

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

СОЛОВІЙ ХРИСТИНА МИХАЙЛІВНА

УДК 628:35+544.723.2

ДИСЕРТАЦІЯ
КОМБІНОВАНІ БІОЛОГІЧНО – АДСОРБЦІЙНІ МЕТОДИ
ОЧИЩЕННЯ ПОВЕРХНЕВИХ ТА СТІЧНИХ ВОД

101 – Екологія

10 – Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

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

_____ / Х. М. Соловій /

(підпис, ініціали та прізвище здобувача)

Науковий керівник: Мальований Мирослав Степанович, д.т.н., професор

(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

Львів – 2020

АНОТАЦІЯ

Соловій Х. М. Комбіновані біологічно – адсорбційні методи очищення поверхневих та стічних вод.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 101 – Екологія. Національний університет «Львівська політехніка», Міністерство освіти і науки України, Львів, 2020.

В дисертаційному дослідженні вирішено важливе науково-практичне завдання – проведена оцінка ефективності застосування комбінованих біологічно – адсорбційних методів очищення поверхневих та стічних вод.

Проведено аналіз досвіду України та інших країн світу щодо очищення стічних вод із використанням природних сорбентів. Розглянуті перспективи синтезу активованого вугілля із рослинної сировини та ефективності застосування цього сорбенту у природохоронних технологіях. Проведений аналіз існуючої інформації щодо очищення поверхневих та стічних вод із використанням гідробіонтів та критичний аналіз біотехнологій із використання їхнього ресурсного потенціалу.

Розглянуті характеристики матеріалів досліджень. Зокрема приведена характеристика природних сорбентів, які використовувались у дослідженнях (бентоніти Дашуківського родовища). Розглянуті характеристики сировини рослинного походження для синтезу активованого вугілля та її потенціальні запаси. Проведена класифікація та аналіз гідробіонтів, які можуть застосовуватись у технології розімкнутого біологічного конвеєра. Приведена інформація щодо методів та методики досліджень. Описана методика, технологічна схема та технологічні підходи для реалізації процесу синтезу активованого вугілля із рослинної сировини. Приведені методика встановлення елементного складу гідробіонтів із допомогою рентгенофлуоресцентного аналізатора та методика досліджень адсорбції іонів хрому на бентонітах у статичному та динамічному режимах.

Розглянуті основні аспекти існуючої системи моніторингу якості поверхневих водойм (на прикладі водойм басейну Західного Бугу). Проведений

аналіз нормативно-методичних засад моніторингу поверхневих вод як обов'язкової стадії для аналізу їх стану та розроблення заходів щодо мінімізації забруднень. Охарактеризовано водний басейн Західного Бугу, ідентифіковано його основні забруднювачі. Проаналізовано якість водного басейну Західного Бугу за результатами проведеного моніторингу.

Приведені дані детальних досліджень щодо застосування гідробіонтів для очищення поверхневих та стічних вод. Розроблена концепція розімкнутого біологічного конвеєра, в основі якої лежить принцип відсутності замкнених трофічних ланцюгів та відвід надлишкової біомаси на стадію утилізації із отриманням енергоносіїв (біогаз, біодизелю), або інших продуктів, необхідних для економіки. Розглянуті перспективи використання синтезованої біомаси ціанобактерій як органо-мінеральних добрив. Проведений аналіз ефективності попередньої обробки відпрацьованої біомаси ціанобактерій з ціллю утилізації її для виробництва різних видів продукції. Встановлено, що перспективною для практичного використання може бути обробка у полі гідродинамічної кавітації, але найбільш перспективною є віброкавітаційна обробка.

Проведений аналіз ефективності використання інноваційних технологій застосування сорбентів для очищення стічних вод від забруднень. Приведені дані досліджень адсорбційного очищення стічних вод від йонів хрому бентонітом в умовах фільтрації забруднених стоків через непорушний щар та в умовах перемішування в апараті з мішалкою. Розглянута інноваційна технологія отримання та застосування магнетично чутливих вугільних сорбентів на основі природного сировинного матеріалу. Дослідження підтвердили як високий рівень адсорбційної здатності отриманих адсорбентів, так і необхідний рівень намагніченості, що дозволяє використовувати магнітну локалізацію відпрацьованого сорбенту після реалізації технології очищення. Розглянуті особливості реалізації комбінованих біологічно-адсорбційних методів очищення водних середовищ.

Ключові слова: гідробіонти, розімкнутий біологічний конвеєр, адсорбенти, бентоніти, рослинна сировина, комбіновані процеси.

ABSTRACT

Soloviy Kh. M. Combined biological - adsorption methods of surface and wastewater treatment.

Dissertation for the degree Doctor of Philosophy (PhD) on specialty 101 – Ecology. Lviv Polytechnic National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2020.

In the dissertation research the important scientific and practical task is solved - the estimation has been carried out on the application efficiency of the surface and wastewater combined biological - adsorption treatment methods.

The analysis on experience of Ukraine and other countries around the world concerning wastewater treatment with the use of natural sorbents has been carried out. Prospects for the synthesis of activated carbon from plant raw materials and the effectiveness of this sorbent in environmental technologies have been considered. The analysis on the existing information on surface and wastewater treatment with the use of hydrobionts and the critical analysis of biotechnologies on the use of their resource potential has been carried out.

The characteristics of research materials have been analyzed. In particular, the characteristics of natural sorbents used in research (bentonites of the Dashukiv deposit) are given. The characteristics of raw materials of plant origin for the synthesis of activated carbon and its potential reserves are considered. Classification and analysis of hydrobionts that can be used in the technology of open biological conveyor have been conducted. Information on research methods and techniques is given. The technique, technological scheme and technological approaches for implementation of the activated carbon from vegetable raw materials synthesis process are described. The method of establishing the elemental composition of hydrobionts using an X-ray fluorescence analyzer and the research methodology for chromium ions adsorption on bentonites in static and dynamic modes are presented.

The main aspects of the existing system for monitoring the quality of surface water bodies (on the example of water bodies in the Western Bug basin) are considered. The analysis of normative-methodical bases of surface water monitoring

as an obligatory stage for the analysis of their condition and development of measures on the pollution minimization is carried out. The water basin of the Western Bug is characterized, its main pollutants are identified. The quality of the water basin of the Western Bug has been analyzed based on the results of the monitoring.

Data from detailed studies on the use of hydrobionts for surface and wastewater treatment are presented. The concept of an open biological conveyor has been developed, which is based on the principle of absence of closed trophic chains and removal of excess biomass to the stage of utilization to obtain energy (biogas, biodiesel) or other products necessary for the economy. Prospects for the use of synthesized biomass of cyanobacteria as organo-mineral fertilizers are considered. The analysis on the preliminary processing efficiency of the cyanobacteria processed biomass for the purpose of its utilization for production of multi-target production is carried out. It is established that treatment in the field of hydrodynamic cavitation can be promising for practical use, but vibrocavitation treatment is the most promising.

The analysis on the use efficiency of innovative application technologies of sorbents for wastewater treatment from pollution is carried out. The research data results on the adsorption wastewater treatment from chromium ions by bentonite under the conditions of the polluted effluents filtration through an immobilised layer and under the conditions of mixing in the device with a mixer are given. The innovative technology of production and application of magnetically sensitive coal sorbents on the basis of natural raw material is observed. Studies have confirmed both the high level of adsorption capacity of the obtained adsorbents and the required level of magnetization, which enables the use of magnetic localization of the spent sorbent after the implementation of purification technology. Implementation peculiarities of combined biological-adsorption methods of water environments treatment are considered.

Key words: hydrobionts, open biological conveyor, adsorbents, bentonites, plant raw material, combined processes.

СПИСОК ПРАЦЬ ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

В яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Soloviy Kh., Malovanyu M. Freshwater Ecosystem Macrophytes and Microphytes: Development, Environmental Problems, Usage as Raw Material. Review. Environmental Problems Vol. 4, No. 3, 2019, 115-124 pp
2. Synelnikov S., Soloviy Kh., Malovanyu M., Tymchuk I., Nahurskyu O. Improvement of Environmental Safety of Agricultural Systems as a Result of Encapsulated Mineral Fertilizers Implementation. Environmental Problems, Vol. 4, No. 4, 2019, 223-228 pp
3. Malovanyu M. S., Soloviy Kh. M., Nykyforov V. V. Conditions for development and cultivation of cyanobacteria for multi-target application (literature review). журнал «Environmental Problems Vol. 3, No. 1, 2018, 1-11 с.
4. Soloviy Ch., Malovanyu M., Nykyforov V., Dihtyar S. 2020. Critical analysis of biotechnologies on using resource potential of hydrobionts. Journal of Water and Land Development. No. 44 (I-III) p. 143-150
5. Odnorih Z., Manko I., Malovanyu M., Soloviy Kh. Results of Surface Water Quality Monitoring of the Western Bug River Basin in Lviv Region. J. Ecol. Eng. 2020; 21(3)
6. Malovanyu, M., Palamarchuk, O., Trach, I., ...Tymchuk, I., Vronska, N. Adsorption extraction of chromium ions (III) with the help of bentonite clays // Journal of Ecological Engineering, 2020, 21(7), pp. 178-185
7. Malovanyu, M.S., Synelnikov, S.D., Nagurskiy, O.A., Soloviy, K.M., Tymchuk, I.S. Utilization of sorted secondary PET waste-raw materials in the context of sustainable development of the modern city // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2020, 907(1), 012067

Які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

8. Soloviy Ch., Malovanyu M., Tri Nguyen-Quang, Nykyforov V. Assesment of Cyanobacteria Biomass Resource Potential in Ukrainian Inland Waters for Environmentally Friendly Target Production: Conference Proceedings. 2nd

- International Scientific Conference «Chemical Technology and Engineering», Lviv, June 24-28 2019. 380-382 pp.
9. Мальований М., Соловій Х. Міжнародний досвід моніторингу забруднення прісних водойм: Збірник матеріалів. II Міжнародний науковий симпозіум «Сталий розвиток – стан та перспективи». Львів, лютий 12-15 2020. 40-42 с.
 10. Мальований М., Соловій Х., Никифоров В. Біомаса ціанобактерій внутрішніх водосховищ України – цінний ресурсний потенціал. Вісімнадцята міжнародна науково-практична конференція «Ресурси природних вод карпатського регіону», Львів, 23-24 травня 2019 р. 49-52 с.
 11. Malovanyu M., Soloviy Kh. HABs of recreation lakes: outlook and analysis of overseas experience. Ecological safety of objects of tourist – recreational complex. First international scientific and practical conference. Proceedings. Lviv, December 5-6. 2019. 137 p.
 12. Soloviy Kh., Malovanyu M., Tymchuk I. Freshwater Microalgae: Environmental Problems and Solutions. 14th International conference «Young scientists towards the challenges of modern technology». Materials. Lviv, 21-23 November, 2019. 252-257 pp.
 13. Мальований М., Соловій Х., Tri Nguyen-Quang. Проблема неконтрольованого розвитку ціанобактерій в Україні та Канаді. III міжнародна науково-технічна конференція «Водопостачання і водовідведення: проектування, будівництво, експлуатація, моніторинг». Львів. 23-25 жовтня. 255-256 с.
 14. Malovanyu M. S., Soloviy Kh. M. Conditions for cyanobacteria biomass development and selection for further processing: Conference Proceedings. Lviv: 7th International Youth Science Forum «Litteris et Artibus», November 23-25 2017. 122-123 p.
 15. Matskiv O. O., Soloviy Kh. M. The use of cyanobacteria as source of technological-environmental disaster`s reduction: Conference Proceedings.

Lviv: XVI International Scientific and Methodical Conference SHLA-2018, April 25-27 2018. 183 P.

16. Соловій Х. М. Очищення стоків очисних споруд та утилізація викидів вуглекислого газу із використанням ціанобактерій: Збірник матеріалів. Львів: Семінар «Сталий розвиток – погляд у майбутнє», 15 вересня 2017. 60 с.
17. Соловій Х. М. Використання відпрацьованої біомаси мікроводоростей з метою вирішення техногенно-екологічних проблем: Матеріали конференції. Львів: VIII Всеукраїнська науково-практична конференція курсантів, студентів, аспірантів та ад'юнктів «Проблеми та перспективи розвитку охорони праці», 27 квітня, 2018. 85 С.
18. Соловій Х., Мальований М., Никифоров В. Збір та концентрування мікроводоростей з ціллю їх подальшого використання для виробництва енергоносіїв: Збірник матеріалів. Львів-Славське: Міжнародний науковий симпозіум «Сталий розвиток – стан та перспективи», 28 лютого – 3 березня, 2018. 174-176 с.
19. Соловій Х. М., Мальований М. С. Проблема цвітіння вод, спричинених мікроводоростями. Альтернативні вирішення: Збірник матеріалів. Сімнадцята Міжнародна науково-практична конференція «Ресурси природних вод карпатського регіону. Проблеми охорони та раціонального використання», 24–25 травня 2018 р., м. Львів. 59-60 с.
20. Тимчук І. С., Мальований М. С., Соловій Х. М. Як проблему евтрофікації перетворити на енергетичну перспективу на прикладі Кременчуцького водосховища: Збірник матеріалів. Сімнадцята Міжнародна науково-практична конференція «Ресурси природних вод карпатського регіону. Проблеми охорони та раціонального використання», 24–25 травня 2018 р., м. Львів. 253-255 с.
21. Голодовська О., Мальований М., Соловій Х. Моніторинг забруднення ґрунтів на території басейну Західного Бугу у Львівській області: Збірник матеріалів. Сімнадцята Міжнародна науково-практична конференція

- «Ресурси природних вод карпатського регіону. Проблеми охорони та раціонального використання», 24–25 травня 2018 р., м. Львів. 262-264 с.
22. Мальований М., Жук В., Муха О., Серета А., Соловій Х. Інноваційні комплекси технології очищення побутових стоків та інфільтратів сміттєзвалищ: XVIII Міжнародна науково-практична конференція «Ідеї академіка В. І. Вернадського та проблеми сталого розвитку освіти і науки»: Матеріали конференції – Кременчук: Кременчуцький національний університет імені Михайла Остроградського, 2018. – 107 С.
23. Соловій Х., Мальований М., Жук В., Муха О. Удосконалення технологій отримання сталих біопалив із водоростей із використанням як джерела біомаси муніципальних стічних вод та димових газів: XVIII Міжнародна науково-практична конференція «Ідеї академіка В. І. Вернадського та проблеми сталого розвитку освіти і науки»: Матеріали конференції – Кременчук: Кременчуцький національний університет імені Михайла Остроградського, 2018. – 108 С.
24. Мальований М. С., Соловій Х. М. Пріоритети екологічної компоненти сталого розвитку регіонів: Комп'ютерне моделювання в хімії та технологіях і системах сталого розвитку – КМХТ-2018: Збірник наукових статей Шостої міжнар. наук.-практ. конф. – Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018 – 244-245 с.
25. Соловій Х. М., Мальований М. С. Шляхи подолання проблеми цвітіння водойм. Досвід зарубіжних країн: Збірник матеріалів. П'ятий студентський конгрес «Захист навколишнього середовища. Збалансоване природокористування». – Львів: 22-23 травня 2018 – 157-158 с.
26. Malovanyu M. S., Soloviy Kh. M. Improvement of technologies for obtaining sustainable biofuels from algae by using municipal wastewater and exhaust gases: Conference Proceedings. Bundesalgenstammtisch: Mikroalgen fuer Umwelt und Wertshopfung, Karlsruhe, September 27-28 2018. 57 s.

27. Soloviy Kh. M. Antibiotics HABs Treatment: Pro et Contra: Conference Proceedings. Lviv: VII International Scientific Youth Forum «Litteris et Artibus2018, November 22-24 2018. 318-322 p.
28. Соловій Х. М. Використання гідробіонтів для очищення стічних вод. I Міжнародна науково-практична конференція «Авіація, промисловість, суспільство», присвячена 60-річчю КЛК ХНУВС. Матеріали. Кременчук, 2020. 327-328 с.
29. Соловій Х. М. Роди ціанобактерій, що продукують токсини. I Міжнародна науково-практична конференція «Авіація, промисловість, суспільство», присвячена 60-річчю КЛК ХНУВС. Матеріали. Кременчук, 2020. 328-329 с.
30. Соловій Х. М., Мальований М. С. Стан поверхневих водойм України. Евтрофікація як одна з найбільших проблем біологічного забруднення озер. X Всеукраїнська науково-практична конференція курсантів, студентів, аспірантів та ад'юнктів. Проблеми та перспективи розвитку охорони праці. Львів, 2020. 106-107 с.
31. Соловій Х. М. Поля фільтрації в системі біологічного очищення стічних вод. Технологічні реалії за кордоном на прикладі Нової Зеландії. X Всеукраїнська науково-практична конференція курсантів, студентів, аспірантів та ад'юнктів. Проблеми та перспективи розвитку охорони праці. Львів, 2020. 108-109 с.
32. Соловій Х. М., Опанасенко В. Г. Стан поверхневих водойм України. Адсорбційні технології очищення вод та стічних вод. Виклики сьогодення. X Всеукраїнська науково-практична конференція курсантів, студентів, аспірантів та ад'юнктів. Проблеми та перспективи розвитку охорони праці. Львів, 2020. 109-110 с.
33. Soloviy Ch., Malovanyu M., Bordun I., Ivashchyshyn F., Borysiuk A., Kulyk Y. 2020. Structural, magnetic and adsorption characteristics of magnetically susceptible carbon sorbents based on natural raw materials. *Journal of Water and Land Development*. No. 47 (X–XII) p. 160–168. DOI: 10.24425/jwld.2020.135043.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	15
РОЗДІЛ 1.....	21
ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ.....	21
1.1. Якість поверхневих водойм – стратегічне завдання для забезпечення сталого розвитку людства	21
1.2. Очищення стічних вод із використанням природних сорбентів.....	26
1.2.1. Бентоніти.....	27
1.2.2. Сорбенти, синтезовані із рослинної сировини.....	30
1.3. Очищення поверхневих та стічних вод із використанням гідробіонтів та критичний аналіз біотехнологій із використання їхнього ресурсного потенціалу	34
1.3.1. Утилізація біомаси водоростей шляхом використання їх для виробництва біодизеля.....	38
1.3.1.1. Трансестерифікація водоростей для добування біодизеля	38
1.3.1.2. Застосування гідродинамічної кавітації для інтенсифікації процесу.....	38
1.3.1.3. Сапоніфікація ліпідів	38
1.3.2. Утилізація гідробіонтів шляхом використання їх як сировини для анаеробного бродіння	39
1.3.2.1. Ферментація.....	40
1.3.2.2. Утилізація відпрацьованої біомаси (брикетування міскантусу)	40
1.3.3. Виробництво водню.....	40
1.3.4. Біорафінування	41
1.4. Цілі та завдання досліджень.....	41
РОЗДІЛ 2.....	43

	12
ХАРАКТЕРИСТИКА МАТЕРІАЛІВ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	43
МЕТОДИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	43
2.1. Характеристика сорбентів, які використовувались у дослідженнях та сировини для синтезу сорбентів	43
2.1.1.Бентоніт	43
2.2. Характеристика сировини рослинного походження для синтезу активованого вугілля.....	44
2.2. Аналіз гідробіонтів, які можуть застосовуватись у технології розімкнутого біологічного конвеєра	44
2.2.1. Бактерії	48
2.2.2. Рослини.....	50
2.2.3. Гриби	53
2.2.4. Тварини	54
2.3. Методика синтезу активованого вугілля із рослинної сировини.....	55
2.4. Методика встановлення елементного складу гідробіонтів із допомогою рентгенофлуоресцентного аналізатора	58
2.5. Методика досліджень адсорбції іонів хрому на бентонітах у статичному та динамічному режимах.....	61
2.6. Висновки та узагальнення до 2 розділу	64
РОЗДІЛ 3.	65
МОНІТОРИНГ ЯКОСТІ ПОВЕРХНЕВИХ ВОДОЙМ (НА ПРИКЛАДІ ВОДОЙМ БАСЕЙНУ ЗАХІДНОГО БУГУ)	65
3.1. Нормативно-методичні засади моніторингу поверхневих вод як обов'язкової стадії для аналізу їх стану та розроблення заходів щодо мінімізації забруднень	65
3.2. Характеристика водного басейну Західного Бугу та його основних забруднювачів.....	71

3.3. Моніторинг якості водного басейну Західного Бугу та аналіз отриманих результатів.....	74
3.4. Висновки та узагальнення до 3 розділу	86
РОЗДІЛ 4.	88
ЗАСТОСУВАННЯ ГІДРОБІОНТІВ ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ ПОВЕРХНЕВИХ ТА СТИЧНИХ ВОД.....	88
4.1. Концепція розімкнутого біологічного конвеєра та її застосування для очищення поверхневих і стічних вод.....	88
4.3. Утилізація надлишкової біомаси ціанобактерій із технології відкритого біологічного конвеєра для виробництва різних видів продукції	101
4.4. Висновки і узагальнення до 4 розділу.....	110
РОЗДІЛ 5.	112
ІННОВАЦІЙНІ ТЕХНОЛОГІЇ ЗАСТОСУВАННЯ СОРБЕНТІВ ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ СТИЧНИХ ВОД ВІД ЗАБРУДНЕНЬ	
РЕАЛІЗАЦІЯ КОМБІНОВАНИХ БІОЛОГІЧНО-АДСОРБЦІЙНИХ МЕТОДІВ ОЧИЩЕННЯ ВОДНИХ СЕРЕДОВИЩ.....	112
5.1. Адсорбційне очищення стічних вод від йонів хрому бентонітом в умовах фільтрації забруднених стоків через непорушний шар.....	112
5.2. Адсорбція іонів хрому (III) бентонітовою глиною в апараті з мішалкою .	115
5.3. Інноваційна технологія отримання і застосування магнетично чутливих вугільних сорбентів на основі природного сировинного матеріалу.....	117
5.4. Аналіз ефективності реалізації інтегрованого біологічно-адсорбційного процесу очищення фільтратів	125
5.5. Аналіз ефектів очищення при реалізації інтегрованого аеробно-адсорбційного процесу очищення інфільтратів.....	127
5.6. Висновки та узагальнення до 5 розділу	129
ВИСНОВКИ.....	132

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ..... 134

ДОДАТКИ..... 163

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження. Сучасний розвиток суспільства характеризується загостренням екологічних загроз, викликаних антропогенною діяльністю. В значній мірі це відноситься до тотального забруднення гідросфери, наслідки якого ще будуть долати покоління наших нащадків. Застосовувані технології попередження забруднень та очищення забруднених середовищ на сьогоднішній день не дозволяють подолати проблему. Тому актуальним є пошук та впровадження нових підходів та нових технологій очищення. Серед них важливими є технології біологічного очищення та адсорбційного очищення із застосуванням природних сорбентів та сорбентів, отриманих із природної сировини. Саме такий підхід моделює здатність природи до самоочищення і в можливих границях дозволяє інтенсифікувати та поглибити масштаби природніх процесів самоочищення поверхневих та стічних вод.

Технології біологічного очищення фільтратів широко досліджуються цілим рядом дослідників. Особливої актуальності ці дослідження набувають на сучасному етапі розвитку людства, який характеризується переоцінкою відносин до довкілля і поверненням в усіх галузях антропогенної діяльності та аспектах життєдіяльності до природних умов, природних продуктів, природних технологій. Також розширюється спектр застосування для очищення забруднених середовищ природних сорбентів (природних цеолітів, бентонітів, палигорськітів, глауконітів і т.п.) та розвиток технологій отримання ефективних високопористих матеріалів зі специфічними властивостями в результаті переробки відходів рослинного походження. Але максимального ефекту можна досягти у випадку поєднання та комбінування таких технологій очищення. Саме такий підхід розглядається та аналізується у цій дисертаційній роботі, що і визначає її актуальність для проблем захисту довкілля.

Зв'язок роботи із науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота відповідає науковому напрямку кафедри «Екологія та збалансоване природокористування» Національного університету «Львівська

політехніка» «Природоохоронні технології з використанням природних дисперсних сорбентів та мінеральних добрив пролонгованої дії» та виконувалась згідно із тематиками науково-дослідної роботи кафедри «Природоохоронні технології очищення рідинних середовищ адсорбційними (селективними) методами» (номер державної реєстрації 0108U001387), «Очищення і утилізація змішаних стічних вод та забруднених водних середовищ біологічними, реагентними, коагуляційно-флотаційними, адсорбційними та фізичними методами» (номер державної реєстрації 0117U004017) та «Фізико-хімічні методи водопідготовки для технологічних процесів та модифікації матеріалів» (номер державної реєстрації 0113U005278).

Мета і завдання дослідження. Метою дослідження є оцінка ефективності та дослідження оптимальних параметрів застосування комбінованих біологічно – адсорбційних методів очищення поверхневих та стічних вод.

Для досягнення зазначеної мети необхідно виконати такі завдання:

- провести апробацію методики комплексного моніторингу стану поверхневих водойм із дотриманням басейнового принципу (на прикладі водойм басейну Західного Бугу) та розробити пропозиції щодо покращення існуючої системи;
- розробити концепцію розімкнутого біологічного конвеєра для ефективного біологічного очищення поверхневих та стічних вод;
- провести аналіз гідробіонтів із позицій перспективності їх застосування в технології розімкнутого біологічного конвеєра;
- розглянути перспективи застосування відпрацьованої біомаси гідробіонтів (на прикладі ціанобактерій) технології розімкнутого біологічного конвеєра як органо-мінеральних добрив;
- провести аналіз ефективності попередньої обробки відпрацьованої біомаси ціанобактерій з ціллю утилізації її для виробництва різних видів продукції;

- дослідити особливості адсорбційного очищення стічних вод від йонів хрому природними сорбентами (на прикладі бентоніту Дашуківського родовища) у фіксованому шарі та в апараті з мішалкою;
- дослідити ефективність застосування магнетично чутливих вугільних сорбентів на основі природного сировинного матеріалу для очищення рідинних середовищ;
- дослідити особливості комбінування біологічної та адсорбційної стадій для очищення фільтратів сміттєзвалищ.

Об'єкт дослідження – явище забруднення стоків та поверхневих вод поліютаантами.

Предмет дослідження – комплексні біологічно-адсорбційні процеси очищення забруднених водних середовищ.

Методи досліджень включають в себе відомі методики визначення вмісту компонентів в водних середовищах (гравіметрію, титриметрію, спектрофотометрію, рентгенофлуоресцентний аналіз) та методики дослідження синтезованого із рослинної сировини активованого вугілля (прецизійну порометрію, рентгенівську дифрактометрію, метод малокутового розсіяння рентгенівських променів, скануючу електронну мікроскопію; метод рентгенівського мікроаналізу, титриметрію, метод адсорбції барвників із водних розчинів). Математичне узагальнення результатів та обробка експериментальних даних здійснювалась за допомогою програмного пакету Microsoft Office Excel.

Наукова новизна одержаних результатів:

вперше:

- запропоновано концепцію розімкнутого біологічного конвеєра для ефективного біологічного очищення поверхневих та стічних вод, що дало можливість залучити широкий клас гідробіонтів для реалізації природоохоронних технологій;

- доведено перспективність застосування відпрацьованої біомаси гідробіонтів (на прикладі ціанобактерій) технології розімкнутого біологічного конвеєра як органо-мінеральних добрив;
- для очищення водних середовищ успішно апробовано новий тип сорбенту – модифікований біовуглець із магнітними властивостями та високою адсорбційною ємністю відносно забруднень у поєднанні зі зручною сепарацією його із водних розчинів;

отримало подальший розвиток:

- удосконалення методики комплексного моніторингу стану поверхневих водойм із дотриманням басейнового принципу (на прикладі водойм басейну Західного Бугу);
- дослідження адсорбційного очищення стічних вод від йонів важких металів природними сорбентами (на прикладі бентоніту Дашуківського родовища).

Практичне значення одержаних результатів. Отримані результати досліджень можуть бути використані: органами державної та виконавчої влади, місцевого самоврядування, приватними інвесторами та підприємствами для впровадження інноваційних комплексних біологічно-адсорбційних технологій очищення водних середовищ.

Результати досліджень передані ТзОВ «ПАНСЕМАЛ» для використання у проектуванні інноваційних біологічно-адсорбційних технологій очищення стічних вод.

Наукові та практичні результати дисертаційної роботи використані для студентів спеціальності 101-Екологія та 183 «Технології захисту навколишнього середовища» у програмі лекційного курсу «Техноекологія» тема «Комунальне господарство, та в дисципліні «Технологічні процеси охорони навколишнього середовища», тема «Очищення стічних вод», а також в програмі практичних занять цих курсів.

Особистий внесок здобувача. Здобувачем особисто опрацьовані літературні джерела за темою дисертаційної роботи, проведено моніторингові

та лабораторні експериментальні дослідження, систематизовано й узагальнено експериментальний матеріал, сформульовано науково обґрунтовані висновки. Постановка завдань, розроблення методик досліджень, обговорення поставлених задач проводились під керівництвом д.т.н., проф., заслуженого діяча науки та техніки України Мирослава Мальованого.

Апробація результатів дисертації. Результати дисертаційного дослідження доповідалися та обговорювалися на науково-практичних конференціях, симпозіумах, семінарах: 2nd International Scientific Conference «Chemical Technology and Engineering» (June 24-28 2019, Lviv, Ukraine); II Міжнародному науковому симпозіумі «Сталий розвиток – стан та перспективи» (12-15 лютого 2020 року, Львів, Україна); Вісімнадцятій міжнародній науково-практичній конференції «Ресурси природних вод карпатського регіону» (23-24 травня 2019, Львів, Україна); First international scientific and practical conference «Ecological Safety of Objects of Tourist-Recreational Complex» (December 5-6, 2019, Lviv, Ukraine); 14th International conference «Young scientists towards the challenges of modern technology» (November 21-23, 2019, Lviv, Ukraine); III міжнародній науково-технічній конференції «Водопостачання і водовідведення: проектування, будівництво, експлуатація, моніторинг» (23-25 жовтня 2019 року, Львів, Україна); 7th International Youth Science Forum «Litteris et Artibus» (November 23-25, 2017, Lviv, Ukraine); XVI International Scientific and Methodical Conference SHLA-2018 (April 25-27, 2018, Lviv, Ukraine); семінарі «Сталий розвиток – погляд у майбутнє» (15 вересня 2017 року, Львів, Україна); Міжнародному науковому симпозіумі «Сталий розвиток – стан та перспективи» (28 лютого – 3 березня 2018 року, Львів – Славське, Україна); Сімнадцятій Міжнародна науково-практичній конференції «Ресурси природних вод карпатського регіону. Проблеми охорони та раціонального використання» (24–25 травня 2018 року, Львів, Україна); VIII Всеукраїнській науково-практичній конференції курсантів, студентів, аспірантів та ад'юнктів «Проблеми та перспективи розвитку охорони праці» (27 квітня 2018 року, Львів, Україна); Міжнародному науковому симпозіумі «Сталий розвиток – стан та перспективи»

(28 лютого – 3 березня 2018 року, Львів – Славське, Україна); XVIII Міжнародно науково-практичній конференції «Ідеї академіка В. І. Вернадського та проблеми сталого розвитку освіти і науки» (11-13 травня 2018 року, Кременчук, Україна); Шостій міжнародній науково-практичній конференції КМХТ-2018 (16-18 травня 2018 року, Київ, Україна); П'ятому студентському конгресі «Захист навколишнього середовища. Збалансоване природокористування» (22-23 травня 2018 року, Львів, Україна); Bundesalgenstammtisch. Mikroalgen für Umwelt und Wertschöpfung (27-28 September, 2018, Karlsruhe, Deutschland); VII International Scientific Youth Forum «Litteris et Artibus» (November 22-24, 2018, Lviv, Ukraine); I Міжнародній науково-практичній конференції «Авіація, промисловість, суспільство», присвячена 60-річчю КЛК ХНУВС (14 травня 2020 року, Кременчук, Україна); X Всеукраїнській науково-практичній конференції курсантів, студентів, аспірантів та ад'юнктів «Проблеми та перспективи розвитку охорони праці» (29 квітня 2020 року, Львів, Україна).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 33 друковані наукові праці, з яких 3 статті у наукових фахових виданнях України, 5 статті у виданнях, що включені до міжнародної наукометричної бази даних (Scopus), та 25 тез доповідей на міжнародних науково-технічних конференціях та конгресах.

Структура та обсяг дисертаційної роботи. Дисертаційна робота складається з вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних літературних джерел та додатків. Матеріали дисертаційної роботи викладено на 176 сторінках машинописного тексту, ілюстровано 45 рисунками, текст містить 22 таблиці, у бібліографії наведено 235 літературних джерел, дисертація містить 6 додатків.

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1.1. Якість поверхневих водойм – стратегічне завдання для забезпечення сталого розвитку людства

Забруднення води є головним викликом для людства у 21 столітті. У світі, де потреба у прісній воді постійно зростає, а водні ресурси обмежені, забруднення води створює додаткові проблеми щодо використання її доступних запасів. Забруднення води майже повністю викликане втручанням людини, як прямим, так і опосередкованим, - через внесення речовин – забруднень, або в процесі її діяльності. Це призводить до таких негативних наслідків як небезпека для живих ресурсів та здоров'я людей, перешкода для водних видів діяльності. Втрата якості води здійснюється внаслідок використання її в таких сферах економічної діяльності як сільське господарство та промисловість. Джерела забруднення води різні і серед іншого включають: труби або штучні канали, що транспортують стічні води, сільськогосподарські стоки, що містять хімічні речовини (в найбільшій мірі добрива, гербіциди та пестициди), річкове та морське скидання забруднених нафтопродуктами та органічними сполуками стоків, нафтопродукти та важкі метали в стоках від добування нафти та газу, термічне забруднення та забруднення продуктами спалювання і важкими металами від електростанцій [1].

З ціллю розроблення заходів для глобального захисту водних ресурсів 25 вересня 2015 року главами держав та урядів на спеціальному саміті ООН була прийнята програма «Трансформація нашого світу: Порядок денний для сталого розвитку на 2030 рік», яка включає 17 глобальних цілей сталого розвитку (ЦСР) та 169 завдань. Цілями програми є зобов'язання викоринити бідність та досягти сталого розвитку до 2030 р. у всьому світі, гарантуючи, що ніхто не залишиться поза увагою. Прийняття Порядку денного 2030 р. стало знаковим досягненням, що передбачає спільне глобальне бачення сталого розвитку для всіх [2].

Порядок денний сталого розвитку до 2030 року - це заклик до дій усіх держав - членів ООН щодо сприяння миру та процвітання. Кожна із 17 цілей сталого розвитку розглядає єдиний аспект сталого розвитку та спирається на попередній успіх цілей розвитку тисячоліття. ЦСР включають і шосту ціль – «Чиста вода та належні санітарні умови». У Звіті про стан води та санітарії (ООН, 2018) оцінено прогрес, досягнутий у ЦСР для досягнення шостої цілі та підкреслено важливість досягнення цієї цілі як передумови у досягненні й інших ЦСР. У доповіді також підкреслюється, що поточних темпів недостатньо для досягнення цілей ЦСР до 2030 року, і що прогрес необхідно пришвидшити.

Як частина цілі 6, показник 6.3.2 має на меті оцінити прогрес у досягненні цілі 6.3 шляхом оцінки ефективності заходів щодо зменшення забруднення прісних вод. Він забезпечує оцінку якості води в річках, озерах та підземних водах та динаміку їх зміни з часом.

Показник 6.3.2 забезпечується Глобальною системою моніторингу навколишнього середовища для прісних вод (ГЕСМ/Води). ООН виступає партнером-виконавцем ГЕСМ/Води і забезпечує методологічні питання та контролює їх впровадження [3]. Схематично ієрархію забезпечення показника 6.3.2 можна відобразити таким чином (див. Рис. 1.1.)

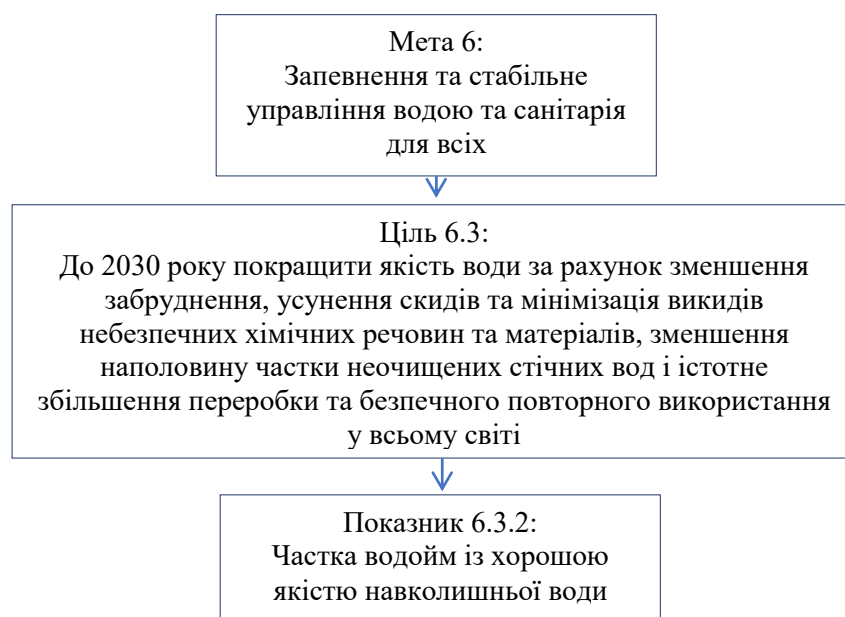


Рисунок 1.1 - Показник 6.3.2 щодо якості водойм

Показник відображає відсоток водних об'єктів (річок, озер та підземних вод) у країні з хорошою якістю зовнішньої води. “Добре” означає якість навколишньої води, яка не шкодить функції екосистеми чи здоров'ю людей відповідно до основних груп параметрів якості навколишньої води, які є актуальними у всьому світі.

Для цілей глобальної звітності (рівень 1 показника) загальна якість води оцінюється на основі індексу, який включає дані про п'ять основних груп параметрів, які інформують про основні порушення якості води, які є у багатьох частинах світу:

- кисень (поверхневі води)
- солоність (поверхневі води та підземні води)
- азот (поверхневі води та підземні води)
- фосфор (поверхневі води)
- окиснювання (поверхневі води та підземні води)

Методика визначення показника 6.3.2 використовує індекс якості води, що відображає дані із аналізу основного, базового параметру якості води. Індекс якості води включає вимірювання рН, розчиненого кисню, електропровідності, азоту і фосфору для поверхневих вод та рН, провідності (або солоності) та вмісту нітратів для підземних вод. Остання методологія, прийнята для оновлення відображення цього показника, ввела поняття «параметр групи». Ця концепція розширила вибір основних параметрів, які використовувались у масиві даних 2017 року та надавали більшу гнучкість. Детальніше параметри розглянуті в таблиці 1.1.

Методологія вимагає проведення вимірювань на місцях цих груп параметрів якості води. Виміряні значення порівнюються із національними цільовими рівнями для різних параметрів, і якщо значення відповідають цілям на 80 відсотків або більше, водний об'єкт класифікується як добрий.

Таблиця 1.1 - Список груп параметрів та застосованих параметрів, які можуть бути використані для оцінки показника 6.3.2

Група параметрів	Опції параметрів	Ріка	Озеро	Підземна вода
Кисень	Розчинений кисень	√	√	
	Біологічне споживання кисню, хімічне споживання кисню	√	√	
Солоність	Електропровідність Солоність, загальна кількість розчинених твердих речовин	√	√	√
Азот	Загально окиснений азот Загальний азот, нітрит, аміачний азот	√	√	
	Нітрат	√	√	√
Фосфор	Ортофосфати	√	√	
	Загальний фосфор	√	√	
Окиснювання	pH	√	√	√

Крім того, країнам також пропонується надавати більш детальну звітність про якість води у навколишньому середовищі (рівень 2 показника), включаючи дані про будь-який параметр якості води, який вони вважають важливим. Наприклад, вони можуть включати дані про важкі метали або біологічні параметри, або дані, зібрані за допомогою підходів, відмінних від основних фізичних та хімічних методів, що використовуються для рівня 1 (таких як супутникові методи спостереження за землею або наукові ініціативи громадян).

Звітність 1-го рівня є важливою для відстеження глобального прогресу та забезпечення порівняння прогресу у досягненні цілі різними країнами, тоді як звітність 2-го рівня є важливою для належного вирішення всіх аспектів цілі 6.3 програми ЦСР на національному рівні [4].

На Рис.1.2. відображено цілі сталого розвитку відповідно до Порядку денного на 2030 рік. Як можна проаналізувати з цілей, питання якості води є важливим для забезпечення сталого розвитку.

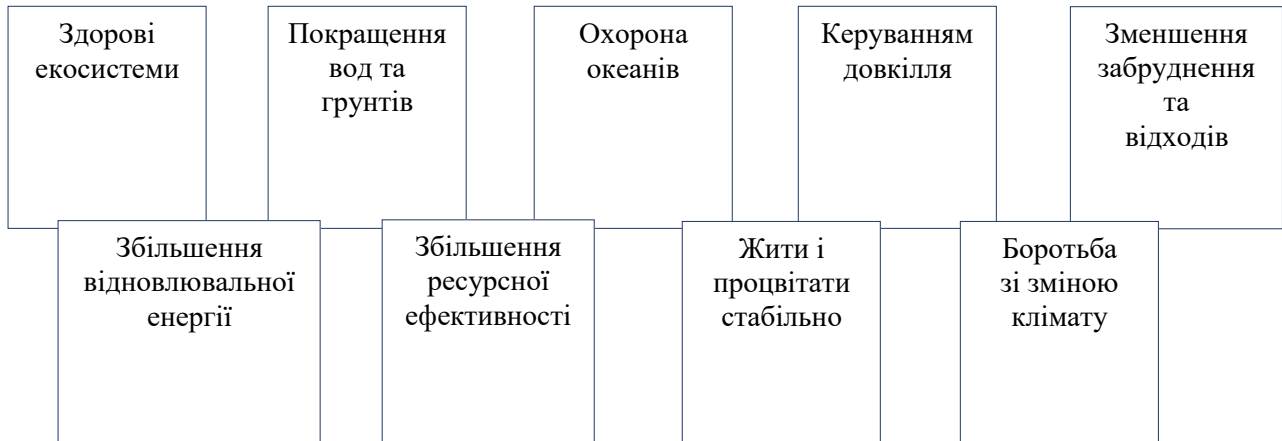


Рисунок 1.2 - Цілі сталого розвитку за Порядком денним на 2030 рік

Україна належить до найменш забезпечених власними водними ресурсами країн Європи і є одним із регіонів зі значним антропогенним навантаженням на водні джерела та нестачею достатньої кількості прісної води. Питне водопостачання України майже на 80% забезпечується поверхневими водами. Водночас більшість басейнів річок згідно із гігієнічною класифікацією водних об'єктів за ступенем забруднення можна віднести до забруднених та дуже забруднених, проте незважаючи на це, за останні роки склад очисних споруд та технології водопідготовки фактично не змінились. У той же час існуючі очисні споруди, технології очищення та знезараження питної води не спроможні забезпечити очищення її до рівня показників безпеки. У 2018 році територіальні лабораторні центри МОЗ здійснювали моніторингові дослідження на 20109 об'єктах централізованого водопостачання населення (у 2017 – 15690, 2016 – 10522, 2015 – 16215), з них 4441 комунальних (у 2017 – 3364, 2016 – 1154, 2015 – 1741), 3853 відомчих (у 2017 – 3665, 2016 – 3256, 2015 – 4641), 5929 сільських водопроводів (у 2017 – 5798, 2016 – 3757, 2015 – 6684) та 3296 локальних водопроводів (у 2017 році – 2781); а також 70830 джерел нецентралізованого водопостачання (у 2017 – 72876, 2016 – 118110, 2015 –

160343). На 39,4 % об'єктах централізованого водопостачання населення, за результатами лабораторних досліджень, проби води не відповідали вимогам нормативного документу, у тому числі із комунальних водопроводів – 30,5%, сільських – 48,9%, відомчих – 40,1%, міжрайонних – 15,4%, локальних – 35,9% водопроводів; 37,9 % об'єктів нецентралізованого водопостачання населення, на яких результати лабораторних досліджень не відповідають нормам. Детальніше про результати лабораторних досліджень стану якості води в Україні за період 2014-2018 рр. можна ознайомитись у Додатку 1 [5].

1.2. Очищення стічних вод із використанням природних сорбентів

Процеси адсорбції для знезараження стічних вод можуть проводитися або періодично, або безперервно [Воlessький і Холян 1995; Воlessький 2001; Кріні 2003; Алі 2014]. Схема періодичного та постійного процесів адсорбції стічних вод відображена на Рис. 1.3.

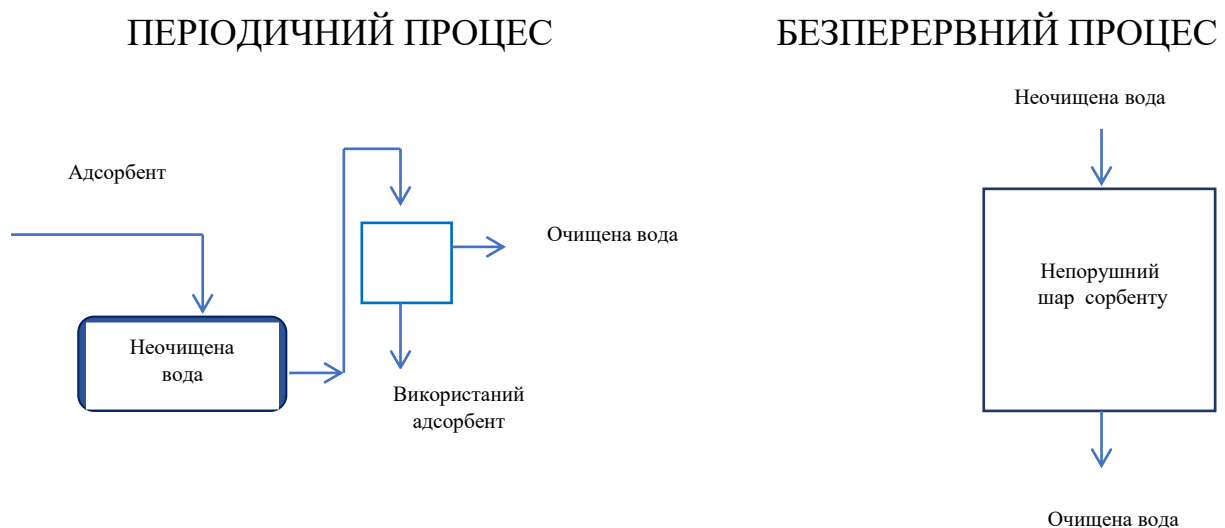


Рисунок 1.3 - Схематичне зображення періодичного та постійного адсорбційних процесів очищення стічних вод

Як адсорбенти найчастіше використовуються природні адсорбенти (природний цеоліт, бентоніт, палигорськіт, глауконіт, сапоніт і т.п.) та синтетичні сорбенти (синтетичні цеоліти, активоване вугілля, адсорбенти,

синтезовані із органічних, найчастіше сільськогосподарських відходів). У цьому розділі ми не розглядали і не аналізували всі ці багаточисельні сорбенти різної природи та з різними властивостями, а обмежились тільки аналізом тих сорбентів, які використовувались у дослідженнях, детально описаних у інших розділах дисертації.

