

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ БУДІВНИЦТВА ТА
АРХІТЕКТУРИ**

ТРАЧ ЮЛІЯ ПЕТРІВНА



УДК 543.31+66.081+552.08

**НАУКОВІ ЗАСАДИ ЗАСТОСУВАННЯ ВІДХОДІВ ВИДОБУТКУ
НЕРУДНИХ КОРИСНИХ КОПАЛИН У ЗАХОДАХ САНАЦІЇ
НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА**

21.06.01 – екологічна безпека

РЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук

Київ – 2023

Дисертацією є рукопис

Роботу виконано в Київському національному університеті будівництва і архітектури Міністерства освіти і науки України

Науковий консультант: доктор технічних наук, професор
ЧЕРНИШЕВ ДЕНИС ОЛЕГОВИЧ,
професор кафедри водопостачання та
водовідведення Київського національного
університету будівництва і архітектури.

Офіційні опоненти: докторка технічних наук, доцентка
ТВЕРДА ОКСАНА ЯРОСЛАВІВНА,
доцентка кафедри геоінженерії Національного
технічного університету України «Київський
політехнічний інститут» ім. Ігоря Сікорського;

доктор технічних наук, професор
КРАВЕЦЬ ВАСИЛЬ АНАТОЛІЙОВИЧ,
професор кафедри прикладної екології, хімії і
охорони праці Донбаської національної академії
будівництва та архітектури,

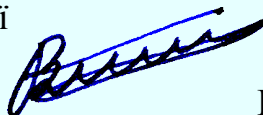
доктор технічних наук, професор
ПЕТРУШКА ІГОР МИХАЙЛОВИЧ,
завідувач кафедри екологічної безпеки та
природоохоронної діяльності Національного
університету «Львівська політехніка»,

Захист відбудеться 05 липня 2023 р. о 12⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.056.11 при Київському національному університеті будівництва і архітектури за адресою: 03037, м. Київ, Повітрофлотський просп., 31, ауд. 466.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Київського національного університету будівництва і архітектури за адресою 03037, м. Київ, Повітрофлотський просп., 31 або за покликанням https://www.knuba.edu.ua/d26_056_11_yuliia_trach/

Реферат розіслано « 05 » червня 20 23 р.

Вчений секретар спеціалізованої
Вченої ради Д 26.056.11
докт. техн. наук, професор



Віктор МІЛЕЙКОВСЬКИЙ

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. На даний час вплив діяльності людини на навколишнє природне середовище продовжує невпинно зростати. Обмеженість ресурсів, збільшення кількості відходів і зростання обсягів забруднення може погіршувати здоров'я та працездатність людей.

Гірничодобувна галузь нерудних корисних копалин продукує найбільшу кількість відходів неорганічного походження. Ці відходи часто є подрібненими фракціями вапняків, гранітів, базальтів, вулканічних туфів, кварц-глауконітових пісків тощо. До їх складу зазвичай входять різні алюмосилікати, гематит, кальцит, кварц та інше. Важливо підкреслити, що вони не містять важких металів, а отже, є безпечними з точки зору впливу на водні об'єкти та ґрунти. Проте їх масштабне накопичення може спричинити забруднення атмосферного повітря прилеглих територій, а складування вимагає використання значних площ. Отже, для підвищення безпеки гірничої галузі слід зменшити кількість таких відходів.

Сучасне життя людини пов'язане із використанням різних природних мінералів у повсякденному житті. Однією з галузей господарства, що активно використовує природні мінерали, є санація водних об'єктів. Поверхневі, підземні та ґрунтові води містять різні забруднення органічного та неорганічного походження, які знаходяться в катіонній та аніонній формах. Враховуючи величезні об'єми таких водних об'єктів, проведення заходів щодо їх санації з використанням штучних високоефективних реакційних матеріалів є дорогим процесом. Особливістю багатьох придатних для цього природних мінералів є те, що вони знаходяться в складі з іншими мінералами і разом з ними утворюють так звану природну суміш (природний матеріал). Ефективність використання різноманітних природних матеріалів для санації залежить від відсоткового вмісту певного мінералу або мінералів. Для максимальної ефективності процесу необхідно використовувати і залишок мінералів для інших галузей господарства.

Не менш важливою галуззю, яка споживає природні мінерали, є будівництво. Такими мінералами є вапняк (кальцит), доломіт (суміш $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$), чистий кварцовий пісок (SiO_2), різні алюмосилікати, що знаходяться в каолінах, бентонітах, базальтах, гранітах, цеолітах, вулканічних туфах тощо.

