – 2003. – Т. 25. – № 4. – С. 305–319.
2. Cipparone I. A. Ozonation and BDOC removal: effect on water quality / I. A. Cipparone, A. C. Diehl, G. E. Speitel Jr. // J. Water Works Assoc. – 1997. – Vol. 89. – № 12. – P. 84–97.
3. Соложенко Е. Г. Применение каталитической системы  $H_2O_2-Fe^{2+}(Fe^{3+})$  при очистке воды от органических соединений / Е. Г. Соложенко, Н. М. Соболева, В. В. Гончарук // Химия и технология воды. – 2004. – Т. 26. – № 3. – С. 219–246.
4. Fenton type processes for minimization of organic content in coloured wastewaters. Part II. Combination with zeolites / Н. Kesiz, A. L. Vociz, N. Koprivanac [et al.] // Dyes and Pigm. – 2007. – Vol. 74. – № 2. – P. 388–395.
5. Е.Н. Савинов. Фотокаталитические методы очистки воды и воздуха / Е.Н. Савинов. // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – Т. 6. – № 11. – С. 52 – 56.

УДК 504.064+620.194:620.197:669.788

**Старчак В. Г., Цибуля С. Д., Пушкарьова І. Д., Мачульський Г. М. (Україна, Київ, Чернігів)**

#### УТИЛІЗАЦІЯ ПРОМИСЛОВИХ ВІДХОДІВ У ЗАХИСНИХ КОМПОЗИЦІЯХ

Вступ. Важливим показником рівня технічного розвитку країни є ступінь утилізації виробничих відходів та зменшення екологічних збитків, екологічної небезпеки навколишнього природного середовища. Екологічні збитки, пов'язані з неутилізованими відходами, включають: забруднення ґрунту, повітря, поверхневих, підземних вод. Це часто обумовлює підвищення їх агресивності щодо інтенсифікації корозійного руйнування коштовних технічних споруд, металоконструкцій, накопичення продуктів корозії, що забруднюють довкілля [1-7]. Екологічні проблеми корозії металів – це не тільки проблеми захисту технічних споруд, інженерних комунікацій, але й проблеми економічного використання природних ресурсів та матеріальних засобів. Нераціональне використання металоресурсів (а більшість з них відносяться або до близьких до вичерпання: Fe, Al, Ti, Co, Ni, Mo, Cd, Cu та ін., або до практично повністю вичерпаних ресурсів: Zn, Ag, In та ін.) викликає погрозу не тільки перспективам подальшого розвитку промисловості, транспорту, сільського господарства, але й екологічній рівновазі у природі [5-11].

Кількість відходів (багато з яких містять токсичні важкі метали) щорічно зростає на 6...7 %, а до 2025 року їх об'єм в розвинутих країнах може збільшитися в 4...5 раз, ціна їх переробки та захоронення – в 2...3 рази. Якщо в Європі перероблюється 30...50%, в США, Японії – 60-75% твердих побутових відходів (в країнах, що розвиваються – 7...10%), в Україні – лише 3...5 % [1]. Україна відноситься до числа країн з найбільш високими масштабами утворення та накопичення відходів [1-4, 6-9, 12].

Проблема поводження з відходами є найбільш актуальною для нашої держави. Значний негативний вплив на об'єкти довкілля Чернігівщини здійснюють: промислові токсичні відходи, аграрного сектору економіки, накопичені обсяги золи КЕП «ЧНТЕЦ» (2,4 млн. т) та тверді побутові відходи. В ставках-накопичувачах знаходиться понад 130 тис.м<sup>3</sup> токсичних відходів, що негативно впливає на всі компоненти НПС: розширюється ореол забруднення ґрунтових вод, атмосферного повітря, ґрунтів важкими металами. Одним з напрямків вирішення проблеми є утилізація відходів. Але з накопичених та утворених відходів у 2009 р. 1 класу – 9156 т (вміст важких металів: Pb – 68.573 т, Ni – 11.015 т, Hg – 34.369 т та ін.) знищено, а не утилізовано 7572.044 т, 2 класу – 738.358 т, утилізовано 145.075 т, 3 класу – 2176.694 т (Ni – 33.989 т, інші важкі метали – 10 т) утилізовано 83.784 т (3,8 %) [13].

Разом з тим, ряд регіональних відходів містять в активних складових протикорозійні угрупування і тому є перспективними для розробки захисних композицій на вторинній сировині. До таких відносяться відходи капролактаму ЧП «Хімволокно» – К; МП та КУБ – РХП «Азот» та ін.

Метою даної роботи була розробка синергійної захисної композиції на вторинній сировині (з утилізацією промислових відходів К, МП, КУБ) з синергійними добавками (СД) – активними хелатоутворювачами – похідні імідазолу, тіазолу – моно-, бі- та тригетероцикли), з комплексною дією, щодо захисту від корозії, наводнювання (що є більш небезпечнішим ніж корозія), корозійно-механічного руйнування (основної причини техногенних аварій) при циклічному (малоциклова корозійна, воднева втома) та статичному навантаженні (корозійне розтріскування), а також для захисту ґрунту, водойм від накопичення важких металів, з поліпшенням якості екостану та екологічної безпеки техноприродних систем (ТПС) [14-16].

Методичні аспекти. В роботі використано теоретичні та експериментальні методи дослідження екостану ТПС та екологічної безпеки, із залученням стандартних методик фізичних, хімічних, фізико-хімічних та фізико-механічних випробувань на вуглецевих та низьколегованих сталях (сталь 10, 20, 45, 30ХГСНА, 40Х, 65Г), як в природних (ґрунт, атмосфера, водойми), так і в технологічних середовищах (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NACE та