1.2.1. Бентоніти. Черкаське родовище бентонітових та палигорськітових глин вважається одним з найбільших в Україні та Європі. Місцерозташування – у Лисянському районі Черкаської області з загальною площею родовища 643,4 км². Запаси глин продуктивної товщі було оцінюються в 22000 млн т, а її потужність – від 0,5 до 43 м [6]. Бентоніти наділені сорбційними властивостями. Кольористика цих корисних копалин сягає від білого до чорного кольору; текстурна особливість при контакті з водою характеризується набуттям консистенції гелю; смектиновий склад – це в основному монтморилоніт та байделіт; ще у групу мінералів, які входять у групу смектитів відноситься нонтроніт та інші. Фізико – хімічні характеристики монтморилонітового бентоніту Дашуківського родовища подані у Табл. 1.2.; склад глин наведено у Табл. 1.3. Після оброблення кислотами бентонітові глиби здобувають високі адсорбційні властивості, що уможлиблює широке застосування їх як природного адсорбенту для очищення продуктів нафтопереробної, коксохімічної, та харчової промисловості. За крупності фракції 0,5-1 мм, ємність поглинання катіонів важких металів природним монтморилонітовим бентонітом становить 1821 мг екв/100г. Застосовують бентоніт в гірничодобувній промисловості для приготування бурових розчинів, а також як природний адсорбент, наповнювач [7-10].

Оскільки бентоніти є тонкодисперсними високо пластичними породами, це пояснює властиву їм густоту, в'язкість та масність на дотик. Тетраедричні нижні та верхні шари кристалічної решітки елементарної комірки містять Al, SiO₄ тетраедри, звідки походить і назва шарів. У свою чергу між цими шарами роздашований октаедричний шар, який утворений відповідно з октаедрів Al та Fe.

Таблиця 1.2 - Фізико – хімічні характеристики монтморилонітового бентоніту Дашуківського родовища

Параметр	Значення
об'ємна маса	1840 кг/м ³
колоїдальність	37%
межа міцності у вологому стані	1,05 МПа
межа міцності у сухому стані	4,7 МПа
число пластичності	39,7
природна вогкість	35%

Таблиця 1.3 - Хімічний склад глин Дашуківського кар'єру (мас.%)

Компоненти	1 горизонт	2 горизонт	3 горизонт	4 горизонт	5 горизонт
1	2	3	4	5	6
SiO ₂	48,6	59,92	55,2	58,89	56,05
Al ₂ O ₃	13,73	14,78	11,74	11,05	13,30
TiO ₂	0,72	0,75	0,34	0,55	0,62
Fe ₂ O ₃	5,98	6,95	6,95	6,24	7,46
FeO	0,49	0,07	0,2	0,2	0,42
MnO	0,05	0,08	0,34	0,18	0,04
MgO	2,71	2,26	5,08	1,31	3,49
CaO	8,84	1,73	1,25	4,47	1,18
Na ₂ O	1,53	0,35	0,26	0,44	0,09
K ₂ O	1,16	0,23	1,12	1,14	3,21
SO ₃	0,23	0,15	0,1	0,15	0,24

Продовження таблиці 1.3.

1	2	3	4	5	6
P ₂ O ₅	0,07	0,05	0,055	0,06	0,06
Втрати у процесі прожарювання	12,89	8,42	11,76	11,35	6,32
Сума	97	100	98,85	98,7	101,3
H ₂ O + адсорбція	8,3	10,67	9,97	10,17	8,83
Вміст органічних речовин	0,55	0,08	0,08	0,1	0,2

Кристалічна решітка всіх смектитів складається із шарів. В елементарну комірку входять 3 шари, які утворюють пакети: крайні верхні і нижній шари пакету складаються із тетраедрів Al, SiO₄ і називаються тетраедричними. Між тетраедричними шарами розташований шар, що складається із октаедрів Al і Fe і називається октаедричним [6, 11-12]. Для бентоніту характерна структура типу 2:1, в якій кристали монтморилоніту складаються із шарів, що у свою чергу складені із двох шарів кремнійкисневих тетраедрів, з'єднаних шаром алюмогідроксилкисневих тетраедрів. Монтморилоніт у своєму відсотковому відношенні найбільше розташований у другому горизонті продуктивної товщі глин [11]. На Рис. 1.4 продемонстровано типову структуру бентоніту. Тетраедричні положення заповнені катіонами кремнію. У разі заміщення частини його катіонами алюмінію дефіцит у позитивних зарядах, який виникає, компенсується обмінними катіонами (Ca²⁺, K⁺, Na⁺), розміщеними між шарами.

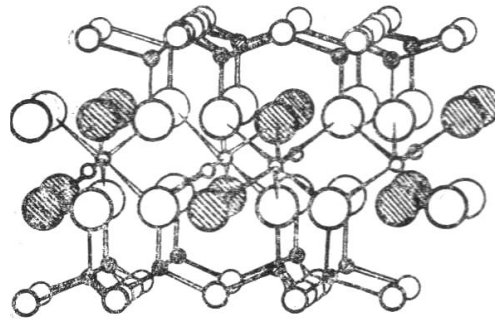


Рисунок 1.4 - Структура бентоніту

1.2.2. Сорбенти, синтезовані із рослинної сировини. Такий вид сорбентів набрав популярності в останній час завдяки їх ефективності (що зрівняна із ефективністю активованого вугілля, штучних цеолітів та інших сорбентів, які традиційно використовуються у технологіях сорбції), порівняно меншій вартості та можливості залучення до їх виробництва місцевих видів сировини. Так, дослідники систематизували сорбенти на основі місцевої сировини для усунення барвників, важких металів та інших забруднюючих речовин у сільськогосподарських, муніципальних стічних водах. У результаті порівнювалась ефективність комерційного активованого вугілля та нового сорбенту (активоване рисове лущиння) для видалення сафраніну - Т (барвника) зі стічних вод шкіряного заводу і підтверджена ефективність цього нового сорбенту. Проведемо аналіз щодо синтезу, основних властивостей та методів модифікації біовуглецевих матеріалів, які застосовувались нами у дослідженнях, описаних нижче.

До параметрів, що характеризують вуглецеві структури, відносять: пориста структура, склад поверхневих функціональних груп (ПФГ) та величина питомої поверхні. Завдяки цим параметрам визначається придатність для вирішення питань екологічної безпеки, зокрема, що стосується комплексного очищення як питної води, так і стічних вод, очищення газових викидів, а також застосування у різноманітних природоохоронних технологічних процесах, де виникає необхідність у високопористих матеріалах.

На Рис. 1.5 подано галузі та відсоток застосування активованого вуглецевого матеріалу.

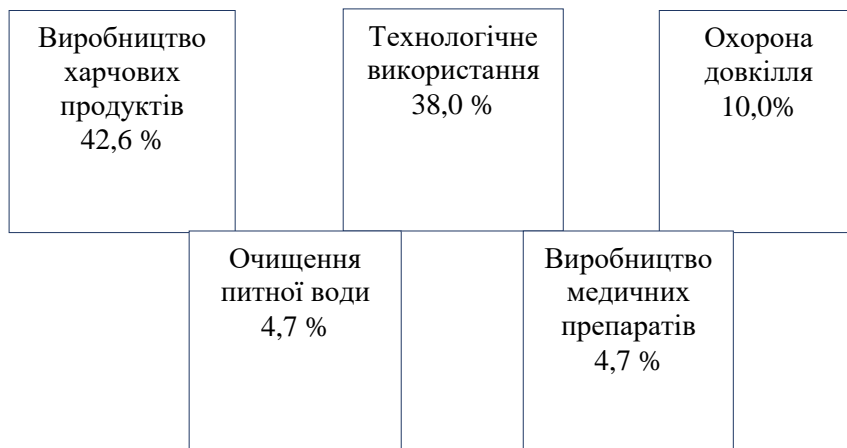


Рисунок 1.5 - Промислові галузі та відсоток застосування активованого вуглецевого матеріалу (AB)

До невідновної сировини для синтезу активованого вугілля відносять торф та торф'яний напівкокс із невеликим вмістом золи, викопне вугілля різного ступеня метаморфізму (буре, кам'яне вугілля, антрацити), напівкокси та кокси на їх основі. До відновної сировини для синтезу АВ відносять у першу чергу деревину різних порід. До вищезазначених видів сировини, які є традиційними, останнім часом ще додають сировину, яка здобута із використанням рослинних відходів. До таких видів сировини відносяться солома різних злаків, тростина, рисова та соняшникова шкарлупа, кукурудзяне бадилля та качани, шкарлупа горіхів та кісточки плодів, а також відходи целюлозно-паперової, гідролізної та цукрової промисловості.

За допомогою процесів карбонізації та активації вуглецевмісної рослинної сировини можна отримати різний за своїми властивостями біовуглець, однак через функціональні можливості (в результаті термохімічної обробки) обмежується застосування його в різних галузях [13]. Неактивований біовуглець зазвичай має відносно нижчі об'єми пор (особливо об'єми мікропор), що обмежує його здатність до адсорбції чи зберігання енергії. Також, неактивований біовуглець має обмежену здатність до адсорбції різних забруднень із водного середовища особливо за високих їх концентрацій [14,

15]. Таким чином серед науковців зростає інтерес до різних способів активації чи модифікування біовуглецю для його ефективного застосування в різних областях шляхом вдосконалення фізико-хімічних властивостей [13, 16 - 18]. Виходячи із цього, біовуглець може використовуватись як поновлюваний та недорогий прекурсор для виробництва АВ.

Основною метою активації чи модифікування є максимальне підвищення вмісту вуглецю та видалення летких компонентів. У результаті отримуємо матеріал із високою питомою поверхнею та добре розвиненою пористою структурою. Продукти термічного розпаду рослинної сировини взаємодіють між собою та з поверхнею вуглецю, утворюючи вторинні продукти, які зазнають подальших змін шляхом термічного розкладання чи внаслідок реакції із іншими елементами. Зазначені процеси залежать від температури і ускладнюють перетворення сировини в кінцеві продукти піролізу [19]. Для інтервалу температур 400–700°C основними процесами є ароматизація із виділенням водню та конденсація фрагментів вуглецю C_4 у так званий «вуглецевий полімер». Процес конденсації може відбуватись вздовж та впоперек нової структури. У випадку полімеризації вздовж структури, фрагменти C_4 з'єднуються у вигляді ланцюга, де формуються графітоподібні шари. За поперечної полімеризації з'єднання фрагментів також утворюють ланцюг, який росте вже в поперечному напрямку. Взаємодія сусідніх ланцюгів спричинює утворення нових вуглецевих шарів [20]. Якщо температура карбонізації зростає до 950°C, то відбувається збільшення мікрочастінок, утворених з таких графенових шарів. Одночасно відбувається зменшення міжплощинної відстані між ними і як наслідок збільшується густина твердого кінцевого продукту піролізу. Час витримки сировини за заданої температури піролізу є важливим для такого процесу [21].

Для активації традиційно використовують два класичних методи формування високорозвиненої пористої поверхні вуглецевих матеріалів – фізичну або хімічну активацію [22].

Якщо брати до уваги екологічну безпеку, то найбільш широкого застосування набув метод фізичної активації, що є процесом, в якому сировина - прекурсор перетворюється в активоване вугілля за допомогою газифікації. Такий процес найчастіше відбувається в два етапи. На першому етапі відбувається карбонізація сировини, внаслідок якої проходить утворення звичайного непористого вугілля шляхом піролізу прекурсора в температурному діапазоні 600–900°C в інертній атмосфері. Наступним етапом йде активація, під час якої відбувається взаємодія вугілля із окиснюючими газами (вуглекислий газ, водяна пара) в температурному інтервалі 600–1200°C. Відбувається також видалення частини розупорядкованого вуглецю та розкладання дьогтю, очищуються пори і утворюється добре розвинута мікро- чи мезопориста структура. Також молекули води, які володіють великим дипольним моментом, найменшим кінетичним діаметром та великою швидкістю руху, легко проникають вглиб мезопор вуглецевого матеріалу та, відповідно, краще сприяють розвитку мікропор у порівнянні із активуванням чистим вуглекислим газом чи киснем. Оптимальний температурний режим ізотермічної витримки становить 850-950°C [21, 22].

Значне збільшення загальної площі поверхні, об'єму мікропор після активації водяною парою спостерігалось для практично всіх досліджуваних видів біопрекурсорів. Як типовий приклад, - це біовуглець, отриманий внаслідок швидкого піролізу різних сировинних матеріалів із водяною парою за атмосферного тиску, температури 800°C упродовж 45 хв. Результат експерименту продемонстрував, що питома площа поверхні, отримана за допомогою використання методу БЕТ, для цих активованих біовуглеців збільшилася від зовсім незначної до 136–793 м²/г. Причому процес супроводжувався розвитком пористої структури [23]. Подібні результати були отримані і в роботі [24].

До параметрів, що суттєво впливають на величину поверхні та пористість активованого біовуглецю в процесі активації водяною парою, відносять наступні: температура активації, час активації та витрата водяної пари. Тобто, із

збільшенням питомої площі поверхні та об'єму пор підвищується температура активації. Таке явище характеризується тим, що за низьких температур не створюється достатньо нових пор, тоді як більш високі температури відіграють суттєву роль у покращенні структури пор, причому можуть розвиватися як нові мікропори, так і розширювати вже ті пори, що існують [25]. Висока температура активації може мати значний вплив на вихід активованого біовугілля. Поки дуже високі температури допомагають розвивати пористу структуру, вихід біовуглецю може бути низьким і це може бути економічно не вигідним.

Процес активації водяною парою позитивно впливає на покращення пористості біовуглецю, як і на його поверхневі хімічні властивості. Завдяки активації водяною парою існує вірогідність зниження гідрофобності та збільшення полярності поверхні біовуглецю [17]. Що стосується кисневмісних груп (карбоксилат $-COOH$; гідроксил $-OH$), науковцями [25] засвідчено, що активація парою не мала впливу на види кисневмісних груп, але змінила їх кількість у активованому біовуглеці. З іншої сторони, за комплексної фізичної активації (мікрохвильова піч і водяна пара) встановлено, покращення структури пор і зміну кисневих функціональних груп активованого біовуглецю [26].

Реакція між поверхневими частинами біовугілля та газу утворює мікропористі та мезопористі частки. Завдяки реакції існує вірогідність збільшення питомої поверхні та об'єму пор. Зазначений процес можливий у випадку активації біовуглеців у газовому середовищі, на відміну від водяної пари. Гази CO_2 , N_2 , NH_3 , повітря, O_2 та суміші найчастіше використовуються як середовище синтезу [27].

1.3. Очищення поверхневих та стічних вод із використанням гідробіонтів та критичний аналіз біотехнологій із використання їхнього ресурсного потенціалу

Існує величезний перелік організмів, що населяють водний простір. Ці організми можна поділити на флору (рослини, бактерії) та фауну. Кожний тип

цих організмів відіграє надзвичайно важливу роль у підтриманні водного балансу. Одні функціонують як продуценти (автотрофи), інші як консументи організмів або органічних молекул (гетеротрофи).

Гідробіонти — морські та прісноводні організми, що постійно живуть у водному середовищі. До гідробіонтів також відносяться організми, що живуть у воді лише певну частину свого життєвого циклу, тобто земноводні. Існують морські та прісноводні гідробіонти, а також ті, що живуть у природному, або штучному середовищі; ті, що мають промислове значення і ті, що не мають його [28]. Серед гідробіонтів розрізняють також бактерії, гриби, водорості, найпростіші, віруси.

Мікробне різноманіття є важливою складовою загального глобального різноманіття, що існує на планеті сьогодні. Види, що відомі нам сьогодні, є результатом еволюційного процесу, що тривав понад 4 мільярди років. Відомо, що акваторіальні організми можуть бути використані із метою виробництва ензимів (целюлази, ліпази, амілази, протеази, каталази, фосфатази) [29].

Гідробіонти є перспективним класом організмів для використання у технологіях біологічного очищення поверхневих та стічних вод. Оскільки суттю такого очищення є використання гідробіонтами забруднень як елементів живлення для нарощування їхньої біомаси, важливим завданням є пошук ефективних методів утилізації цієї біомаси. І ці два завдання: очищення водних середовищ і утилізація нарощеної біомаси нерозривно пов'язані і вимагають комплексного рішення. У цьому огляді ми зосередились головним чином якраз на стадії утилізації нарощеної біомаси, яка часто є лімітуючою для всієї технології очищення.

У науковому середовищі в умовах екологічних викликів та проблем, все більше уваги приділяється циклічним підходам в системі управління та використання біоресурсів. Продовжуються дослідження у ракурсі як відкриття нових видів біоти, так і вивчення їх потенційно ресурсних властивостей для збалансованого природокористування. Для прикладу, за останні роки науковці відкрили близько 7000 видів гідробіонтів у Далекосхідному басейні. Ця цифра

перевищує види, що охоплюють всі європейські країни. Деякі види, виявлені у Японському морі, є новими для науки (201 із 621). Встановлено, що багато гідробіонтів мають антиракові та антибактеріальні властивості. Гідробіонти активно використовуються в біотехнології з метою проведення біоіндикації водного середовища. Для тестування рівня токсичності використовуються гідробіонти різних трофічних рівнів. Для прикладу, одні із останніх досліджень були сконцентровані на вивчення екологічного та біологічного впливу від металів та бінарних наночастинок різної хімічної природи і застосування як біоіндикаторів таких представників гідробіоти: (*E. coli*, *Chlorella v. B.*, *Paramecium c.*, *Daphnia m. S.*, *Danio r.*) В результаті цих досліджень було виявлено, що найчутливішою до забруднення середовища наночастинками є *Chlorella v* [30]. Для виявлення і дослідження рівня токсичності наночастинок оксиду цезію використовувались гідробіонти поряд із біотестуванням, в результаті чого визначався рівень токсичності відповідно до Директиви ЕС 93/67/ЕЕС, сертифікаційної системи SGS та встановлювався рівень чутливості гідробіонтами до наночастинок. Окремі дослідження також виявили, що деякі види *Gammarus*, зокрема *Crustacea*, *Amphipoda* змогли вижити за несприятливих умов у льодовиковий період [31]. Одним із визначальних факторів, який безпосередньо впливає на життєвий цикл гідробіонтів, є солоність. Засолення води призводить до зміни популяційної структури екваторіальних організмів. Для вивчення складних та взаємообумовлених процесів в системі гідробіонтів значного поширення набули кількісні методи дослідження природних угруповань гідробіонтів (зокрема для визначення чисельності особин окремих видів та їх маси), а також спектрометричні методи визначення вмісту хлорофілу у фітопланктоні, методи вивчення водної бактеріофлори. Для біологічного дослідження водного середовища широко використовуються різні спеціальні прилади. Для натуральних спостережень на значних глибинах застосовується підводна відео- та фотозйомка, занурення за допомогою аквалангів та інших спеціальних апаратів. Останнім часом значного розвитку набули методи математичного моделювання та застосування ЕОМ.

Результати окремих досліджень виявили бактеріостатичний ефект за концентрації 1 мг/л та бактерицидний ефект від 10 мг/л і вище. Як тестові об'єкти було обрано інфузорії *Paramecium caudatum*, плоскі черви *Dendrocoelum lacteum*, ракоподібні *Daphnia magna*, молюски *Lymnaea palustris*, сітчасті пецилії *Poecilia reticulata* Peters та карп *Cyprinus carpio* [32].

Існує цілий ряд біотехнологічних процесів із використанням гідробіонтів, які дають змогу застосувати використану біомасу в галузях косметології, медицини, фармацевтики тощо. Науковці на прикладі утилізації біомаси синьо-зелених водоростей дослідили можливість отримання біогазів (метанол, етанол, пропанол, ізо-пропанол), а також глюкоренової та гіалуронової кислот [33]. Водорості є дуже перспективними для подальшого опрацювання та виробництва з них цільового продукту, оскільки містять багато природних та похідних з них речовин.

Таблиця 1.4 - Корисні речовини у водоростях [34]

Природні речовини у водоростях	Похідні речовини із водоростей
Пігменти	Астаксантин, лютеїн, заексантин, кантаксантин, хлорофіл, фікоціанін, фікоеритрин, фукоксантин
Каротеноїди	β -каротин
Поліненасичені жирні кислоти (PUFAs)	DHA, EPA, ARA, GAL
Вітаміни	Біотин, рибофлавін, нікотинова кислота, пантотенат, фолієва кислота
Антиоксиданти	Каталаза, полі фенол, су пероксид дисмутаза, токоферолі
Інші	Антимікробні речовини, токсичні продукти, амінокислоти, білки

1.3.1. Утилізація біомаси водоростей шляхом використання їх для виробництва біодизеля. Завдяки багатотонажності виробництва перспективним є використання біомаси гідробіонтів як сировини для виробництва біодизеля. Розглянемо цю перспективу на прикладі утилізації біомаси водоростей.

1.3.1.1. Трансестерифікація водоростей для добування біодизеля. Застосування технології обробки ультразвуком для виробництва біодизеля із водоростей часто є попередньою стадією підготовки біомаси перед екстракцією олії із водоростей. Біодизель виготовляється із олії водоростей шляхом процесу хімічного переходу, що носить назву трансестерифікація. Незважаючи на використання тепла, механічного зміщення та каталітичних хімічних речовин, цей перехід триває приблизно від 4 до 6 годин [35]. На Рис.1.6. зображено алгоритм перебігу процесу трансестерифікації в лабораторних умовах.

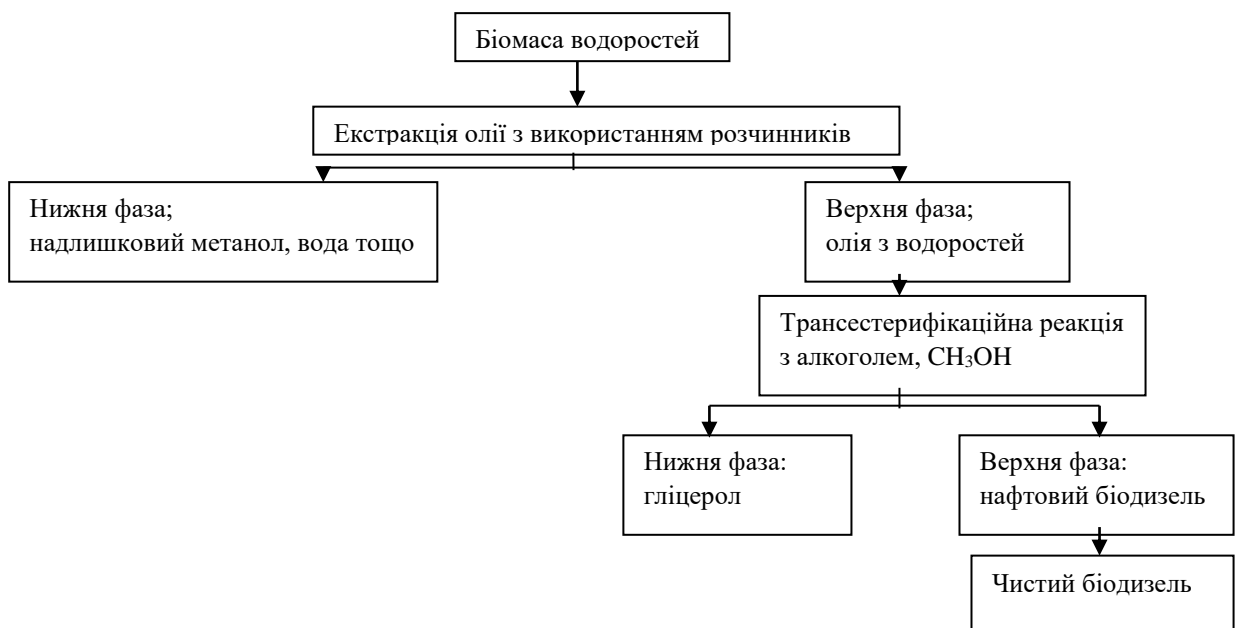


Рисунок 1.6 - Послідовність стадій виробництва біодизеля із водоростей [35]

1.3.1.2. Застосування гідродинамічної кавітації для інтенсифікації процесу. Одним із методів інтенсифікації екстракції олії із мікрowodоростей є гідродинамічна кавітація. Науковці [36] для своїх досліджень використовували біомасу *Nannochloropsis sp.* У результаті досліджень було встановлено оптимальні умови для перебігу процесу: дисипація енергії - 91.3 кДж/кг,

температура 42°C, кавітаційний індекс 0,126 та концентрація мікрводоростей 0,105 г/г. Питома витрата енергії за оптимальних умов складала 16.743 МДЖ/кг ліпідів. Науковці [37] використовували гідродинамічну кавітацію *Tetraselmis suecica* для інтенсифікації екстрагування ліпідів – сировини для виробництва біопалива.

1.3.1.3. Сапоніфікація ліпідів. Процес сапоніфікації уможливорює ефективне виробництво біопалива та використання сировини водоростей для інших - фармацевтичних цілей тощо. Науковці [38] у результаті своїх досліджень досягли 96% вилучення хлорофілу із біомаси *Scenedesmus*. Було встановлено, що склад жирних кислот олії має важливий вплив на якість біодизеля. Багатьма попередніми дослідженнями було встановлено, що можна досягти усунення пігментів на більше ніж 95% за допомогою екстракції органічним розчинником (метанол, ацетон) [39].

1.3.2. Утилізація гідробіонтів шляхом використання їх як сировини для анаеробного бродіння. Процес анаеробного бродіння є поширеним способом утилізації цілої низки органічних відходів, що використовуються у виробництві біогазу. Для цього процесу можуть використовуватись як макрота мікрводорості, так і інші гідробіонти та водно-болотні рослини. Склад хімічного субстрату та перехідні параметри визначають кількість та склад біогазу, що генерується упродовж анаеробного бродіння. Теоретично вихід біогазу можна визначити за допомогою рівняння Башвела [40]. Останні розробки уможливають застосування анаеробного бродіння у поводженні із стічними водами, забрудненими органічними сполуками. Проте для цього процесу характерні і деякі недоліки, зокрема високі концентрації органічної речовини та амонію у стоках анаеробного бродіння. Окрім того, анаеробне бродіння має низьку ефективність усунення фосфору [41]. Одним із ключових факторів у досягненні позитивного балансу в анаеробному бродінні водоростей є високий ступінь перетворення органічного матеріалу в метан. Збільшення продуктивності за CH_4 у анаеробному бродінні водоростей виявилось вагомим

фактором у покращенні енергетичного балансу та зменшенню викидів парникового газу [29, 39, 42].

1.3.2.1. Ферментація. Науковці [43] проводили дослідження щодо партійної та тривалої ферментації біогазу із прісноводних водоростей, зокрема *Chlorella Vulgaris*. В результаті цих досліджень було виявлено, що утилізація біомаси *Chlorella* як моносубстрату є проблематичною через високий вміст білка. Мабуть стабільна ферментація призвела до значного накопичення неферментованої органічної речовини, що призвело до утворення 54% білка сухою вагою у дегестаті. У випадку застосування промислової установки, було неможливо підтримати значне видобування біогазу за підвищених концентрацій біомаси.

1.3.2.2. Утилізація відпрацьованої біомаси (брикетування міскантусу). Відпрацьована біомаса водоростей може слугувати як зв'язуючий матеріал для брикетування міскантусу. Науковці [44] використовували вид *Rhizoclonium spp.*, який відбирали із системи очищення стічних вод. Біомаса водоростей спочатку висушувалась і тоді додавалась як пудра до подрібненого міскантусу. Опісля матеріал стискався у брикети за допомогою преса. Досліджувались теплотворна здатність, склад та динамічна міцність брикетів. В результаті досліджень було виявлено, що брикети із водоростей та міскантусу з подрібненими до 30% водоростями мали однакову теплотворну здатність, як і ті, що складались тільки із міскантусу. Окрім того, брикети міскантусу, змішані із водоростями виявили значно більшу компресивну силу в процесі подрібнення.

1.3.3. Виробництво гідрогену. Водень розглядається як чисте, екологічно безпечне паливо, відновлювальним енергетичним ресурсом та прекрасною заміною горючих корисних копалин та є єдиним паливом, яке не продукує вуглекислий газ в процесі генерації електрики [45, 46, 47].

Було досліджено, що багато видів водоростей можуть бути потенційним джерелом для виробництва водню за певних умов [48]. До таких видів можна віднести *Cyanidioschyzon merolae*, *Ostreococcus lucimarinus*, *Ostreococcus tauri*,

Micromonas pusilla [49]. Все ж, комерційне виробництво водню із біомаси мікробіодоростей досі вважається непрактичним, оскільки концентрація біомаси є низькою, а сам процес досить вартісним. Для виробництва водню можуть бути використані різні типи біореакторів. Для прикладу, процес виробництва водню у багатостадієвому реакторі відбуватиметься наступним чином: спочатку подається вода для перебігу процесу фотолізу, потім реалізується етап фотоферментації, після цього - темної ферментації, під час якої подається живильне середовище, опісля відбувається електроліз із подаванням напруги, в результаті реалізації цього етапу отримується водень [45].

1.3.4. Біорафінування. Перспективним методом використання біомаси гідробіонтів є використання її як біопалива. Але необхідною попередньою операцією перед спалюванням біомаси є її підготовка: висушування та агрегатизація. Комбінація таких операцій носить назву біорафінування - процес, за якого біомаса перетворюється у продукти доданої вартості та енергію. Такий процес вже застосовується у ряді країн: Великобританії, США, Канаді, Китаї, Японії, Іспанія [50].

1.4. Цілі та завдання досліджень

Мета роботи - оцінка ефективності та дослідження оптимальних параметрів застосування комбінованих біологічно – адсорбційних методів очищення поверхневих та стічних вод..

Задачі, що розв'язувались для досягнення поставленої мети:

- провести апробацію методики комплексного моніторингу стану поверхневих водойм із дотриманням басейнового принципу (на прикладі водойм басейну Західного Бугу) та розробити пропозиції щодо покращення існуючої системи;
- розробити концепцію розімкнутого біологічного конвеєра для ефективного біологічного очищення поверхневих та стічних вод;
- провести аналіз гідробіонтів із позицій перспективності їх застосування в технології розімкнутого біологічного конвеєра;

- розглянути перспективи застосування відпрацьованої біомаси гідробіонтів (на прикладі ціанобактерій) технології розімкнутого біологічного конвеєра як органо-мінеральних добрив;
- провести аналіз ефективності попередньої обробки відпрацьованої біомаси ціанобактерій з ціллю утилізації її для виробництва різних видів продукції;
- дослідити особливості адсорбційного очищення стічних вод від йонів хрому природними сорбентами (на прикладі бентоніту Дашуківського родовища) у фіксованому шарі та в апараті з мішалкою;
- дослідити ефективність застосування магнетично чутливих вугільних сорбентів на основі природного сировинного матеріалу для очищення рідинних середовищ;
- дослідити особливості комбінування біологічної та адсорбційної стадій для очищення фільтратів сміттєзвалищ.

РОЗДІЛ 2.
ХАРАКТЕРИСТИКА МАТЕРІАЛІВ ДОСЛІДЖЕНЬ.
МЕТОДИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Характеристика сорбентів, які використовувались у дослідженнях та сировини для синтезу сорбентів

2.1.1.Бентоніт. В дослідженнях використовувався бентоніт Дашуківського родовища [51, 52]. Фізико-хімічні властивості бентоніту приведені у таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 - Фізико-хімічні властивості бентоніту Дашуківського родовища

Межа міцності у вологому стані:	1,05 МПа
Межа міцності у сухому стані:	4,7 МПа
Число пластичності:	39,7
Природна вогкість:	35%
Колоїдальність:	37%
Об'ємна маса:	1840 кг/м ³

Оксидний склад бентоніту, який використовувався приведений в таблиці 2.2.

Таблиця 2.2 - Оксидний склад бентоніту

Оксид	Вміст, % мас.	Оксид	Вміст, % мас.
SiO ₂	59,92	K ₂ O	0,23
TiO ₂	0,75	MnO	0,08
SO ₃	0,15	Al ₂ O ₃	14,78
Fe ₂ O ₃	6,95	Сульфіди	0,07
FeO	0,07	п.п.п.	8,42
P ₂ O ₅	0,05	Сума	100,00
MgO	2,26	CO ₂	0,44

2.1.2. Характеристика сировини рослинного походження для синтезу активованого вугілля. Унікальні фізико-хімічні властивості вуглецевих матеріалів дозволяють вирішувати велику кількість технічних задач, які забезпечують екологічну безпеку людини та навколишнього середовища. Якщо розглядати світове виробництво АВ, то воно перевищує півмільйона тон на рік. У промислово розвинутих країнах маса виробленого АВ у перерахунку на одного мешканця становить близько 0,5 кг, а в Україні цей показник є меншим за 0,02 кг [53]. Це є причиною імпортувати АВ з-за кордону, хоча Україна багата сировиною для синтезу АВ власного виробництва. Якщо відкинути викопне вугілля, яке є невідновлювальним ресурсом, то великі перспективи відкриваються у випадку використання лігніноцелюлозних відходів рослинного походження.

Рослинництво України щорічно генерує величезні обсяги різноманітних відходів, залишків, обрізків. Дані для 2018 року наведено у табл. 2.3 [54]. Звичайно, частина із них використовується на внутрішні потреби сільського господарства, частина йде на інші виробництва, однак основна маса залишається незадіяною і підлягає утилізації. З аналізу даних табл. 2.3 можна зробити висновки про те, що основними відходами, які продукуються сільським господарством та харчовою промисловістю України, є буряковий жом, сухі стебла кукурудзи, лущиння соняшника і солома. І лише після цих відходів за обсягами йдуть відходи переробки деревини – тирса.

Виходячи із такого аналізу розподілу відходів, вихідною сировиною для піролізу були обрані кукурудзяні качани, стебла та листя кукурудзи та жом з цукрових буряків [55–57].

2.2. Аналіз гідробіонтів, які можуть застосовуватись у технології розімкнутого біологічного конвеєра

Гідробіонти – солоно- та прісноводні організми, що постійно (облігатно) або тимчасово (факультативно) живуть у водному середовищі [58]. Протягом мільйонів років еволюції багато з них пристосувалися до існування у найріз-

Таблиця 2.3 - Утворення відходів за класифікаційними угрупованнями державного класифікатора відходів у 2018 році

Найменування відходів за класифікацією відходів (ДК 005-96)	Обсяг утворення відходів I–IV класів небезпеки, тонн
Відходи тканин рослинного походження	105381,539
Солома колосових	250849,776
Солома інша	340389,802
Качани кукурудзи обрушені	7647,268
Стебла кукурудзи сухі	935878,950
Злаки хлібні некондиційні	45974,841
Картопля некондиційна	33,190
Плоди та насіння олійні некондиційні	3924,656
Бадилля овочево	6060,329
Овочі (у т. ч. культури баштанні), н. в. і. у., некондиційні	387,488
Обрізки стовбурів та крони дерев	6747,026
Обрізки дерев прикореневі	16336,450
Сучки, гілки, верхів'я дерев	50571,381
Лісоматеріали круглі некондиційні	5241,991
Деревина на паливо некондиційна	772,592
Кісточки плодові	469,806
Кісточки та ядра абрикосів, персиків або слив некондиційні	120,640
Лушпиння соняшникове	792852,382
Шкаралупа горіхів та кісточок плодових	6,931
Шкаралупа, шкірка, плівка та залишки перероблення какао та сої інші	1663,923
Жом	2345800,170

Продовження таблиці 2.3.

Найменування відходів за класифікацією відходів (ДК 005-96)	Обсяг утворення відходів I–IV класів небезпеки, тонн
Відходи деревини кускові	210247,900
Обрізки	14962,206
Відструги та вирізки	11710,459
Шпон-розривина	116329,091
Відходи технологічні м'які	50930,391
Стружка деревна	21277,776
Відсіви щепи технологічної	16721,799
Тирса деревинна	195862,562

номанітніших умовах. Залежно від способу пересування та перебування у відповідних шарах водного середовища, серед гідробіонтів виокремлюють такі основні екологічні групи: нектон, планктон і бентос. Нектон (*nektos* – плаваючий) – великі тварини, що активно пересуваються і здатні долати великі відстані та сильні течії: риби, кальмари, ластоногі, кити. У прісних водоймах до нектону належать і земноводні, і безліч комах [59–61].

Планктон (*planktos* – блукаючий) – сукупність рослин (фітопланктон: діатомові, зелені та синьо-зелені водорості тощо) і дрібних тварин (зоопланктон: дрібні ракоподібні, крилоногі молюски, медузи, реброплави, деякі черви), що мешкають на різній глибині, але не здатні до активних пересувань і до протистояння течіям. До складу планктону належать і личинки тварин, утворюючи особливу групу – нейстон. Це «тимчасове» населення верхнього шару води, що пасивно плаває, представлене різними тваринами (десятиногі, вусоногі і веслоногі ракоподібні, голкошкірі, поліхети, риби, молюски та ін.) у личинковій стадії.

Організми, що мешкають зверху поверхневої плівки, належать до епінейстону, знизу – гіпонеїстону. Личинки, дорослішаючи, переходять до нижчих шарів пелагеалі. Вище нейстону розташовується плейстон – це

організми, у яких верхня частина тіла зростає над водою, а нижня – у воді (ряска – *Lemna*, сифонофори та ін.). Планктон має важливе значення у трофічних зв'язках біосфери, будучи їжею для багатьох водних мешканців, у тому числі основним кормом для вусатих китів (*Mysticoceti*) [62–63].

Бентос (*benthos* – глибина) – гідробіонти дна. До складу бентосу належать переважно тварини, що ведуть прикріпленій спосіб життя або повільно пересуваються на невеликі відстані (зообентос: форамініфери, деякі риби, губки, кишковопорожнинні, черви, плечоногі молюски, асцидії тощо), більш численними на мілководді, де до складу бентосу належать і рослини (фітобентос: діатомові, зелені, бурі, червоні водорості, бактерії). На глибині, де немає світла, фітобентос відсутній. Біля узбережжя зустрічаються квіткові рослини: камка (зостера), рупія. Найбагатші на фітобентос кам'янисті ділянки дна. В озерах зообентос менш багатий і різноманітний, ніж у морі. Його утворюють найпростіші, ракоподібні, черви, молюски, личинки комах та ін. Фітобентос озер утворений діатомеями, що вільно плавають, зеленими та синьо-зеленими водоростями; бурі та червоні водорості відсутні [64–66].

Укорінені прибережні рослини в озерах утворюють чітко виражені пояси, видовий склад і вигляд яких узгоджуються з умовами середовища в прикордонній зоні «суходіл–вода». У воді біля самого берега ростуть гідрофіти – напівзанурені у воду рослини (стрілиця, образки, очерет, рогіз, осоки). Вони змінюються гідатофітами – рослинами, зануреними у воду, але з листям, що плаває (лотос, ряска, глечики, водяний горіх) і – далі – повністю зануреними (рдесник, елодея, хара). До гідатофітів належать і рослини, що плавають на поверхні (ряска).

До масових форм гідробіонтів належать види, збільшення чисельності яких за певних умов набуває у водоймах вибухоподібного характеру, і їх біомаса починає суттєво переважати таку, порівняно з видами-конкурентами. Оригінальну класифікацію гідробіонтів наведено на схемі (рис. 2.1).

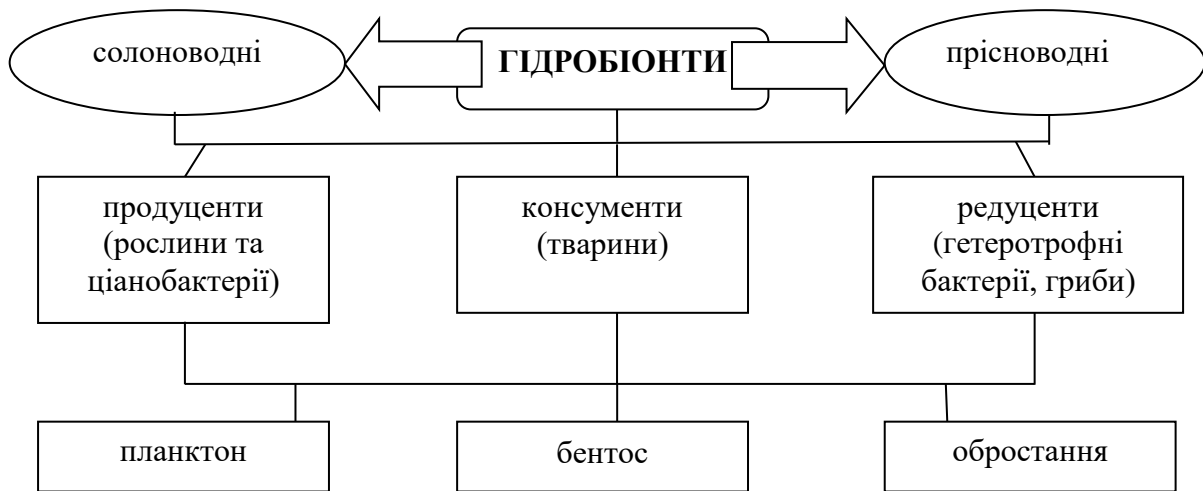


Рисунок 2.1 - Схема екологічної класифікації гідробіонтів

Відповідно до сучасної системи органічного світу гідробіонти належать до різних таксонів і таксономічних груп. На рівні царств живої природи вони є представниками *Virabiota*, *Bacteriobiota*, *Phytobiota*, *Mycobiota* et *Zoobiota*.

2.2.1. Бактерії. Бактерії (*Bacteriobiota*) – царство мікроскопічних, переважно одноклітинних, прокаріотних організмів, для яких характерна наявність клітинної стінки, цитоплазми з органелами, різних специфічних включень, відсутність мітохондрій і хлоропластів, оформленого ядра. Розмір бактеріальних клітин звичайно не перевищує кількох мікрометрів, зрідка досягає 20 мкм (у середньому 0,1–1,0 мкм). За фізіологією живлення серед бактерій розрізняють гетеротрофи та автотрофи (фото- і хемотрофи), за типом дихання – аероби й анаероби. Багато видів патогенних (хвороботвірних) бактерій спричинюють захворювання людей, тварин і рослин. Деякі бактерії можуть між собою обмінюватись генетичною інформацією, що є так званим процесом передачі горизонтальних генів [67].

Певні види бактерій можуть оселятися як у прісних, так і в морських водах. Прикладом є бактерія *Nitrospira moscoviensis* (Рис.2.2.). Деякі існують лише у прісних гідроекосистемах (Рис. 2.3.).

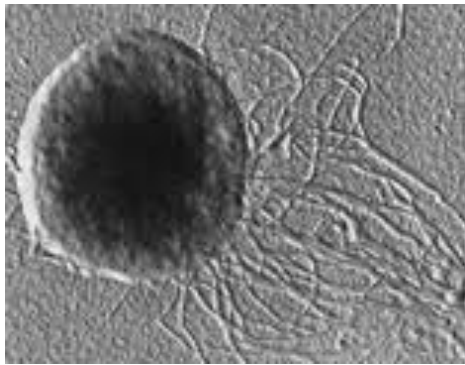


Рисунок 2.2 - Гетеротрофний мікрокок морських, солонуватих (перехідних) і прісних водойм *Nitrospira moscoviensis* (*Nitrospirales*, *Nitrospiraceae*) [68]

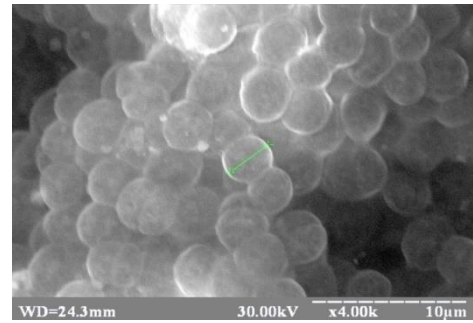


Рисунок 2.3 - Фототрофний мікрокок – збудник «цвітіння» прісних водойм – ціанобактерія *Microcystis aeruginosa* (*Chroococcales*, *Chroococcophyceae*) [69]

Дослідженнями було встановлено розповсюдженість таких груп бактерій у прісних водоймах, як α -, β -, і γ -протеобактерії [70]. Також було виявлено високий уміст δ -протеобактерій як в осадах прісних, так і морських водойм [71]. На рис. 2.4 зображено поширеність різних типів (таксономічних груп) бактерій у бентосі прісних, морських та перехідних водойм. За останніх п'ять років було присвячено багато досліджень резистентності бактерій до антибіотиків [72].

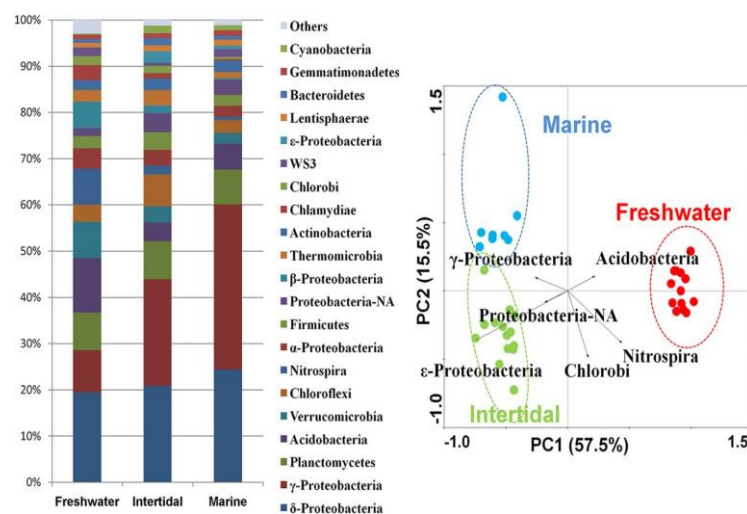


Рисунок 2.4 - Поширення різних таксономічних груп бактерій у прісних, морських і перехідних водоймах [71]

Через те, що ціанобактерії – фотосинтетичні та водні (головним чином планктонні) мікроорганізми, їх часто ще називають «синьо-зеленими водоростями» (СЗВ). Ціанобактерії не потребують вітамінів для існування та розвитку. Вони можуть використовувати нітрати чи амоніак як джерело азоту, а також сполуки фосфору і мікродобавки таких елементів як залізо, сірка, цинк, мідь, манганум, кобальт, молібден тощо. Більшість їх видів є фототрофами, проте деякі нитчасті види можуть рости у темряві, використовуючи деякі вуглеводи (глюкозу або сахарозу) як джерело енергії. Оптимальні умови розвитку ціанобактерій складає комплекс взаємопов'язаних, здебільшого абіотичних факторів. Питанням факторів впливу на розвиток ціанобактерій на прикладі ціанобактерій із родів *Anabaena*, *Aphanizomenon*, *Cylindrospermopsis*, *Nodularia*, *Lyngbya*, *Oscillatoria*, *Microcystis*, *Planktothrix* обіймалася велика кількість дослідників [Корас та Бартрам 1999; Кармікаел 2008; Перл та Х'юсман 2008; Хандель 2008, 2010; О'Ніл *et al.* 2012; Перл та Пол 2012]. Серед інших факторів, що формують умови розвитку ціанобактерій, вони сконцентрували увагу у своїх дослідженнях на солоність, температуру, рН, трофіку, освітлення, гідродинаміку середовища. На рис. 2.5. зображено концептуальну модель факторів, які впливають на життєвий цикл ціанобактерій, розроблену Перлом *et al* у 2011 році [73]. Ця модель включає температуру, ламінарні умови в середовищі розвитку, експозицію перебування ціанобактерій в середовищі, постачання карбону (С), нітрогену (N) та фосфору (P) від джерел техно- й агрогенного забруднення.

2.2.2. Рослини. Рослини (*Phytobiota*) – одна із основних груп органічного світу на Землі; царство еукаріотних автотрофних (фотосинтезуючих) одно- , або багатоклітинних організмів. За морфо-анатомічною будовою та складністю функціонування рослини поділяють на нижчі з недиференційованим тілом – таломом (водорості, деякі моховидні, лишайники) та вищі, тіло яких диференційоване на корінь, стебло, листки. Вищі рослини, в свою чергу, поділяють на спорові (мохо-, хвощо-, плауно- та папоротевидні) й насінні (голо- та покритонасінні).

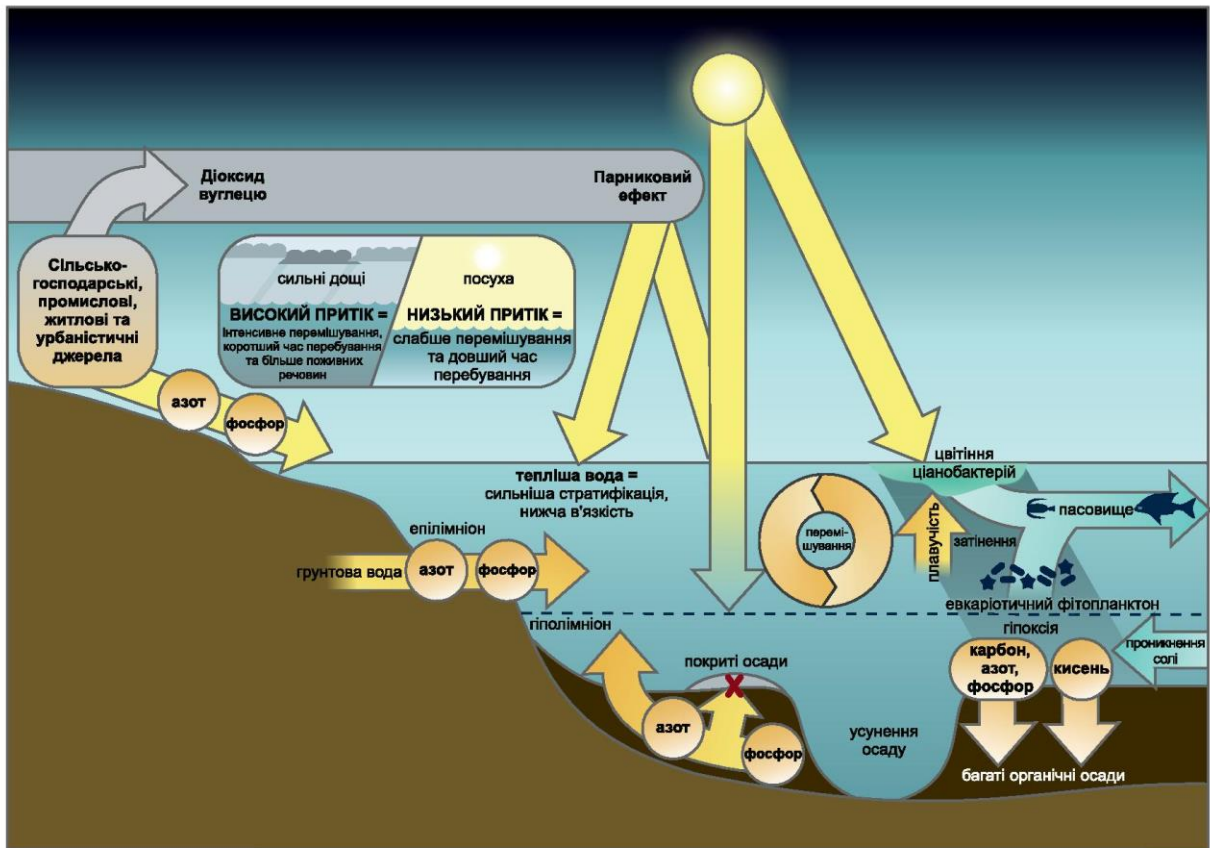


Рисунок 2.5 - Концептуальна модель факторів впливу на розвиток ціанобактерій [за Перл *et al.* 2011]

Рослини відіграють надзвичайно важливу роль у природі: вони утворюють флору та рослинний покрив Землі і створюють сприятливі умови існування для представників тваринного світу і людини, оскільки є первинними продуцентами органічної речовини. Існує близько 500 тис. видів сучасних рослин.

Водорості (*Rhodobionta et Phycobionta*) – група відділів нижчих (сланевих) одноклітинних, багатоклітинних та колоніальних автотрофних, хлорофілоносних рослин із двох підцарств рослин. Відомо понад 35 тис. видів, більшість з яких є облигатними гідробіонтами (табл. 2.4).

Таблиця 2.4 - Авторський варіант класифікації мікрowodоростей за Андерсом, Ральфом, Левіном [74]

Відділ (тип хлорофілу)	Клас	Рід
<i>Rhodophyta</i> («a» + «d»)	<i>Rhodophyceae</i>	<i>Bangia, Chondrus, Corallina, Gelidium, Palmaria, Gracilaria, Porphyra, Rhodymenia et al.</i>
<i>Chromophyta</i> («a» + «c»)	<i>Bacillariophyceae</i>	<i>Cyclotella, Thalassiosira, Bacillaria, Navicula, Nitzschia et al.</i>
	<i>Chrysophyceae</i>	<i>Chrysamoeba, Chrysocapsa, Lagynion, Ochromonas. Bicosoeca, Chrysochromulina et al.</i>
	<i>Phaeophyceae</i>	<i>Ascophyllum, Ectocarpus, Fucus, Laminaria, Macrocystis, Postelsia, Sargassum et al.</i>
	<i>Raphidophyceae</i>	<i>Chattonella, Gonyostomum, Heterosigma, Psammomonas, Vacuolaria et al.</i>
	<i>Xanthophyceae</i>	<i>Botrydium, Bumilleriopsis, Tribonema, Vaucheria et al.</i>
	<i>Cryptophyceae</i>	<i>Chilomonas, Cryptomonas, Falcomonas, Plagioselmis, Rhinomonas, Teleaulax et al.</i>
	<i>Dinophyceae</i>	<i>Ceratium, Dinophysis, Gonyaulax, Gymnodinium, Noctiluca, Peridinium et al.</i>
<i>Chlorophyta</i> («a» + «b»)	<i>Chlorophyceae</i>	<i>Chlamydomonas, Chlorella, Dunaliella, Oedogonium, Desmidium, Volvox, Acetabularia, Caulerpa, Monostroma et al.</i>
	<i>Prasinophyceae</i>	<i>Micromonas, Ostreococcus, Pyramimonas et al.</i>
	<i>Charophyceae</i>	<i>Chara et al.</i>
<i>Euglenophyta</i> («a» + «b»)	<i>Euglenophyceae</i>	<i>Colacium, Euglena, Eutreptiella, Phacus et al.</i>

Вищі водні рослини (макрофіти) – група порядків здебільшого класу однодольних (*Liliopsida*) підцарства *Embriobionta* – найбільш високоорганізовані листостеблові рослини, онтогенез яких відбувається у водному середовищі (гідрофіти (рис. 2.6) і гідатофіти). Взаємодія водних рослин із бактеріями має важливе значення для низки екологічних процесів, що відбуваються у прісноводних біогідроценозах і морських екосистемах, зокрема самоочищення води, фіксація азоту, денітрифікація, окиснення аміаку тощо [75].



Рисунок 2.6 - Типовий гідрофіт прісних біогідроценозів *Lemna minor* (*Alismatales, Liliopsida*) [<https://michiganflora.net>].

2.2.3. Гриби. Гриби (*Mycobiota*) – царство гетеротрофних, еукаріотних організмів (близько 100 тис. видів поширених на всій земній кулі). Живляться органічними речовинами осмотично (адсорбтивне живлення), дістаючи їх з неживого субстрату – сапротрофи, або з живих організмів – паразити.

Види деяких грибів перебувають у симбіозі з водоростями (лишайники) та деревними рослинами, утворюючи мікоризу. Вегетативне тіло складається з міцелію (грибниці), тобто системи тонких розгалужених гіф. Клітини грибів одно-, дво- або багатоядерні. Клітинна стінка гіф щільна, на 80–90 % складається з полісахаридів, основним з яких у переважній більшості грибів є хітин, а у ооміцетів – целюлоза. Важливою ознакою вищих грибів (сумчастих і базидіоміцетів) є здатність утворювати плодові тіла, що розвиваються з вегетативного міцелію. Розмноження – нестатеве (вегетативне) і статеве. У

деяких грибів відомо й брунькування (дріжджі). Сучасні мікологи приймають такий поділ грибів на відділи: справжні гриби (*Eumycota*), водні гриби (*Oomycota*), слизовики (*Mухомycota*) та лишайники (*Lichenes*). Серед грибів переважають наземні мікроорганізми, але є деякі види, що поширені у водних екосистемах. До них належать фікоміцети (*Zygomycetes*, *Chytridiomycetes*, *Plasmodiophoromycetes*, *Hyphochytridiomycetes*, *Trichomycetes*, *Oomycetes* (рис. 2.6) тощо [70].

2.2.4. Тварини. Тварини (*Zoobiota*) – царство гетеротрофних одно- або багатоклітинних організмів; для клітин усіх тварин, крім покривників, характерна відсутність целюлозної клітинної стінки. Здатні рости до певного віку, за винятком алігаторів і черепах. У процесі еволюції будова і функції багатоклітинних тварин ускладнювались: виникли тканини, органи та їх системи, пристосування, що забезпечують сталість внутрішнього середовища (гомеостаз); розвинулись спеціальні складні форми поведінки тощо. Відомо близько 1,5 млн. видів тварин, що існують в наш час, серед них понад 1 млн. комах. До первинних і вторинних гідробіонтів належить багато представників безхребетних (найпростіші, кишковопорожнинні, молюски, членистоногі тощо) і хребетних (хордові) тварин. Найпростіші (*Protozoa*) – тип одноклітинних тварин (розміри 2–200 мкм), тіло яких складається з цитоплазми (поділяється на ектоплазму та ендоплазму), псевдоподій (тимчасових утворів ектоплазми) і розташованих в ендоплазмі ядра і органел. Поділяють на п'ять класів: саркодові (рис. 2.7), різоподи, радіолярії, сонячники і зоомастигінні [70].

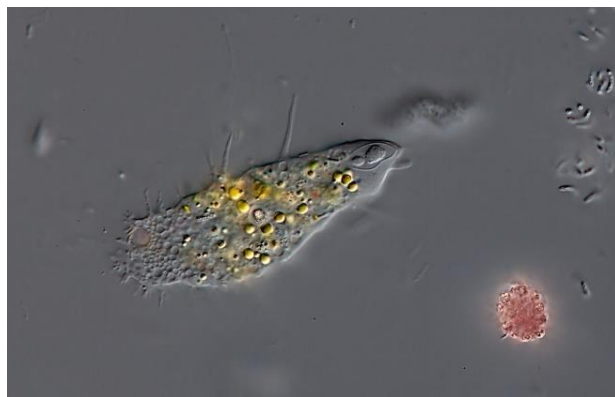


Рисунок 2.7 - Прісноводна бентосна амеба мулових відкладень *Mastigamoeba aspera* (*Pelobiontida*, *Sarcodina*)

Травлення відбувається за допомогою травних вакуоль, виділення та газообмін – через скоротливі вакуолі або поверхню тіла. Розмножуються здебільшого поділом. Здатні за несприятливих умов утворювати цисти. Понад 30 тис. видів (в Україні – близько 1 500), поширених у всьому світі.

2.3. Методика синтезу активованого вугілля із рослинної сировини

Сировину на першому етапі синтезу промивали дистильованою водою і далі висушували до постійної маси за температури 100–110°C. Потім сировину подрібнювали до розміру частинок 5–8 мм. Піроліз підготовленої сировини проводили у тиглі із нержавіючої сталі, який був поміщений у трубчастий реактор. Активація проводилася за допомогою водяної пари, носієм якої був аргон. Тривалість активації становила 90 – 120 хв за температури 700 – 800± 5°C у залежності від вибраного режиму синтезу. Після синтезу отримане АВ промивали у дистильованій воді і висушували. Установа для синтезу активованих біовуглеців наведена на рис. 2.8.

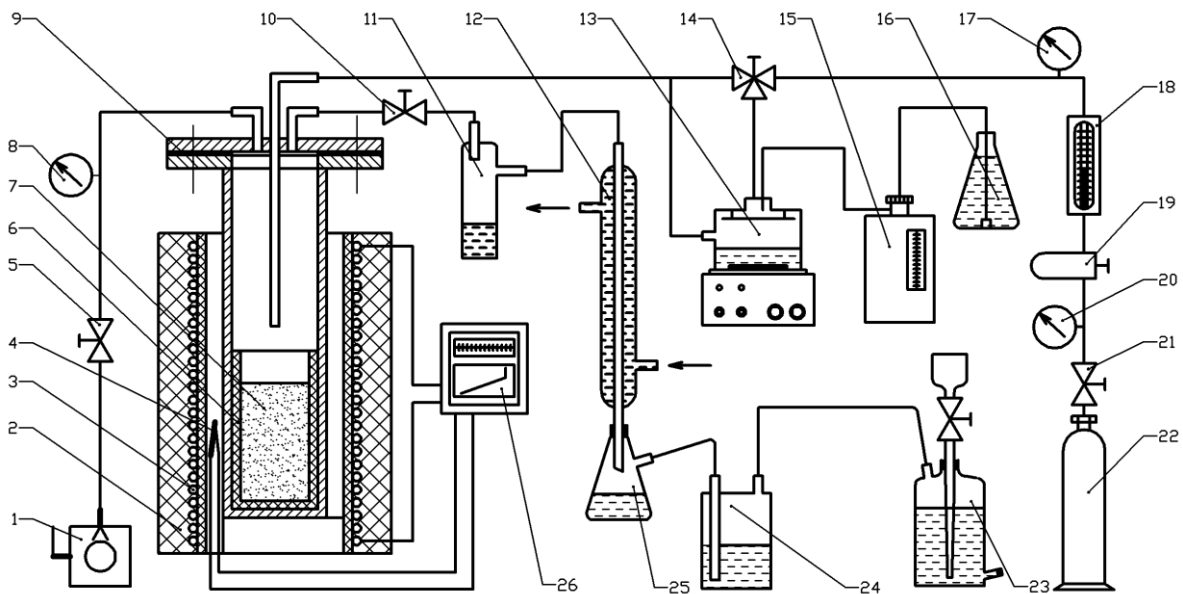


Рисунок 2.8 - Технологічна схема установки для синтезу активованих вуглеців:

1 – вакуумний насос; 2 – трубчаста електропіч; 3 – нагрівний елемент електропечі; 4 – термопара; 5,10,21 – крани проходні; 6 – стакан керамічний; 7 – матеріал для піролізу; 8, 17, 20 – манометри; 9 – реактор трубчастий; 11 – колба для відбору рідких продуктів; 12 – холодильник; 13 – ультразвуковий генератор аерозолі; 14 – кран триходовий; 15 – дозатор автоматичний поршневий; 16 – колба з дистильованою водою; 18 – ротаметр; 19 – редуктор газовий; 22 – балон з аргонем; 23 – газометр; 24 – гідрозатвор; 25 – колба для відбору рідких продуктів; 26 – електронний регулятор температури.

Трубчастий реактор 9, виконаний із нержавіючої сталі Х18Н10Т, поміщався в електропіч 2. На дно реактора встановлювали сталевий тигель 6 з сировиною для піролізу 7. Температуру в реакторі контролювали за допомогою хромель-алюмелевої термопари 4, яка була під'єднана до електронного блоку контролю та регулювання температури 26. Термообробку сировини проводили до заданих температур (700–800°C) у вакуумі або в потоці аргону. Вакуум забезпечував насос 1 і контролювався манометром 8. Аргон з балону 22 через редуктор 19 і ротаметр 18 подавався у реактор. Швидкість нагрівання складала 10 град./хв. При досягненні заданої температури триходовий кран 14 перемикався для пропускання потоку газу через ультразвуковий генератор водного аерозолу 13 [76].

Необхідний рівень рідини в генераторі підтримувався шляхом подачі її із допомогою автоматичного поршневого дозатора 15. Газоподібні продукти піролізу видаляли із реактора газовідвідною трубкою через колбу для відбору рідких продуктів 11, де вони частково конденсувалися. Несконденсована частина газів подавалась через водяний холодильник 12 в колбу 25. Залишки несконденсованих газів після барботації через шар води гідрозатвору 24 подавали до газометра 23. Після закінчення процесу активації вимикали генератор, електропіч, перемикали триходовий кран для пропускання газу в обхід генератора. Охолодження твердого залишку в реакторі до кімнатної температури проводили у потоці аргону або у вакуумі [76].

Для синтезу феромагнітного біовуглецю частину сировини піддавали ретромодифікації з використанням ферум (III) хлориду FeCl_3 марки осч. Співвідношення вихідна сировина - FeCl_3 було взято на основі аналізу роботи [77], де на 1 г сировини брали 1,5 г ферум хлориду. Синтез АВ проводили за температури 700°C і витримці при ній впродовж 90 хв з парогазовою активацією з допомогою УЗ генератора аерозолу. Отримане таким способом вугілля із бурякового жому позначатимемо АВЖМ1, а із листя і стовбурів кукурудзи – АВКМ1.

Хімічна активація природної сировини є важливим методом контрольованої зміни властивостей отриманого з неї АВ. У роботах з КОН модифікації, наприклад [78], показано ефективність двостадійної карбонізацій-активації вугілля. Ця ідея також була використана для отримання АВ з модифікатором - ферум (III) хлориду FeCl_3 . На першому етапі синтезу відбувалася карбонізація бурякового жому чи стовбурів з листям кукурудзи в інертній атмосфері (аргон) при 400°C впродовж 90 хв. Карбонізат замочували у водному розчині ферум хлориду (орієнтовно 10 г безводної солі на 100 мл води), витримували 24 години, а потім висушували у сушильній шафі при температурі 100°C . Співвідношення вихідна сировина – ферум хлорид витримувалося як і в попередньому випадку одностадійного синтезу магнітного АС, тобто було враховано зменшення маси карбонізату впродовж першого етапу синтезу. На наступному етапі модифікований FeCl_3 карбонізат активували у інертній атмосфері за 700°C також впродовж 90 хв з подачею в реактор водного аерозолі з аргоном. Результат синтезу цим способом дає нам вугілля, яке у подальшому позначатимемо для сировини із бурякового жому АВЖМ2 і для кукурудзи АВКМ2.

Отримане такими методами синтезу АВ промивали тричі шляхом кип'ятіння у дистильованій воді впродовж 30 хв у посудині зі зворотнім холодильником. Далі АВ висушували до сталої маси за 100°C . Для подальших експериментальних досліджень АВ подрібнювали механічним способом шляхом перетирання у фарфоровій ступці. Вміст та склад ПФГ для деяких видів синтезованого АВ визначали за методикою [79], а гідрофільність – на основі методики [80]. Методика визначення гідрофільності побудована на основі поглинання пористим тілом за умови довготривалого вимочування води та рідини, яка добре змочує поверхню тіла. Для досліджень використано гептан, оскільки він добре змочує поверхню АВ. Визначення гідрофільних та гідрофобних властивостей здійснювали наступним чином. Спочатку за допомогою пресформи виготовляли таблетку з АВ діаметром 13 мм та висотою 3–4 мм. Для того, щоб вона не зруйнувалася в процесі вимірювань та мала

правильну геометричну форму, до її складу вводився полівіддентофторид у кількості 15 мас. %, який виконував роль зв'язуючого компоненту. З отриманих геометричних розмірів визначали об'єм таблетки V . Далі визначали пористість матеріалу таблетки за формулою:

$$\Pi = 1 - \frac{m_{AB}}{V \rho_{AB}} - \frac{m_{ПВДФ}}{V \rho_{ПВДФ}}, \quad (2.1)$$

де m_{AB} - маса АВ у таблетці, г; $\rho_{AB} \approx 1,9 \text{ г/см}^3$ – істинна густина АВ, яка одержується з рентгенографічних даних; $m_{ПВДФ}$ - маса полівіддентофториду у таблетці, г; $\rho_{ПВДФ} = 1,7 \text{ г/см}^3$ – густина полівіддентофториду.

Для визначення вмісту гідрофобних та гідрофільних пор проводили зважування виготовлених таблеток на повітрі, після вимочування у воді та після вимочування у гептані. Оскільки гептан добре змочує і полівіддентофторид, і поверхню АВ, то вважалось у певному наближенні, що він заповнить увесь простір пор. Відповідно, вода заповнить лише гідрофільні пори. Густина гептану і води відомі, тому з отриманих мас можна розрахувати поглинутий таблеткою об'єм відповідної рідини, а маючи розраховану пористість за формулою (2.1) – і частку гідрофільних та гідрофобних пор.

2.4. Методика встановлення елементного складу гідробіонтів із допомогою рентгенофлуоресцентного аналізатора

Під час проведення експериментальних досліджень щодо очищення поверхневих та стічних вод біологічним методом, важливим завданням було встановити елементний склад відпрацьованої біомаси ціанобактерій та перевірити її на вміст важких металів та небезпечних токсинів, оскільки це основний лімітуючий фактор для добрив. Для цього використовувалися рентгенофлуоресцентний аналізатор EXPERT 3L, загальний вигляд якого представлений на рис.2.9

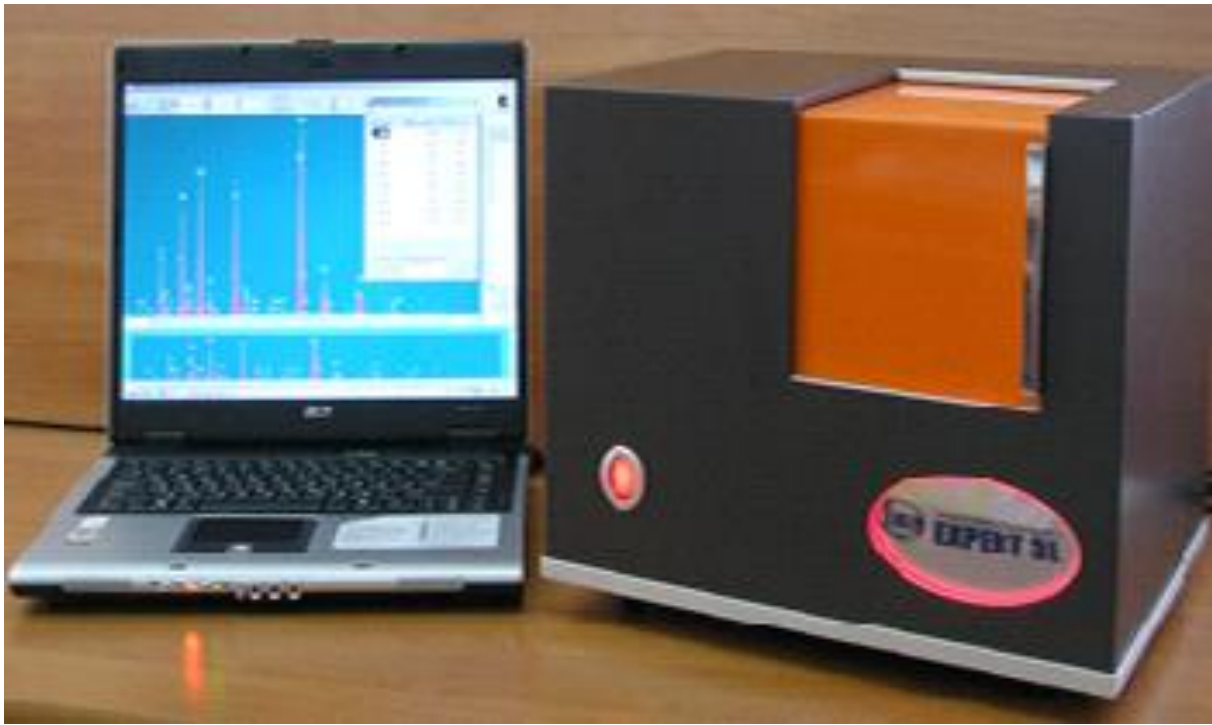


Рисунок 2.9 - Рентгенофлуоресцентний аналізатор EXPERT 3L

Призначення рентгенофлуоресцентного аналізатора EXPERT 3L - вимірювання масової частки (%) основних хімічних елементів методом рентгенофлуоресцентного аналізу. Діапазон вимірюваних хімічних елементів (діапазон контролю): від магнію (12 Mg) до урану (92 U). В процесі взаємодії зразка із високоенергетичним рентгенівським випромінюванням частина випромінювання проходить через зразок, частина розсіюється, а частина поглинається речовиною зразка. Поглинання рентгенівського випромінювання речовиною призводить до появи відразу декількох ефектів, одним із яких є рентгенівська флуоресценція - випускання речовиною вторинного рентгенівського випромінювання. В аналізаторі EXPERT 3L реалізована методика енергодисперсійного рентгенофлуоресцентного елементного аналізу за методом фундаментальних параметрів з порушенням характеристичного випромінювання атомів проби фотонами гальмівного спектру малопотужної рентгенівської трубки і реєстрацією цього випромінювання напівпровідниковим PIN- детектором з термоелектричним охолодженням.

Подальша перевірка відпрацьованої біомаси на вміст основних біогенних елементів, а також макро- і мікроелементів в доступних для рослин формах здійснювалася в державній сертифікованій Лабораторії агрохімічних, токсиколо-радіологічних досліджень екологічної безпеки ґрунтів та якості продукції львівської філії державної установи «Інститут охорони ґрунтів України».

Для встановлення можливості використання відпрацьованої біомаси після синтезу із неї біогазу як органічних добрив, нами проводилось визначення елементного складу висушеної відпрацьованої біомаси на рентгенофлуоресцентному аналізаторі EXPERT 3L (табл. 2.5.). Цей показник є надзвичайно важливим тому, що в кінцевому рахунку він визначає ефективність добрива, міру збалансованості у ньому макроелементів живлення рослин, мікроелементний склад. Згідно з українськими нормативно-правовими документами (ТУ 24.1-14005076-065-2003 «Закордонні фосфорити») основними лімітуючими сполуками у сировині для виробництва добрив є свинець (Pb), Кадмій (Cd) та Арсен (As).

Таблиця 2.5 - Елементний склад висушеної відпрацьованої біомаси
ціанобактерій

Елемент	Кількість, %	Елемент	Кількість, %	Елемент	Кількість, %
¹⁴ Si	4.432±0.086	²² Ti	0.081±0.019	³⁴ Se	0.007±0.002
¹⁵ P	7.160±0.131	²⁵ Mn	1.139±0.017	³⁵ Br	0.053±0.002
¹⁶ S	11.713±0.101	²⁶ Fe	1.492±0.015	³⁸ Sr	0.029±0.002
¹⁷ Cl	8.461±0.079	²⁸ Ni	0.023±0.002	⁴⁰ Zr	0.004±0.002
¹⁹ K	20.197±0.060	²⁹ Cu	0.006±0.001	⁴⁶ Pd	0.008±0.002
²⁰ Ca	45.131±0.112	³⁰ Zn	0.024±0.001	⁵¹ Sb	0.025±0.004

Отримані результати наших досліджень свідчать про безпечність цих видів відходів відносно елементного складу та вміст у ньому значної кількості

біогенних елементів. Відпрацьований субстрат більше за інші елементи містить кальцій і сірку (ці елементи є олігоелементами, необхідними для збалансованого живлення рослин), внесення яких у складі добрив є доцільним. Уміст фосфору і калію – основних біогенних елементів живлення рослин – знаходяться на рівні кращих сортів мінеральних добрив. Проте цим методом неможливо визначити форму, у якій знаходяться сполуки і чи вона доступна для рослин, а також неможливо визначити кількість одного із найважливіших елементів для росту і розвитку рослин – азоту.

Негативним є досить значний вміст хлору, але він часто входить у вигляді хлоридів в калійні добрива, які масово застосовуються в сільському господарстві, тому вміст його в органічному добриві із відпрацьованої біомаси допустимий. І окрім невеликої кількості баластного кремнію нове потенційне добриво додатково містить мікроелементи – залізо і марганець, які необхідні для забезпечення збалансованого розвитку рослин. Такий склад прийнятний для використання відпрацьованої біомаси ціанобактерій як добрива.

Проведений аналіз біомаси ціанобактерій до і після анаеробного зброджування (таблиця 2.6) показав, що біомаса містить значну частину азотних сполук, при чому їх кількість після зброджування тільки збільшується. Вміст органічних сполук природньо зменшується після зброджування, проте є цілком високим як для органо-мінерального добрива. Нейтральна реакція рН не лімітує практичне застосування даних видів добрив на будь-яких типах ґрунтів. Одним з дуже важливих факторів є наявність фульво- і гумінових кислот, які є компонентами для відтворення родючості ґрунтів, а також використовуються в сільському господарстві у якості стимуляторів росту рослин.

2.5. Методика досліджень адсорбції іонів хрому на бентонітах у статичному та динамічному режимах

Для дослідження був використаний бентоніт (тип 2: 1) з Черкаського родовища бентонітової глини та палігорскіту. Процес приготування бентоніту складався з декількох етапів.

Таблиця 2.6 - Результати досліджень свіжої і відпрацьованої біомаси
ціанобактерій

Зразок	Суша біомаса ціанобактерій	Суша відпрацьована біомаса ціанобактерій	Свіжа біомаса ціанобактерій	Відпрацьована біомаса ціанобактерій
вміст води, %			99,0	99,2
ХСК, г/кг			10,43	9,43
БСК ₅ , мг O ₂ /л			1750	530
pH (у воді)	7,1	7,5		
N _{Kjedahl}	9,1 мг/кг	10,0 мг/кг	900 мг/л	800 мг/л
NH ₄ -N (CaCl ₂)	3,4 мг/кг	6,8 мг/кг	340 мг/л	550 мг/л
NO ₃ -N (CaCl ₂)	0	0	1 мг/л	2 мг/л
C _{орг.} , %	40,1	37,1		
C/N	4	4		
Фульвокислоти	95 оD/г	65 оD/г	745 оD/л	365 оD/л
Гумінові кислоти	90 оD/г	110 оD/г	680 оD/л	600 оD/л

Сировину подрібнювали і сушили в сушильній камері за температури 120°C протягом 45 хвилин. Потім глину подрібнювали і розділяли на відповідні фракції. Забруднені стоки очищали на лабораторній адсорбційній колоні діаметром 35 мм і висотою 300 мм за допомогою бентонітової глини. Підготовлену глину поміщали в колонку. Загальна вага сорбенту в адсорбційній колонці становила 15 ÷ 25 г. Об'єм сорбенту в колоні становив 21,6 мл і 29 мл відповідно до ваги сорбенту 15 і 20 г (зазвичай для більш чіткого використання використовується ОК-одиниця - стандартний об'єм колоні для тієї ж ваги сорбенту). Розчини, що містили іони Cr³⁺ заданої концентрації, пропускали через колонку. Під час досліджень зразки відбирали кожні 10 см³, концентрацію іонів Cr³⁺ у розчині визначали титриметричним методом. Для

встановлення діапазону параметрів режиму, що вимагає детального вивчення процесів адсорбції, була проведена низка попередніх експериментів, які дали змогу зробити наступні попередні висновки:

- 1) коливання температури від +10 до + 30°C не створюють суттєвого впливу на ступінь адсорбції іонів Cr^{3+} бентонітом;
- 2) оптимальна середня швидкість фільтрації модельного розчину через адсорбційну колону заданої висоти становить $0,3 \div 0,5 \text{ см}^3/\text{хвилину}$, при більшій швидкості кількість адсорбованого Cr^{3+} зменшується, а менша швидкість збільшує ймовірність розбухання бентоніту в колонці, що ускладнює процеси подальшої фільтрації;
- 3) інтервал досліджуваних концентрацій ($0,5\text{-}2,0 \text{ г/дм}^3$) іонів хрому був обраний на основі практичних міркувань відповідно до можливого вмісту катіону Cr^{3+} в реальних стоках;
- 4) попередньо встановлено, що повне насичення бентонітової глини іонами Cr^{3+} досягається при шарі адсорбенту $15\div 20 \text{ г}$ протягом 1-3 днів залежно від концентрації модельного розчину.

Для визначення залежності ефективності сорбції від концентрації іонів хрому (III) модельні розчини із початковою концентрацією забруднювача від $0,5$ до 2 г/дм^3 пропускали через адсорбційну колону; температура модельного розчину становила 20°C . Розчини аналізували через певний час, середній час проходження становив $3\div 4 \text{ хв/мл}$, контрольні точки визначали кожні 40 см^3 розчину.

Дослідження адсорбційного очищення стоків від іонів хрому (III) бентонітовою глиною в умовах постійного перемішування проводили в апараті з мішалкою. Концентрація іонів хрому у вихідному розчині складала $\text{Me}^{x+} 500 \text{ мг/дм}^3$, кількість дозованого сорбенту - 5 г . Температура навколишнього середовища становила 20° C ; кількість обертів мішалки - $70\text{-}80$ обертів в хвилину. Відбір проб та аналіз проводився щогодини. Експеримент проводили для початкових концентрацій іонів хрому $1000 \div 2000 \text{ мг/дм}^3$, з витратою сорбенту $10\text{-}20 \text{ г}$.

2.6. Висновки та узагальнення до 2 розділу

У другому розділі дисертаційної роботи приведена характеристика сорбентів, які використовувались у дослідженнях та матеріалів, які служили сировиною для синтезу сорбентів. Приведені характеристики бентоніту Дашуківського родовища, який використовувався у дослідженнях адсорбційного очищення стічних вод від іонів хрому. Охарактеризовано сировину рослинного походження, яка використовувалась для синтезу активованого вугілля.

Проведено класифікацію та детально охарактеризовано гідробіонти, використання яких передбачується у біологічному очищенні за методом розімкнутого біологічного конвеєра (бактерії, рослини, гриби, тварини).

Описана методика синтезу активованого вугілля із рослинної сировини та методика встановлення елементного складу гідробіонтів із допомогою рентгенофлуоресцентного аналізатора EXPERT 3L. Описана методика досліджень адсорбції іонів хрому на бентонітах у статичному режимі в умовах фільтрування забруднених стоків через шар адсорбенту та в умовах постійного перемішування в апараті з мішалкою.

Основні результати, викладені у другому розділі, в повній мірі відображені у публікаціях [204, 206, 207, 213, 214, 215, 216, 218, 222].

РОЗДІЛ 3.

МОНІТОРИНГ ЯКОСТІ ПОВЕРХНЕВИХ ВОДОЙМ (НА ПРИКЛАДІ ВОДОЙМ БАСЕЙНУ ЗАХІДНОГО БУГУ)

3.1. Нормативно-методичні засади моніторингу поверхневих вод як обов'язкової стадії для аналізу їх стану та розроблення заходів щодо мінімізації забруднень

Надмірний вплив антропогенної діяльності спричиняє зниження продуктивності водних екосистем та порушення екологічної рівноваги. Організація системи досліджень якісного та кількісного стану поверхневих і підземних вод (водний та гідроекологічний моніторинг) з метою прогнозування ризиків функціонування річкової екосистеми в майбутньому є актуальною.

Ріку Західний Буг віднесено до 5 найбільш забруднених річок України. Численні наукові дослідження щодо екологічного стану транскордонної річки були проведені завдяки створенню транскордонного об'єднання «Єврорегіон Буг». Стан якості поверхневих вод басейну ріки, аналіз природних та антропогенних джерел забруднення поверхневих вод, необхідність спільного транскордонного моніторингу досліджували І.Б.Койнова, М.Р.Забокрицька, Н.М. Вознюк та інші [81-85]. Моніторингові дослідження гідроекологічного стану басейну цієї ріки продовжуються дотепер, вже із використанням ГІС-технологій. Вони допомагають не лише відобразити динаміку змін якості води на картах, але й відслідковувати причинно-наслідкові впливи антропогенних полютантів на водну екосистему з метою прогнозування якості води в майбутньому [86].

Необхідність переходу України на європейські стандарти та нормативи у сфері використання й охорони поверхневих вод, узгодження методик моніторингу, оцінки якості води та типології вивчення гідрографічної мережі подано в праці [87]. Абіотична типологія поверхневих вод ураховує головні риси природних умов водозборів, зумовлені їх фізико-географічним і висотним

положенням, геологічною будовою та виражені в їхніх морфометричних особливостях.

Завдяки «Стратегії національної безпеки України» [88] планується приведення національного законодавства до відповідності екологічної політики ЄС, зокрема Рамкової Водної директиви (РВД) [89]. РВД визначає інтегровану басейнову модель управління водними ресурсами в країнах ЄС з метою досягнення «доброго» екологічного стану масивів поверхневих та підземних вод. Інтегрований підхід до управління водними ресурсами – це система управління водними ресурсами, що гарантує екологічну безпеку і доступність води для населення та природних об'єктів, яка базується на врахуванні усіх джерел води, балансі галузевих інтересів й усіх рівнів водокористування, широкому залученні всіх водокористувачів, раціональному використанні водних ресурсів [90]. Він впроваджується шляхом гідрографічного і водогосподарського районування території України, розроблення планів управління річковими басейнами, розроблення водно-господарських балансів, визначення повноважень центральних і місцевих органів влади [91]. Для України запровадження басейнового принципу є, насамперед, децентралізацією в сфері управління водними ресурсами, оскільки до басейнових рад залучені як представники державних органів влади та місцевого самоврядування, так і водокористувачі (не менше 30%) та екологічні громадські організації. Рішення басейнових рад враховуються під час розроблення планів управління басейном та реалізації заходів щодо раціонального використання водних ресурсів і охорони вод.

На виконання Україною положень РВД прийнято [92], згідно якого сформовані дев'ять районів річкових басейнів. Нова система моніторингу поверхневих, підземних та морських вод згідно [93] є кроками на шляху впровадження стандартів ЄС в сфері якості води та управління водними ресурсами. Держводагентством України заплановано здійснити протягом 2019 року таких 5 кроків щодо розроблення плану управління річковим басейном:

1 крок. Визначення водних масивів, їх типологія - до 01.07.2019 р.;

2 крок. Аналіз антропогенних впливів, кількісний та якісний стан вод - до 01.11.2019 р.;

3 крок. Опис району річкового басейну - до 01.09.2019 р.;

4 крок. Реєстр зон, що охороняються - до 01.12.2019 р.;

5 крок. Розробка програми моніторингу - до 31.12.2019 р.

За [94] до основних критеріїв, за якими визначається масив поверхневих вод, належать: екорегіон; категорія поверхневих вод; типологія; географічні та гідроморфологічні відмінності; зміна екологічного стану; зони (території), які підлягають охороні.

Згідно [95] клас екологічного стану масиву поверхневих вод мусить визначатися за біологічними, гідроморфологічними, хімічними та фізико-хімічними показниками:

– для біологічних показників – для п'яти класів, що відповідають екологічним станам «відмінний», «добрий», «задовільний», «поганий» та «дуже поганий»;

– для хімічних та фізико-хімічних показників – для трьох класів, що відповідають екологічним станам «відмінний», «добрий» та «задовільний»;

– для специфічних синтетичних та несинтетичних забруднюючих речовин у межах хімічних та фізико-хімічних показників – для двох класів, що відповідають екологічним станам «добрий» та «задовільний».

В Україні контроль та збереження поверхневих вод регулюється такими нормативно-правовими актами: Закон України «Про охорону навколишнього природного середовища», Водним кодексом України (стаття 16), Закон України «Про питну воду та питне водопостачання», «Правилами охорони поверхневих вод від забруднення зворотними водами» (затверджених ПКМУ № 465 від 25.03.1999 р.) та іншими чинними нормативними та підзаконними актами. Основи державної системи моніторингу вод базуються окрім вищевказаних документів, постановами Кабінету Міністрів України і наказами Мінекології: «Про затвердження положення про державну систему моніторингу довкілля» (ПКМУ № 391 від 1998р., зі змінами згідно ПКМУ № 528 від 16.05.2001 р.),

«Положення про Державне агентство водних ресурсів України» (Указ Президента України від 13 квітня 2011 р. № 453/2011), «Про затвердження Порядку здійснення державного моніторингу вод» (ПКМУ № 758 від 19.09.2018), «Методичні рекомендації з підготовки регіональних та загальнодержавної програм моніторингу довкілля» (Наказ Мінекології № 487 від 24.12.2001 р.), «Рекомендації щодо співставлення даних моніторингу вод» (РД 211.1.8.103-2002 р.), «Методичні вказівки щодо проведення інвентаризації лабораторій аналітичного контролю» (РД 211.0.7.104-02), «Методичні вказівки та вимоги щодо оснащення типових пунктів оперативного контролю води» (РД 211.1.7.105-02), «Організація та здійснення спостережень за забрудненням поверхневих вод» (в системі Мінекоресурсів) (КНД 211.1.1.106-2003), ДСТУ 3831-98 «Охорона навколишнього природного середовища. Автоматизовані системи контролю якості природних вод. Типи та основні вимоги» та інші.

Організація системи досліджень якісного та кількісного стану поверхневих і підземних вод (водний і гідроекологічний моніторинг) з метою прогнозування ризиків функціонування річкової екосистеми в майбутньому є актуальною. Завдяки «Стратегії національної безпеки України» (2015) планується приведення національного законодавства до відповідності екологічної політики ЄС, зокрема Директиви 2000/60/ЄС «Про встановлення рамок діяльності Співтовариства в галузі водної політики» (Водна рамкова директива). Основні вимоги щодо організації моніторингу вод уміщено в Додатку V [89]. Єврокомісія розробила низку Настанов щодо загальної стратегії впровадження ВРД, одна із яких присвячена питанню організації моніторингу (Керівний документ №7 [89]). З метою проведення державного моніторингу поверхневих вод розробляються національні, регіональні, відомчі та локальні програми моніторингу вод, згідно яких визначаються мережі пунктів, показники і режими спостережень для водних об'єктів та джерел забруднення вод, регламенти передавання, оброблення та використання інформації.

Основним суб'єктом державного моніторингу виступає Міністерство захисту довкілля та природних ресурсів України (в структурі якого є Державна екологічна інспекція), Міністерство внутрішніх справ (в структурі якого на даний момент є Державна гідрометеорологічна служба), Міністерство охорони здоров'я, Міністерство агрополітики, Мінрегіонбуд, Держводагентство та басейнові управління водних ресурсів. Спостереження за гідрологічними показниками проводяться на мережі гідрологічних постів підрозділами Укргідрометеослужби. За гідрохімічними показниками суб'єкти моніторингу здійснюють спостереження: Держводагентство (436 створів спостереження); підрозділами Укргідрометцентру ДСНС (327 створів спостереження), державні екологічні інспекції у областях (у створах, визначених дозволами на спецводокористування).

Узагальнена схема оцінки якості довкілля здійснюється згідно таких етапів:

- оцінка шляхом постійного моніторингу;
- розташування постів спостережень у чітко встановлених місцях із наперед визначеною частотою відбору проб;
- проведення лабораторного аналізу акредитованою лабораторією за визначеними методиками та протоколювання отриманих даних (звіт);
- застосування накопиченої бази даних для обґрунтування водоохоронних заходів чи інших управлінських рішень на локальному, регіональному або глобальному рівнях.

Впровадження нової системи моніторингу поверхневих, підземних та морських вод згідно «Про затвердження Порядку здійснення державного моніторингу вод» (ПКМУ № 758 від 19.09.2018) є кроками на шляху впровадження стандартів ЄС в сфері якості води та управління водними ресурсами.

Водна рамкова директива (ВРД) передбачає, що обов'язковий контроль має здійснюватися у пунктах, що відповідають таким критеріям:

– величина водного стоку є значною в межах району річкового басейну включно із точками на великих річках із площею водозбору більше ніж 2500 км²;

– об'єм водного стоку річки або водної маси озера є значним у межах району річкового басейну;

– місця перетину державного кордону;

– гирлові ділянки річок та при транскордонному перетині для визначання хімічного стоку поллютантів та інших хімічних речовин.

Серед показників, які визначає контрольний моніторинг, повинні бути параметри біологічного та загального фізико-хімічного стану, гідроморфологічні показники. Серед біологічних і гідроморфологічних показників обирають показники, найчутливіші до визначених впливів. Наприклад, якщо встановлено значний вплив органічних забруднювальних речовин, то найбільш чутливим до нього є бентосні організми, що й будуть слугувати індикатором цього забруднення. У цьому разі, коли немає іншого забруднення, фітопланктон та риби можна не досліджувати. Проте слід мати на увазі, що програма контролю концептуально базується на понятті екологічного стану, тому вона має надавати можливість порівнювати екологічний стан із референтними умовами, а не тільки відображати ступінь впливу окремих речовин.

Оскільки вміст забруднювальних речовин зазнає значних сезонних змін, важливим параметром для організації моніторингу є частота відбору проб. Цей параметр має забезпечувати надійні дані для визначання екологічного стану водного об'єкта в часі. Щільність розміщення точок на території та частота їх відбору визначають рівень достовірності та точності отриманих результатів. Прийнятна частота відбору має врівноважуватись вартістю досліджень.

На відміну від чинної в Україні системи моніторингу водних ресурсів, у ВРД застосовано принцип багаторівневого моніторингу, що істотно відрізняється за цілями і включає контрольний (Surveillance), робочий (Operational) та дослідницький (Investigative) види моніторингу. Головною метою контрольного

моніторингу є визначення довгострокових змін якості водних об'єктів, робочий моніторинг застосовується для об'єктів з екологічним станом, відмінним від категорії «доброго» стану, а дослідницький моніторинг – коли потрібно з'ясувати причини забруднення або в разі виникнення аварійної ситуації. З огляду на поставлені завдання система моніторингу має дати відповіді на три основні запитання: де відбирати проби, коли відбирати і які показники визначати. Якщо раніше в Україні проводився лише операційний моніторинг, то із 2019 року мусить проводитися діагностичний, операційний та дослідницький.

3.2. Характеристика водного басейну Західного Бугу та його основних забруднювачів

Стік річкового басейну транскордонної ріки Західний Буг формується на території трьох держав – Польщі (49,2% площі) України (27,4%) і Білорусі (23,4%). Річка Західний Буг є лівою притокою річки Нарев (басейн річки Вісли). Довжина на території України – 404 км, із них 363 км – природний кордон між Республікою Польща, Україною і Республікою Білорусь, тобто вона є транскордонним водотоком.

Басейн Вісли охоплює річки, які розташовані на північному заході України і є притоками рік Сяну і Західного Бугу. Річка Західний Буг в межах України тече у Львівській та Волинській областях. Для цього басейну не властиві сильні морози, посухи, суховії та пилові бурі. Навпаки, характерні часті відлиги взимку, значна хмарність, обложні дощі та викликані ними літньо-осінні паводки. Річка Західний Буг відноситься до річок із змішаним типом живленням, яке відбувається за рахунок талих весняних та літніх дощових вод із невеликою частиною підземного живлення. Найвищий рівень води спостерігається у березні-квітні під час танення снігу, а також у першій половині літа, коли випадає найбільша кількість опадів. Найнижчий рівень води – в серпні-вересні та грудні-лютому. У гідрогеологічному відношенні територія басейну р. Західний Буг належить до Волинсько-Подільського артезіанського

басейну, в якому поширені мінералізовані та прісні підземні води. Умови для формування підземних вод на території басейну є сприятливі. Води четвертинних і дочетвертинних відкладів мають напрям руху з півдня на північ [96]. Основні притоки в межах України: праві – р. Солотвина ($L = 21$ км, $F = 151$ км²); р. Білий Стік ($L = 30$ км, $F = 268$ км²); р. Спасівка ($L = 27$ км, $F = 240$ км²); р. Луга ($L = 81$ км, $F = 1340$ км²); ліві – р. Пельтів ($L = 60$ км, $F = 1440$ км²); р. Кам'янка ($L = 37$ км, $F = 142$ км²); р. Рата ($L = 76$ км, $F = 1790$ км²); р. Солокія ($L = 71$ км, $F = 939$ км²); р. Варезанка ($L = 38$ км, $F = 239$ км²) [97]. Практично всі річки басейну Західний Буг (крім рік Рата і Солокія) формують річкові екосистеми в межах Львівської області. Спільною рисою приток є їхні невеликі басейни (від 240 до 1790 км²) та широкі заболочені заплави [98]. У басейні Західного Бугу добре розвинена гідрологічна мережа. Середня щільність річкової сітки становить 0,35 км² [97].

На питні, санітарно-гігієнічні та комунальні потреби населення Львівської області використовуються лише води із підземного горизонту, оскільки поверхнева вода із Західного Бугу не придатна для питного водоспоживання. Найбільше використовується поверхнева вода в сільськогосподарському водокористуванні і більш ніж 80% це стосується рибних господарств.

Створена моніторингова система поверхневих вод басейну Західного Бугу в 1980-х роках з метою контролю скидів промислових підприємств вугільної, енергетичної та спиртової галузі. На даний час більшість підприємств припинили своє існування, тому підприємства комунального господарства є головними забруднювачами басейну річки Західний Буг. Водні ресурси цієї річки є перш за все джерелом технічного водопостачання промислових підприємств енергетики, теплоенергетики, рибогосподарських та сільськогосподарських підприємств. Найбільшими водокористувачами є [99]:

– *промислові підприємства* – ДП «Добротвірська ТЕС» (ПАТ ДТЕК «Західенерго»), ТзОВ «Радехівський цукор», ПрАТ «Компанія «Ензим»», ПАТ «Львівська вугільна компанія», ДП «Львіввугілля» (відокремлені підрозділи шахти: «Великомостівська», «Степова», «Червоноградська»), ДП «Укрспирт»

(«Вузлівське», «Стронибаське», Струтинське», «Рава-Руське»), ДП "Датський текстиль";

– *сільськогосподарські підприємства* – ТЗОВ «Кунин», ТЗОВ «Якимів Фіш», Приватна агрофірма "Білий Стік", орендар Федорчак Р.В., ПАТ "Львівський обласний виробничий рибний комбінат" (РГ "Красне", РГ "Янів");

– *житлово-комунальні підприємства* – МКП «Золочівводоканал», КП «Кам'янкаводоканал», КП «Жовківське ВУВКГ», КП «Червоноградводоканал», Сокальське МКП ВКГ, ЛМКП «Львівводоканал»;

– *транспортна галузь* – підприємства ПАТ «Українська залізниця».

На питні та санітарно-гігієнічні потреби населення Львівської області використовуються лише підземні води, оскільки вода із Західного Бугу не придатна для питного водоспоживання.

Автори [86] зауважують, що протягом 2016-2017 років спостерігалась тенденція до зменшення споживання та скорочення скиду забруднюючих речовин промисловими водокористувачами. Це пов'язано із зниженням потреб на виробничі цілі.

За 2018 рік (див. рис. 3.1.) забір води у басейні із природних джерел становив 70,22 млн. м³, але із поверхневих водних об'єктів забрано лише 8,65 млн. м³ (лише 12,3%).

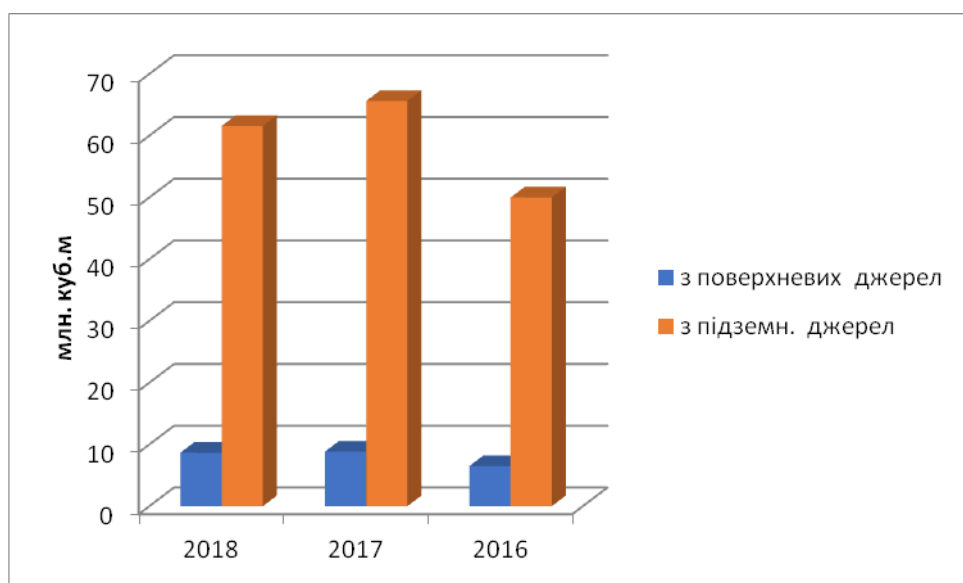


Рисунок 3.1 - Забір води з підземних і поверхневих джерел у 2016-2018 рр.

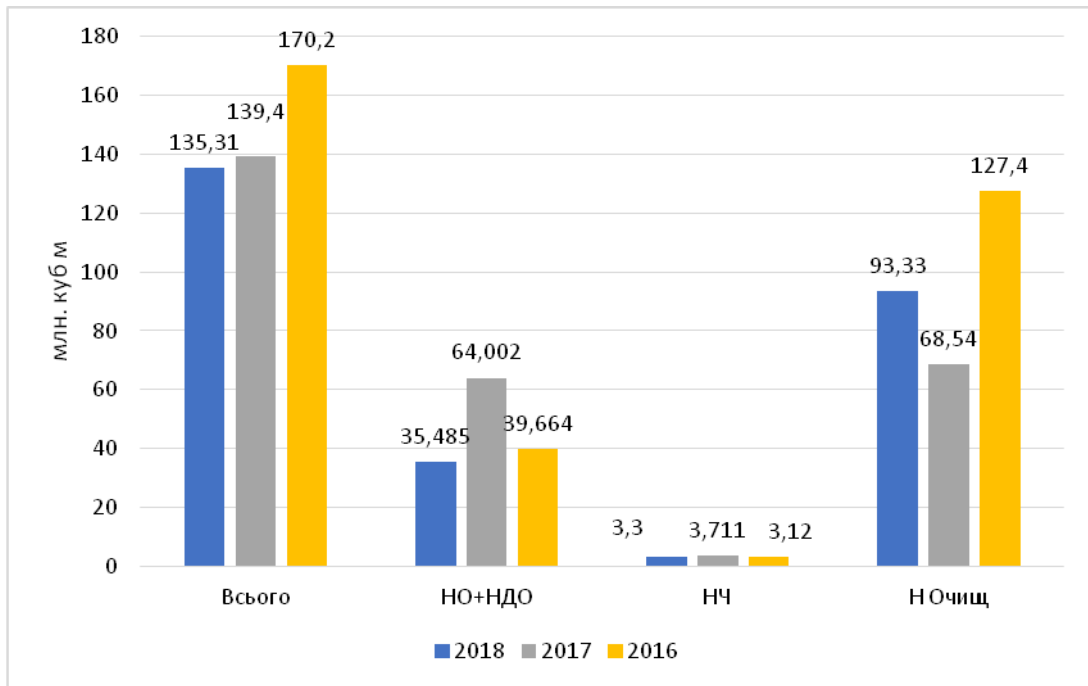


Рисунок 3.2 - Скид у поверхневі водні об'єкти за 2016-2018 р.р. за категоріями: всього – загальний скид; НО+НДО – це скид забруднених вод, які: НО - не проходили очищення та не відповідають вимогам якості стічних вод, також НДО - які пройшли очищення на очисних спорудах, але не досягнули якісних показників, затверджених у проектах гранично-допустимих скидів. НЧ – це умовно чисті промивні чи теплообмінні води. Н Очищ – це води, що пройшли очищення на очисних спорудах і відповідають якості затвердженої в проектах гранично-допустимих скидів.

Загальний скид стічних вод у Львівській області становить 135,31 млн. м³ обсягу (192,7% від забору). Це пояснюється наявністю водозаборів ЛМКП "Львівводоканал" у басейні річки Дністер, а всі стічні води скидаються в річку Полтва. Із загального обсягу скиду: 93,33 млн. м³ – стічні води, нормативно очищені на очисних спорудах; 35,48 млн. м³ – забруднені стоки (коли в скидах є перевищення хоча б за одним показником затверджених нормативів ГДС індивідуально для кожного підприємства); 3,3 млн. м³ – нормативно-чисті без очищення на очисних спорудах; 3,2 млн. м³ – це некатегоровані, шахтні води.

3.3. Моніторинг якості водного басейну Західного Бугу та аналіз отриманих результатів

Мережа державного моніторингу якості вод Львівської області у 2018 році складалась із затверджених пунктів (створів) спостережень згідно [100]. Проби

води в басейні річки Західний Буг у Львівській області відбиралися у 6 створах (див. Рис.3.3. та Табл 3.1.).



Рисунок 3.3 - Карта-діаграма розташування контрольних створів у Львівській області

Таблиця 3.1 - Punkти спостереження за поверхневими водами басейну р. Західний Буг у Львівській області

№	Назва ріки	Створ (населений пункт)	Відстань від гирла, км
1.	р. Західний Буг	м. Кам'янка-Бузька	704
2.	р. Західний Буг	Добровірівське водосховище, нижній б'єф	689
3.	р. Західний Буг	с. Старгород	669
4.	р. Західний Буг	м. Сокаль	637
5.	р. Полтва, ліва притока р. Західний Буг	с. Кам'янопіль	30
6.	р. Рата, ліва притока р. Західний Буг	смт. Великі Мости	22

Програмою [101] забезпечується визначення гідрохімічних параметрів якості річки Західний Бугу, аналіз існуючої моніторингової системи та приведення її до вимог Водної рамкової директиви. Вимірювання показників якості води у пунктах державного моніторингу здійснюються щоквартально лабораторією Львівської гідро-геолого-меліоративної експедиції (тепер лабораторія БУВР Західного Бугу та Сяну). Проте, з 2019 року з цієї програми [101] виключені пункти спостереження річка Західний Буг в м. Добротвір та с. Старгород, а також пункт спостереження на річці Рата смт. Великі Мости (див. Табл. 3.2).

Гідрохімічний і радіологічний контроль якості поверхневих вод здійснюється лабораторією моніторингу вод і ґрунтів Львівської ГГМЕ за програмою ACDEY за 23 показниками (температура, запах, бали, прозорість, водневий показник, завислі речовини, лужність, твердість, кальцій, магній, калій+натрій, гідрокарбонати, хлориди, сульфати, сухий залишок, амоній-іони, нітрит-іони, нітрат-іони, фосфати, залізо загальне, ХСК, БСК₅, розчинений кисень).

Оцінку якості води зроблено згідно коефіцієнта забрудненості [102, табл. 7], з порівнянням з ГДК для водних об'єктів рибогосподарського призначення, відповідно до [103, табл. 6]. Коефіцієнт забрудненості (КЗ) визначають за формулами. Отримані числові значення КЗ дозволяють оцінити стан води за рівнями забрудненості за такими значеннями:

КЗ = 1 (Незабруднені (чисті)); КЗ = 1,01...2,50 (Слабко забруднені); КЗ = 2,51...5,00 (Помірно забруднені); КЗ = 5,01...10,00 (Брудні); КЗ > 10 (Дуже брудні).

Відповідно до Порядку нормативної грошової оцінки земель несільськогосподарського призначення (крім земель населених пунктів) визначено коефіцієнти, які враховують якісний стан водних об'єктів (Квд2). Результати представлені в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2 - Оцінка якості поверхневих вод Львівської області за факторами забруднення

Назва створу	Значення коефіцієнта забрудненості, щоквартально							Квд 2
	I, 2018	II, 2018	III, 2018	IV, 2018	I, 2019	II, 2019	III, 2019	
р.Західний Буг – м.Кам'янка-Бузька	2,61	3,12	3,0	2,66	1,96	1,77	2,7	0,9
р.Західний Буг – м.Добротвір	1,88	2,16	2,26	2,70				0,9
р. Західний Буг – с. Старгород	1,30	1,49	1,75	2,17				1,2
р.Західний Буг – м.Сокаль	1,20	1,43	1,76	2,05	1,38	1,84	1,85	1,2
р.Полтва – с.Кам'янопіль	12,86	22,37	17,75	10,58	5,03	8,94	13,15	0,5
р.Рата – смт.Великі Мости	1,27	1,45	1,53	1,38				1,2

Дані радіологічних характеристик (цезій-137 та стронцій-90) протягом 2016-2018 років в усіх контрольних створах не перевищують гранично допустимі норми, що свідчить про стабільний радіаційний стан поверхневих вод Львівської області. При порівнянні багаторічних даних спостерігається тенденція до зменшення активності цезію і стронцію, що пов'язано з їх розпадом.

Результати досліджень щоквартально за 2018 рік щодо найбільш забруднюючих речовин у контрольних створах - амонійного азоту, фосфатів, БСК₅ та заліза (I) – представлено у рис.3.4. - рис.3.7.

Річка Полтва (ліва притока Західного Бугу) є найбільш забрудненою річкою басейну, оскільки виступає колектором стічних вод м. Львова. У 2018 р. відповідно до [102] її вода характеризувалася як «дуже брудна» (див. табл.2.3).

У створі *р. Полтва в с. Кам'янопіль* Пустомитівського району (нижче очисних споруд) виявлено низький вміст розчиненого кисню ($0,78 - 2,78 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$ при $\text{ГДК} \geq 4 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$), а також зафіксовано перевищення гранично-допустимих норм БСК₅ (у $5,17 - 19,68$ рази), ХСК (у $2,82 - 7,37$ разів), завислі речовини (від $2,72$ до $6,96$ разів), амонію (у $6,1 - 50,9$ рази), нітритів до $37,25$ разів, фосфатів (у $1,49 - 7,76$ разів), заліза (у $2,8 - 8,4$ разів) і сульфатів (до $1,72$ рази).

Надмірно високий вміст щодо амонійного азоту, фосфатів, завислих речовин, ХСК та БСК₅ можна пояснити надходженням цих забруднюючих речовин із мулових майданчиків Львівських очисних споруд площею 22 га (2 млн. тон осаду) (див. Рис.3.4).

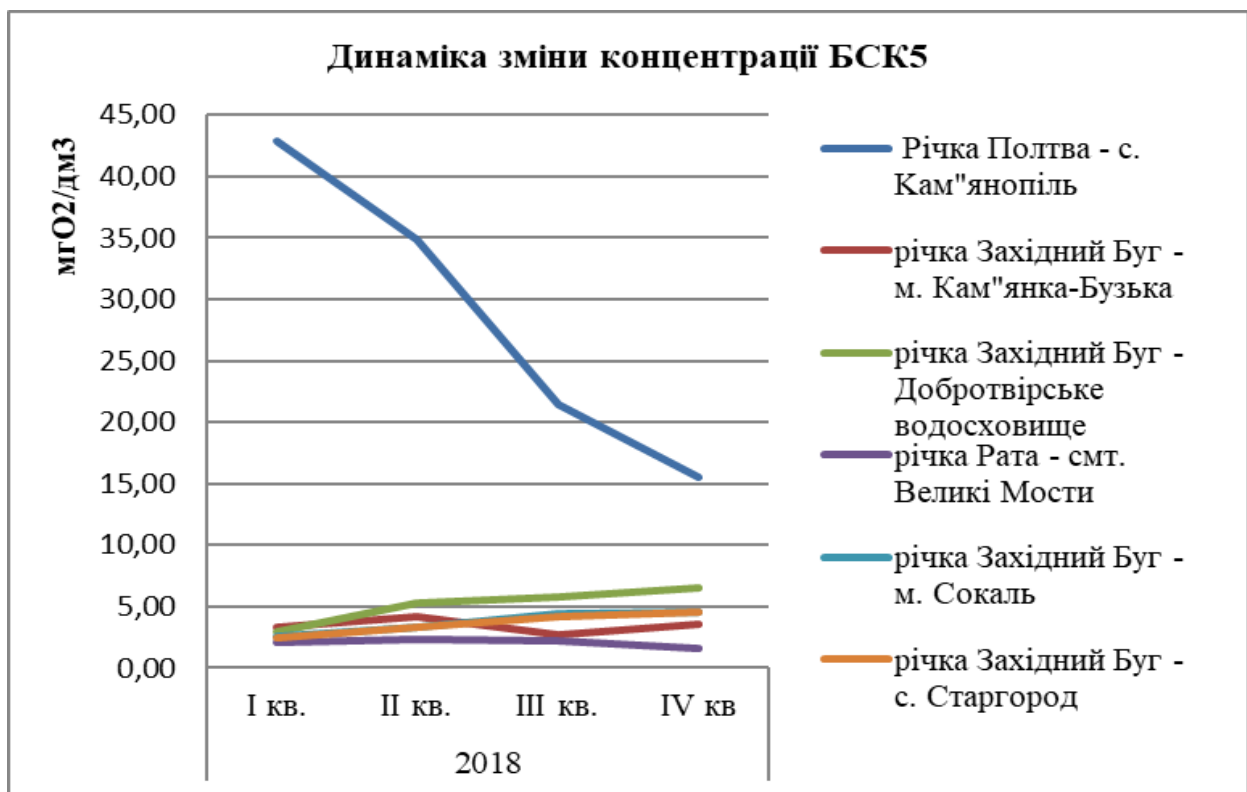


Рисунок 3.4 - Динаміка змін концентрації БСК₅ в контрольних створах Західного Бугу (Львівська обл.), 2018 рік

Збирання стічних вод для населених пунктів не підключених до каналізаційної мережі, здійснюється у індивідуальні септики або вигріба, стічні води яких не очищуються та можуть бути одними із потенційних джерел

забруднення водоносних горизонтів та поверхневих вод. В 2018 році в порівнянні з 2017 роком зменшився скид забруднюючих речовин БСК₅, ХСК та завислих речовин за рахунок зменшення об'ємів скидів та покращення роботи КОС-2 ЛМКП «Львівводоканал».

За характером забруднення роблять попередні висновки про джерело забруднення. Якщо у воді виявлені іони амонію NH_4^+ , але відсутні іони нітритів NO_2^- та нітратів NO_3^- , це свідчить про свіже забруднення господарсько-фекальними стоками. Вміст у воді нітритів та нітратів демонструє забруднення водойми органічними речовинами. Високий вміст нітритів та фосфатів пояснюється висококонцентрованими побутовими стоками із вмістом мийних засобів і пральних порошків, також використанням надміру мінеральних добрив сільсько-господарствами у весняний період (див. Рис.3.5).



Рисунок 3.5 - Динаміка змін концентрації азоту амонійного в контрольних створах Західного Бугу (Львівська обл.), 2018 рік

Такі забруднювачі спричиняють активний розвиток водоростей та рослин (евтрофікація), як наслідок – зниження концентрації розчиненого кисню в спекотний період. Відомо, що кисень витрачається на дихання водних істот та

розклад органічних сполук. Дефіцит розчиненого кисню викликає деструктивні процеси в будь-якій річковій екосистемі, а для ріки Полтва – означає відсутність можливості для існування риб та інших водних організмів.

Коливання концентрації заліза носить чітко виражений сезонний характер, який залежить від зміни видів живлення (див. Рис.3.6).

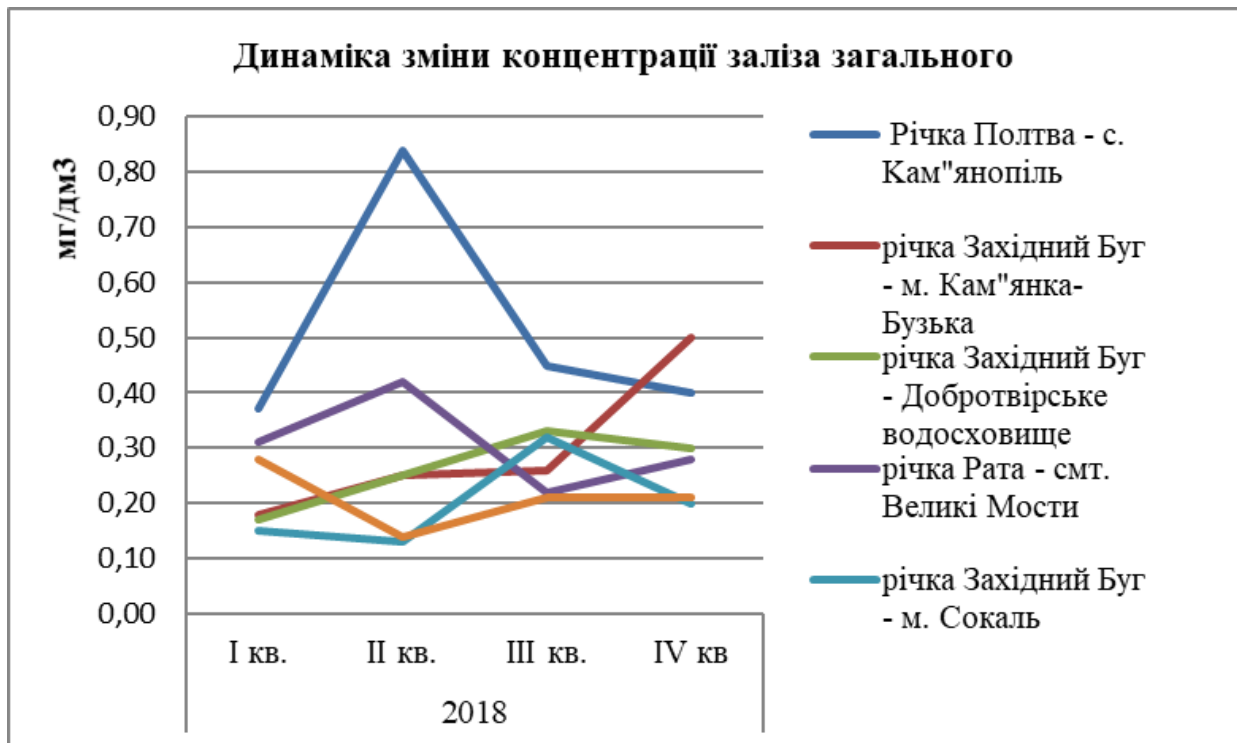


Рисунок 3.6 - Динаміка змін концентрації заліза загального в контрольних створах Західного Бугу (Львівська обл.), 2018 рік

Під час весняної повені із ростом водності зростає концентрація заліза, а мінералізація води (сульфати і завислі речовини) – знижується. І навпаки, у меженний період – мінералізація різко зростає до максимуму за рахунок підземного живлення, а концентрація розчиненого кисню – падає до мінімуму.

У створі «*р. Західний Буг – м. Кам'янка-Бузька*» вода була «помірно забрудненою», виявлено перевищення гранично допустимих норм амонію (від 5,42 до 11,72 рази), БСК₅ (до 1,86 рази), фосфатів (до 3,82 разів), заліза (від 1,6 до 5,9 разів) (див. рис. 3.4-3.7), нітритів (від 6,75 до 27,5 разів), завислих речовин (до 2,64 разів) і сульфатів (до 1,34 рази). На якість води в створі

здійснюють вплив стічні води КП «Львівводоканал» через р.Полтву, а також стічні води Буського ВУГК (див. рис.3.7).

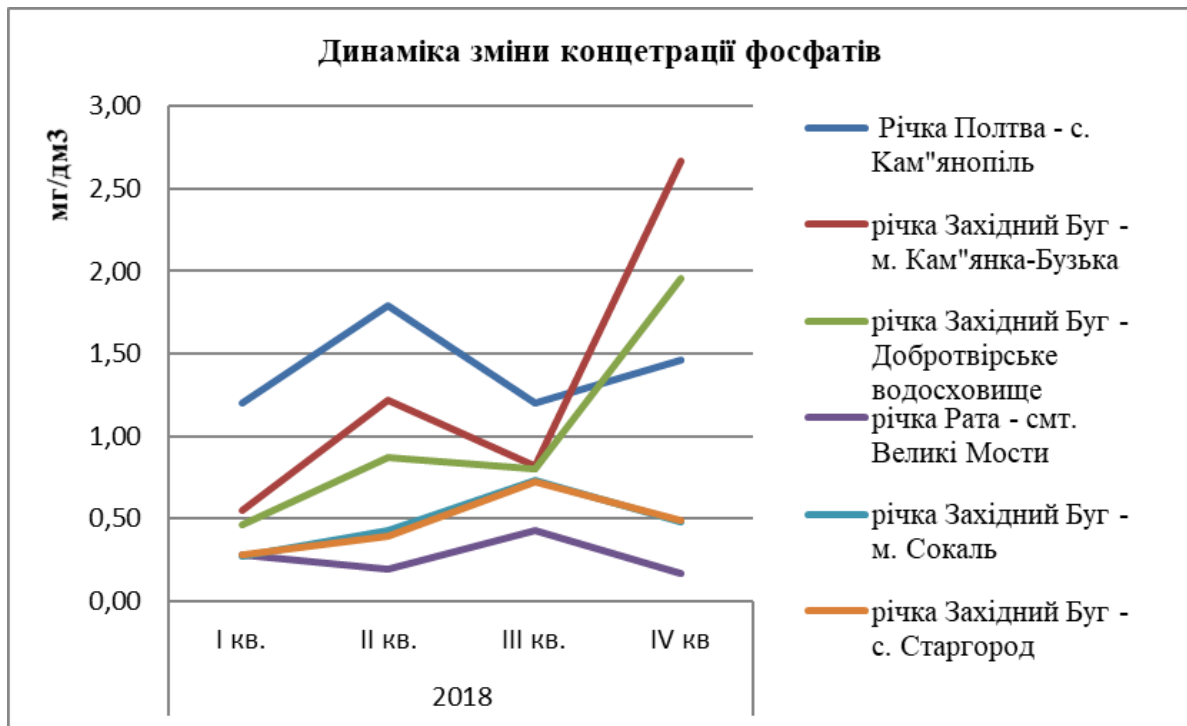


Рисунок 3.7 - Динаміка змін концентрації фосфатів в контрольних створах Західного Бугу (Львівська обл.), 2018 рік

У пункті спостережень «*р. Західний Буг – м. Добротвір*» вода характеризувалася як «помірно забруднена», зафіксовано перевищення гранично допустимих норм БСК₅ (до 2,62 рази), амонію (до 13,16 разів), нітритів (від 4,25 до 19,75 рази), фосфатів (до 4,53 рази), заліза (до 3,3 рази), завислих речовин (до 2,04 рази), а також невелике перевищення по сульфатах і ХСК. Порівняно низька якість води у пункті спостережень зумовлена застоюванням води у Добротвірському водосховищі і впливом стоків КП «Львівводоканал» через р. Полтву. На якість води в створі впливають стічні води ПАТ «Західенерго», КП «Кам'янкаводоканал» та несанкціоновані стоки.

У лівій притоці Західного Бугу, *р. Раті (смт. Великі Мости)*, вода була «слабко забрудненою», її якість була найкращою порівняно з якістю води в інших створах басейну. Виявлено перевищення гранично допустимих норм

нітритів (до 4,25 разів), заліза (до 7,4 разів), азоту (до 2,12 разів) та незначні перевищення фосфатів. На якість води в створі впливають стічні води м. Жовкви через р.Свиню, та м. Рави-Руської.

У пункті спостережень *«р. Західний Буг – м. Сокаль»* вода характеризувалася як «слабко забруднена», виявлено перевищення гранично допустимих норм БСК₅ (до 1,55 разів), амонію (до 3,38 рази), нітритів (від 1,75 до 9,75 разів), заліза (від 1,3 до 3,7 рази) і невеликі підвищення концентрацій завислих речовин, сульфатів, фосфатів, ХСК. На якість води в створі впливають стічні води КП «Червоноградводоканал».

У пункті спостережень *«р. Західний Буг – с. Старгород»* вода була «слабко забруднена». Зафіксовано перевищення гранично допустимих норм БСК₅ (до 1,51 разів), амонію (до 3,88 разів), нітритів (від 1,25 до 10,25 рази), заліза (від 1,2 до 5,0 разів) і (в незначній мірі) сульфатів, фосфатів, завислих речовин. На якість води в пункті спостережень впливають стічні води м. Сокаля.

Слів відмітити, що в порівнянні з 2013-2015 роками якість води погіршилась. За 2018 рік забір води у басейні із природних джерел становив 70,22 млн. м³, але із поверхневих водних об'єктів забрано лише 8,65 млн. м³ (лише 12,3%).

Згідно результатів моніторингових досліджень, у порівнянні із попередніми роками (2013-2017 р.р.) якість води у контрольних створах басейну погіршується, тому необхідно терміново вживати заходи щодо покращення екологічного стану річок басейну Західний Буг.

До основних недоліків існуючої системи моніторингу поверхневих вод відносять, зокрема, неможливість оперативної реєстрації аварійних забруднень водойм чи водотоків через відсутність систем безперервного контролю якісних характеристик вод.

Створення веб-інтегрованої системи моніторингу якості поверхневих вод в реальному часі із застосуванням математичних імітаційних моделей, картографування, ГІС-технологій, супутникового дистанційного зондування на

базі стаціонарної моніторингової мережі є основною метою забезпечення екологічної безпеки водної екосистеми [104-105].

На нашу думку, одним із найбільш дієвих заходів покращення роботи є оснащення контрольних створів автоматизованими дистанційними гідрологічними постами (АДГП) та комплексами (АГК) із автономно працюючим устаткуванням (аналіз води безперервно, або із заданою періодичністю за 2 – 6 параметрами) та застосування пересувних лабораторій (із обладнанням для відбору проб і аналізу води в польових умовах за 5 – 15 показниками).

Оцінку якості води зроблено згідно коефіцієнта забрудненості (КНД 211.1.1.106-2003, табл. 7) з порівнянням з ГДК для водних об'єктів рибогосподарського призначення (відповідно до Постанови КМУ від 27 травня 1996 р. № 552). Харківський інститут розробив методику оцінки якості поверхневих вод відповідно до якої показники порівнюються із ГДК. Розрахунок екологічної оцінки якості води проводиться за трьома блоками:

- 1) блок забруднення органічними речовинами (К1), який включає БСК, ХСК, розчинений кисень;
- 2) блок забруднення біогенними речовинами (К2), включаючи вміст: нітратів, нітритів, амонієвий азот, фосфати;
- 3) блок показників вмісту конкретних токсичних речовин (К3), який складається з одного (загального заліза) до восьми компонентів (загальне залізо, мідь, цинк, марганець, загальний хром, феноли, нафтопродукти, синтетичний поверхнево-активний речовин).

Результати обчислюються у вигляді інтегрального екологічного показника (КЕ). Оцінка якості поверхневих вод у створах Львівської області за 2018 рік представлена у таблиці 3.3.

Таблиця 3.3 - Класи та категорії для порівняння якості поверхневих вод

№	Назва пункту спостереження	квартал	блок К1	клас якості води	блок К2	клас якості води	блок К3	клас якості води	блок КЕ	клас якості води
1.	р. Полтва – с. Кам'янопіль	I	6,2	IV	14,8	У	3,7	III	9,33	У
		II	5,6	IV	30,2	У	8,4	У	16,05	У
		III	3,7	III	10,8	У	4,5	III	6,7	У
		IV	3,2	III	8,49	У	4,0	III	5,51	IV
2.	р. Західний Буг – м. Кам'янка-Бузька	I	1,61	II	7,2	У	1,8	II	3,51	III
		II	1,39	I	7,1	У	2,5	II	3,66	III
		III	1,0	I	5,0	III	2,6	II	2,86	II
		IV	1,9	II	6,6	У	5,0	III	4,5	III
3.	р. Західний Буг – Добротвірське водосховище	I	1,36	I	4,03	III	1,7	II	2,36	II
		II	1,58	II	4,87	III	2,5	II	2,98	II
		III	1,59	II	4,57	III	3,3	II	3,15	III
		IV	2,12	II	6,73	У	3,0	II	3,95	III
4.	р. Західний Буг – м. Сокаль	I	1,0	I	1,75	II	1,5	I	1,41	I
		II	1,09	I	3,16	II	1,3	I	1,85	II
		III	1,47	I	3,6	III	3,2	II	2,76	II
		IV	1,52	II	5,67	IV	2,0	II	3,04	II
5.	р. Західний Буг – с.Старгород	I	1,0	I	1,5	II	2,8	II	1,76	II
		II	1,09	I	3,26	II	1,4	I	1,92	II
		III	1,39	I	4,81	III	2,1	II	2,77	II
		IV	1,51	II	6,33	IV	2,1	II	3,31	II
6.	р. Рата – смт. Великі Мости	I	1,0	I	1,0	I	3,1	II	1,7	II
		II	1,0	I	2,44	II	4,2	III	2,54	II
		III	1,0	I	3,1	II	2,2	II	2,1	II
		IV	1,0	I	3,0	II	2,8	II	2,26	II

Якість води у створі р. Полтва- с. Кам'янопіль відноситься до V класу якості води (дуже погана) 7 категорії (дуже брудна).

Якість води у створах р. Західний Буг- м. Кам'янка-Бузька та Добротвірське водосховище якість води відноситься до III класу (забруднена) 4,5 категорії (слабко і помірно забруднена).

Якість води у створах р. Західний Буг- м. Сокаль та с. Старгород, а також в створі на р. Рата - смт. В. Мости якість води відноситься до II класу (добра) 2,3 категорії (чиста та досить чиста).

Згідно «Методики екологічної оцінки якості поверхневих вод за відповідними категоріями», води річки Західний Буг та інших річок басейну можна віднести за їх станом до III класу (задовільна) та II класу (добри) і відповідно до 4 категорії (задовільна) та 5 категорії (посередня) і відповідно 2 категорії (дуже добрі) та 3 категорії (добрі), а за ступенем їх чистоти (забрудненості) - до III класу (забруднена) та II класу (чисті) і відповідно до 4 категорії (слабко забруднена) та 5 категорії (помірно забруднена) і 2 категорії (чисті) та 3 категорії (досить чисті).

Для встановлення умов формування якості води під впливом антропогенних факторів фіксувались індекси і були визначені межі коливань екологічних показників водних об'єктів, які мають важливе значення для вирішення питань управління водними ресурсами, здійснення охорони навколишнього середовища та відновлення заходи.

Розробляється пропозиція удосконалення схеми розміщення існуючих пунктів моніторингу (див. рис. 3.8). До таких позицій відносять:

- перенести контрольний створ на річці Західний Буг в Старгороді (оскільки відбувається дублювання із пунктом моніторингу в селі Литовеж Волинської області, 7 км) в місто Буськ після скиду в р. Полтва;

- перенести контрольний створ на річці Західний Буг в м. Добротвір після Добротвірського водосховища (який є близько м. Кам'янка-Бузька) в с. Нестаничі. Ріка Київський потік (притока Західного Бугу) містить стоки вузлівського спиртзаводу.



Рисунок 3.8 - Карта-схема розміщення перспективних створів

3.4. Висновки та узагальнення до 3 розділу

Здійснений аналіз роботи Держводагентства України з метою впровадження стандартів ЄС в сфері якості води та управління водними ресурсами протягом 2018-2019 років. Проаналізоване техногенне забруднення ріки Західний Буг за результатами спостережень у контрольних створах. Встановлено значні масштаби забруднення, які призвели до незадовільного екологічного стану річки. Встановлені основні забруднювачі, серед яких найбільшими є Львівводоканал, водоканали Червоноградсько-Сокальського промислового району, Добротвірська ТЕС. З ціллю отримання більш коректних результатів запропоновано перемістити контрольні створи у місця, де результати оцінки відібраних із них проб були б доповнюючими до інформації щодо загального стану річки. Запропоновано впровадження безперервного контролю стану води у Західному Бузі з ціллю проведення в разі необхідності оперативних коригуючи заходів.

Наведені результати аналізів проб води із контрольних створів ріки Західний Буг у Львівській області. Річка Полтва після витоку із міста Львів є найбільш забрудненою річкою басейну і характеризувалася як «дуже брудна». Зафіксовано перевищення ГДК щодо БСК₅ до 20 раз, ХСК до 7,37 разів, завислих речовин 7 разів, амонію до 50 раз, нітритів до 37 раз, фосфатів у 8

разів, заліза у 8,4 раз і сульфатів до 1,72 рази. Основним джерелом забруднення є застарілі очисні споруди «Львівводоканалу» та його мулові майданчики. Води усіх інших рік відносять до «помірно забрудненої» та «слабко забрудненої».

Одним із шляхів покращення роботи басейнового управління водних ресурсів ріки Західний Буг є оснащення контрольних створів автоматизованими дистанційними гідрологічними постами.

Основні результати досліджень, приведених у 3 розділі в повній мірі висвітлені у публікаціях [208, 210, 219, 224, 227, 228, 233, 234].

РОЗДІЛ 4.

ЗАСТОСУВАННЯ ГІДРОБІОНТІВ ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ ПОВЕРХНЕВИХ ТА СТІЧНИХ ВОД

4.1. Концепція розімкнутого біологічного конвеєра та її застосування для очищення поверхневих і стічних вод

Потребують детальних досліджень технології біологічного очищення поверхневих та стічних вод, які широко досліджуються цілим рядом дослідників. Особливої актуальності ці дослідження набувають на сучасному етапі розвитку людства, який характеризується переоцінкою відносин до довкілля і поверненням в усіх галузях антропогенної діяльності та аспектах життєдіяльності до природних умов, природних продуктів, природних технологій. Як приклад можна навести стрімкий зріст популярності до органічних продуктів харчування, повернення (де це можливо) самоплинності річок, використання у адсорбційних технологіях природних дисперсних сорбентів [106, 107]. Зростає цікавість до біологічних технологій (в тому числі до біологічних методів очищення стічних вод). Це такі технології як аеробний та анаеробні методи очищення із використанням відповідних біоценозів, використання гідробіонтів, використання штучно створених водно-болотних ділянок (біоплато).

Автори [108], [109] вказують на перспективність технології анаеробного очищення фільтратів, яка дозволяє окрім очищеного фільтрату отримувати ще й енергетичний ресурс – біогаз. Для очищення фільтратів пропонується двостадійний (анаеробно – аеробний) процес. Для першої стадії пропонується UASB реактор, для другої – аерована лагуна. Згідно досліджень авторів така технологія дозволяє досягти 99,6% очищення від амонійного азоту та зменшення COD – 66–94%. Але оскільки анаеробний процес чутливий до змін температури та вмісту токсичних речовин, реалізація цієї технології для накопичених фільтратів, що характеризуються різним хімічним складом, технологічно проблемна.

У [110] наводять порівняльну оцінку різних варіантів біологічних аеробних та анаеробних способів очищення фільтратів: ASBR-технологія, UASB-технологія, MBR-технологія, MBBR - технологія, аерована лагуна. Аналізом встановлено, що найбільша ступінь видалення COD була досягнута у аерованій лагуні (95%). Дослідженнями [111, 112] також підтверджена перспективність використання аерованої лагуни як однієї із стадій комплексної технології очищення фільтратів. Приводиться приклад очищення фільтратів Львівського (Грибовицького) сміттєзвалища в Україні.

Значна кількість досліджень присвячена застосуванню гідробіонтів для очищення забруднених стічних вод. Яскравим прикладом очищення забруднених поверхневих вод в акваторіях рік України став бурхливий неконтрольований розвиток водоростей (і в значній мірі синьо – зелених водоростей). Вони отримали сприятливі умови для розвитку внаслідок заневищення гідросфери продуктами життєдіяльності людини – сполуками фосфору та азоту. Сприяла розвитку водоростей також поява мілководних ділянок, які добре прогріваються сонцем, внаслідок будівництва штучних водосховищ на Дніпрі, Дністрі, Південному Бузі та інших ріках України. Водорості засвоюючи забруднення сприяють очищенню води, але на стадії відмирання створюють вторинне забруднення (виділення токсичних речовин в повітря і у водне середовище). Цим вони завдають значної шкоди довкіллю.

Автори [113] проводили огляд досліджень щодо використання водоростей для очищення фільтратів полігонів твердих побутових відходів. Відзначається, що мікроводорості слід розглядати як перспективне стійке доповнення до комплексних технологій очищення фільтратів. Ряд дослідників присвятили свої дослідження пошукам оптимального складу консорціуму мікроводоростей для досягнення максимальних ефектів очищення забруднених водних середовищ [114, 115]. Накопичену біомасу на думку [113] доцільно використовувати як сировину для виробництва біопалива та біопродуктів із доданою вартістю для біоекономіки.

Значна кількість досліджень присвячена використанню для очищення забруднених стоків вищих водних рослин [116, 117]. Напевне найбільш популярною рослиною, яка використовується для цих цілей, в останній час є *Eichornia crassipes*, або водний гіацинт [118, 119]. На сьогоднішній день немає одностайної думки щодо доцільності застосування цієї рослини для очищення забруднених поверхневих вод. Як і у випадку із ціанобактеріями неконтрольоване розповсюдження цієї рослини створює екологічну загрозу в період її відмирання. Але ефективність очищення нею забруднених вод підтверджується цілим рядом досліджень. Водяний гіацинт нерідко розглядають як швидкоростучу водяну рослину для очищення забруднених водних середовищ, обеззаражування каналізаційних відстійників, усунення неприємних запахів, отримання біомаси для різних цілей.

Велика кількість досліджень свідчить про ефективність очищення стічних вод від різних типів поллютантів (органічні забруднення, амонійний азот, важкі метали) із використанням штучно організованих водно-болотних ділянок (які часто носять назву біоплато). Для формування біоплато використовувались такі рослини як очерет [120], верба [121], ячмінь, овес, кукурудза, жито [122], а також комбінації із різних типів рослин [123]. Автори [124,125] досліджували перспективність застосування біоплато для очищення фільтратів Львівського (Грибовицького) сміттєзвалища. Але дані експериментальних досліджень цього методу автори не приводять. Технологія біоплато за невеликих капітальних та експлуатаційних затрат дозволяє забезпечити достатню ступінь очищення. На нашу думку вона може застосовуватись як один із елементів комплексних технологій очищення фільтратів.

Концепція «біологічного конвеєра» розроблена в Інституті колоїдної хімії та хімії води ім. А.В.Думанського за ініціативи і активної участі професора Петра Гвоздяка [126]. Технологічна суть біоконвеєра полягає в тому, що на шляху води, яку потрібно очистити, розміщені гідробіонти — анаеробні бактерії, аеробні мікроорганізми (копіотрофи, оліготрофи, найпростіші), фільтратори, хижаки. Перебуваючи на своїх «робочих місцях», вони

«виїдають» із води розчинені у ній органічні сполуки і біомасу (тіла) організмів. На думку авторів перевагами біоконвейера є можливість очищення будь-яких (природних, зливових, побутових, промислових стічних) вод, що містять розчинені органічні сполуки, навіть гранично токсичні, канцерогенні чи мутагенні, за будь-яких їх концентрацій. Вважається, що біоконвеєр дає змогу доводити якість очищеної води до будь-якого заданого ступеня чистоти. Він знімає проблему надлишкової біомаси, оскільки вона споживається і мінералізується у трофічному ланцюгу. При цьому чим більша кількість трофічних рівнів задіяна у біоконвеєрі, тим менше біомаси залишається в очищеній воді. На думку авторів достатньо мати в очисній споруді трофічний ланцюг у 2–3 ланки, щоб зменшити кількість надлишкової біомаси у 100–1000 разів. Оскільки автори пропонують компонувати у біоконвейері трофічний ланцюг, то такий біоконвейер повинен складати (або максимально наближатись) до замкнутої екобіологічної системи, назвемо його умовно «замкнутим біоконвейером».

Групи науковців, очолюваних П.Гвоздяком, розробили окремі варіанти «біоконвейерів» для очищення токсичних стоків: токсичних відходів Чернігівського ВО «Хімволокно» (Україна), основним забруднювачем яких є гексаметилендіамін [127]; стічних вод АТ «Мотор Січ» (Україна), які забруднені нафтопродуктами та іонами нікелю [128], стічних вод ВО «Лакофарба» (Білорусь), які забруднені токсичними органічними забрудненнями: ксилолом, толуолом, фталевим і малеїновим ангідридами, циклогексанолом, акролеїном тощо [127].

Нами проведений аналіз перспективи очищенням поверхневих та стічних вод із застосуванням біоконвеєра, який розглядався як комплекс біологічних технологій із застосуванням декількох систем гідробіонтів. Гідробіонти не об'єднані у трофічний ланцюг. Надлишкова біомаса штучно вилучається за межі створеної екосистеми і використовується для синтезу біогазу. Тому на відміну від попередньої концепції такий вид біоконвейера ми умовно назвали «розімкнутий біологічний конвеєр».

Основною ідеєю концепції замкнутого біологічного конвейера є побудова у технологічній схемі очищення стоків трофічного ланцюга. Завдяки цьому реалізується на думку авторів основна перевага методу біологічного конвейера – відсутність накопичення біомаси [126]. Надлишкова біомаса споживається і мінералізується в трофічному ланцюгу. В загальному вигляді схема біоконвейера закритого типу може бути представлена у вигляді (рис.4.1).

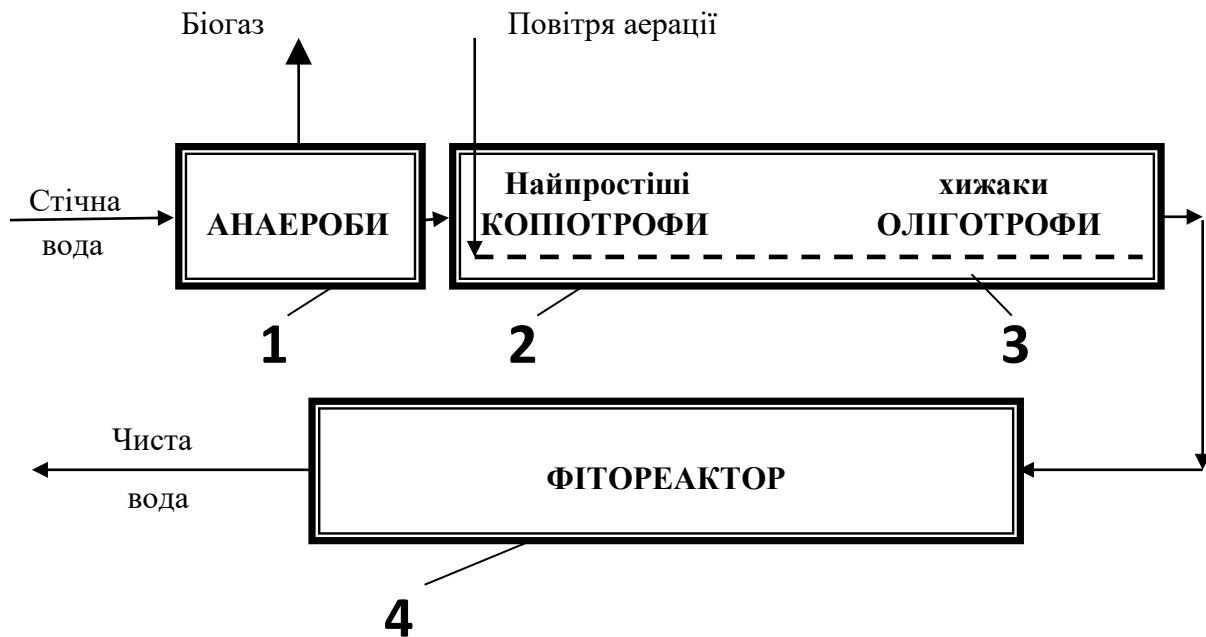


Рисунок 4.1 - Принципова схема біоконвейера закритого типу: 1 – зона анаеробного біореактора, 2 – зона аеробного біореактора, 3 – зона зоореактора, 4 – зона фітореактора.

На нашу думку організація трофічного ланцюга для біоконвейера не є цілком оправданою. Зона біореактора, в якій розміщені оліготрофи, головним завданням якої є утилізація надлишкової біомаси (яка є цінною сировиною для виробництва біогазу), практично не бере участі в очищенні стічної води. Слід зауважити, що за всіх намагань авторам не вдалось досягти повної утилізації біомаси всередині закритої системи. Поза увагою залишилась зона фітореактора, звідки надлишкова біомаса повинна відводитись і утилізуватись.

Окрім того, для всіх зон автори пропонують використовувати для іммобілізації гідробіонту один тип носія, який вони вважають за універсальний і оптимальний. Це носій типу ВІЯ (волокнистий носій вієподібного вигляду,

«вії» якого складаються із капронового текстурованого джгутового волокна). Без сумніву такий носій має значну площу масообміну, на якій і проходить іммобілізація гідробіонту. Але вважати його універсальним на нашу думку надто сміливо, хоча б тому, що універсальних рішень не існує в принципі.

Головною відмінністю схема «розімкнутого біологічного конвеєра» є відсутність трофічного ланцюга і організований примусовий вивід надлишкової біомаси на стадію її утилізації. Принципова схема розімкнутого біологічного конвеєра приведена на рис.4.2.

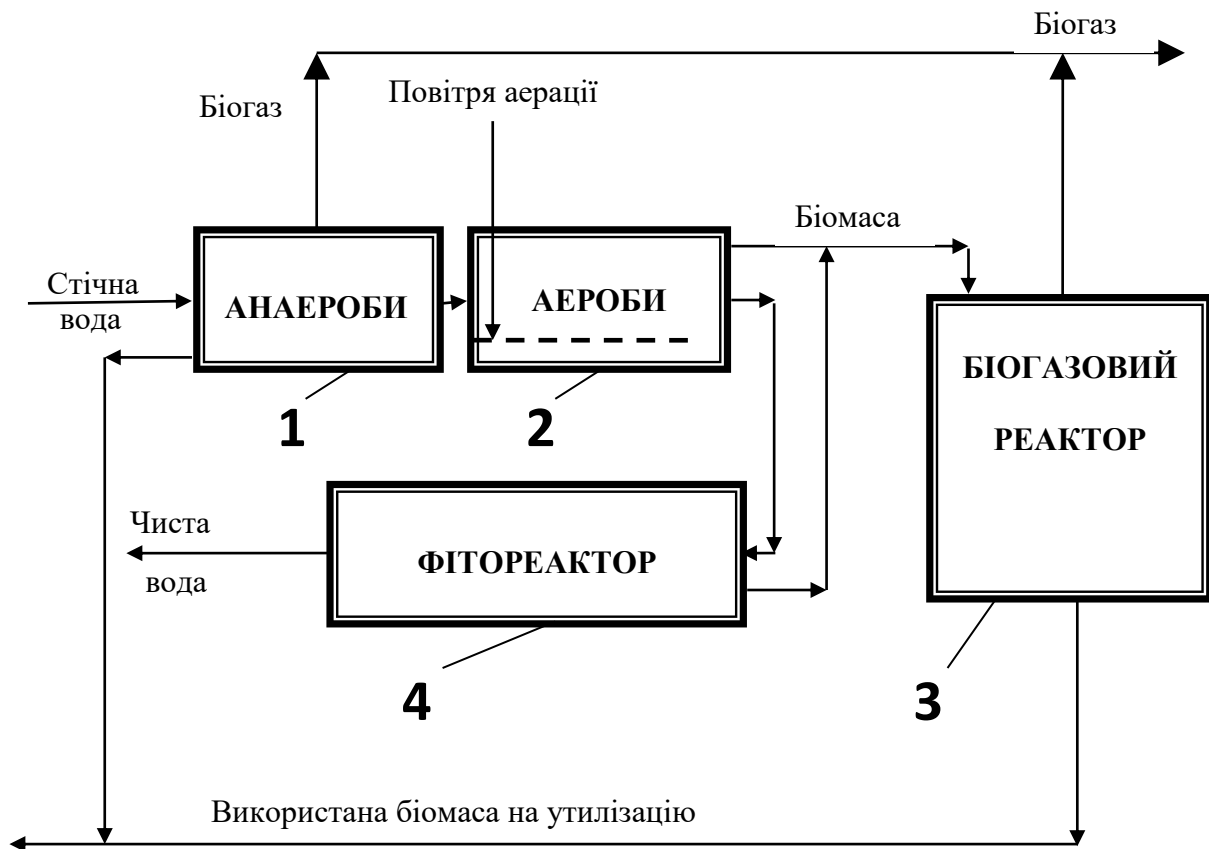


Рисунок 4.2 - Принципова схема розімкнутого біологічного конвейєра: 1 – зона анаеробного біореактора, 2 – зона аеробного біореактора, 3 – зона біогазового реактора, 4 – зона фітореактора.

Приведена на рис 4.2 загальна схема розімкнутого біоконвейєра може адаптуватись до конкретних умов очищення. Повинні враховуватись доступна

площа для розміщення установки та фізико-хімічної характеристики стоків, які підлягають очищенню. В загальному ж ми вважаємо що доцільною є за можливості відмова від анаеробної зони, яка є достатньо чутливою і вимагає підтримання жорстких умов очищення. Доцільним також є розширення за можливості зони фітореактора і компонування її більш широким спектром гідробіонтів. Ефективність застосування для очищення гідробіонтів доведена дослідженнями ряду науковців, опис яких приведений вище (водоростей, водоплаваючих рослин, рослин штучних водно-болотних угідь). Щодо біогазового реактора, то необхідним є проведення додаткових досліджень з ціллю встановлення оптимальних умов когенерації біогазу із використанням як сировини композиції із різних видів біомаси.

Нами проводились дослідження щодо особливостей метаногенезу із ціанобактерій [129, 130]. Результати досліджень можуть бути використані для встановлення оптимальних умов роботи біогазового реактора в умовах змінного складу сировини.

4.2. Перспективи використання синтезованої біомаси ціанобактерій як органо-мінеральних добрив

«Цвітіння» водосховищ – це процес очищення їх води від забруднень, що вносяться із стоками полів, недостатньо очищеними муніципальними стоками. Можна розглядати цей процес як один із елементів розімкнутого біологічного конвеєра, де надлишкову біомасу необхідно виводити із системи для утилізації.

Проведені дослідження на прикладі Кременчуцького водосховища показали, що частково розв'язати чи хоча б знизити гостроту екологічних проблем, пов'язаних із «цвітінням» водосховищ, може примусове вилучення надлишкової біомаси із водних екосистем з подальшою її біоконверсією. Широкий спектр застосування надлишкової біомаси ціанобактерій, що утворюється під час «цвітіння» водойм, зумовлений головним чином вмістом у її хімічному складі компонентів, які можуть бути використані як безпосередньо у багатьох галузях промисловості, так і задіяні у біотехнологічних процесах.

Зокрема, найперспективнішим є залучення концентрованої органічної речовини для отримання біогазової суміші. Одним із перспективних шляхів використанням відходів ціанобактерій після одержання біогазу є застосування їх у сільському господарстві як біодобрив.

Загалом ціанобактерії добре відомі здатністю фіксувати атмосферний азот (N_2) або шляхом вільного проживання, або через симбіотичні асоціації. Також проведено ряд досліджень, результати яких доводять, що застосування ціанобактерій із різними культурами здійснює позитивний вплив на їх проростання, ріст та урожайність [131-136]. Окрім того, ціанобактерії забезпечують додаткове внесення сільськогосподарським культурам до 20 – 30 кг N на га. Також проведені дослідження [137-142] свідчать, що використання ціанобактерій поліпшує структуру ґрунтів та може використовуватися при рекультивації кислих та лужних ґрунтів за рахунок зниження рН. Отже, використання ціанобактеріальних клітин дає нам просте, дешеве та ефективне біодобриво із повільним вивільненням елементів живлення для підвищення продуктивності сільськогосподарських культур та рекультивації деградованих земель у тих регіонах, де зазвичай застосовується дуже мало хімічних добрив або їх немає.

Але ціанобактерії після анаеробного зброджування мають іншу структуру і склад, чи не вплине це на використання їх як добрива? Тому нами проводились додаткові дослідження, описані нижче.

У таблиці 4.3 наведено основні агрохімічні показники відпрацьованої біомаси ціанобактерій.

В перерахунку на суху речовину в цій відпрацьованій біомасі найбільшу цінність можуть складати:

1. Зола, 12,6 %
2. Азот загальний, 6,36 % (амонійний, 5,9 %)
3. Фосфор загальний, 2,1 %
4. Вміст мікроелементів, особливо рухомої сірки, яка сприяє ефективному засвоєнню азоту в рослинах

Таблиця 4.3 - Визначення основних агрохімічних показників відпрацьованої біомаси ціанобактерій

Назви показників	Одиниці виміру	Фактичне значення		Нормативний документ на методи випробувань
		Суша речовина	натур. вологість	
Кислотність:				ГОСТ 26712-85- ГОСТ 26718-85
рН сольове	<i>pH</i>		5,9	
рН водне	<i>pH</i>		6,1	
Волога	%	-	96,1	
Зола	%	12,6		
Фосфор загальний	%	2,1	0,08	
Калій загальний	%	0,8	0,03	
Азот загальний	%	6,36	0,25	
Азот амонійний	%	5,90	0,23	
Кальцій (як рослина)	%	1,68	-	
Кальцій (як ґрунт)	<i>мг/кг</i>	600		
Магній (як ґрунт)	<i>мг/кг</i>	360		
Сірка рухома (в ґрунті)	<i>мг/кг</i>	21,2		ГОСТ-26490-85
<i>Мікроелементи:</i>				МУ по атомно-абсорбційному визначенню
мідь (Cu)	<i>мг/кг</i>	3,2		
цинк (Zn)	<i>мг/кг</i>	5,86		
марганець (Mn)	<i>мг/кг</i>	77,8		
кобальт (Co)	<i>мг/кг</i>	1,95		ГОСТ 10.154-83
бор (B)	<i>мг/кг</i>	2,22		

Відпрацьована біомаса ціанобактерій, якщо її попередньо зневоднити, може використовуватися як органо-мінеральне добриво, оскільки в ній

міститься поєднання органічної складової з мінеральною. Походження і склад відпрацьованої біомаси може перспективно використовуватися в органічному землеробстві для одержання екологічно чистої продукції, оскільки не містить небезпечних і токсичних речовин, а також сторонніх (хімічних) баластних речовин.

Збалансоване поєднання досить значної кількості азоту з фосфором та сіркою дасть можливість ефективного його засвоєння рослинами, оскільки такий комплекс є необхідний для росту та розвитку майже всіх рослин.

Широкий спектр вмісту навіть незначної кількості мікроелементів, сприятиме кращому забезпеченню для росту та розвитку рослин.

Біогазова технологія дозволяє отримати в найкоротші терміни за допомогою анаеробного зброджування натуральне біодобриво, яке містить біологічно активні речовини та мікроелементи. Основною перевагою біодобрив перед традиційними є форма, доступність та збалансованість всіх елементів живлення, високий рівень гуміфікації органічної речовини, яка слугує потужним енергетичним матеріалом для ґрунтових мікроорганізмів, тому після внесення в ґрунті відбувається активізація азотофіксуючих та інших мікробіологічних процесів. Це створює позитивний вплив на ґрунтову родючість та поліпшення фізико-механічних властивостей ґрунту. Використання біодобрив для вирощування сільськогосподарських культур дозволить знизити використання хімічних добрив, які несуть негативний вплив на якість і родючість ґрунтів.

Експериментальні дані вказують на практичну можливість і економічну доцільність використання органічної маси ціанобактерій, яка вилучається із плям цвітіння в акваторії дніпровських водосховищ, для промислового виробництва біогазу із подальшим застосуванням відпрацьованого субстрату як збалансованого орґано-мінерального добрива в лісовому та сільському господарстві.

Проводились також дослідження, ціллю яких було визначення найбільш сприятливої концентрації відпрацьованого субстрату із синьозелених

водоростей для використання в сільському господарстві. Для досягнення цієї мети визначались рівні токсичності різних концентрацій субстрату методом біотестування

Для визначення посівних якостей (ступеня проростання) насіння, як одного із критеріїв оцінки можливості використання біомаси ціанобактерій після метаногенезу, як добрива використано два види культурних рослин: пшениця тверда – *Triticum durum* L. (однодольні) і горох посівний – *Pisum sativum* L. (дводольні).

Для проведення досліджень використовували відпрацьовану біомасу ціанобактерій, розведену із дистильованою водою. Для одержання достовірних даних дослід проводили двічі (змінюючи температурний режим) та в кожному із дослідів здійснювали повторення зразків.

Пророщування проводилося в чашках Петрі з використанням відходів в різних розведеннях (1:10, 1:50, 1:100, 1:200). Схожість визначалася у відсотках пророслих із 100 насінин в порівнянні з контролем (бідистилят) у трьох повторюваностях. Результати досліджень наведено на рисунку 4.3.

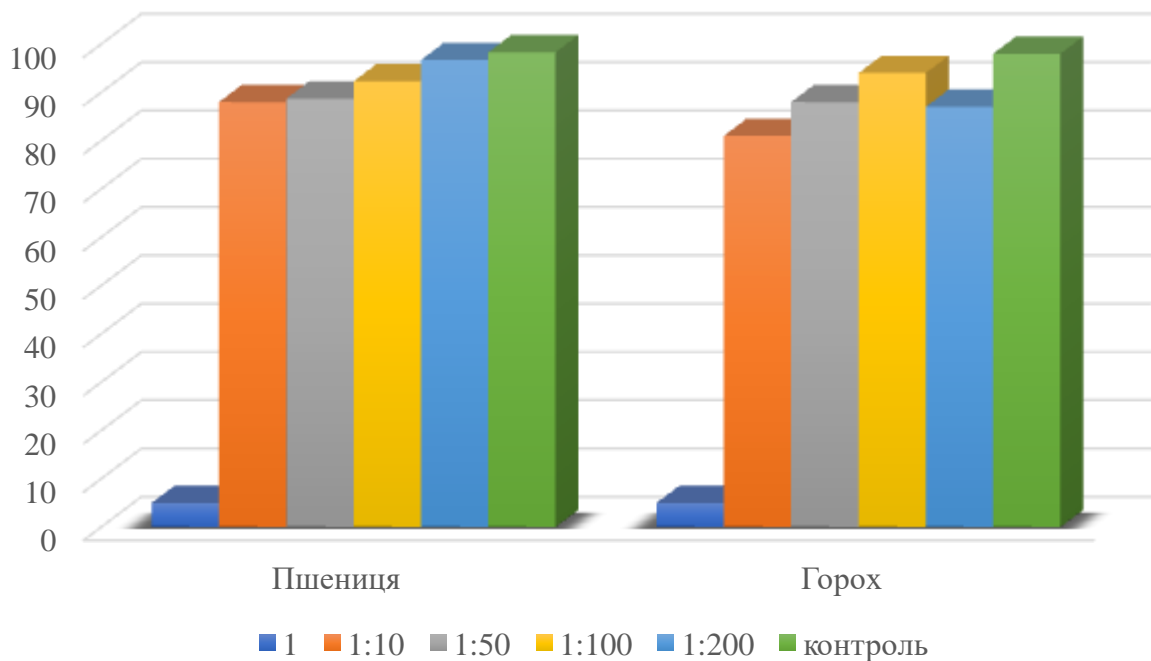


Рисунок 4.3 - Схожість (%) культурних рослин при добавлянні відпрацьованого субстрату у різних розведеннях у першому досліді

Протягом періоду досліджень температура складала $+25^{\circ}\text{C}$, а $\text{pH}=6,0$.

Детальний аналіз результатів досліджень проростання гороху і пшениці при впливі субстратів з різною концентрацією дозволив виявити причини, які впливають схожість даних тест-об'єктів:

- схожість досліджуваних культурних рослин у бідистильованій воді (контроль) становить – 90 і 88 % для пшениці та гороху відповідно;
- схожість пшениці при розведеннях субстрату 1:10 і 1:50 зменшується на 1,7 і 1,0 %, а при 1:100 і 1:200 – збільшується на 5,6 і 7,0 % відповідно;
- схожість гороху при розведеннях субстрату 1:10 зменшується на 7 %, 1:50 – не змінюється, 1:100 і 1:200 – збільшується на 6,0 та 1,0 % відповідно;
- оптимальними для використання як біоорганічного добрива є розведення відпрацьованого субстрату 1:200 для пшениці та 1:100 для гороху.

Під час другого пророщування умови було змінено: температура складала $26,5^{\circ}\text{C}$, а $\text{pH}=8,0$. Пророщування проводилося в чашках Петрі з використанням субстрату в різних розведеннях (1:10, 1:50, 1:100, 1:200), а також додатково – 1:500 і 1:1000. Схожість визначалася у відсотках пророслих з 100 насінин порівняно з контролем (бідистиллят) у двох повторюваностях. Результати досліджень наведено на рисунку 4.4.

Детальний аналіз результатів досліджень проростання тест-культур при впливі субстратів з різною концентрацією дозволив виявити причини, які впливають на схожість насіння:

- схожість пшениці при розведеннях субстрату 1:10 і 1:200 є вищою порівняно з контролем;
- схожість гороху при розведенні 1:50 зменшується на 1,5 %, а при 1:200 – на 3 % порівняно з контролем;
- оптимальними для використання як біоорганічного добрива є розведення відпрацьованого субстрату 1:200 – для пшениці, та 1:100 – для гороху.

Схожість тест-об'єктів при менших концентраціях субстрату (1:500, 1:1000):

- для пшениці збільшилась на 10 % та 3 % відповідно, порівняно з бідистилятом;

- для гороху зменшилась на 9 % та 19,5 % відповідно, порівняно з контролем.

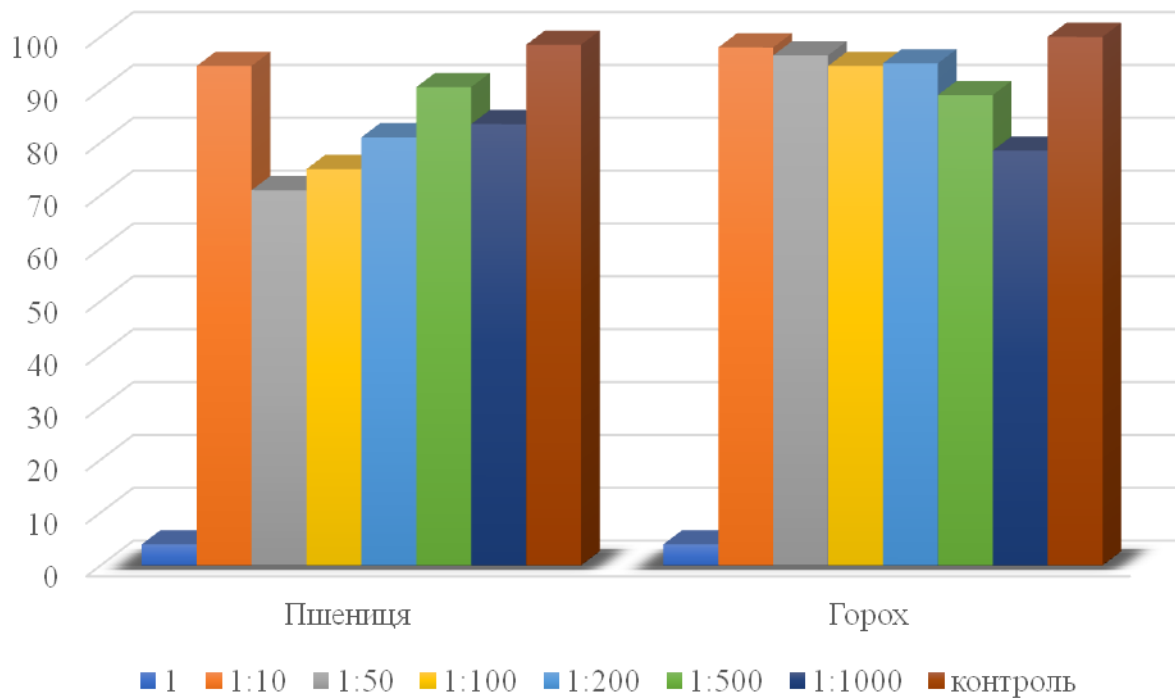


Рисунок 4.4 - Схожість (%) культурних рослин при добавлянні відпрацьованого субстрату у різних розведеннях у другому досліді

Таким чином встановлено оптимальне для використання як біоорганічного добрива є розведення відпрацьованого субстрату 1:500 для обох культур.

Отже, надмірна кількість добрив може здійснювати інгібуючий вплив на процес проростання насіння культурних рослин. Потрібно детальніше дослідити кінетику впливу біомаси на ріст і розвиток культурних рослин, особливо таких які можуть бути використані для біологічної рекультивації.

4.3. Утилізація надлишкової біомаси ціанобактерій із технології відкритого біологічного конвеєра для виробництва різних видів продукції

Значні екологічні проблеми пов'язані із забрудненням водойм не в повній мірі очищеними муніципальними стоками [143], фільтратами сміттєзвалищ [144], важкими металами [145].

Механізми евтрофікації та динаміка пов'язаних з цим екологічних факторів (заростання судинних водних рослин, рН, БСК₅, концентрація поживних речовин, хлорофіл «а» та кисень) вивчались в умовах біогідроценозів різних типів водойм у Польщі [146], Румунії [147], Сербії [148] та інших країнах Східної Європи.

Річка Дніпро - одна з найбільших водних шляхів Європи, яка забезпечує прісною водою 65% сільськогосподарської та 75% промислової продукції, а також 80% українського населення. Будівництво каскаду з шести водосховищ у середині ХХ століття не тільки збільшило економічний потенціал Дніпра, а й поставило Україну перед низкою нових екологічних проблем, спричинених цвітінням води. Це сезонне явище (з червня по вересень) - це масовий розвиток токсичних синьо-зелених планктонних мікроводоростей (ціанобактерій) внаслідок широкомасштабної евтрофікації малотікучих водойм. Раніше водосховища Дніпровського каскаду [149] класифікували за допомогою Індексу трофіки (TSI), який був розроблений Флоридським департаментом охорони навколишнього середовища. Обговорюється також динаміка TSI за період з 1986 по 2016 рік, а також значення концентрації фосфору та хлорофілу «а». Його наявність характерна для видів усіх справжніх підрозділів водоростей (*Phycobionta*) та судинних рослин (*Embryobionta*).

Досі залишається відкритим питання про спектрофотометричне визначення бактеріо-хлорофілу, домінуючого пігменту фотосинтетичної системи синьо-зелених (не справжніх) водоростей, які є прокаріотичними одноклітинними організмами з тамелом пальмелоїдного та трихального типу.

Цвітіння води, домінуючим агентом якої в умовах дніпровських водосховищ є ціанобактерія *Microcystis aeruginosa* Kützinger, слід розглядати як екологічний сигнал про порушення структурної та функціональної організації водних екосистем (біогідроценоз) в результаті різке збільшення вмісту азоту, фосфору та вуглецю, доступного для автотрофних гідробіонтів.

Ця проблема разом із підвищенням цін на природний газ, що експортується Україною, нашою нашою на ідею використання біомаси ціанобактерій для виробництва біогазу [150].

Видалення їх надмірної кількості з водойм не тільки покращить природну якість води, відновить хімічний та біологічний режими цих екосистем, але й отримає дешеве біопаливо та безкоштовне добриво для ферм (табл. 4.4.).

Таблиця 4.4 - Екологічні та економічні проблеми та результати нового впровадження біотехнологій

Проблеми	Результати
Погіршення якості питної води	Новий відновлюваний енергетичний ресурс (біомаса ціанобактерій)
Масивне задушення риби та інших гідробіонтів	Виробництво дешевого біопалива та органічних мінеральних добрив
Зменшення рекреації у акваторних та прибережних територіях	Покращення якості питної води
Висока ціна експортного газу	Відновлення прибережних екосистем

За мінімального обсягу первинного видобутку (50 кг/м^3) літоралу (глибина до 2 м; 18,5% акваторії) лише на Кременчуцькому водосховищі ($2,250 \text{ км}^2$), щорічно протягом року можна збирати близько 4,14 - 107 тонн біомаси у вегетаційний період (70–120 днів), що становить близько 2,51 - 105 т сухої

органічної речовини. Завдяки біометаногенезу можна отримати до 18,84 млн. м³ метану або видобути близько 11 тис. тон ліпідів для виробництва біодизеля, а також отримати до 25 млн. тон рідких біологічних добрив [129].

Для мікроскопії клітин ціанобактерій використовували скануючий електронний мікроскоп REM-106. Його основні характеристики включають максимальний розмір зображення (1280 × 960 px), діапазон регулювання тиску в камері (1–270 Па), діапазон тиску, що прискорюється (0,5–30,0 кВт), діапазон регулювання збільшення (15–3 • 10⁵) та ін. .

Вимірювання масової частки (%) основних хімічних елементів у сухій біомасі ціанобактерій проводили за допомогою рентгенівського флуоресцентного аналізатора EXPERT-3L (основними параметрами є діапазон хімічних елементів: від 12Mg до 92U, діапазон масових часток (концентрацій) елементів: 0,01–99,90%, а еквівалентна межа дози рентгенівського випромінювання на поверхні приладу не перевищує 74 нЗв/год).

Токсичну дію водних розчинів ціанобактеріального субстрату та дигестату визначали відповідно до Рамкової директиви про води (2000/60/ЄС) та Міжнародної організації зі стандартизації: Якість води - Визначення інгібуючого рухливості *Daphnia magna Straus* (Cladocera , Ракоподібні) - Тест на гостру токсичність (ISO 6341: 1996).

Для утворення хламідоспор культуру *Phytophthora infestans* витримували протягом трьох місяців, не пересіваючи за + 10 ° С у живильному середовищі вівсяного гороху (на 1 літр бідистиляту 20 г агар-агару, 50 г вівсяних пластівців, 10 г сахарози і 100 мл екстракту соку гороху; стерилізація 25 хв при 1 атм.). Хламідоспора проростає в мікрогіфу з утворенням конідій. Хламідоспори штамів грибів мають підвищену активність (100% схожість). Кількість спор визначали простим підрахунком конідій, що проросли в чашках Петрі.

У лабораторних дослідженнях використовували оптичний квантовий лазерний генератор марки LTI – 500: довжина хвилі променя становила 1062 нм, частота імпульсів 50-1000 Гц (рис. 4.5). В експерименті лазерна обробка

біомаси ціанобактерій тривала до тих пір, поки її не нагрівали до температури + 46° С, що запускає механізм фототермічного руйнування поверхневих структур бактеріальних клітин із вивільненням внутрішньоклітинних біомолекул.



Рисунок 4.5 - Установка лазерного опромінення

Для проведення акустичної кавітації суспензія ціанобактерій вводилась в ультразвуковий реактор (рис.4.6).

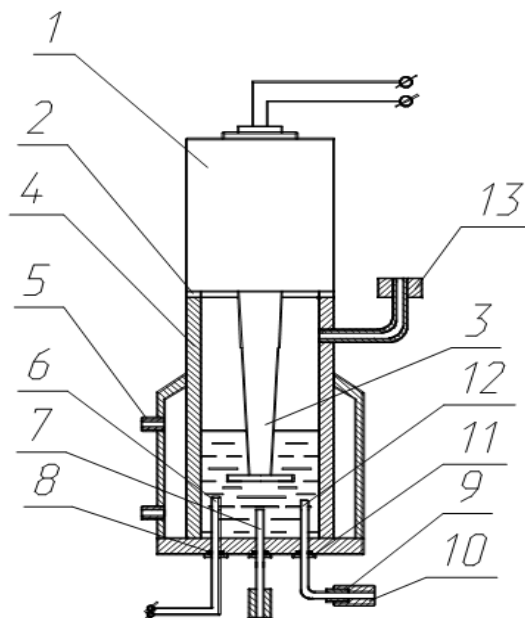


Рисунок 4.6 - Схема реактора для процесу обробки суспензії ціанобактерій ультразвуком: 1 – магнітостриктор, 2,8,9 – ущільнення, 3 – хвилевід, 4 – реактор, 5 – штуцери для теплоносіїв, 6 – термопара, 7 – штуцери вводу газів, 10, 11 – накидні гайки, 12 – пробовідбірник, 13 – штуцери виходу газів

Ультразвукові коливання (частота – 22 кГц, потужність – 35 Вт, інтенсивність – $1,65 \text{ Вт/см}^3$ на одиницю об'єму) від генератора УЗДН-2Т передавались за допомогою магнітострикційного випромінювача, зануреного в досліджуване середовище ($V=150 \text{ см}^3$). Протягом всього процесу через досліджувану суспензію барботували CO_2 . Реактор безперервно охолоджувався проточною водою. Умови проведення ультразвукової обробки: $T=298 \text{ К}$, $P=1 \cdot 10^5 \text{ Па}$, $\nu_{\text{УЗ}}=22 \text{ кГц}$ [129].

Визначення ефективності обробки суспензії ціанобактерій в полі гідродинамічної кавітації проводилась в гідродинамічному кавітаторі (рис. 4.7), де як кавітуючий орган використовували трилопатеву крильчатку клиновидного профілю з гострою передньою і тупою задньою кромками, частота обертів робочого колеса складала 4000 об/хв. У робочу ємність кавітатора заливали 1 л суспензії ціанобактерій [129].

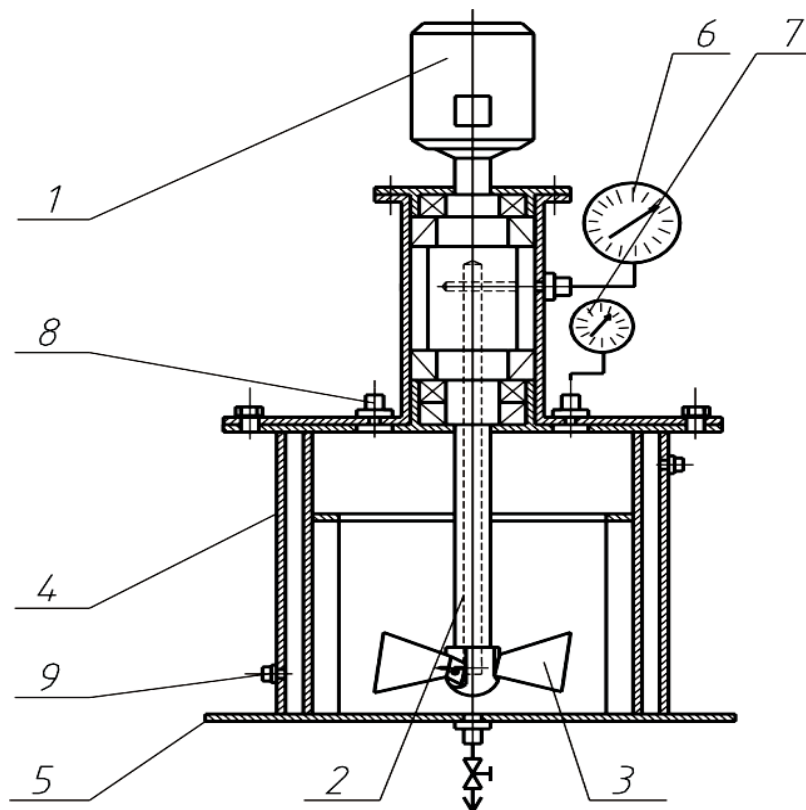


Рисунок 4.7 - Схематичне зображення лабораторно-експериментального стенду: 1-електродвигун; 2-вал; 3-кавітаційний орган; 4-робочий об'єм; 5-підставка (рама); 6-тахометр; 7-манометр; 8-пробовідбірники; 9-штуцер для подачі теплоносія.

Для встановлення перспективності віброкавітаційної обробки для водоочищення і водопідготовки води водойм громадського користування використовувалась діюча модель віброкавітатора (рис. 4.8), основними складовими елементами якої є циліндрична робоча камера об'ємом 1 дм³, системи подачі до неї субстрату синьо-зелених водоростей та газів, електромагнітний вібропривід з приєднаною до нього коливною декою із збудовачами кавітації та мережа електричного живлення віброприводу. Дослідження впливу віброкавітаційної обробки на параметри вибраних для досліджень модельних сумішей проводили при частоті 110Гц в атмосфері азоту.



Рисунок 4.8 - Діюча модель віброкавітатора

Результати кількісного аналізу біомаси вказують на її високий енергетичний потенціал (табл. 4.5.). Один літр суспензії клітин ціанобактерій містить 1,43 г гумінових речовин, 380 мг нижчих жирних кислот та 205 мг інших органічних сполук, які є основним субстратом для метанобактерій. В результаті їх біоконверсії отримують біогаз з високою теплотворною здатністю (18–25 МДж / м³) завдяки значному вмісту в ньому метану (75–80%).

Висока концентрація фульвокислоти та гумінової кислоти в шлунку (965 мг / дм³), а також збалансована кількість основних біогенних елементів (NPK - 12,7, 1,3 та 2,1% відповідно), дозволяє вважати, що він є цінним органічним - мінеральне добриво для культурних рослин (табл. 4.5).

Таблиця 4.5 - Вміст кислот (А) та інших органічних субстанцій (В) у біомасі ціанобактерій перед (субстрат) та після (дигестат) біометаногенезу

Органічний вміст, мг/дм ³					
А	субстрат	дигестат	В	субстрат	дигестат
Оцтова	84	< 20	Лактоза	21	< 20
Пропіонова	90	< 20	Ксилоза	< 20	< 20
Масляна	< 20	< 20	Гліцерин	36	< 20
Ізомасляна	204	43	Ацетилглюкозамін	30	< 20
Валеріанова	< 20	< 20	Глюконатний рацемат	98	91
Ізовалеріанова	< 20	< 20	Σ перегній	1425	965
Галактуронова	25	< 20	Σ жирних кислот	380	43
Фульвокислота	745	365	ХСК, г/кг	10.43	9.43
Гумінова	680	600	БСК ₅ , мг О/дм ³	1750	530

Таблиця 4.6 - Масова фракція елементів у біомасі ціанобактерій після метаногенезу

Елемент	¹² C	¹⁴ N	¹⁶ O	²⁴ Mg	²⁸ Si	³¹ P	³² S	³⁵ Cl	³⁹ K	⁴⁰ Ca	⁶⁴ Cu
%	44.66	12.67	31.81	1.30	0.61	1.34	0.69	0.22	2.14	1.92	0.60

Крім того, в результаті попередніх лабораторних досліджень було доведено інгібуючу (фунгіцидну) дію мікроцистину на *Phytophthora infestans* (Mont.) De Vary, який є збудником томатного фітофторозу. В експерименті (п'ять рядків: контроль і застосування суспензії клітин 10, 25, 50 та 100 мг на 1

г середовища вирощування) середнє арифметичне кількості хламідоспорної фітофтори пасльонових, що проростала в чашках Петрі на вівсяному гороховому середовищі було записано (рис. 4.9).

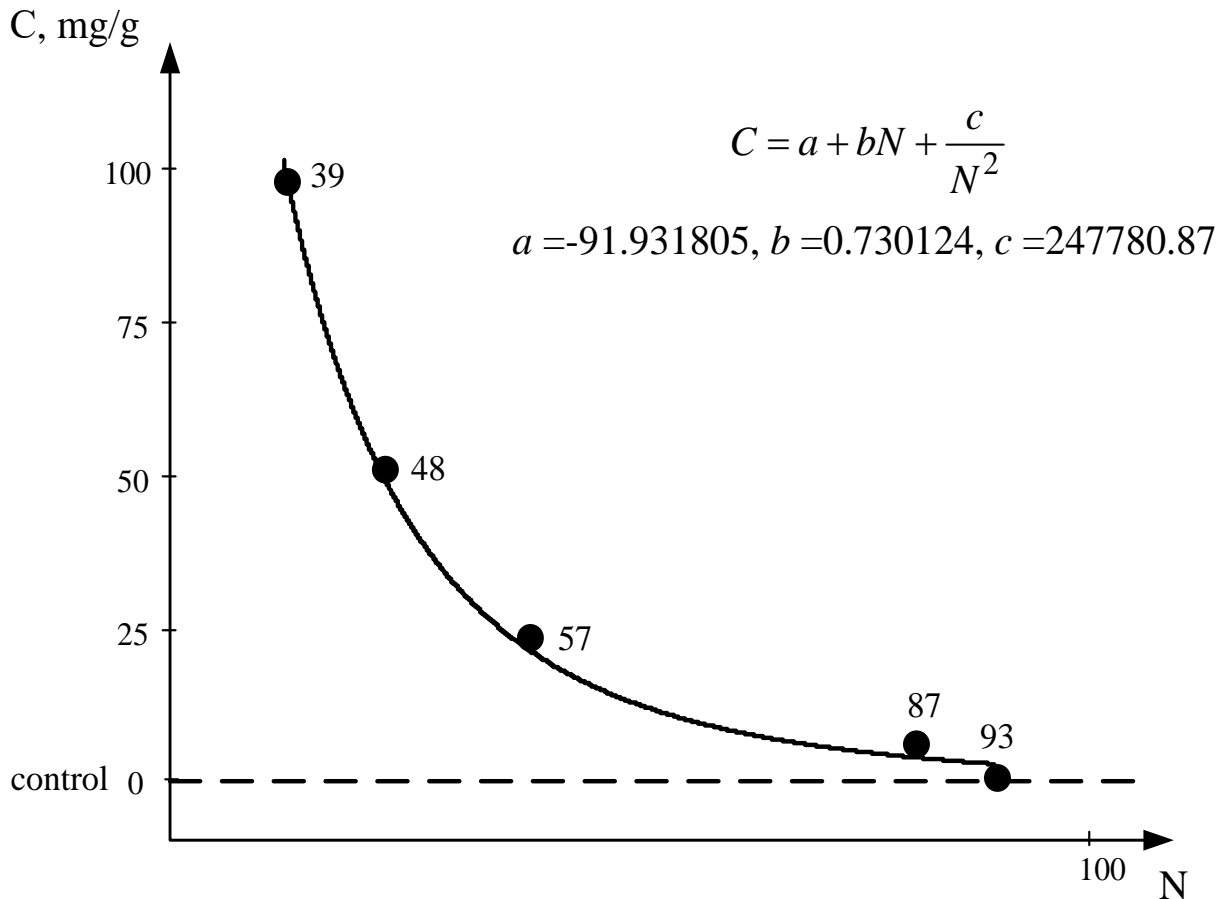


Рисунок 4.9 - Динаміка проростання хламідоспор *Phytophthora infestans* in vitro (N) залежно від дози суспензії *Microcystis aeruginosa* (C)

Результати біотестування водних суспензій субстрату та дигестату з використанням нижніх ракоподібних *Daphnia magna* Straus вказують на зменшення токсичності субстрату в результаті метаногенезу в 7,5–12,7 разів, оскільки основний ціанобактеріальний токсин (мікроцистин) також піддається біоконверсії під час цього процесу.

Водна суспензія клітин мікроцисти має відносну щільність 0,96–0,98 і містить 1–2 г сухої речовини на 1 дм³. Концентрація мікроцистину (циклопептиду альготоксину) у суспензії коливається в межах 3,25–3,48 мг/дм³.

Обмежуючим фактором використання ціанобактерій як сировини для різних типів виробництв є дифузійний опір стінок ціанобактерій. Тому перспективним є для всіх біотехнологічних процесів є проведення попередньої підготовки біомаси ціанобактерій, в результаті якої досягалося б руйнування стінок ціанобактерій для повнішого виділення їх внутріклітинного вмісту. Нами розглядалися (і описані вище) такі методи цієї підготовки: ультразвукова кавітація, гідродинамічна кавітація та віброкавітація. Як критерій оцінки ефективності попередньої обробки біомаси служила кількість екстрагованих із біомаси ліпідів. Результати досліджень приведені на рис. 4.10.

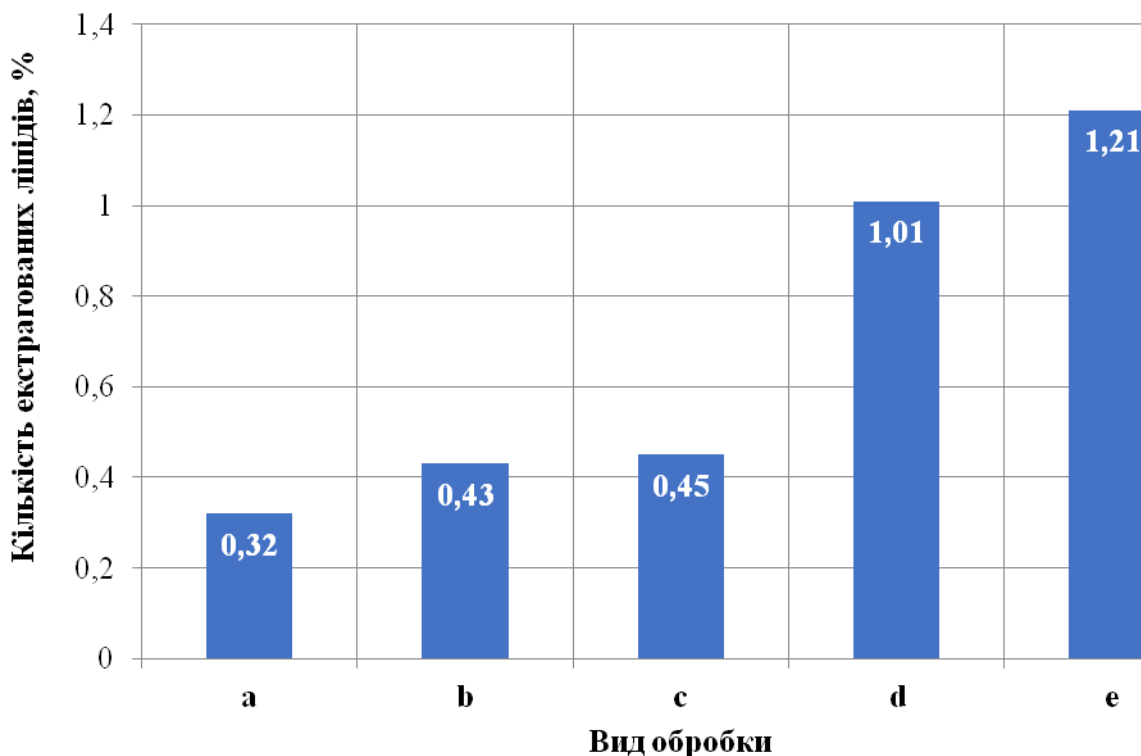


Рисунок 4.10 - Залежність кількості екстрагованих із ціанобактерій ліпідів (у % від сухої маси) від виду попередньої обробки біомаси: а – без попередньої обробки; б – після обробки лазером; с – після обробки в акустичному кавітаційному полі; d – після обробки в полі гідродинамічної кавітації; е – після віброкавітаційної обробки.

Як видно із рис. 4.10, малоефективними є обробка лазером та обробка у акустичному кавітаційному полі. Перспективною для практичного

використання може бути обробка у полі гідродинамічної кавітації, але найбільш перспективною є віброкавітаційна обробка. Технологічною перевагою такої обробки може бути можливість реалізації процесу обробки біомаси у безперервному режимі в потоці.

4.4. Висновки і узагальнення до 4 розділу

Запропонована концепція біологічного конвеєра відкритого типу для очищення забруднених стічних вод. Він характеризується організованим періодичним відбором біомаси, що використовується для виробництва біогазу.

Приведена типова схема біоконвейєра відкритого типу, яка складається із зони анаеробного біореактора, зони аеробного біореактора, зони біогазового реактора та зони фітореактора.

Розроблена раціональна схема компонування 3-х стадійного біологічного конвеєра відкритого типу для очищення фільтратів сміттєзвалищ. В цю схему входить аерована лагуна, водойма із водоплавними рослинами, населена консорціумом водоростей та штучно організовані водно-болотні угіддя. Як водоплавні рослини запропоновано використовувати *Eichornia crassipes*. Необхідною умовою практичного впровадження схеми є систематичний відбір біомаси та подача її у реактор біогазу. Отриманий біогаз доцільно відводити у систему дегазації сміттєзвалища, а відпрацьовану біомасу використовувати для біологічної рекультивациі закритих карт сміттєзвалища.

Аналіз досліджень свідчить, що найбільш перспективним є використання ціанобактерій після анаеробної ферментації як добрива або компоненти для створення субстрату росту. Аналітичні дослідження підтверджують відсутність обмежуючих небезпечних компонентів, які могли б негативно вплинути на ріст і розвиток рослин. Визначено вміст значної кількості органічних речовин, основних поживних речовин, макро- та мікроелементів, а також фульвової та гумінової кислот у цих відходах, які є компонентами для відтворення родючості ґрунту, а також використовуються в сільському господарстві як стимулятори росту рослин.

Встановлено, що перспективним способом підвищення ефективності біотехнологічних процесів із використанням ціанобактерій як сировини може бути попередня обробка біомаси, що дозволяє зруйнувати стінки ціанобактерій та вивільнити внутрішньоклітинну речовину. Найбільш перспективним способом такої попередньої обробки є використання поля віброкавітації.

Дослідження із використанням стандартизованих методів світлової та електронної мікроскопії виявили, що основним типом синьо-зелених водоростей Кременчуцького та Кам'янського водосховищ Дніпровського каскаду (Україна) є синьо-зелені мікродорості. Було доведено, що залишки водоростей можуть бути використані як біодобрива в сільському та лісовому господарстві як субстратний водний розчин за різних розведень, рівень виживання кладоцеранів як досліджуваних об'єктів становить від 80 до 100%. Оптимальна концентрація водного розчину відпрацьованого субстрату залежить від повноти процесу метаногенезу. Дані рентгеноструктурного аналізу підтвердили відповідність елементарного складу відпрацьованого субстрату зеленій масі рослин, що забезпечить високу харчову цінність залишків водоростей.

Основні результати досліджень, опис яких приведено у 4 розділі, в повній мірі знайшли мвоє відображення у публікаціях [205, 212, 217, 220, 221, 223, 226, 231, 232].

РОЗДІЛ 5.
ІННОВАЦІЙНІ ТЕХНОЛОГІЇ ЗАСТОСУВАННЯ СОРБЕНТІВ ДЛЯ
ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ВІД ЗАБРУДНЕНЬ.
РЕАЛІЗАЦІЯ КОМБІНОВАНИХ БІОЛОГІЧНО-АДСОРБЦІЙНИХ
МЕТОДІВ ОЧИЩЕННЯ ВОДНИХ СЕРЕДОВИЩ

5.1. Адсорбційне очищення стічних вод від іонів хрому бентонітом в умовах фільтрації забруднених стоків через непорушний шар

Дослідження проводились згідно методики, описаної у 2 розділі. Як показують криві насичення бентоніту (Рис. 5.1 та, 5.2) іонами хрому, представлені у вигляді концентрації іона важких металів на виході з колони (C_{ef}) на обсязі перекачуваних модельних розчинів (V_{eff}), кількість адсорбенту має значний вплив на перебіг процесу насичення.

За однакових концентраціях іонів хрому об'єм розчину та час адсорбції до повного насичення адсорбенту значно вищі. Найвищий ефективний об'єм в процесі прокачування модельного розчину через шар сорбенту 15 г становить 30,34, а при пропусканні розчину через сорбент 20 г він становить 41,4 см³.

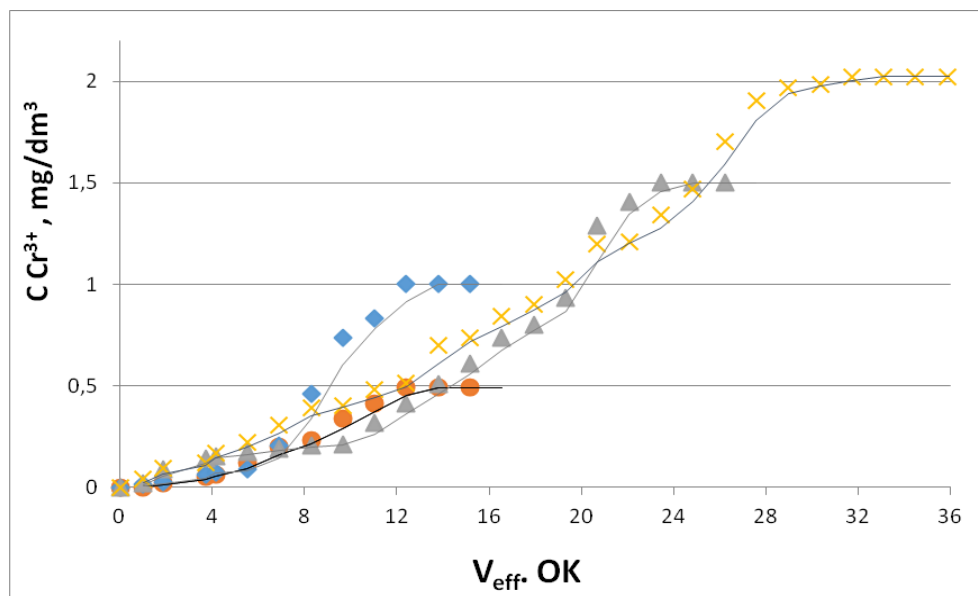


Рисунок 5.1 - Криві насичення бентоніту масою 15 г модельним розчином з початковою концентрацією Cr^{3+} , г/дм³: ● – 0,5; ◆ – 1; ▲ – 1,5; x – 2,0

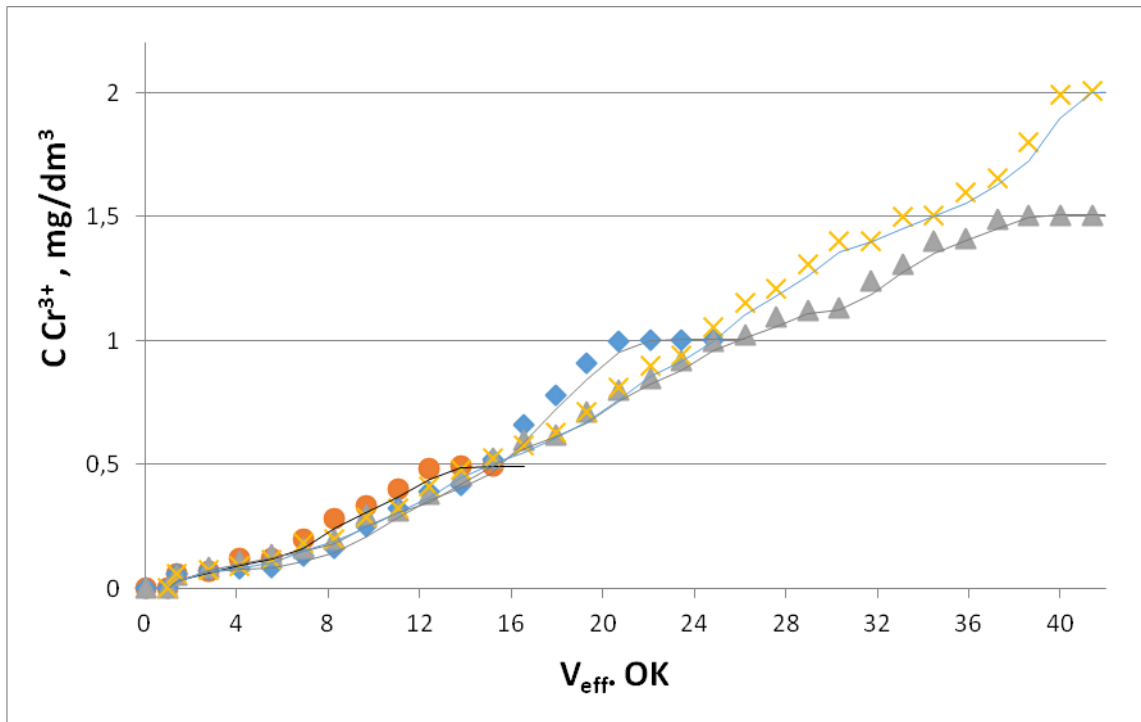


Рисунок 5.2 - Криві насичення бентоніту масою 20 г модельним розчином з початковою концентрацією Cr^{3+} : г/дм³: ● – 0,5; ◆ – 1; ▲ – 1,5; x – 2,0

Ці значення в обох випадках спостерігаються для модельних розчинів із найвищою концентрацією іонів важких металів і це говорить про те, що використання методу адсорбції із фіксованим шаром для видалення низьких концентрацій забруднюючих речовин (менше 0,5 г / дм³) можливе за менших витрат бентоніту. Також зі збільшенням початкової концентрації іонів хрому в межах експериментальних значень час появи першого сліду забруднювача на виході із колони збільшується, а час насичення шару бентоніту у всіх випадках швидко настає за концентрацій забруднювача на виході із колони 70% від початкового. Виняток становить залежність від концентрації іонів хрому 0,5 г/дм³ - у цьому випадку збільшення концентрації на виході із колони є лінійним.

Згідно із результатами досліджень, максимальне поглинання іонів хрому (III) становить 70,2 ÷ 83,2% за витрати сорбенту масою 20 г та 63,5 ÷ 82,2% у випадку маси сорбенту 15г (таблиця 5.1 та таблиця 5.2). Ефективність адсорбції зростає із збільшенням шару адсорбенту, що можна пояснити розвитком

активної сорбційної поверхні. Відпрацьований адсорбент (насичений іонами хрому (III) бентоніт) може бути використаний у шкіряному виробництві для дублення та наповнення натуральної шкіри [151].

Таблиця 5.1 - Показники ефективності сорбції в умовах різних початкових концентрацій іонів хрому в розчині. Бентонітова маса 15 г

№	Час завантаження (t), хв.	$C_0(\text{Cr}^{3+})$ г/дм ³	Перші сліди (Cr^{3+}) в очищеному розчині, ОК	Об'єм (V_{eff}), ОК	Динаміка обмінної ємності (Т)	α , %	
						a_{max}	\bar{a}
1	1080	0,5	1,39	11,03	0,001	95,6	82,2
2	1230	1,0	1,39	12,41	0,002	97,5	81,0
3	2480	1,5	0,92	23,45	0,002	98,6	74,0
4	3205	2,0	0,92	31,72	0,003	98,9	63,5

Таблиця 5.2 - Показники ефективності сорбції в умовах різних початкових концентрацій іонів хрому в розчині. Бентонітова маса 20 г

№	Час завантаження (t), хв.	$C_0(\text{Cr}^{3+})$ г/дм ³	Перші сліди (Cr^{3+}) в очищеному розчині, ОК	Об'єм (V_{eff}), ОК	Динаміка обмінної ємності (Т)	α , %	
						a_{max}	\bar{a}
1	1380	0,5	1,03	13,79	0,0008	95,9	83,2
2	2520	1,0	0,69	22,07	0,0010	97,8	80,2
3	3720	1,5	0,69	38,06	0,0015	98,7	78,3
4	4100	2,0	0,69	41,38	0,0020	98,9	70,2

Невеликі значення динамічної обмінної ємності зумовлені тим, що перші сліди забруднювачів вже визначені в межах 1-2 ОК, і це значення набагато нижче, ніж у випадку перекачування модельних розчинів іонами інших забруднювачів [152,153], хоча рівень очищення перших обсягів високий - 95,6 ÷ 99% для розчинів із різною концентрацією Cr^{3+} . Перші сліди іонів хрому з'являються раніше, коли використовується 20 г бентоніту, і значення динамічної обмінної ємності дещо нижчі, ніж коли використовується більше адсорбенту. Однак вигреш у більшій динамічній обмінній ємності невеликий, якщо порівнювати із різницею між об'ємними швидкостями накачування. Таким чином, різниця між обсягами перекачуваних стічних вод до «проскоку» набагато вища у випадку використання 20 г бентоніту, а у випадку, коли концентрації перевищують $0,5 \text{ г/дм}^3$, різниця становить 10 і навіть більше ОК.

5.2. Адсорбція іонів хрому (III) бентонітовою глиною в апараті з мішалкою

Дослідження проводили згідно методики, описаної у 2 розділі дисертації. Узагальнені результати експерименту наведені на рис. 5.3 та рис. 5.4.

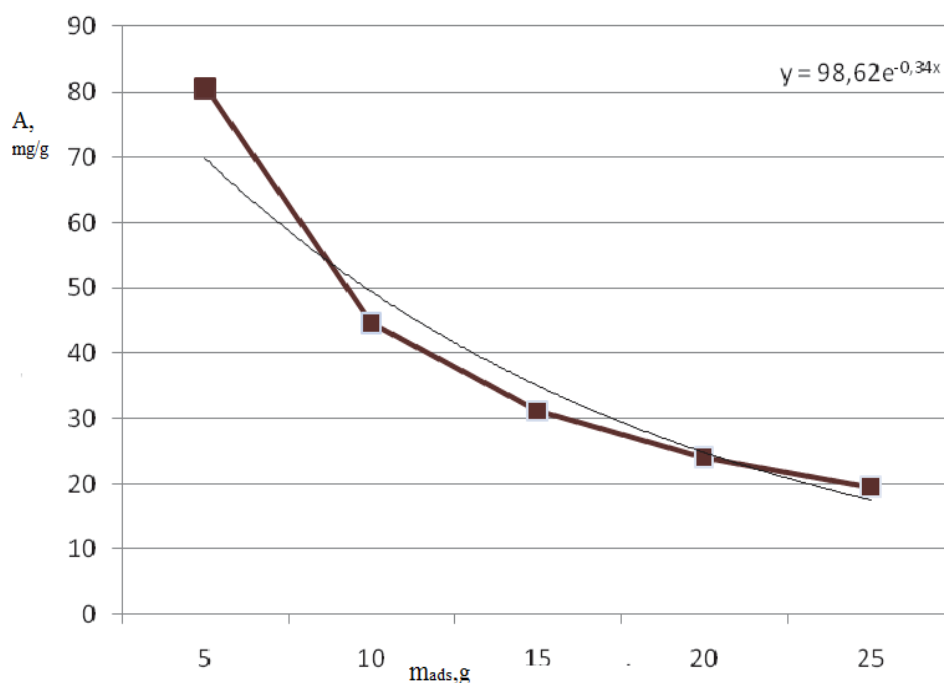


Рисунок 5.3 - Залежність питомої адсорбції іонів хрому (A) від маси сорбенту

Раціональним є дозування 5 ÷ 8 г сорбенту на 1 дм³ забрудненої води (у випадку, якщо початкова концентрація забруднювача не перевищує 1000 мг/дм³). Якщо іони важких металів мають більш високу концентрацію, доцільно збільшити дозування сорбенту до 10 ÷ 20 г.

Наведені результати свідчать, що для досліджуваних концентрацій поглинання іонів хрому становить 80,6% та 87,2%, коли процес реалізується в умовах перемішування. Максимальна сорбція досягається через 6 годин, тобто процес прискорюється щонайменше вдвічі. Подібні результати були отримані для стічних вод з концентрацією іонів хрому (Ш) 1,0-2,0 г/дм³.

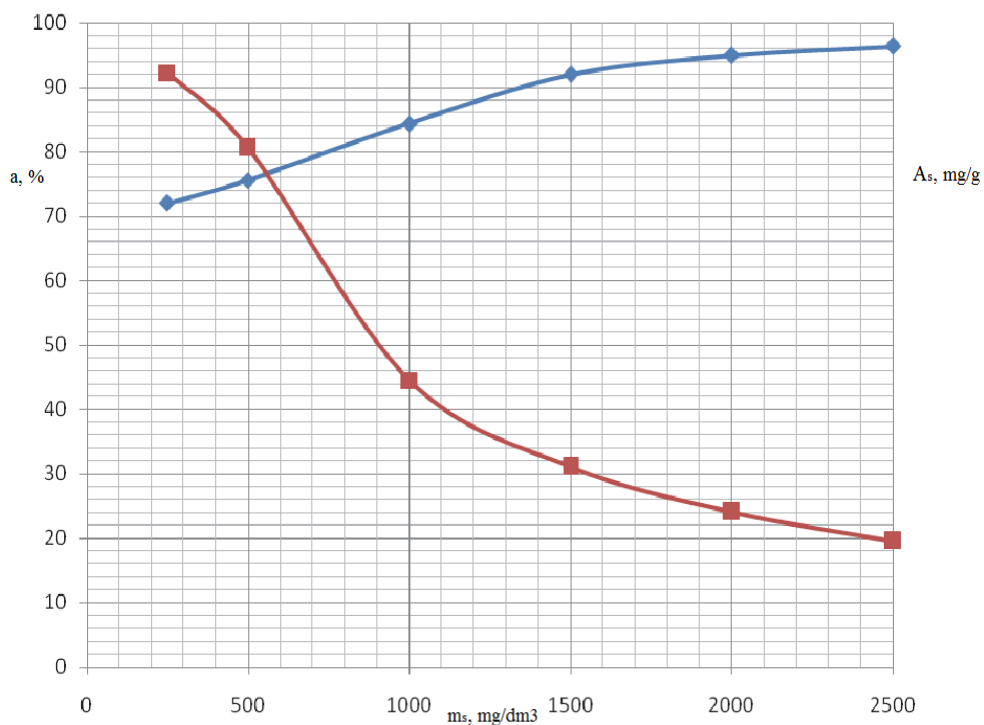


Рисунок 5.4. - Раціональна доза адсорбенту (m_s) для адсорбції іонів хрому з водного середовища: —■— питома

Наступним етапом дослідження було визначення впливу кількості адсорбенту (дозы) на глибину сорбції. Відповідно до рисунка, ефективність адсорбції зростає у разі збільшення дози адсорбенту, що можна пояснити збільшенням поверхні, де відбувається процес сорбції. Варто зазначити функціональне відставання збільшення питомої адсорбції від збільшення маси

адсорбенту, що вказує на переважно поверхневий характер сорбції. Такий параметр як доза адсорбенту, не може бути універсально визначений цими залежностями. У разі врахування якісного складу забрудненої води, початкової та бажаної кінцевої концентрації забруднювача у водній фазі, кількість глинистого мінералу, що витрачається на очищення, може змінюватися, але в середньому становить $5 \div 12,5$ г/дм³ за умов концентрації іонів металів 500 мг/дм³, а збільшення дози вище зазначеного значення неефективне.

Вибір методу адсорбційного очищення від іонів важких металів залежить насамперед від існуючого на підприємстві обладнання. Однак наші експерименти вказують, що використання сорбенту в умовах постійного перемішування нижче за тих самих умов експериментів, особливо за низьких концентрацій (500 мг/дм³). Однак суттєвої різниці в рівні очищення не спостерігалось для жодного із методів; це значення коливається в межах $70 \div 87\%$ і більше залежить від початкової концентрації іонів хрому. Що стосується тривалості процесу, можна зазначити, що час очищення однакових обсягів розчинів при низьких концентраціях майже вдвічі коротший за умов постійного перемішування, і того ж порядку за умов початкових концентрацій становить 1500 мг/дм³. Це “вирівнювання за часом” можна пояснити значним збільшенням ефективного об’єму під час очищення в адсорбційній колоні.

5.3. Інноваційна технологія отримання і застосування магнетично чутливих вугільних сорбентів на основі природного сировинного матеріалу

Унікальні фізико-хімічні властивості матеріалів із активованим вугіллям забезпечують вирішення багатьох технічних проблем, пов’язаних з екологічною безпекою та безпекою людини, використанням високопористих матеріалів в енергетиці, переробній та хімічній промисловості. Сировиною для виробництва такого вуглецю є деревина та її відходи, торф, вугілля та буре вугілля, а також різноманітна сировина органічного походження [154-159]. Сучасні промислові адсорбенти застосовуються здебільшого двох типів -

гранульованих та порошкоподібних. Гранульовані адсорбенти мають ту перевагу, що їм зручно заповнювати адсорбційні колонки без необхідності відокремлювати адсорбент від розчину. Однак великі розміри частинок спричиняють низькі кінетичні характеристики такого адсорбенту, а процес грануляції не тільки негативно впливає на адсорбційні властивості, але й збільшує вартість самого адсорбенту. Порошкові адсорбенти в цьому плані виглядають більш перспективними. Але в цьому випадку проблема полягає у відділенні адсорбенту від розчину. Через малий розмір частинок і густину, яка співмірна із густиною води, порошковий адсорбент важко відокремити відстоюванням. У таких випадках використовується процес фільтрації, який, проте, є досить повільним. Альтернативним рішенням є синтез магніточутливих адсорбентів, які можна відокремити магнітним сепаратором від розчину із збереженням усіх корисних характеристик порошкових адсорбентів [160, 161]. Відомо, що Україна має добре розвинену цукрову промисловість і є експортером цього продукту. Однак виробництво цукру є складним матеріально-енергоємним виробництвом, обсяги сировини та допоміжних речовин у кілька разів перевищують обсяг випуску готової продукції [162]. Таким чином, в середньому на 1 т цукру витрачається 8-10 т цукрових буряків, близько 25-35 м³ води, 0,6 т вапнякового каменю, 0,53 т умовного палива. Таким чином, виробництво цукру є основним джерелом вторинної сировини та відходів. За середнього виходу цукру 10-12% до маси переробленого буряка, утворюється близько 83% свіжої бурякової маси, 5,4% меляси, 12% фільтраційного мулу, 15% транспортно-промивного мулу, до 350% стічних вод тощо. Тобто основним твердим побічним продуктом виробництва цукру є бурякова м'якоть. М'якоть містить пектинові речовини, целюлозу, сахарозу, сполуки азоту тощо. 35-40% її використовується на корм для худоби, 30% целюлози сушать, а решту часто викидають у заводські сховища, таким чином втрачаючи значну частину корму і утворюючи чергові відходи - кислий буряковий жом [162].

Основними напрямками використання целюлози на наш час є використання її як активної речовини у виробництві біогазу, виробництво пектинового концентрату, пектинового клею та харчових волокон із целюлози як палива для ТЕС цукрового заводу [163]. Однак ці заходи не повністю вирішують проблему переробки бурякової маси. Тому основною метою роботи було отримання адсорбента зі висушеної бурякової маси, який мав би магнітні властивості, та аналіз можливих шляхів поліпшення характеристик такого адсорбента.

Сировину промивали в дистильованій воді кімнатної температури до прозорості. Після цього сировину сушили в сушильній камері на повітрі за температури 100 ... 110°C до постійної маси. Частина сировини була піддана безпосередньо піролізу в поєднанні із фізичною активацією продукту нагріванням у трубчастому реакторі з нержавіючої сталі під потоком аргону за температури 800°C. Активація забезпечувалася подачею водного аерозолу в аргоні від ультразвукового генератора аерозолу до реактора в процесі карбонізації. Газоподібні продукти реакції відводили потоком аргону через гідрозатвор. Надлишковий тиск аргону в реакторі підтримували приблизно на рівні 1 кПа, швидкість потоку регулювали в границях (2 - 10) л/хв. Таким чином було отримано вуглець, який ми будемо називати далі АС0.

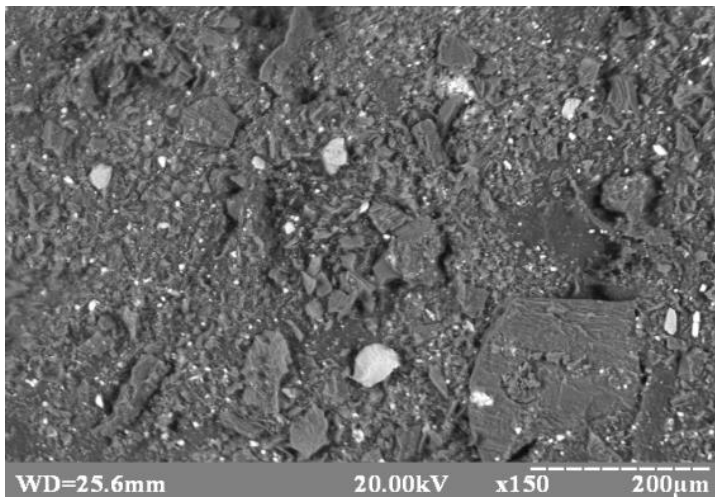
На першій стадії синтезу карбонізацію м'якоті буряка проводили в інертній атмосфері (аргон) за температури 400° С протягом 90 хвилин. Вугіль замочували у водному розчині хлориду заліза (III) (приблизно 10 г безводної солі на 100 мл води), витримували протягом 24 годин, а потім сушили в сушильній шафі за температури 100° С. Співвідношення вихідної сировини - хлориду заліза зберігалось, як і в попередньому випадку, тобто враховувалось зменшення маси карбонату на першому етапі синтезу. На наступній стадії модифікований карбонат $FeCl_3$ активували в інертній атмосфері за температури 700° С протягом 90 хв з потоком аргону у водному аерозольному реакторі. Результат синтезу таким чином дає нам вуглець, який ми позначаємо АС2.

АС, отриманий цими методами синтезу, тричі промивали кип'ятінням у дистильованій воді протягом 30 хв у посудині із зворотним холодильником. Потім АС висушували до постійної маси за температури 100° С. Для подальших експериментальних досліджень АС подрібнювали механічним подрібненням у керамічному тиглі.

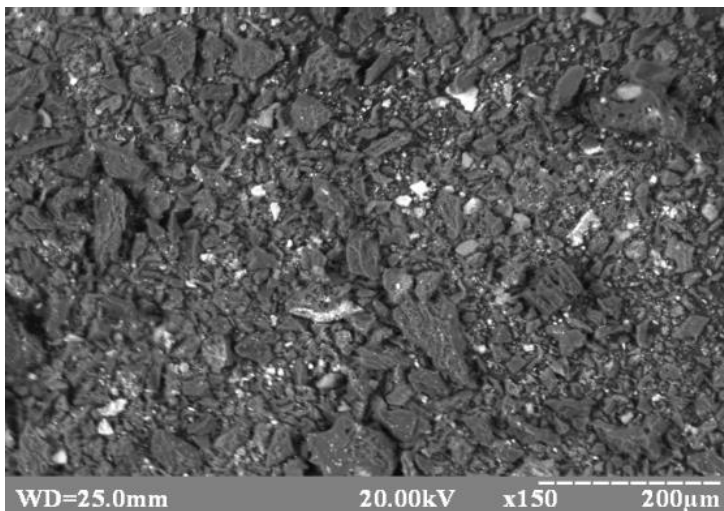
Для отримання зображень синтезованого вуглецю використовували скануючий електронний мікроскоп з камерою з низьким вакуумом та енергетично-дисперсійною системою мікроаналізу REMMA-102-02. Цей мікроскоп призначений для безпосереднього дослідження поверхні різних матеріалів у твердій фазі та визначення їх елементарного складу за допомогою рентгенівського мікроаналізу із використанням квантової енергії характерного рентгенівського випромінювання в режимі низького та високого вакууму.

Магнітні вимірювання проводили за допомогою вібраційного магнітометра [164]. Калібрування магнітометра проводили шляхом порівняння. Як стандарт використовували чистий непористий нікель щільністю $\rho = 8,9 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$. Криві намагнічування досліджуваних зразків реєстрували в магнітних полях від -300 кА/м до +300 кА/м. Зображення SEM вуглецю, отриманого з бурякової целюлози, показано на Рис. 5.3 а) - в).

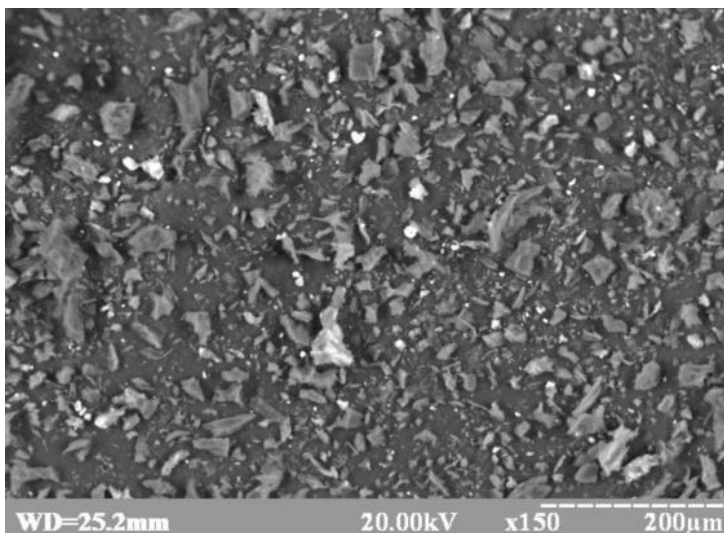
Отриманий АС в основному складається із вуглецевої основи, але є також включення інших фаз через вміст домішок у вихідній сировині. Більшість включень на Рис. 5.3.а) базуються на рентгенівському мікроаналізі, який в основному ідентифікує фази SiO_2 та CaCO_3 . Для Рис.1 б) та Рис.1 в) ці включення мають більш складну структуру. Аналіз загального вмісту домішок (крім кисню) як у вуглецевій основі, так і у включеннях показав, що для вуглецю АС0 він становить близько 8%, для вуглецю АС1 - 11,2%, а для вуглецю АС2 - 8,1% . Це свідчить, що вміст таких елементів, як Si, Mg, K і Ca в процесі синтезу зменшується. Було також виявлено, що вміст іонів заліза в АС2 дещо вищий, ніж вмісту біовуглецю АС1 у двоступеневому синтезі, хоча загальний вміст домішок майже на 30% нижчий.



а



б



в

Рисунок 5.5 - SEM зображення AC0 (а), AC1 (б) та AC2 (в) вугілля

Значення адсорбції метиленового синього розраховували за різницею концентрацій до і після контакту забрудненого розчину із вуглецевим

адсорбентом. Знаючи початкову концентрацію C_0 , рівноважну залишкову концентрацію розчину C , об'єм розчину V та масу адсорбенту m , можна розрахувати кількість адсорбату. Кількість адсорбції розраховували за формулою [165]:

$$q_e = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{m} \quad (5.1),$$

де q_e – кількість адсорбату на вугіллі при рівновазі, в одиницях мг/г; C_0 – початкова концентрація стоку розчину, мг/л; C – залишкова концентрація розчину рівноваги, мг/л; V – об'єм водного розчину, л; m – кількість використаного вугілля, мг.

Таблиця 5.3 - Параметри пористої структури біовугілля

Зразок	$R_C, \text{Å}$	$Q_P, \text{Å}^{-3}$	$K_P, \text{Å}^{-4}$	$S, \text{m}^2/\text{cm}^3$
AC2	42,5	19,3	0,280	451
AC1	40,5	28,0	0,250	280
AC0	208,0	13,7	0,09	212

На основі отриманих значень адсорбції були побудовані залежності $q_e=f(C)$, тобто ізотерми адсорбції, показані на Рис.5.6.

Ізотерми адсорбції мають велике значення для опису взаємодії адсорбатів з вуглецем і важливі для оптимізації використання вуглецю в якості адсорбенту. З Рис. 5.4 видно, що біовуглець AC2 має значно кращі адсорбційні властивості порівняно з AC0 та AC1. Аналізуючи форму ізотерм на Рис. 5.4, можна сказати, що всі ізотерми належать до II типу адсорбційних ізотерм, що свідчить про наявність певної кількості мезо- та макропор, крім мікропор.

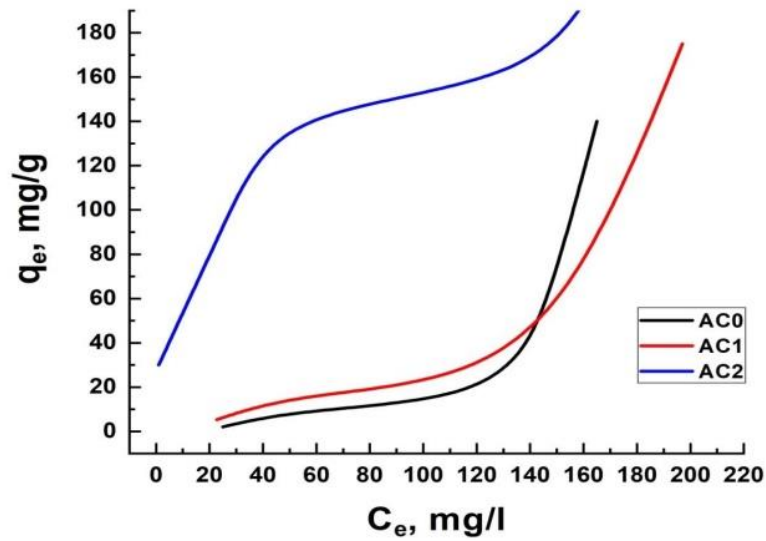


Рисунок 5.6 - Ізотерми адсорбції метиленового синього синтезованим біовугіллям

Ізотерми аналізували на основі моделі Ленгмюра. Рівняння Ленгмюра часто використовують для опису експериментальних ізотерм адсорбції у формі [166]:

$$q_e = q_m \frac{K(C/C_0)}{1+K(C/C_0)}, \quad (5.2)$$

де q_e – значення адсорбції, мг/г; q_m – максимальне значення адсорбції, мг/г; C – концентрація рівноваги, мг/л; C_0 – стандартна концентрація, мг/л; K – рівноважна константа процесу взаємодії адсорбату з адсорбентом (константа Ленгмюра), л·моль⁻¹.

Для аналізу експериментальних ізотерм адсорбції зручно використовувати лінійне рівняння Ленгмюра:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{Kq_m} \frac{C_0}{C}. \quad (5.3)$$

Побудувавши ізотерми адсорбції в координатах $1/q_e=f(1/C)$, можна визначити граничну кількість поглиненого барвника q_m за пористою структурою вуглецю та константою Ленгмюра K . Значення розрахункових параметрів наведені в Таблиці 5.4. Вона також визначає коефіцієнт кореляції для моделі r^2 Ленгмюра.

Таблиця 5.4 - Параметри адсорбції біовуглеводнів метиленового синього за моделлю Ленгмюра

Зразок	q_m , мг/г	K , л·моль ⁻¹	r^2
АС0	25,7	3,61	0,993
АС1	30,1	1,44	0,98
АС2	169,3	0,12	0,988

З Таблиці 5.3 видно, що біовуглець АС2 має найвищу адсорбційну здатність серед досліджуваних видів вуглецю. Порівнюючи дані про різницю між питомими площами поверхні S_p (Табл. 5.3) та різницею значень граничного поглинання q_m (Табл. 5.4), різниця q_m між АС2 та АС0 та АС1 буде значно більшою. Ця різниця може бути обумовлена різним вмістом загальної кількості поверхневих кисневмісних груп. Цей факт відображається як у швидкості адсорбції, так і в кількості поглиненого барвника, оскільки у водному розчині метиленовий синій має позитивний заряд і три основні аміногрупи, які повинні бути притягнуті до кисневмісних поверхневих груп на поверхні активованого вугілля [167].

Дослідження ізотерм адсорбції метиленового синього показало, що біовуглець АС2 має значно кращі адсорбційні властивості порівняно з АС0 та АС1. Аналізуючи форму ізотерм, можна сказати, що всі ізотерми належать до другого типу ізотерм адсорбції, що свідчить про наявність в аналізованих біовуглецях поряд з мікропорами також певної кількості мезо- та макропор. Константа Ленгмюра K , яка є константою рівноваги процесу адсорбції, зменшується із збільшенням адсорбційної здатності вуглецю. Це означає, що вуглець АС2 має значно меншу частку великих пор у порівнянні з вуглецем АС0 та АС1, і в ньому переважають мікропори.

5.4. Аналіз ефективності реалізації інтегрованого біологічно-адсорбційного процесу очищення фільтратів

Послідовно реалізувались 2 стадії процесу: біологічна (аеробна із використанням аеробного мікробіоценозу) та адсорбційна. В таблиці 5.5. приведені результати дослідження в лабораторних умовах інтегрованого біологічно-адсорбційного процесу очищення інфільтратів.

Таблиця 5.5 - Результати дослідження інтегрованого біологічно-адсорбційного процесу очищення інфільтратів в лабораторних умовах

№ ч/ч	Назва показника забруднення	Концентрація початкова, до реалізації стадії №1, мг/дм ³	Концентрація після реалізації стадії №1 (біологічної), мг/дм ³	Концентрація кінцева, після реалізації стадії №2 (адсорбційної), мг/дм ³
1	Азот амонійний	1090	809,3	383
2	БСКповн	3685	825	262,8
3	ХСК	6512	2959,2	1053,9

За результатами досліджень побудовані графічні залежності

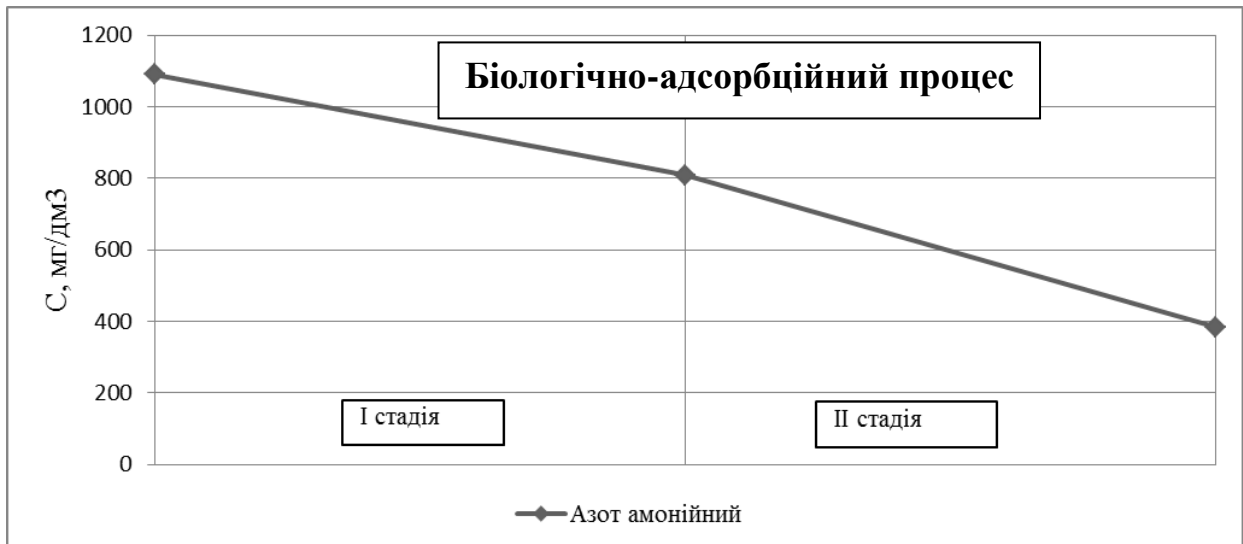


Рисунок 5.7 - Залежність зміни концентрації амонійного азоту в фільтраті в процесі реалізації інтегрованого двохстадійного біологічно-адсорбційного процесу.

На рис. 5.7 показана ефективність очищення СВ від амонійного азоту із використанням біологічно-адсорбційного методу. Як видно з графіку, кількість амонійного азоту після I-шої стадії очищення зменшилася на 25,8 % і становить 809,3 мг/дм³. Після проведення II-гої стадії очищення кількість амонійного азоту зменшилася на 64,9 % від початкової кількості і становить 383 мг/дм³.

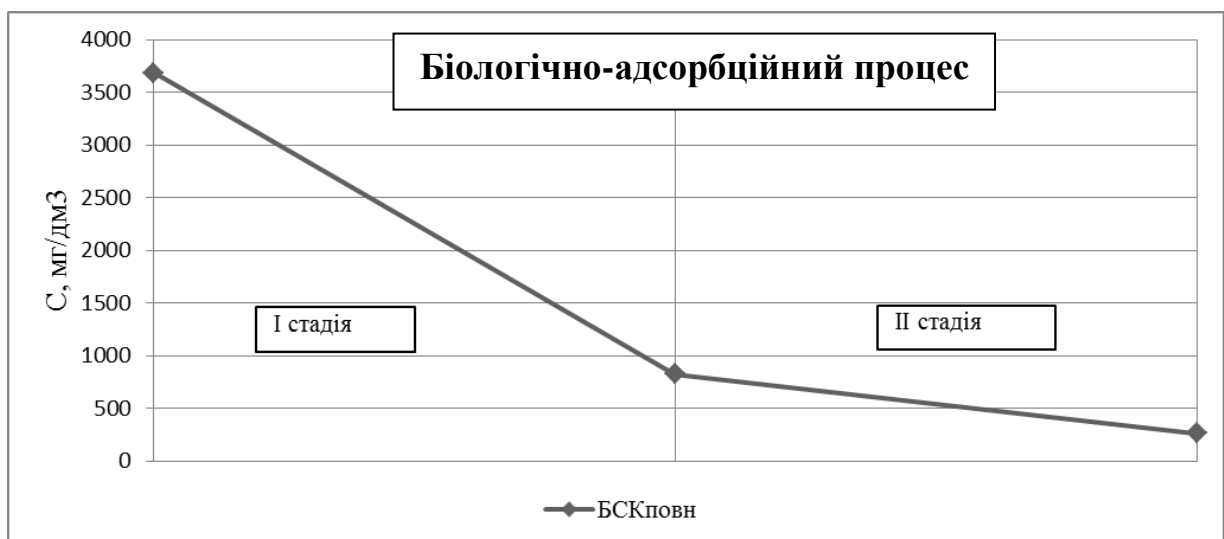


Рисунок 5.8 - Залежність зміни БСК_{повн} в фільтраті в процесі реалізації інтегрованого двохстадійного біологічно-адсорбційного процесу

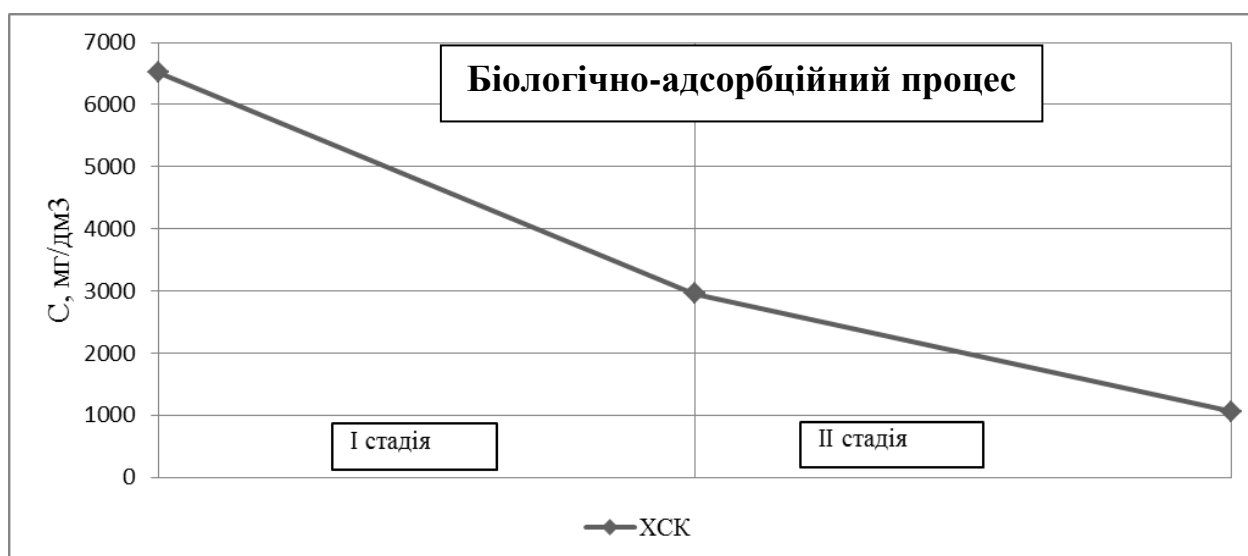


Рисунок 5.9 - Залежність зміни ХСК в фільтраті в процесі реалізації інтегрованого двохстадійного біологічно-адсорбційного процесу.

Як показано на рис. 5.8 кількість БСК_{повн} з 3685 мг/дм³ протягом І стадії очищення зменшилася у 4,47 раз і становить 825 мг/дм³. Після проведення ІІ стадії очищення вміст БСК_{повн} зменшився до 262,8 мг/дм³. Отже, при використанні цього методу очищення пройшло на 92,9 %, тобто кількість БСК_{повн} зменшилася у 14,02 рази від початкової концентрації.

Із графіку 5.9 можна зробити висновок про ефективність застосування біологічно-адсорбційного методу для очищення СВ від ХСК. Отже, при проведенні І-шої стадії очищення кількість ХСК зменшилася на 54,6 % і становить 2959,2 мг/дм³. Після проведення 2-ох стадій очищення ефективність даного методу становила 83,8 % або 1053,9 мг/дм³.

5.5. Аналіз ефектів очищення при реалізації інтегрованого біологічно-адсорбційного процесу очищення інфільтратів

За результатами розрахунків побудовані графічні залежності. На рис.5.10 показана ефективність застосування біологічно - адсорбційного методу очищення СВ від амонійного азоту, що після проведення 2-ох стадій очищення становить 64,9 %. На І-шій стадії

ефективність очищення складає 25,8 %, під час II-гої стадії ефективність очищення становить 52,7 %.

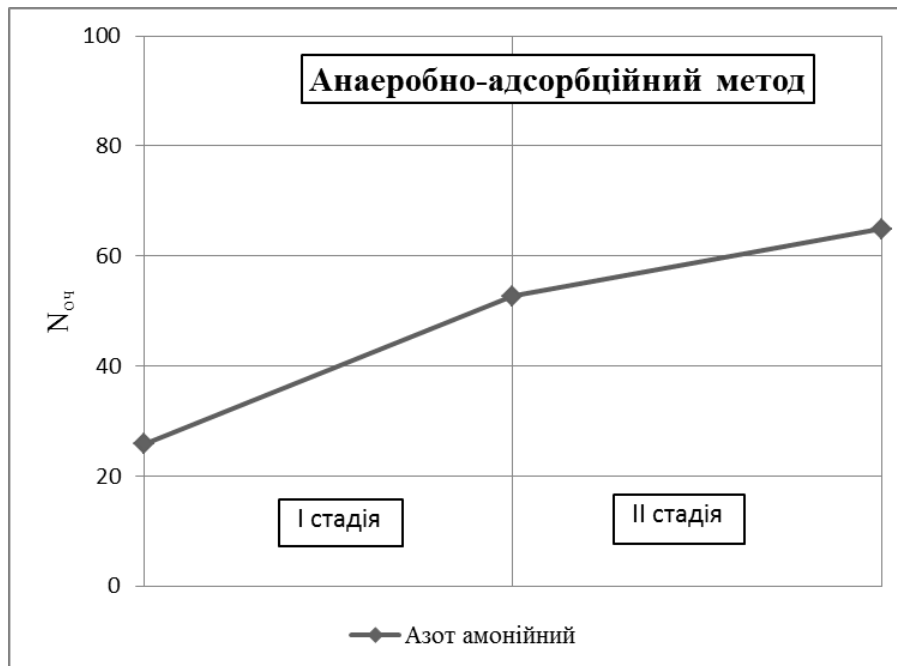


Рисунок 5.10 - Залежність зміни ефектів очищення за амонійним азотом в фільтраті в процесі реалізації інтегрованого двохстадійного біологічно-адсорбційного процесу.

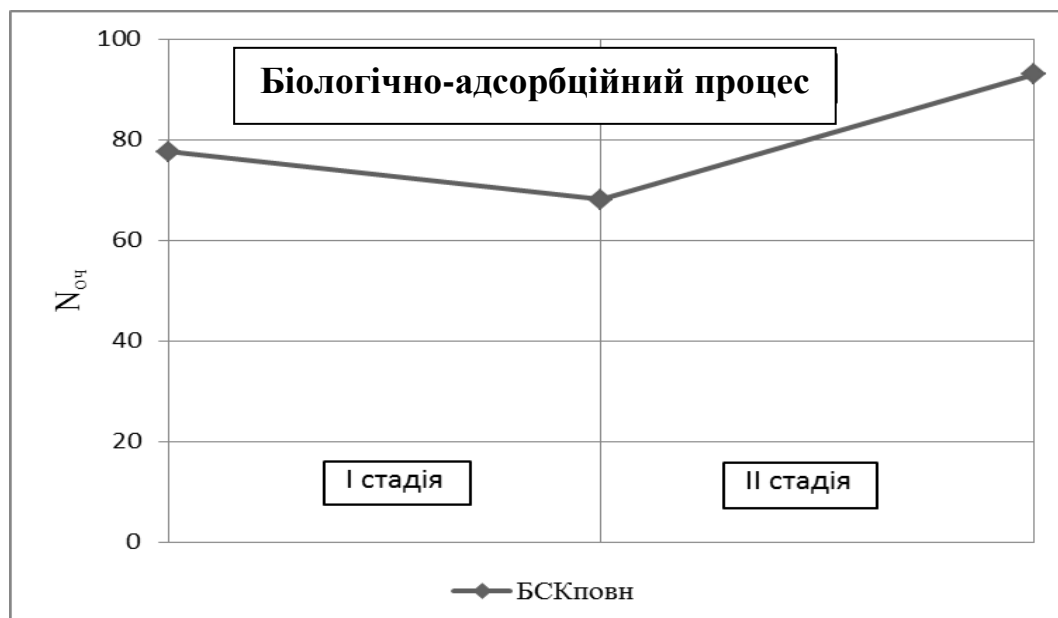


Рисунок 5.11 - Залежність зміни ефектів очищення за БСКповн в фільтраті в процесі реалізації інтегрованого двохстадійного анаеробно-адсорбційного процесу

Із графіку 5.11 видно, що ефективність очищення СВ від БСК_{повн} на I-шій стадії проведення процесу становить 77,6 %. На II-гій стадії ефективність процесу очищення була трохи нижчою і становила 68,1 %. Загальний ефект очищення після проведення двох стадій очищення становить 92,9 %.

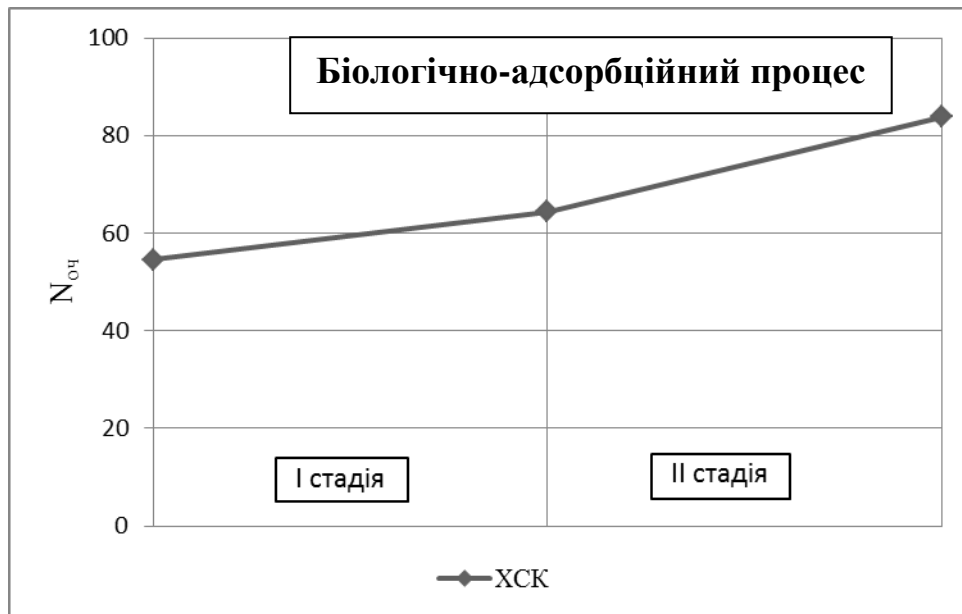


Рисунок 5.12 - Залежність зміни ефектів очищення за ХСК в фільтраті в процесі реалізації інтегрованого двохстадійного біологічно-адсорбційного процесу.

Як випливає із рис. 5.12 ефективність очищення СВ від ХСК після проведення двох стадій очищення становить 83,8 %. Протягом I-шої стадії кількість ХСК зменшилася на 54,6 %, а після II-гої на 64,4 %.

5.6. Висновки та узагальнення до 5 розділу

В результаті досліджень адсорбційного очищення розчину від іонів хрому в непорушному шарі сорбенту встановлено, що найвищий ефективний об'єм при прокачуванні модельного розчину через шар сорбенту 15 г становить 30,34 см³, а при пропусканні розчину через сорбент 20 г - 41,4 см³; виявлено, що зі збільшенням початкової концентрації іонів хрому в межах експериментальних значень час появи першого сліду забруднювача на виході з

колони збільшується, а час проскоку у всіх випадках швидко настає при концентрації забруднювача на виході із колони 70% від початкового. Виняток становить залежність від концентрації іонів хрому $0,5 \text{ г/дм}^3$ - у цьому випадку збільшення концентрації на виході із колони є лінійним; ефективність адсорбції зростає із збільшенням шару адсорбенту, що можна пояснити розвитком активної сорбційної поверхні. Відпрацьований адсорбент (насичений іонами хрому (III) бентоніт) може бути використаний у шкіряному виробництві для дублення та наповнення натуральної шкіри для досліджуваних концентрацій поглинання іонів хрому становить 80,6% та 87,2%, коли процес реалізується в умовах перемішування. Максимальна сорбція досягається через 6 годин, тобто процес прискорюється щонайменше вдвічі.

Дослідження процесу адсорбції йонів хрому бентонітом в умовах перемішування свідчать, що суттєвої різниці в рівні очищення у порівнянні із очищенням в фіксованому шарі не спостерігалось для жодного із методів; це значення коливається в межах $70 \div 87\%$ і більше залежить від початкової концентрації іонів хрому. Що стосується тривалості процесу, можна зазначити, що час очищення однакових обсягів розчинів при низьких концентраціях майже вдвічі коротший за умов постійного перемішування, і того ж порядку за умов початкових концентрацій становить 1500 мг/дм^3 .

Дослідженнями встановлено перспективність отримання магнетично чутливого сорбенту на основі активованого біовуглецю, виготовленого із рослинної сировини. Такий адсорбент після насичення забрудненням можна відокремити магнітним сепаратором від розчину із збереженням усіх корисних характеристик порошкових адсорбентів. Дослідження ізотерм адсорбції метиленового синього показало, що біовуглець AC2 має значно кращі адсорбційні властивості порівняно з AC0 та AC1. Аналіз форми ізотерм свідчить, що всі ізотерми належать до другого типу ізотерм адсорбції, що свідчить про наявність в аналізованих біовуглецях поряд із мікропорами також певної кількості мезо- та макропор.

Дослідженнями підтверджена ефективність застосування для очищення забруднених стоків двох стадійного біологічно-адсорбційного очищення. Із використанням такого методу вдається значно підвищити загальний ступінь очищення від органічних та неорганічних забруднень. Встановлено, що ефективність очищення стічних вод від ХСК після проведення двох стадій очищення становить 83,8 %. Протягом I-шої стадії кількість ХСК зменшилася на 54,6 %, а після II-гої на 64,4 %.

Основні результати досліджень, опис яких приведено у 5 розділі, в повній мірі знайшли своє відображення у публікаціях [209, 225, 229, 230, 233, 235].

ВИСНОВКИ

В результаті виконання дисертаційної роботи розв'язано актуальне науково-практичне завдання: проведена оцінка ефективності застосування комбінованих біологічно – адсорбційних методів очищення поверхневих та стічних вод. Основні наукові та практичні результати роботи полягають у:

1. Проведена апробація методики комплексного моніторингу стану поверхневих водойм із дотриманням басейнового принципу (на прикладі водойм басейну Західного Бугу) Запропоновано впровадження безперервного контролю стану води у Західному Бугу з ціллю проведення в разі необхідності оперативних коригуючих заходів.
2. Розроблена концепцію розімкнутого біологічного конвеєра для ефективного біологічного очищення поверхневих та стічних вод. В основі концепції лежить принцип відсутності замкнених трофічних ланцюгів та відвід надлишкової біомаси на стадію утилізації із отриманням енергоносіїв (біогаз, біодизель), або інших продуктів, необхідних для економіки.
3. Проведений аналіз гідробіонтів із позицій перспективності їх застосування в технології розімкнутого біологічного конвеєра. Встановлено, що до масових форм гідробіонтів належать види, збільшення чисельності яких за певних умов набуває у водоймах вибухоподібного характеру, і їх біомаса починає суттєво переважати таку, порівняно із видами-конкурентами.
4. Розглянуті перспективи застосування відпрацьованої біомаси гідробіонтів технології розімкнутого біологічного конвеєра (на прикладі ціанобактерій) як органо-мінеральних добрив. Встановлено, що надмірна кількість добрив може здійснювати інгібуючий вплив на процес проростання насіння культурних рослин. Це викликає необхідність детальнішого дослідження кінетики впливу біомаси на ріст і розвиток культурних рослин, особливо таких які можуть бути використані для біологічної рекультивациі.

5. Проведений аналіз ефективності попередньої обробки відпрацьованої біомаси ціанобактерій з ціллю утилізації її для виробництва різних видів продукції. Встановлено, що перспективною для практичного використання може бути обробка у полі гідродинамічної кавітації, але найбільш перспективною є віброкавітаційна обробка.
6. Досліджене адсорбційне очищення стічних вод від іонів хрому природними сорбентами (на прикладі бентоніту Дашуківського родовища) у фіксованому шарі. Згідно із результатами досліджень, максимальне поглинання іонів хрому (III) становить $70,2 \div 83,2\%$ за витрати сорбенту масою 20 г та $63,5 \div 82,2\%$ у випадку маси сорбенту 15г. Ефективність адсорбції зростає із збільшенням шару адсорбенту, що можна пояснити розвитком активної сорбційної поверхні.
7. Досліджена адсорбція іонів хрому (III) бентонітовою глиною в умовах постійного перемішування. Встановлено, що кількість глинистого мінералу, що витрачається на очищення, може змінюватися, але в середньому становить $5 \div 12,5$ г/дм³ за умов концентрації іонів металів 500 мг/дм³, а збільшення дози вище зазначеного значення неефективне.
8. Досліджена ефективність застосування магнетично чутливих вугільних сорбентів на основі природного сировинного матеріалу для очищення рідинних середовищ. Дослідження підтвердили як високий рівень адсорбційної здатності отриманих адсорбентів, так і необхідний рівень намагніченості, що дозволяє використовувати магнітну локалізацію відпрацьованого сорбенту після реалізації технології очищення.
9. Досліджені особливості комбінування біологічної та адсорбційної стадій для очищення фільтратів сміттєзвалищ. Встановлено, що ефективність очищення стічних вод від ХСК після проведення двох стадій очищення становить 83,8 %. Протягом I-шої стадії кількість ХСК зменшилася на 54,6 %, а після II-гої на 64,4 %.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Ezbakhe F (2018) Addressing Water Pollution as a Means to Achieving the Sustainable Development Goals. J Water Pollut Control Vol. 1 No.1:6
2. European Commission. The 2030 Agenda for Sustainable Development and the SDGs [Електронний ресурс] / Режим доступу: https://ec.europa.eu/environment/sustainable-development/SDGs/index_en.htm
3. EN Environment. Sustainable Development Goal Indicator 6.3.2 Technical Feedback Process Report [Електронний ресурс] / Режим доступу: [https://communities.unep.org/display/sdg632/Documents+and+Materials?previous=/32407814/38306462/CDC_SDG%20Technical%20Feedback%20Process%20Report_20191008%20\(1\).pdf](https://communities.unep.org/display/sdg632/Documents+and+Materials?previous=/32407814/38306462/CDC_SDG%20Technical%20Feedback%20Process%20Report_20191008%20(1).pdf)
4. UN Water. Indicator 6.3.2 “Proportion of bodies of water with good ambient water quality” [Електронний ресурс] / Режим доступу: <https://www.sdg6monitoring.org/indicator-632/>
5. Міністерство регіонального розвитку, будівництва та житлово-комунального господарства України. Національна доповідь про якість питної води та стан питного водопостачання в Україні у 2018 р. [Електронний ресурс] / Режим доступу: <https://www.minregion.gov.ua/wp-content/uploads/2019/11/Proekt-Nats.-dop.-za-2018.pdf>
6. Яновська Е.С. Наукові основи безвідходної технології доочищення промислових стічних вод від сумішей іонів важких металів / Е.С. Яновська, І.В. Затовський, М.С. Слободяник // Екологія довкілля та безпека життєдіяльності. – 2008. – №5. – С. 50 – 54.
7. Мальований М.С. Очищення стічних вод природними дисперсними сорбентами: монографія / М.С. Мальований, І.М. Петрушка. – Львів: Вид-во Львівської політехніки, 2012. – 180 с.
8. Круглицкий Н.Н. Физико-химические основы регулирования свойств дисперсий глинистых минералов / Н.Н. Круглицкий. – Киев: 1968. – 456 с.

9. Степова К.В. Хемосорбція гідроген сульфіду модифікованими природними сорбентами: автореф. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : спец. 05.17.08 – «Процеси та обладнання хімічної технології» / К.В. Степова. - Львів.: 2011.–20с.
10. Співак В.В. Адсорбція йонів важких металів природними та модифікованими бентонітами / В.В. Співак, І.М. Астрелін // Вісник НТУ «ХПІ». Тематичний випуск «Хімія, хімічна
11. Грицик В.Е. Новые бентонитовые (сапонитовые) провинции Украины и перспективы их освоения. Месторождения природных адсорбентов и перспективы их использования в народном хозяйстве Украины / Грицик В.Е.–(Тезисы докладов республиканского науч.технического совещания, г.Берегово). Вып. Киев: 1987. – С.38-41.
12. Дриц В.А. Глинистые минералы / Дриц В.А., Косовская А.Г.- М.: Мир, 1980.- 204 с.
13. Xiao-Fei Tan, Yun-Guo Liu, Yan-Ling Gu, Yan Xu, Guang-Ming Zeng, Xin-Jiang Hu, Shao-Bo Liu, Xin Wang, Si-Mian Liu, Jiang Li. Biochar-based nanocomposites for the decontamination of wastewater: A review. *Bioresource Technology*. 2016. Vol. 212, P. 318-333
14. Nair V., Vinu R. Peroxide-assisted microwave activation of pyrolysis char for adsorption of dyes from wastewater. *Bioresource Technology*. 2016. Vol. 216, P. 511-519
15. Yao Y., Gao B., Chen J.J., Yang L.Y. Engineered biochar reclaiming phosphate from aqueous solutions: mechanisms and potential application as a slow-release fertilizer. *Environmental Science Technology*. 2013. Vol. 47(15). P. 8700-8708.
16. Ahmed M.B., Zhou J.L., Ngo H.H., Guo W., Chen M. Progress in the preparation and application of modified biochar for improved contaminant removal from water and wastewater. *Bioresource Technology*. 2016. Vol. 214. P. 836-851.

17. Rajapaksha A.U., Vithanage M., Lee S.S., Seo D.C., Tsang D.C., Ok Y.S. Steam activation of biochars facilitates kinetics and pH-resilience of sulfamethazine sorption. *Journal of Soils and Sediments*. 2015. Vol. 16. P. 889-895.
18. Каліцінський В.З., Григорчак І.І., Бордун І.М., Матулка Д.В., Чекайло М., Кулик Ю.О. “Pre”-“Post” спряжена модифікація пористої і електронної будови активованого вугілля, отриманого з лляного волокна. *Вісник НУ «Львівська Політехніка». Серія «Електроніка»*. 2009. № 646. С. 77-85
19. Reed A.R., Williams P.T. Thermal processing of biomass natural fibre wastes by pyrolysis. *International journal of Energy Research*. 2004. Vol. 28, Issue 2. P. 131–145
20. Иваниченко Л.Н., Глущенко В.Ю. *Адсорбция и адсорбенты*. Москва: Наука, 1974. 38 с
21. Gergova K., Petrov N., Eser S. Adsorption properties and microstructure of activated carbons produced from agricultural by products by steam pyrolysis. *Carbon*. 1994. Vol. 32, Issue 4. P. 693–702
22. Кельцев Н.В. *Основы адсорбционной техники*. Москва: Химия, 1984. 592 с
23. Lima I.M., Boateng A.A., Klasson K.T. Physicochemical and adsorptive properties of fast-pyrolysis bio-chars and their steam activated counterparts. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 2010. Vol. 85, Issue 11, P. 1515-1521.
24. Бакланова О.Н., Плаксин Г.В., Дроздов В.А. Микропористые углеродные сорбенты на основе растительного сырья. *Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева)*. 2004. Т. 48, № 3. С. 89–95
25. Zhang Y.J., Xing Z.J., Duan Z.K., Li, M., Wang Y. Effects of steam activation on the pore structure and surface chemistry of activated carbon derived from bamboo waste. *Applied Surface Science*. 2014. Vol. 315. P. 279-286

26. Глазков С.С., Левыкин Е.Н. Древесно-полимерные композиции на основе вторичных материалов промышленности. *Химия и Химическая Технология*. 2001. Вып. 3(44). С. 142–145
27. Aygun A., Yenisoy-Karakas S., Duman I. Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2003. Vol. 66(2-3). P. 189–195
28. Екологічні групи гідробіонтів. [Електронний ресурс] / Режим доступу: <https://www.slideshare.net/zhmekapanova/ss-31627064>
29. John J. Milledge et al. A Brief Review of Anaerobic Digestion of Algae for Bioenergy *Energies* 2019, 12, 1166; doi:10.3390/en12061166
30. T. G. Morgaleva et al., "Range of Resistance of Hydrobionts to Medium Contamination with Manufactured Nanoparticles", *Nano Hybrids and Composites*, Vol. 13, pp. 279-287, 2017
31. Da Ros, P. C. M. Assessment of chemical and physico-chemical properties of cyanobacterial lipids for biodiesel production [Text] / P. C. M. Da Ros, C. S. P. Silva, M. E. Silva-Stenico, M. F. Fiore, H. F. De. Castro // *Marine drugs*. – 2013. – Vol. 11, Issue 7. – P. 2365–2381. doi: 10.3390/md11072365
32. Andriy Lysytsya et al. Influence of polymeric derivatives of guanidine on hydrobionts. *BIOLOGIJA*. 2017. Vol. 63. No. 3. P. 270–282
33. V. Nykyforov, M. Malovanyy, T. Kozlovs'ka, O. Novokhatko, S. Digtar. The biological ways of blue-green algae complex processing. DOI: 10.15587/1729-4061.2016.79789
34. Poonam Sharma, Nivedita Sharma. Industrial and Biotechnological Applications of Algae: A Review. *Journal of Advances in Plant Biology*. 2017. Volume No: 1 Issue No: 1
35. Biodiesel from Algae using Ultrasonication. [Електронний ресурс] / Режим доступу: https://www.hielscher.com/algae_extraction_01.htm

- 36.M. Setyawan et al. Optimum Extraction of Algae-oil from Microalgae using Hydrodynamic Cavitation. International journal of renewable research. Vol.8, No.1, March, 2018
- 37.Andrew K. Lee et al. Microalgal cell disruption by hydrodynamic cavitation for the production of biofuels. DOI 10.1007/s10811-014-0483-3
- 38.Tao Li et al. A Saponification Method for Chlorophyll Removal from Microalgae Biomass as Oil Feedstock. doi: 10.3390/md14090162
- 39.Pechsiri, J.S.; Thomas, J.-B.E.; Risén, E.; Ribeiro, M.S.; Malmström, M.E.; Nylund, G.M.; Jansson, A.; Welander, U.; Rodriguez-Amaya D.B. A Guide to Carotenoid Analysis in Foods. ILSI Press; Washington, DC, USA: 2001
- 40.Buswell AM, Mueller HF (1952) Mechanism of methane fermentation. Ind Eng Chem 44(3):550–552. doi: 10.1021/ie50507a033
- 41.P. Bohutskyi, E. Bouwe. Biogas production from algae and cyanobacteria through anaerobic digestion: a review analysis, and research needs. Advanced Biofuels and Bioproducts, DOI 10.1007/978-1-4614-3348-436
- 42.Mayfield, S.P. Consortium for Algal Biofuel Commercialization (CAB-COMM) Final Report; EE0003373; UC San Diego: La Jolla, CA, USA, 2015; 69p
- 43.Timm Adamietz et al. Batch and Continuous Biogas Fermentation of the Fresh Water Algae Chlorella Vulgaris-Detailed Process Analysis. DOI: 10.4172/2155-9821.1000338
- 44.Thapa, Sunil; Johnson, Daniel B.; Liu, Peter Ping; and Canam, Thomas, "Algal biomass as a binding agent for the densification of Miscanthus" (2015). Faculty Research & Creative Activity. 278
- 45.Archita Sharma, Shailendra Kumar Arya. Hydrogen from algal biomass: A review of production process. doi: 10.1016/j.btre.2017.06.001
- 46.Azwar M.Y., Hussain M.A., Abdul-Wahab A.K. Development of biohydrogen production by photobiological: fermentation. Renewable and Sustainable Energy Reviews. Volume 31, March 2014, Pages 158-173

47. Chang F.Y., Lin C.Y. Biohydrogen production using an up-flow anaerobic sludge blanket reactor. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2004;29:33–39
48. Li C.L., Fang H.H.P. Fermentative hydrogen production from wastewater and solid wastes by mixed cultures. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 2007;37:1–39
49. Kars G., Gündüz U., Yücel M., Türker L., Eroglu I. Hydrogen production and transcriptional analysis of *Nifd*, *Nifk* and *hups* genes in *Rhodobacter sphaeroides* O.U.001 grown in media with different concentrations of molybdenum and iron. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2006;31:1536–1544
50. González-Delgado AD, Kafarov V. Microalgae based biorefinery: Issues to consider. *C.T.F Cienc. Tecnol. Futuro* 2011;4:5-22
51. Тарасевич Ю.И. Физико-химические основы и технологии применения природных и модифицированных сорбентов в процессах очистки воды / Ю.И. Тарасевич // *Химия и технология воды*. – 1998. – Том 20. -№1. – С. 42-51
52. Третинник В.Ю. Природные дисперсные минералы Украины и перспективы их использования в технологии водоочистки / В.Ю. Третинник // *Химия и технология воды*. – 1998. – Том 20. -№2. – С. 183-189
53. Мухин В.М., Клушин В.Н. Производство и применение углеродных адсорбентов: Учеб. пособие / *Российский химико-технологический ун-т им. Д.И. Менделеева*. Москва: Издательство РХТУ, 2012. 308 с.
54. Утворення відходів за класифікаційними угрупованнями державного класифікатора відходів у 2018 році. URL: <http://www.ukrstat.gov.ua/> (дата звернення: 11.12.2019).
55. Бордун І.М., Пташник В.В., Садова М.М., Чаповська Р.Б. Новий спосіб утилізації бурякового жому. *Цукор України*. 2016. № 6-7(126-127). С. 39-41.
56. Bordun I., Ptashnyk V., Sadova M., Chapovska R. Utilization of sugar beet pulp by getting activated carbon. *Environmental problems*. 2017. Vol. 2,

Number 1. P. 29-32.

57. Пташник В.В., Бордун І.М., Садова М.М., Борисюк А.К. Перспективи використання відходів переробки кукурудзи як матеріалу для одержання активованого вугілля для суперкоденсаторів. *Вісник Львівського національного аграрного університету. Серія «Агроінженерні дослідження»*. 2016. Вип. 19. С. 90-96.
58. Ekolohichni hrupy hidrobiontiv. [Електронний ресурс] / Режим доступу: <https://www.slideshare.net/zhmekapanova/ss-31627064>
59. Гайнріх Д., Гергт М. Екологія: dtv-Atlas: Пер. з 4-го нім. вид. Наук. ред. пер. В. В. Серебряков. – К.: Знання-Прес, 2001. – 287 с. іл.
60. Round F. E. *The Ecology of Algae*, Cambridge University Press, New York, 1981. – 653 pp.
61. Brock T. D. *Biology of Microorganisms*, 7th ed., London, Prentice-Hall, Inc., 1994. – 909 pp.
62. Одум Ю. Основы экологии. В 2-х т. Т. 1. М.: Мир, 1986. – 328 с.
63. Мусієнко М. М., Серебряков В. В., Брайон О. В. Екологія: Тлумачний словник. – К.: Либідь, 2004 – 550 с.
64. Бобровський А. В., Стефанишин Д. В. Термінологічний словник з надійності та безпеки гідротехнічних об'єктів. Рівне, 2005. – 223 с.
65. Мусієнко М.М. Екологія рослин. – К.: Либідь, 2006 – 432 с.
66. Raven P. H., Evert R. F., Eichhorn S. E. *Biology of plants*, 8th edn. W.H. Freeman/Palgrave, Missouri Botanical Garden and Washington University, St. Louis, University of Wisconsin, Madison, 2013. – 900 pp.
67. Bacteria. Biological dictionary. [Електронний ресурс] / Режим доступу: <https://biologydictionary.net/bacteria/>
68. Nitrospira miscoviensis. [Електронний ресурс] / Режим доступу:

<https://kingdomclassification.weebly.com/kingdom-eubacteria.html>

69. V. Nykyforov, M. Malovanyy, T. Kozlovs'ka, O. Novokhatko, S. Digtar. The biological ways of blue-green algae complex processing. DOI: 10.15587/1729-4061.2016.79789
70. Nduka Okafor. Environmental microbiology of aquatic and waste systems. DOI 10.1007/978-94-007-1460-1
71. Yu Wang et al. Comparison of the Levels of Bacterial Diversity in Freshwater, Intertidal Wetland, and Marine Sediments by Using Millions of Illumina Tags. DOI: 10.1128/AEM.01821-12
72. Tae Woon Kim. Antibiotic resistance among aquatic bacteria in natural freshwater environments of Korea. <https://doi.org/10.2166/wh.2015.032>
73. McMurdo Dry Valleys Long-Term Ecological Research Site. Cyanobacteria. <http://huey.colorado.edu.2017>
74. Classification of Algae. [Електронний ресурс] / Режим доступу: <https://www.britannica.com/>
75. Srivastava, J.K., Chandra, H., Kalra, S.J.S. et al. Appl Water Sci (2017) 7: 1079. <https://doi.org/10.1007/s13201-016-0415-2>
76. Швець Р.Я. Інтеркаляційна модифікація пористих і шаруватих матеріалів для пристроїв генерування і накопичення електричної енергії: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.27.06 / Національний університет "Львівська політехніка". Львів, 2015. 27 с
77. Samar K. Theydan, Muthanna J. Ahmed Optimization of preparation conditions for activated carbons from date stones using response surface methodology. Powder Technology. 2012. Vol. 224. P. 101-108.
78. Dobele G., Dizhbite T., Gil M.V., Volperts A., Centeno T.A. Production of nanoporous carbons from wood processing wastes and their use in supercapacitors and CO₂ capture. Biomass and Bioenergy. 2012. Vol. 46. P.

145 154.

79. Goertzen S.L., Theriault K.D., Oickle A.M. Standardization of the Boehm titration. Part I. CO₂expulsion and endpoint determination. *Carbon*. 2010. Vol. 48. Issue 4. P. 1252–1261.
80. Баранов А.П., Штейнберг Г.В., Багоцкий В.С. Исследование гидрофобизированного активного слоя газодиффузионного электрода. *Электрохимия*. 1971. Т. 7, №3. С. 387–390.
81. Bilyk G., Koynova I. Impact of the municipal waste dumps on the ecosystem of the Western Bug river within Lviv district / G. Bilyk, I. Koynova. // *Problems of water protection in the Bug and Narew river catchments / Monograph, Warszawa – 2009. 107-114 s.*
82. Kojnowa I. Stan ekologiczny oraz wykorzystanie zasobyw wodnych Bugu Zachodniego/ I. Kojnowa. // *Zlewni rzek Bugu i Narwi zasoby wodne i przyrodnicze: Monografia, Warszawa, 2007: 27-34.*
83. Koynova I. Ecological threats to the valley of the Bug river (Lviv region)/ I. Koynova, I. Rozhko, N. Blazhko. // *Natural Human Environment. Dangers, protection, education / Monograph, edited by Kazimierz H. Dygus. – Warszawa, 2012. – 55-64 s].*
84. Khilchevskiy V., Hrebin V., Zabokrytska M. Otsinka hidrografichnoi merezhi raionu richkovoho baseinu Visly (Zakhidnoho Buhu ta Sanu) na terytorii Ukrainy zghidno typolohii Vodnoi Ramkovoii Dyrektyvy YeS [Assessment of the hydrographic network of the Vistula river basin (Western Bug and San) in the territory of Ukraine according to the typology of the EU Water Framework Directive]. *Hidrolohiia, hidrokhimiia i hidroekolohiia*. 2016., T. 1 (40) p. 29–41.
85. Nina Hagemann, Bernd Klauer, Ruby M. Moynihan, Marco Leidel, Nicole Scheifhacken. The role of institutional and legal constraints on river water quality monitoring in Ukraine. // *Environ Earth Sci* (2014) 72:4745–4756 DOI

10.1007/s12665-014-3307-5 Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2014

86. Igor Gopchak, Tetiana Basiuk, Ihor Bialyk, Oleg Pinchuk, Ievgenii Gerasimov. Dynamics of changes in surface water quality indicators of the Western Bug River basin within Ukraine using GIS technologies. // Journal of Water and Land Development. 2019, No. 42 (VII–IX): 67–75, DOI: 10.2478/jwld-2019-0046
87. Хільчевський В., Гребінь В., Забокрицька М., Соловей Т. Типологія річок й озер української частини басейну Західного Бугу згідно з вимогами Водної рамкової директиви ЄС та її узгодження з дослідженнями в Польщі. Науковий вісник Східноєвропейського національного університету імені Лесі Українки. Загальна теоретична, фізична і конструктивна географія. 14 (339), 2016, С. 16-24
88. Стратегія національної безпеки України. (Указ Президента України № 287/2015 від 26.05.2015 р.).
89. Dyrektyva 2000/60/EC. Pro vstanovlennia ramok diialnosti Spivtovarystva v haluzi vodnoi polityky. (vid 23.10.2000 r.). // Verkhovna Rada Ukrainy. URL: http://zakon5.rada.gov.ua/laws/show/994_962
90. О. М. Климчик, Т. В. Пінкіна, А. А. Пінкін. Впровадження системи інтегрованого управління водними ресурсами за басейновим принципом. Scientific Journal «ScienceRise» №4(45) 2018. С. 36-40
91. Управління довкіллям та інтеграція екологічної політики до інших галузевих політик: короткий опис Директив ЄС та графіку їх впровадження. К.: Європейський Союз, 2014. URL: http://www.if.gov.ua/files/uploads/Upravlinnya_brochure_final.pdf
92. Закон України «Про внесення змін до деяких законодавчих актів України щодо впровадження інтегрованих підходів в управлінні водними ресурсами за басейновим принципом» (Відомості Верховної Ради (ВВР), 2016, № 46, ст.780).

93. Про затвердження Порядку здійснення державного моніторингу вод. (Постанова КМУ № 758 від 19.09.2018 р.)
94. Методика визначення масивів поверхневих та природних вод. (Наказ Мінекології України № 4 від 19.01.2019 р.)
95. Методика віднесення масиву поверхневих вод до одного з класів екологічного та хімічного станів масиву поверхневих вод, а також віднесення штучного або істотно зміненого масиву поверхневих вод до одного з класів екологічного потенціалу штучного або істотно зміненого масиву поверхневих вод. (Наказ Мінекології України № 5 від 19.01.2019 р.)
96. O. A. Dzham, I. V. Danyliuk. Dynamika stanu yakosti poverkhnevyykh vod baseinu r. Zakhidnyi Buh. // Visn. Odes. derzh. ekol. univ., 2017, №21- S. 56-65
97. Hryb O.M. Antropohennyi vplyv na vodni ekosystemy: konspekt lektsii // Odesa: Od. derzh. ekoloh. un-t, 2018. 194 s
98. Zabokrytska M.M., Khilchevskiy V.K., Manchenko A.P. Hidroekolohichnyi stan baseinu Zakhidnoho Buhu na terytorii Ukrainy. // K.: Nika Tsentr, 2006. – 184s.
99. Richnyi zvit z pytan upravlinnia vodnymy resursamy v subbaseinakh richok Zakhidnoho Buhu ta Sianu za 2018 rik. // Lviv - 2019. –75 s.
100. Програма проведення державного моніторингу довкілля в частині здійснення підрозділами Держводагенства України контролю якості поверхневих вод Львівської області. (Наказ Держводагентства № 14 від 10.02.2015 р.)
101. Програма проведення державного моніторингу довкілля річок Західного Бугу та Сяну в частині здійснення БУВР контролю якості поверхневих вод Львівської області. (Наказ Держводагентства № 6 від 11.01.2018 р.)

102. Організація та здійснення спостережень за забрудненням поверхневих вод (в системі Мінекоресурсів). (КНД 211.1.1.106-2003).
103. Про перелік промислових ділянок рибогосподарських водних об'єктів (їх частин) (Постанова КМУ № 552 від 22.05.1996 р.)
104. Amara Gunatilaka, Pompeo Moschetta, Luca Sanfilippo. Recent Advancements in Water Quality Monitoring - the use of miniaturized sensors and novel analytical measuring techniques for in-situ and on-line real time measurements. [Електронний ресурс] / Режим доступу: <http://www.systea.it/Papers/Projects-systems/Gunatilaka%20et%20al.%20-%20Recent%20advance%20in%20water%20monit%20sensors%20-%20final.pdf>
105. Qiaoling Chen, Yuanzhi Zhang, Martti Hallikainen. Water quality monitoring using remote sensing in support of the EU water framework directive (WFD): A case study in the Gulf of Finland. *Environmental Monitoring and Assessment*, February 2007, P. 157-166.
106. Halyna Sakalova, Olha Palamarchuk, Tamara Vasylynych, Kateryna Petrushka, Jaroslava Zaharko, Oleh Stocaluk. Socio-psychological essence of attractiveness for the subjects of entrepreneurial activities of adsorption extraction of nickel ions (ii) by bentonite clays. *Environmental Problems*; Vol. 4, No. 2, 2019. <https://doi.org/10.23939/ep2019.02.068>
107. Zelenko Y. Optimization of Heat-and-Power Plants Water Purification / Yuliya Zelenko, Myroslav Malovanyy, Lidiya Tarasova // *Chemistry & Chemical Technology*. — Lviv : Lviv Politechnic Publishing House, 2019. — Vol 13. — No 2. — P. 218–223
108. Govahi, S., Karimi-Jashni, A. & Derakhshan, M. Treatability of landfill leachate by combined upflow anaerobic sludge blanket reactor and aerated lagoon. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 9, 145–151 (2012). <https://doi.org/10.1007/s13762-011-0021-7>

109. Dzhamalova G.A. Analysis of variability of the quality composition of the biogas produced by bioreactor at an intensification of anaerobic decomposition municipal solid waste. Modern problems of science and education. Issue № 4 in 2015.
110. Parna Eskandari Payandeh, Naser Mehrdadi, Parisa Dadgar. Study of Biological Methods in Landfill Leachate Treatment. Open Journal of Ecology > Vol.7 No.9, August 2017. DOI: 10.4236/oje.2017.79038
111. Myroslav Malovanyy, Volodymyr Zhuk, Vira Sliusar, Andriy Sereda. Two-stage treatment of solid waste leachates in aerated lagoons and at municipal wastewater treatment plants. Eastern – European Journal of Enterprise Technologies. Vol 1, No 10 (91) (2018). <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2018.122425>
112. Myroslav Malovanyy, Oleksandr I. Moroz, Svitlana O. Hnatush, Olga D. Maslovska, Volodymyr Zhuk , Ihor M. Petrushka, Volodymyr Nykyforov, Andriy Sereda. Perspective Technologies of the Treatment of the Wastewaters with High Content of Organic Pollutants and Ammoniacal Nitrogen. J. Ecol. Eng. 2019; 20(2):8–15
113. Dogaris I, Ammar E, Philippidis GP. Prospects of integrating algae technologies into landfill leachate treatment. World Journal of Microbiology & Biotechnology. 2020 Feb;36(3):39. DOI: 10.1007/s11274-020-2810-y
114. Sardi Saavedra, Antonella, Madera Parra, Carlos, Pena Salamanca, Enrique Javier, Ceron, Victor Alfonso, & Mosquera, Jaime (2018). Phytoplankton Functional Groups in a High-Rate Algal Pond used for the Bioremediation of Landfill Leachate. Acta Biologica Colombiana (Online), 23(3), 295-303
115. Sniffen KD, Sales CM, Olson MS. Comparison of Scale in a Photosynthetic Reactor System for Algal Remediation of Wastewater. Journal of Visualized Experiments : Jove. 2017 Mar(121). DOI: 10.3791/55256

116. Soloviy C., Malovanyy M., Nykyforov V., Dihtyar S. (2020). Critical analysis of biotechnologies on using resource potential of hydrobionts. *Journal of water and land development*, 44 (1–3), 143–150. <https://doi.org/10.24425/jwld.2019.127055>
117. Soloviy C., Malovanyy M. (2019). Freshwater ecosystem macrophytes and microphytes: development, environmental problems, usage as raw material. Review. *Environmental Problems*. 4(3), 115-124. <https://doi.org/10.23939/ep2019.03.115>
118. A. M. Villamagna B. R. Murphy. Ecological and socio-economic impacts of invasive water hyacinth (*Eichhornia crassipes*): a review. *Freshwater Biology*. Volume 55, Issue2, February 2010, Pages 282-298
119. Использование *Eichhornia crassipes* для очистки сточных вод и получения кормовой добавки / Е. А. Флюрик, О. В. Абрамович, А. А. Змитрович // Труды БГТУ. - Минск : БГТУ, 2014. - № 4. - С. 155-160
120. Rai U.N., Tripathi R.D., Singh N.K., Upadhyay A.K., Dwivedi S., Shukla M.K., Mallick S, Singh S.N., Nautiyal C.S. (2013) Constructed wetland as an ecotechnological tool for pollution treatment for conservation of Ganga river. *Bioresour. Technol.* 148
121. Jozwiakowski K., Bugajski P., Kurek K., Caceres R., Siwiec T., Jucherski A., Czekala W., Kozłowski K. (2020). Technological reliability of pollutant removal in different seasons in one-stage constructed wetland system with horizontal flow operating in the moderate climate. *Separation and Purification Technology* 238, 1-23. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116439>
122. Lapan O., Mikhyeyev O., Madzhd S., Dmytrukha T., Cherniak L., Petrusenko V. (2019). Water Purification from Ions of Cadmium (II) Using a Bio-Plateau. *Journal of Ecological Engineering*. 20(11), 29–34 <https://doi.org/10.12911/22998993/113412>

123. Marzec M., Józwiakowski K., Debska A., Gizinska-Górna M., Pytko-Woszczyło A., Kowalczyk-Jusko A., Listosz A. (2018) The Efficiency and Reliability of Pollutant Removal in a Hybrid Constructed Wetland with Common Reed, Manna Grass, and Virginia Mallow. *Water*, 10, 1445. <https://doi.org/10.3390/w10101445>
124. Popovych V., Telak J., Telak O., Malovanyy M., Yakovchuk R., Popovych N. (2020). Migration of Hazardous Components of Municipal Landfill Leachates into the Environment. *Journal of Ecological Engineering*, 21(1), 52–62. <https://doi.org/10.12911/22998993/113246>
125. Popovych N. P., Malovanyi M. S., Popovych V. V. (2018). Pidvyschennia rehionalnoi ekolohichnoi bezpeky shliakhom udoskonalennia lohistrychnoi systemy povodzhennia z vidkhodamy. *Ekolohichni nauky*, 1(20.2), 11-14
126. Gvozdyak P. (2003). Za pryntsyplom biokonveiera (Biotekhnolohiia okhorony dovkilia). *Visnyk NAN Ukrainy*, 3, 29-36
127. Gvozdyak P.I. (2015). Biokonveier v ozhyvlenni «mertvoi vody» v stavku - nakopychuvachi toksychnykh promyslovykh stokiv. In *Chysta voda. Fundamentalni, prykladni ta promyslovi aspekty: III Mizhnarodna naukovo-praktychna konferentsiia* (rr. 72-73). Kyiv, Ukraina
128. Krupiei K.S., Skokova A.O., Rytskyi O.F., Dombrovskyi K.O., Hvozdiak P.I. (2014). Ochystka stichnykh vod zavodu AT Motor Sich mikroorhanizmamy, immobilizovanymy na shtuchnykh nosiiakh. *Pytannia bioindykatsii ta ekolohii*. 19(2), 224-236
129. Malovanyy M., Nikiforov V., Kharlamova O., Synelnikov O. (2016). Production of renewable energy resources via complex treatment of cyanobacteria biomass. *Chemistry & Chemical Technology*. 10(2), 251-254. <https://doi.org/10.23939/chcht10.02.251>
130. Nykyforov V., Malovanyy M., Kozlovska T., Novokhatko O., Digtiar S. 2016. The biotechnological ways of blue-green algae complex processing.

Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 5(10), 11-18.
<https://doi.org/10.15587/1729-4061.2016.79789>

131. B. D Kaushik. Laboratory methods for blue-green algae Unknown Binding – January 1, 1987
132. María Cristina Zaccaro de Mulé, Gloria Zulpa de Caire, Mónica Storni de Cano, Rosa M. Palma & Karina Colombo (1999) Effect of cyanobacterial inoculation and fertilizers on rice seedlings and postharvest soil structure, *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 30:1-2, 97-107, DOI: 10.1080/00103629909370187
133. Maqubela, Mfundo & Mnkeni, Pearson & Muchaonyerwa, P. & D'Acqui, Luigi & M.T, Pardo. (2010). Effects of cyanobacteria strains selected for their bioconditioning and biofertilization potential on maize drymatter and soil nitrogen status of a degraded soil from the Eastern Cape Province, South Africa.. *Soil Science and Plant Nutrition*. 56. 552–559
134. Saadatnia, H. & Riahi, Hossein. (2009). Cyanobacteria from paddy fields in Iran as a biofertilizer in rice plants. *Plant, Soil and Environment*. 55. 207-212. 10.17221/384-PSE
135. Osman, M.E.H., El-Sheekh, M.M., El-Naggar, A.H. et al. Effect of two species of cyanobacteria as biofertilizers on some metabolic activities, growth, and yield of pea plant. *Biol Fertil Soils* 46, 861–875 (2010).
<https://doi.org/10.1007/s00374-010-0491>
136. Alsherif, Emad & Sherif, Emad & Abdel-Hameed, Mohamed & Mahmoud, Mervat & Ali, Heba. (2015). Use of Cyanobacteria and Organic Fertilizer Mixture as Soil Bioremediation. *American-Eurasian J. Agric. & Environ. Sci.*. 15. 794-799. 10.5829/idosi.aejaes.2015.15.5.93245
137. Caire, G.Z. De, M.S. De Cano, R.M. Palma and C.Z. De Mulé, 2000. Changes in soil enzyme activities following additions of cyanobacterial biomass and exopolysaccharide. *Soil Biol. Biochem.*, 32: 1985–7

138. Storni De Cano, Mónica; Zaccaro, María Cristina; García, Ileana; Stella, Ana María and Zulpa De Caire, Gloria. Enhancing rice callus regeneration by extracellular products of *Tolypothrix tenuis* (Cyanobacteria). *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 2003, vol. 19, no. 1, p. 29-34
139. Pandey KD, Shukla PN, Giri DD, and Kashyap AK 2005. Cyanobacteria in alkaline soil and the effect of cyanobacteria inoculation with pyrite amendments on their reclamation. *Biol. Fertil. Soils* 41: 451-457
140. Oumarou Malam Issa, Christian Défarge, Yves Le Bissonais, Béatrice Marin, Odile Duval, et al.. Effects of the inoculation of cyanobacteria on the microstructure and the structural stability of a tropical soil.. *Plant and Soil*, Springer Verlag, 2007, 290 (1-2), pp.1-2, 209-219. [ff10.1007/s11104-006-9153-9](https://doi.org/10.1007/s11104-006-9153-9)[ff. ffhal-00120328](https://doi.org/10.1007/ffhal-00120328)
141. Obana, S. & Miyamoto, K. & Morita, S. & Ohmori, M. & Inubushi, Kazuyuki. (2007). Effect of *Nostoc* sp. on soil characteristics, plant growth and nutrient uptake. *Journal of Applied Phycology*. 19. 641-646. [10.1007/s10811-007-9193-4](https://doi.org/10.1007/s10811-007-9193-4)
142. Alsherif, Emad & Sherif, Emad & Abdel-Hameed, Mohamed & Mahmoud, Mervat & Ali, Heba. (2015). Use of Cyanobacteria and Organic Fertilizer Mixture as Soil Bioremediation. *American-Eurasian J. Agric. & Environ. Sci.* 15. 794-799. [10.5829/idosi.aejaes.2015.15.5.93245](https://doi.org/10.5829/idosi.aejaes.2015.15.5.93245)
143. Myroslav Malovanyy, Halyna Sakalova, Tamara Vasylynych, Rostyslav Kryklyvyi. The Research of Ammonium Concentrations in City Stocks and Further Sedimentation of Ion-Exchange Concentrate. *J. Ecol. Eng.* 2019; 20(1):158–164
144. Malovanyy, Myroslav & Petrushka, Kateryna & Petrushka, Ihor. (2019). Improvement of Adsorption-Ion-Exchange Processes for Waste and Mine Water Purification. *Chemistry & Chemical Technology*. 13. 372-376. [10.23939/chcht13.03.372](https://doi.org/10.23939/chcht13.03.372)

145. Halyna Sakalova, Myroslav Malovanyy, Tamara Vasylynych, Olha Palamarchuk, Jaroslav Semchuk. Cleaning of Effluents from Ions of Heavy Metals as Display of Environmentally Responsible Activity of Modern Businessman. *J. Ecol. Eng.* 2019; 20(4):167–176
146. Sojka, M., Jaskuła, J., & Siepak, M. (2019). Heavy Metals in Bottom Sediments of Res-ervoirs in the Lowland Area of Western Poland: Concentrations, Distribution, Sources and Ecological Risk. *Water*, 11(1), 56
147. Dughila, Alina & Iancu, Gabriel & I.D, Rascanu. (2012). Geochemical evaluation of quality indicators for the water of the Tansa Lake from the Jijia catchment, Romania. *Carpathian journal of earth and environmental sciences*. 7. 79-88
148. Grabic, Jasna & Ćirić, Vladimir & Benka, Pavel & Djuric, Simonida. (2016). Water Quality at Three sSpecial Nature Reserves in Vojvodina, Serbia: Preliminary Research. *Aerul și Apa: Componente ale Mediului*. 2016. 10.17378/AWC2016_07
149. V. I. Pichura, L. O. Potravka. Improvement of the mechanism of the organization of nature using on the territory of the Dnipro river basin. *Biological Resources and Nature Managment*. 2019. 11, №5–6. P.84–101. [https://doi.org/ 10.31548/bio2019.04.010](https://doi.org/10.31548/bio2019.04.010)
150. Nikiforov, V. V., Alfiorov, V. P., Shmandii, V. M. et al. (2010). Ispol'zovanie sine-zelionyh vodoroslei dlia polucheniia biogaza. *Gigiena i sanitariia*, 6, 35–37
151. Стаднік К. С. Особливості використання природних мінералів у шкіряній промисловості / К. С. Стаднік, О. А. Охмат, В. А. Паламар // Вісник Хмельницького національного університету. Технічні науки. - 2017. - № 4. - С. 81-84. - Режим доступу: http://nbuv.gov.ua/UJRN/Vchnu_tekh_2017_4_17
152. Sakalova, G. & Vasylynych, T. & Shevchuk, O. & Tkachuk, O.. (2018).

Perspectives of integration the technology of ion-exchanging ammonium extraction from the system of municipal drain water purification. *Ukrainian Journal of Ecology*. 8. 568-572. 10.15421/2018_250.

153. Gumnitsky J. M. Dynamic of adsorption separation of Cu²⁺ and Cr³⁺ chromium (III) ions in the fixed-bed column / J. M. Gumnitsky, V. V. Sabadash, O. V. Mylyanyk // *Chemistry, Technology and Application of Substance*. — Lviv : Lviv Politechnic Publishing House, 2018. — Vol 1. — No 1. — P. 111–116
154. Yahya, Mohd & Al-Qodah, Zakaria & Cwngah, Cwzanariah. (2015). Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 46. 10.1016/j.rser.2015.02.051
155. Tan, Xiaofei & Liu, Shao-bo & Liu, Yun-guo & Gu, Yan-ling & Zeng, Guang-ming & Hu, Xinjiang & Wang, Xin & Shao-Heng, Liu & Jiang, Lu-hua. (2016). Biochar as potential sustainable precursors for activated carbon production: Multiple applications in environmental protection and energy storage. *Bioresource Technology*. 227. 10.1016/j.biortech.2016.12.083
156. González-García, Sara & Esteve-Llorens, Xavier & Moreira, Maria & Feijoo, Gumersindo. (2018). Carbon footprint and nutritional quality of different human dietary choices. *The Science of the total environment*. 644. 77-94. 10.1016/j.scitotenv.2018.06.339
157. Kadirvelu, K. & Kavipriya, M & Karthika, C & Radhika, M & Vennilamani, N & Pattabhi, S. (2003). Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions. *Bioresource technology*. 87. 129-32. 10.1016/S0960-8524(02)00201-8
158. Ioannidou, O. & Zabaniotou, Anastasia. (2007). Agricultural Residues as Precursors for Activated Carbon Production – A Review. *Renewable and*

Sustainable Energy Reviews. 11. 1966-2005. 10.1016/j.rser.2006.03.013

159. Abioye, Adekunle & Ani, Farid. (2015). Recent development in the production of activated carbon electrodes from agricultural waste biomass for supercapacitors: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 52, December 2015, Pages 1282-1293
160. Kim, Tae & Yang, David & Kim, Ji & Musaev, Humoyun & Navarro, Abel. (2013). Comparative Adsorption of highly porous and raw adsorbents for the elimination of copper (II) ions from wastewaters. *Trends in Chromatography*. 8. 97-108
161. Wang, Jintao & Zheng, Yian & Wang, Aiqin. (2012). Effect of kapok fiber treated with various solvents on oil absorbency. *Industrial Crops and Products*. 40. 178–184. 10.1016/j.indcrop.2012.03.002
162. Бугаенко, И.Ф. Общая технология отрасли: Научные основы технологии сахара: Учебник для студентов вузов / И.Ф. Бугаенко, В.И. Тужилкин. Ч.1. – СПб. : ГИОРД, 2007. – 512 с
163. Спичак, В. В. Современные направления использования и утилизации свекловичного жома / В. В. Спичак, А. М. Вратский. *Сахар*, 2011 г., № 9
164. KONDIR A. I., BORYSYUK A. K., PAZDRIY I. P., SHWACHKO S.H. 2004. Zastosuvannya mahnitometra dlya fazovoho analizu specialnikh staley ta splaviv // *Vibracii v tekhnike i tekhnolohiyakh*. – № 2 (34). – P. 41–43
165. MOHD A., ZAKARIYA A., CWANARIAH C. 2015. Agricultural bio-waste as potential precursors for activated carbon production: A review // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – V.46. – P.218-235. DOI: 10.1016/j.rser.2015.02.051
166. LOWELL S., SHIELDS J. E. 1998. Powder surface area and porosity / Kluwer (reprinted - London: Chapman & Hall). – 252 pp.

167. PAKHOVCHISHIN S. V., CHERNISH I., HRYZENKO V. 1991. Nekotore ohranicheniya primeneniya indikatornoho metoda pri izuchenii poverkhnosti chastic hrafita // Kolloidnyj Zhurnal – V.53, №2. – P.284-289
168. М.С. Мальований, І. М. Петрушка, О. Р. Попович. Використання природних дисперсних сорбентів для покращення умов зберігання цукрових буряків. Цукор України, 3 (99) / 2014
169. Bruno de Gennaro, in Modified Clay and Zeolite Nanocomposite Materials, 2019
170. Цеоліти природні. Фармацевтична енциклопедія. [Електронний ресурс] / Режим доступу: <https://www.pharmencyclopedia.com.ua/article/102/ceoliti-prirodni>
171. Mishra, A.K.. (2015). Bentonite: Characteristics, uses and implications for the environment
172. Тарасевич Ю.И. Физико-химические основы и технологии применения природных и модифицированных сорбентов в процессах очистки воды / Ю.И. Тарасевич //Химия и технология воды. – 1998. – Том 20. -№1. – С. 42-51
173. Третинник В.Ю. Природные дисперсные минералы Украины и перспективы их использования в технологии водоочистки / В.Ю. Третинник // Химия и технология воды. – 1998. – Том 20. -№2. – С. 183-189
174. Світловодський завод адсорбентів. Мінеральні адсорбенти. [Електронний ресурс] / Режим доступу: <http://www.adsorbent.com.ua/uk/palygorskite.html>
175. Galán, Emilio. (1996). Properties and Applications of Palygorskite-Sepiolite Clays. Clay Minerals - CLAY MINER. 31. 443-453. 10.1180/claymin.1996.031.4.01
176. Tat'ana Litvin. Explore the possibility of glauconite at sewage treatment. [Електронний ресурс] / Режим доступу: <http://masters.donntu.org/2013/feht/litvin/diss/indexe.htm>

177. George Z. Kyzas, Margaritis Kostoglou. Green Adsorbents for Wastewaters: A Critical Review. *Materials (Basel)*7(1); 2014
178. Gatamaneni Loganathan Bhalamurugan, Orsat Valerie, Lefsrud Mark. Valuable bioproducts obtained from microalgal biomass and their commercial applications: A review. *Environ. Eng. Res.* 2018; 23(3): 229-241
<https://doi.org/10.4491/eer.2017.220>
179. Mc Murdo Dry Valleys Long-Term Ecological Research Site. Cyanobacteria. <http://huey.colorado.edu.2017>
180. Berg M and Sutula M. 2015. Factors affecting the growth of cyanobacteria with special emphasis on the Sacramento-San Joaquin Delta. Southern California Coastal Water Research Project Technical Report 869 August 2015
181. B. Drosig et al., Photo-autotrophic Production of Poly(hydroxyalkanoates) in..., *Chem. Biochem. Eng. Q.*, 29(2) 145–156 (2015)
182. De Vera, J.-P. P., Möhlmann, D., Leya, T., Photosynthesis activity of frozen cyanobacteria, snow alga and lichens as pre-tests for further on studies with simulation of Mars equatorial latitude temperatures, *EPSC Abstracts* 4(2009) 355
183. Miyake, M., Erata, M., Asada, Y., *J Ferment Bioeng* 82 (1996) 516–518. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0922-338X\(97\)86995-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0922-338X(97)86995-4)
184. Nishioka, M., Nakai, K., Miyake, M., Asada, Y., Taya, M., *Biotechn Letters* 23(2001) 1095–1099. doi: <http://dx.doi.org/10.1023/A:1010551614648>
185. Clemens Troschl, Katharina Meixner and Bernhard Drosig. Cyanobacterial PHA Production—Review of Recent Advances and a Summary of Three Years' Working Experience Running a Pilot Plant , *Bioengineering* 2017, 4, 26; doi:10.3390/bioengineering4020026
186. Kumar, K.; Mishra, S.K.; Shrivastav, A.; Park, M.S.; Yang, J.W. Recent trends in the mass cultivation of algae in raceway ponds. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2015, 51, 875–885

187. Markou, G.; Vandamme, D.; Muylaert, K. Microalgal and cyanobacterial cultivation: The supply of nutrients. *Water Res.* 2014, 65, 186–202
188. Markou, G.; Georgakakis, D. Cultivation of filamentous cyanobacteria (blue-green algae) in agro-industrial wastes and wastewaters: A review. *Appl. Energy* 2011, 88, 3389–3401
189. Chaiklahan, R.; Chirasuwan, N.; Siangdung, W.; Paithoonrangsarid, K.; Bunnag, B. Cultivation of spirulina platensis using pig wastewater in a semi-continuous process. *J. Microbiol. Biotechnol.* 2010, 20, 609–614
190. Cicci, A.; Bravi, M. Production of the freshwater microalgae *scenedesmus dimorphus* and *arthrospira platensis* by using cattle digestate. *Chem. Eng. Trans.* 2014, 38, 85–90
191. Fouilland, E.; Vasseur, C.; Leboulanger, C.; Le Floc'h, E.; Carré, C.; Marty, B.; Steyer, J.-P.P.; Sialve, B. Coupling algal biomass production and anaerobic digestion: Production assessment of some native temperate and tropical microalgae. *Biomass Bioenergy* 2014, 70, 564–569
192. M. Manisha. Cyanobacteria: Occurrence, Morphology and Cell Structure. 2017.<http://www.biologydiscussion.com>.
193. Eliška Rejmánková. The role of macrophytes in wetland ecosystems. *J. Ecol. Field Biol.* 34(4): 333-345, 2011. DOI: 10.5141/JEFB.2011.044
194. Sheath, Robert & Wehr, John. (2003). Introduction to Freshwater Algae. *Freshwater Algae of North America: Ecology and Classification.* 1-9. 10.1016/B978-012741550-5/50002-7
195. Freshwater Harmful Algal Blooms: Causes, Challenges, and Policy Considerations, 20.09.2018. Congressional Research Service. <https://crsreports.congress.gov>».
196. J. L. Graham, N. M. Dubrovsky, and S. M. Eberts, Cyanobacterial Harmful Algal Blooms and U.S. Geological Survey Science Capabilities, U.S. Geological Survey Report 2016-1174, 2016, pp. 1-2

197. Isabella Sanseverino, Diana Conduto, Luca Pozzoli, Srđan Dobricic and Teresa Lettieri. Algal bloom and its economic impact. JRC Technical Reports, 2016
198. Pulido, O.M., Domoic acid toxicologic pathology: a review. *Mar Drugs*, 2008. 6(2): p. 180-219
199. Lefebvre, K.A. and A. Robertson, Domoic acid and human exposure risks: a review. *Toxicon*, 2010. 56(2): p. 218-30
200. Daneshian, M., A roadmap for hazard monitoring and risk assessment of marine biotoxins on the basis of chemical and biological test systems. *Altex*, 2013. 30(4): p. 487-545
201. Juan Rocha et al. Freshwater Eutrophication. <https://regimeshifts.org/item/55-freshwater-eutrophication>
202. Main aquatic weed problems in Africa. <http://www.fao.org/3/y4270e/y4270e03.htm>
203. Pane G, Cacciola G, Giacco E, Mariottini GL, Coppo E. Assessment of the antimicrobial activity of algae extracts on bacteria responsible of external Otitis. *Marine Drugs*. 2015;13(10):6440–6452
204. Soloviy Kh., Malovanyy M. Freshwater Ecosystem Macrophytes and Microphytes: Development, Environmental Problems, Usage as Raw Material. Review. *Environmental Problems* Vol. 4, No. 3, 2019, 115-124 pp
205. Synelnikov S., Soloviy Kh., Malovanyy M., Tymchuk I., Nahurskyy O. Improvement of Environmental Safety of Agricultural Systems as a Result of Encapsulated Mineral Fertilizers Implementation. *Environmental Problems*, Vol. 4, No. 4, 2019, 223-228 pp
206. Malovanyy M. S., Soloviy Kh. M., Nykyforov V. V. Conditions for development and cultivation of cyanobacteria for multi-target application (literature review). журнал «Environmental Problems Vol. 3, No. 1, 2018, 1-11 с.

207. Soloviy Ch., Malovanyy M., Nykyforov V., Dihtyar S. 2020. Critical analysis of biotechnologies on using resource potential of hydrobionts. *Journal of Water and Land Development*. No. 44 (I-III) p. 143-150
208. Odnorih Z., Manko I., Malovanyy M., Soloviy Kh. Results of Surface Water Quality Monitoring of the Western Bug River Basin in Lviv Region. *J. Ecol. Eng.* 2020; 21(3)
209. Malovanyy, M., Palamarchuk, O., Trach, I., ... Tymchuk, I., Vronska, N. Adsorption extraction of chromium ions (III) with the help of bentonite clays // *Journal of Ecological Engineering*, 2020, 21(7), pp. 178-185
210. Malovanyy, M.S., Synelnikov, S.D., Nagurskiy, O.A., Soloviy, K.M., Tymchuk, I.S. Utilization of sorted secondary PET waste-raw materials in the context of sustainable development of the modern city // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2020, 907(1), 012067
211. Soloviy Ch., Malovanyy M., Tri Nguyen-Quang, Nykyforov V. Assesment of Cyanobacteria Biomass Resource Potential in Ukrainian Inland Waters for Environmentally Friendly Target Production: Conference Proceedings. 2nd International Scientific Conference «Chemical Technology and Engineering», Lviv, June 24-28 2019. 380-382 pp.
212. Мальований М., Соловій Х. Міжнародний досвід моніторингу забруднення прісних водойм: Збірник матеріалів. II Міжнародний науковий симпозіум «Сталий розвиток – стан та перспективи». Львів, лютий 12-15 2020. 40-42 с.
213. Мальований М., Соловій Х., Никифоров В. Біомаса ціанобактерій внутрішніх водосховищ України – цінний ресурсний потенціал. Вісімнадцята міжнародна науково-практична конференція «Ресурси природних вод карпатського регіону», Львів, 23-24 травня 2019 р. 49-52 с.
214. Malovanyy M., Soloviy Kh. HABs of recreation lakes: outlook and analysis of overseas experience. Ecological safety of objects of tourist – recreational complex. First international scientific and practical conference. Proceedings. Lviv, December 5-6. 2019. 137 p.

215. Soloviy Kh., Malovanyu M., Tymchuk I. Freshwater Microalgae: Environmental Problems and Solutions. 14th International conference «Young scientists towards the challenges of modern technology». Materials. Lviv, 21-23 November, 2019. 252-257 pp.
216. Мальований М., Соловій Х., Tri Nguyen-Quang. Проблема неконтрольованого розвитку ціанобактерій в Україні та Канаді. III міжнародна науково-технічна конференція «Водопостачання і водовідведення: проектування, будівництво, експлуатація, моніторинг». Львів. 23-25 жовтня. 255-256 с.
217. Malovanyu M. S., Soloviy Kh. M. Conditions for cyanobacteria biomass development and selection for further processing: Conference Proceedings. Lviv: 7th International Youth Science Forum «Litteris et Artibus», November 23-25 2017. 122-123 p.
218. Matskiv O. O., Soloviy Kh. M. The use of cyanobacteria as source of technological-environmental disaster`s reduction: Conference Proceedings. Lviv: XVI International Scientific and Methodical Conference SHLA-2018, April 25-27 2018. 183 P.
219. Соловій Х. М. Очищення стоків очисних споруд та утилізація викидів вуглекислого газу із використанням ціанобактерій: Збірник матеріалів. Львів: Семінар «Сталий розвиток – погляд у майбутнє», 15 вересня 2017. 60 с.
220. Соловій Х. М. Використання відпрацьованої біомаси мікроводоростей з метою вирішення техногенно-екологічних проблем: Матеріали конференції. Львів: VIII Всеукраїнська науково-практична конференція курсантів, студентів, аспірантів та ад'юнктів «Проблеми та перспективи розвитку охорони праці», 27 квітня, 2018. 85 С.
221. Соловій Х., Мальований М., Никифоров В. Збір та концентрування мікроводоростей з ціллю їх подальшого використання для виробництва енергоносіїв: Збірник матеріалів. Львів-Славське: Міжнародний науковий

симпозіум «Сталий розвиток – стан та перспективи», 28 лютого – 3 березня, 2018. 174-176 с.

222. Соловій Х. М., Мальований М. С. Проблема цвітіння вод, спричинених мікрободоростями. Альтернативні вирішення: Збірник матеріалів. Сімнадцята Міжнародна науково-практична конференція «Ресурси природних вод карпатського регіону. Проблеми охорони та раціонального використання», 24–25 травня 2018 р., м. Львів. 59-60 с.
223. Тимчук І. С., Мальований М. С., Соловій Х. М. Як проблему евтрофікації перетворити на енергетичну перспективу на прикладі Кременчуцького водосховища: Збірник матеріалів. Сімнадцята Міжнародна науково-практична конференція «Ресурси природних вод карпатського регіону. Проблеми охорони та раціонального використання», 24–25 травня 2018 р., м. Львів. 253-255 с.
224. Голодовська О., Мальований М., Соловій Х. Моніторинг забруднення ґрунтів на території басейну Західного Бугу у Львівській області: Збірник матеріалів. Сімнадцята Міжнародна науково-практична конференція «Ресурси природних вод карпатського регіону. Проблеми охорони та раціонального використання», 24–25 травня 2018 р., м. Львів. 262-264 с.
225. Мальований М., Жук В., Муха О., Серета А., Соловій Х. Інноваційні комплекси технології очищення побутових стоків та інфільтратів сміттєзвалищ: XVIII Міжнародна науково-практична конференція «Ідеї академіка В. І. Вернадського та проблеми сталого розвитку освіти і науки»: Матеріали конференції – Кременчук: Кременчуцький національний університет імені Михайла Остроградського, 2018. – 107 С.
226. Соловій Х., Мальований М., Жук В., Муха О. Удосконалення технологій отримання сталих біопалив із водоростей із використанням як джерела біомаси муніципальних стічних вод та димових газів: XVIII Міжнародна науково-практична конференція «Ідеї академіка В. І.

- Вернадського та проблеми сталого розвитку освіти і науки»: Матеріали конференції – Кременчук: Кременчуцький національний університет імені Михайла Остроградського, 2018. – 108 С.
227. Мальований М. С., Соловій Х. М. Пріоритети екологічної компоненти сталого розвитку регіонів: Комп'ютерне моделювання в хімії та технологіях і системах сталого розвитку – КМХТ-2018: Збірник наукових статей Шостої міжнар. наук.-практ. конф. – Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018 – 244-245 с.
228. Соловій Х. М., Мальований М. С. Шляхи подолання проблеми цвітіння водойм. Досвід зарубіжних країн: Збірник матеріалів. П'ятий студентський конгрес «Захист навколишнього середовища. Збалансоване природокористування». – Львів: 22-23 травня 2018 – 157-158 с.
229. Malovanyu M. S., Soloviy Kh. M. Improvement of technologies for obtaining sustainable biofuels from algae by using municipal wastewater and exhaust gases: Conference Proceedings. Bundesalgenstammtisch: Mikroalgen fuer Umwelt und Wertshopfung, Karlsruhe, September 27-28 2018. 57 s.
230. Soloviy Kh. M. Antibiotics HABs Treatment: Pro et Contra: Conference Proceedings. Lviv: VII International Scientific Youth Forum «Litteris et Artibus2018, November 22-24 2018. 318-322 p.
231. Соловій Х. М. Використання гідробіонтів для очищення стічних вод. I Міжнародна науково-практична конференція «Авіація, промисловість, суспільство», присвячена 60-річчю КЛК ХНУВС. Матеріали. Кременчук, 2020. 327-328 с.
232. Соловій Х. М. Роди ціанобактерій, що продукують токсини. I Міжнародна науково-практична конференція «Авіація, промисловість, суспільство», присвячена 60-річчю КЛК ХНУВС. Матеріали. Кременчук, 2020. 328-329 с.
233. Соловій Х. М., Мальований М. С. Стан поверхневих водойм України. Евтрофікація як одна з найбільших проблем біологічного забруднення озер. X Всеукраїнська науково-практична конференція

курсантів, студентів, аспірантів та ад'юнктів. Проблеми та перспективи розвитку охорони праці. Львів, 2020. 106-107 с.

234. Соловій Х. М. Поля фільтрації в системі біологічного очищення стічних вод. Технологічні реалії за кордоном на прикладі Нової Зеландії. X Всеукраїнська науково-практична конференція курсантів, студентів, аспірантів та ад'юнктів. Проблеми та перспективи розвитку охорони праці. Львів, 2020. 108-109 с.

235. Соловій Х. М., Опанасенко В. Г. Стан поверхневих водойм України. Адсорбційні технології очищення вод та стічних вод. Виклики сьогодення. X Всеукраїнська науково-практична конференція курсантів, студентів, аспірантів та ад'юнктів. Проблеми та перспективи розвитку охорони праці. Львів, 2020. 109-110 с.

ДОДАТКИ

Додаток А

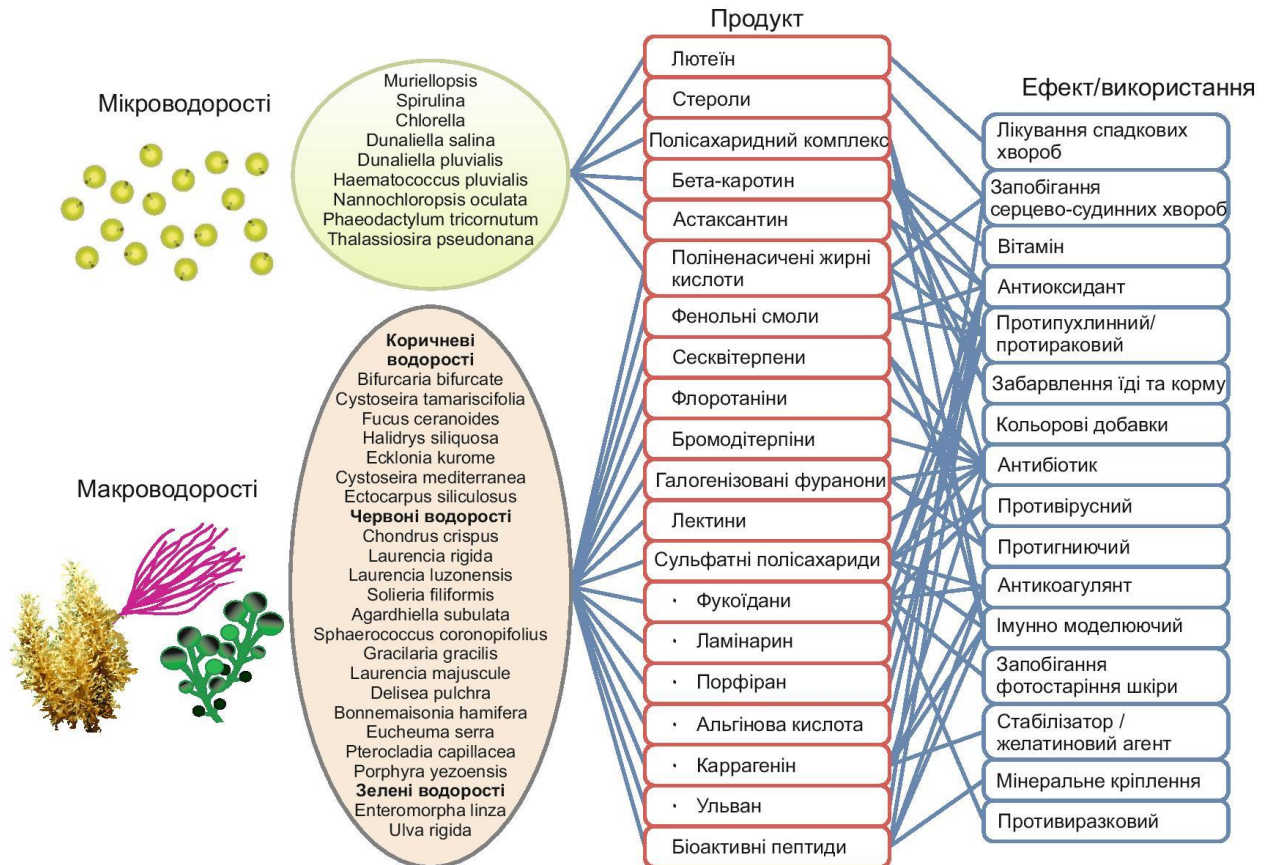
**Результати аналізу стану якості вод України лабораторіями МОЗ за період
2014-2018 рр.**

	за хімічними показниками					за мікробіологічними показниками				
	2014	2015	2016	2017	2018	2014	2015	2016	2017	2018
досліджено проб води з водойм I категорії										
Усього	4004	3606	3717	5092	3033	3433	4057	3765	2760	2627
Не відповідає	341	391	398	427	585	457	377	426	494	590
Питома вага, %	8,5	10,8	10,7	8,4	19,3	13,5	9,3	11,3	17,9	22,4
досліджено проб води з водойм II категорії										
Усього	11465	12215	12783	22861	15519	16010	19125	21179	18458	18915
Не відповідає	1839	2372	2543	3549	3223	2067	2358	3108	3409	3571
Питома вага, %	16,0	19,4	19,9	15,5	20,8	12,9	12,3	14,7	18,5	18,9

Екологічні адаптації макрофітів

Морфологічні адаптації		Анатомічні адаптації		Фізіологічні адаптації	
Коріння	Слабо розвинені, зменшені, або відсутні	Зменшення у захисті структури	Сероза повністю відсутня у занурених частинах	Низька осмотична концентрація клітинного соку	
	Не вимагають абсорбування води, або поживних речовин		У повітряних частинах сероза може бути присутня у вигляді тонкого шару	Осмотична концентрація рівна чи трохи вища тієї, що оточує воду	
	Суцільна поверхня рослини може абсорбувати воду та мінерали		Епідерміс не є захисним шаром	Це запобігає небажаному проникненню води у клітини	
	Корінні капсули зазвичай відсутні		Епідермальні клітини містять хлоропласти	Вода поглинається всією поверхнею рослини	
	Поверхня коріння часто забезпечена корінними кишеньками або корінними оболонками		Епідермальні клітини можуть поглинати воду та поживні речовини	Поживні речовини поглинаються всією поверхнею рослини	
Стовбури	Стовбур дуже делікатний і зазвичай зеленого кольору	Збільшення аерації	Устячка повністю відсутні у занурених частинах	Стовбури та листки можуть фотосинтезувати	
	У більшості представників стовбур змінений у кореневище або у пагін		Інколи присутні залишкові устячка	Кисень, отриманий фотосинтезом, затримується у повітряних порожнинах	
Листя	У представників плаваючих макрофітів листя є довгими, круглими, зеленими, тонкими та гладкими	Збільшення аерації	Газообмін відбувається через клітинну стінку	При необхідності такий кисень утилізується	
	Верхня частина відкрита до повітря, в той час нижня частина торкається води		У плаваючих рослинах устячка обмежені до верхнього епідермісу листка	Випаровування відсутнє у занурених рослинах	
	У Лотоса черешок листа показує невизначений ріст і таким чином тримає листя плаваючим у воді		Аеренхима добре розвинена у занурених рослин	У рослин, що з'являються та у плаваючих рослин є надмірне випаровування	
	В деяких представників наявна гетерофільність		Повітряні камери аеренхіми наповнені респіраторними газами та зволоженням	Слизові клітини утворюють багато слизу	
	У гетерофільних формах занурені листки є лінійними, стрічковими, або дуже розсіченими, в той час, коли плаваючі листки або повітряні листки мають циркулярну форму	Зменшення допоміжної чи механічної тканин	Механічні тканини відсутні, або слабо розвинені	Слиз запобігає розкладу рослин у воді	
	Листя вільно плаваючих гідрофітів мають гладку воскову поверхню		Товсті укріплені склеренхімні клітини повністю відсутні	Вегетативна репродукція – найбільш поширений вид репродукції	
	Запобігають водному засміченню устячок упродовж дощових сезонів		У <i>Nymphaea</i> присутній спеціальний тип зіркових лігніфіцированих клітин (астеросклерейди) який надає механічну підтримку	Запилення і розсіювання плодів відбувається за допомогою води	
	Воскова поверхня захищає листя від хімічних чи фізичних ушкоджень		Основна функція корінь є якорем у корінні (не поглинання поживних речовин та води)		

Можливості застосування цільових продуктів із водоростей





Проректор

науково-педагогічної роботи
Національного університету
«Львівська політехніка»

Давидчак О.Р.

«08» жовтня 2020 р.

А К Т

про використання у навчальному процесі

Національного університету «Львівська політехніка»

результатів досліджень та розробок, одержаних

при виконанні дисертаційної роботи

“Комбіновані біологічно – адсорбційні методи очищення поверхневих та стічних вод” Соловій Христини Михайлівни

Комісія у складі:

- голова науково-методичної ради ІСТР ім. В'ячеслава Чорновола, к.е.н., доц. Данько Т.І.,
- зав. каф. ЕЗП, д.т.н., проф. Мальований М.С.,
- д.т.н., проф. Гумницький Я.М.,
- д.т.н., проф. Дячок В.В.

цим актом підтверджує, що основні положення та результати дисертаційної роботи “ Комбіновані біологічно – адсорбційні методи очищення поверхневих та стічних вод” Соловій Христини Михайлівни на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 101 Екологія будуть використані в навчальних програмах спеціальностей 101 «Екологія» та 183 «Технології захисту навколишнього середовища»:

1. У програмі лекційного курсу «Техноекологія», тема 13. «Комунальне господарство», оскільки отримані результати стосуються очищення муніципальних стічних вод та фільтратів сміттєзаплищ.
2. У програмі лекційного курсу «Технологічні процеси охорони навколишнього середовища», тема 7 «Очищення стічних вод» та в програмі практичних занять цього курсу.
3. Рекомендується за результатами дисертаційної роботи розробити лабораторну роботу щодо дослідження процесів біологічного очищення фільтратів сміттєзвалищ в аеробних лагунах та підготувати методичну розробку для виконання цієї роботи.

Голова НМР ІСТР

к.е.н., доц.



Данько Т.І.

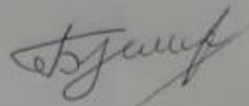
Члени комісії:

зав. каф. ЕЗП, д.т.н., проф.



Мальований М.С.

д.т.н., проф.



Гумницький Я.М.

д.т.н., проф.



Дячок В.В.

ЗАТВЕРДЖУЮ
 Заступник директора із наукової
 Роботи ТзОВ «ПАНСЕМАЛ»
 к.т.н., Гелетій Р.І.



8 жовтня 2020 р.

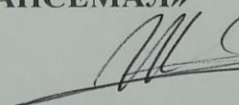
А К Т

передачі результатів наукових досліджень одержаних при виконанні дисертаційної роботи “Комбіновані біологічно – адсорбційні методи очищення поверхневих та стічних вод” Соловій Христини Михайлівни

Ми, які нижче підписалися: від Національного університету «Львівська політехніка» д.т.н., проф.. Мальований М.С. та аспірантка Соловій Х.М, від ТзОВ «ПАНСЕМАЛ» керівник проектного відділу Щиголь С.В. підтверджуємо, що результати наукової роботи дисертаційної роботи “Комбіновані біологічно – адсорбційні методи очищення поверхневих та стічних вод” передані для використання у діяльності ТзОВ «ПАНСЕМАЛ».


Результати будуть використані проектним відділом ТзОВ «ПАНСЕМАЛ» для проектування інноваційних біологічно-адсорбційних технологій очищення стічних вод.

Від ТзОВ «ПАНСЕМАЛ»

 Щиголь С.В.

Від Національного університету «Львівська політехніка»

Доктор технічних наук, професор

 Мальований М.С.

Аспірант



Соловій Х.М.

**Список публікацій здобувача за темою дисертації та відомості про
апробацію результатів дисертації**

В яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Soloviy Kh., Malovanyu M. Freshwater Ecosystem Macrophytes and Microphytes: Development, Environmental Problems, Usage as Raw Material. Review. Environmental Problems Vol. 4, No. 3, 2019, 115-124 pp. *Особистий внесок – аналіз прісноводних макро- та мікрофітів.*
2. Synelnikov S., Soloviy Kh., Malovanyu M., Tymchuk I., Nahurskyu O. Improvement of Environmental Safety of Agricultural Systems as a Result of Encapsulated Mineral Fertilizers Implementation. Environmental Problems, Vol. 4, No. 4, 2019, 223-228 pp. *Особистий внесок – виконання експериментальних досліджень.*
3. Malovanyu M. S., Soloviy Kh. M., Nykyforov V. V. Conditions for development and cultivation of cyanobacteria for multi-target application (literature review). журнал «Environmental Problems Vol. 3, No. 1, 2018, 1-11 с. *Особистий внесок – виконання експериментальних досліджень для визначення умов культивування ціанобактерій.*
4. Soloviy Ch., Malovanyu M., Nykyforov V., Dihtyar S. 2020. Critical analysis of biotechnologies on using resource potential of hydrobionts. Journal of Water and Land Development. No. 44 (I-III) p. 143-150. *Особистий внесок – аналіз біотехнологій з використанням гідробіонтів.*
5. Odnorih Z., Manko I., Malovanyu M., Soloviy Kh. Results of Surface Water Quality Monitoring of the Western Bug River Basin in Lviv Region. J. Ecol. Eng. 2020; 21(3). *Особистий внесок – виконання експериментальних досліджень щодо моніторингу стану ріки Західний Буг.*
6. Malovanyu, M., Palamarchuk, O., Trach, I., ...Тымчук, І., Vronska, N. Adsorption extraction of chromium ions (III) with the help of bentonite clays // Journal of Ecological Engineering, 2020, 21(7), pp. 178-185. *Особистий внесок – виконання експериментальних досліджень.*

7. Malovanyu, M.S., Synelnikov, S.D., Nagurskiy, O.A., Soloviy, K.M., Tymchuk, I.S. Utilization of sorted secondary PET waste-raw materials in the context of sustainable development of the modern city // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2020, 907(1), 012067. *Особистий внесок – аналіз сталого розвитку за допомогою утилізації вторинних ПЕТ матеріалів.*

Які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

8. Soloviy Ch., Malovanyu M., Tri Nguyen-Quang, Nykyforov V. Assesment of Cyanobacteria Biomass Resource Potential in Ukrainian Inland Waters for Environmentally Friendly Target Production: Conference Proceedings. 2nd International Scientific Conference «Chemical Technology and Engineering», Lviv, June 24-28 2019. 380-382 pp. *Особистий внесок – оцінка ресурсного потенціалу біомаси ціанобактерій.*
9. Мальований М., Соловій Х. Міжнародний досвід моніторингу забруднення прісних водойм: Збірник матеріалів. II Міжнародний науковий симпозіум «Сталий розвиток – стан та перспективи». Львів, лютий 12-15 2020. 40-42 с. *Особистий внесок – аналіз закордонного досіду щодо моніторингу водойм.*
10. Мальований М., Соловій Х., Никифоров В. Біомаса ціанобактерій внутрішніх водосховищ України – цінний ресурсний потенціал. Вісімнадцята міжнародна науково-практична конференція «Ресурси природних вод карпатського регіону», Львів, 23-24 травня 2019 р. 49-52 с. *Особистий внесок – аналіз стану внутрішніх водосховищ України на предмет накопичення синьо-зеленими водоростями.*
11. Malovanyu M., Soloviy Kh. HABs of recreation lakes: outlook and analysis of overseas experience. Ecological safety of objects of tourist – recreational complex. First international scientific and practical conference. Proceedings. Lviv, December 5-6. 2019. 137 p. *Особистий внесок – аналіз закордонного досіду у боротьбі з евтрофікацією.*

12. Soloviy Kh., Malovanyu M., Tymchuk I. Freshwater Microalgae: Environmental Problems and Solutions. 14th International conference «Young scientists towards the challenges of modern technology». Materials. Lviv, 21-23 November, 2019. 252-257 pp. *Особистий внесок – визначення шляхів рішення екологічних проблем, пов'язаних з мікродоростями.*
13. Мальований М., Соловій Х., Tri Nguyen-Quang. Проблема неконтрольованого розвитку ціанобактерій в Україні та Канаді. III міжнародна науково-технічна конференція «Водопостачання і водовідведення: проектування, будівництво, експлуатація, моніторинг». Львів. 23-25 жовтня. 255-256 с. *Особистий внесок – аналіз стану неконтрольованого накопичення ціанобактерій в Україні.*
14. Malovanyu M. S., Soloviy Kh. M. Conditions for cyanobacteria biomass development and selection for further processing: Conference Proceedings. Lviv: 7th International Youth Science Forum «Litteris et Artibus», November 23-25 2017. 122-123 p. *Особистий внесок – виконання експериментальних досліджень щодо визначення умов для розвитку біомаси ціанобактерій.*
15. Matskiv O. O., Soloviy Kh. M. The use of cyanobacteria as source of technological-environmental disaster`s reduction: Conference Proceedings. Lviv: XVI International Scientific and Methodical Conference SHLA-2018, April 25-27 2018. 183 P. *Особистий внесок – визначення шляхів зменшення техногенно-екологічних катастроф за допомогою використання відпрацьованої маси ціанобактерій.*
16. Соловій Х. М. Очищення стоків очисних споруд та утилізація викидів вуглекислого газу із використанням ціанобактерій: Збірник матеріалів. Львів: Семінар «Сталий розвиток – погляд у майбутнє», 15 вересня 2017. 60 с. *Особистий внесок – аналіз перспективи використання ціанобактерій для поглинання CO₂.*
17. Соловій Х. М. Використання відпрацьованої біомаси мікродоростей з метою вирішення техногенно-екологічних проблем: Матеріали конференції. Львів: VIII Всеукраїнська науково-практична конференція

- курсантів, студентів, аспірантів та ад'юнктів «Проблеми та перспективи розвитку охорони праці», 27 квітня, 2018. 85 С. *Особистий внесок – виконання експериментальних досліджень.*
18. Соловій Х., Мальований М., Никифоров В. Збір та концентрування мікроводоростей з ціллю їх подальшого використання для виробництва енергоносіїв: Збірник матеріалів. Львів-Славське: Міжнародний науковий симпозіум «Сталий розвиток – стан та перспективи», 28 лютого – 3 березня, 2018. 174-176 с. *Особистий внесок – визначення шляхів збору та концентрування мікроводоростей.*
19. Соловій Х. М., Мальований М. С. Проблема цвітіння вод, спричинених мікроводоростями. Альтернативні вирішення: Збірник матеріалів. Сімнадцята Міжнародна науково-практична конференція «Ресурси природних вод карпатського регіону. Проблеми охорони та раціонального використання», 24–25 травня 2018 р., м. Львів. 59-60 с. *Особистий внесок – встановлення альтернативних рішень проблеми цвітіння водою.*
20. Тимчук І. С., Мальований М. С., Соловій Х. М. Як проблему евтрофікації перетворити на енергетичну перспективу на прикладі Кременчуцького водосховища: Збірник матеріалів. Сімнадцята Міжнародна науково-практична конференція «Ресурси природних вод карпатського регіону. Проблеми охорони та раціонального використання», 24–25 травня 2018 р., м. Львів. 253-255 с. *Особистий внесок – аналіз перспективи вирішення проблеми евтрофікації.*
21. Голодовська О., Мальований М., Соловій Х. Моніторинг забруднення ґрунтів на території басейну Західного Бугу у Львівській області: Збірник матеріалів. Сімнадцята Міжнародна науково-практична конференція «Ресурси природних вод карпатського регіону. Проблеми охорони та раціонального використання», 24–25 травня 2018 р., м. Львів. 262-264 с. *Особистий внесок – виконання експериментальних досліджень щодо проведення моніторингу забруднення Західного Бугу.*

22. Мальований М., Жук В., Муха О., Серета А., Соловій Х. Інноваційні комплекси технології очищення побутових стоків та інфільтратів сміттєзвалищ: XVIII Міжнародна науково-практична конференція «Ідеї академіка В. І. Вернадського та проблеми сталого розвитку освіти і науки»: Матеріали конференції – Кременчук: Кременчуцький національний університет імені Михайла Остроградського, 2018. – 107 С. *Особистий внесок – аналіз стану забруднення водою через побутові стоки.*
23. Соловій Х., Мальований М., Жук В., Муха О. Удосконалення технологій отримання сталих біопалив із водоростей із використанням як джерела біомаси муніципальних стічних вод та димових газів: XVIII Міжнародна науково-практична конференція «Ідеї академіка В. І. Вернадського та проблеми сталого розвитку освіти і науки»: Матеріали конференції – Кременчук: Кременчуцький національний університет імені Михайла Остроградського, 2018. – 108 С. *Особистий внесок – удосконалення технологій з використанням водоростей.*
24. Мальований М. С., Соловій Х. М. Пріоритети екологічної компоненти сталого розвитку регіонів: Комп'ютерне моделювання в хімії та технологіях і системах сталого розвитку – КМХТ-2018: Збірник наукових статей Шостої міжнар. наук.-практ. конф. – Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018 – 244-245 с. *Особистий внесок – обґрунтування використання комп'ютерного моделювання для дослідження екологічної компоненти сталого розвитку.*
25. Соловій Х. М., Мальований М. С. Шляхи подолання проблеми цвітіння водою. Досвід зарубіжних країн: Збірник матеріалів. П'ятий студентський конгрес «Захист навколишнього середовища. Збалансоване природокористування». – Львів: 22-23 травня 2018 – 157-158 с. *Особистий внесок – аналіз зарубіжного досвіду в очищенні поверхневих водою.*

26. Malovanyy M. S., Soloviy Kh. M. Improvement of technologies for obtaining sustainable biofuels from algae by using municipal wastewater and exhaust gases: Conference Proceedings. Bundesalgenstammtisch: Mikroalgen fuer Umwelt und Wertshopfung, Karlsruhe, September 27-28 2018. 57 s. *Особистий внесок – виконання експериментальних досліджень.*
27. Soloviy Kh. M. Antibiotics HABs Treatment: Pro et Contra: Conference Proceedings. Lviv: VII International Scientific Youth Forum «Litteris et Artibus2018, November 22-24 2018. 318-322 p. *Особистий внесок – аналіз можливості використання антибіотиків для очищення вод від токсичних ціанобактерій.*
28. Соловій Х. М. Використання гідробіонтів для очищення стічних вод. I Міжнародна науково-практична конференція «Авіація, промисловість, суспільство», присвячена 60-річчю КЛК ХНУВС. Матеріали. Кременчук, 2020. 327-328 с. *Особистий внесок – виконання експериментальних досліджень.*
29. Соловій Х. М. Роди ціанобактерій, що продукують токсини. I Міжнародна науково-практична конференція «Авіація, промисловість, суспільство», присвячена 60-річчю КЛК ХНУВС. Матеріали. Кременчук, 2020. 328-329 с. *Особистий внесок – виконання експериментальних досліджень.*
30. Соловій Х. М., Мальований М. С. Стан поверхневих водойм України. Евтрофікація як одна з найбільших проблем біологічного забруднення озер. X Всеукраїнська науково-практична конференція курсантів, студентів, аспірантів та ад'юнктів. Проблеми та перспективи розвитку охорони праці. Львів, 2020. 106-107 с. *Особистий внесок – визначення рівня евтрофікації поверхневих водойм.*
31. Соловій Х. М. Поля фільтрації в системі біологічного очищення стічних вод. Технологічні реалії за кордоном на прикладі Нової Зеландії. X Всеукраїнська науково-практична конференція курсантів, студентів, аспірантів та ад'юнктів. Проблеми та перспективи розвитку охорони

праці. Львів, 2020. 108-109 с. *Особистий внесок – аналіз закордонного досвіду щодо використання полів фільтрацій.*

32. Соловій Х. М., Опанасенко В. Г. Стан поверхневих водойм України. Адсорбційні технології очищення стічних вод. Виклики сьогодення. X Всеукраїнська науково-практична конференція курсантів, студентів, аспірантів та ад'юнктів. Проблеми та перспективи розвитку охорони праці. Львів, 2020. 109-110 с. *Особистий внесок – аналіз адсорбційних технологій для очищення стічних вод.*