Визначення хімічно-мінералогічних характеристик відходів гірництва та вивчення їх властивостей може дозволити окреслити можливі напрямки їх використання. Важливим аспектом при їх використанні є також близьке (локальне) розміщення від об'єктів застосування.

Отже, виявлення дешевих, ефективних, локально близько розміщених природних матеріалів серед відходів гірничої промисловості та дослідження їх впливу на довкілля для досягнення комплексного ефекту підвищення екологічної безпеки гірничої промисловості та позитивного впливу на довкілля заходів санації водних об'єктів є надзвичайно важливою та актуальною проблемою.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконана згідно з «Національним планом дій з охорони навколишнього природного середовища на період до 2025 року» і безпосередньо пов'язана з планами держбюджетної тематики Київського національного університету будівництва і

архітектури на замовлення Міністерства освіти і науки України (№ державної реєстрації 0114U002579, 0114U002580).

Метою дослідження є покращення стану водного середовища шляхом санації з використанням накопичених відходів видобутку нерудних корисних копалин з урахуванням екологічних ризиків.

Завдання дослідження. Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі завдання:

- провести аналіз літературних джерел та патентні дослідження щодо перспектив використання відходів видобутку нерудних корисних копалин та можливостей їх поєднання між собою задля ефективної санації водного середовища;
- удосконалити методи та виконати дослідження властивостей, якісного і кількісного складу природних матеріалів, оцінити вміст залізовмісних мінералів з можливістю їх використання у відновленні водного середовища шляхом сорбції та окисно-відновних процесів за участі двовалентного заліза;
- дослідити адсорбційні властивості природних матеріалів стосовно катіонів важких металів та встановити основні параметри процесів у технологіях очищення води залежно від якісного та кількісного мінералогічного складу матеріалів та концентрації забруднювача;
- провести порівняльні дослідження впливу подрібнення та декріпітації вапняку на ефективність вилучення катіонних та аніонних забруднень з води, швидкість зростання рН води та дію на водне середовище в цілому згідно з вимогами Асоціації охорони навколишнього середовища (США);
- розробити моделі машинного навчання на основі штучних нейронних мереж та нечіткої логіки для оцінювання та прогнозування впливу природних матеріалів на проведення санації навколишнього середовища;
- удосконалити метод та виконати дослідження процесів перероблення накопичуваних розкривних порід на прикладі кварц-глауконітових пісків задля отримання глауконітового концентрату як реагенту для санації водного середовища з корисним використанням інших продуктів сепарації;
- дослідити властивості локально накопичених природних матеріалів задля розроблення комплексу заходів зменшення інтенсивності евтрофікації поверхневих вод з використанням цих матеріалів;
- на підставі отриманих результатів досліджень адсорбційних та реакційних властивостей природних матеріалів розробити рекомендації щодо реалізації локальних заходів санації водного середовища, зокрема зменшення вмісту шестивалентного хрому та сповільнити міграцію утвореного тривалентного хрому.

Об'єкт дослідження: відходи видобутку нерудних корисних копалин як ефективні реагенти для покращення стану водного середовища.

Предмет дослідження: процеси санації водного середовища із самостійним та комбінованим використанням відходів видобутку нерудних корисних копалин, які володіють адсорбційними та реакційними властивостями.

Методи дослідження. У роботі застосовано комплексний системний підхід, який оснований на оцінюванні якісного та кількісного складу накопичених відходів видобутку нерудних корисних копалин, їх впливу на навколишнє середовище в

цілому, планування експериментальних досліджень з метою вивчення їх характеристик і властивостей для проведення санації навколишнього середовища та пошуку можливих галузей використання залишкових мінералів. При виконанні досліджень використано методи фізико-механічного, хімічного, петрографічного й мінералогічного аналізів та розроблено моделі машинного навчання. При виконанні експериментальних досліджень використано сучасні статистичні методи планування експерименту та оброблення його результатів.

Визначення мінералогічного складу досліджуваних природних матеріалів були проведені методом уточнення даних порошкової рентгенівської дифракції (XRD) за методикою Рітвельда (Rietveld refinement) з використанням програмного забезпечення Profex-BGMN. Для опису фізико-механічних властивостей (насипна густина, вологість тощо) досліджуваних природних матеріалів використано гравіметричний і ситовий методи. Площу питомої поверхні визначали за методом БЕТ.

Кількісний хімічний аналіз досліджуваних природних матеріалів проводився методом рентгеноспектрального аналізу з урахуванням втрати маси при спалюванні за температури 950 °С. Для визначення концентрацій катіонних та аніонних забруднювачів у воді використано спектрофотометричні методи аналізу із застосуванням атомного спектрофотометра за методиками, що відповідають міждержавним стандартам.

Наукова новизна одержаних результатів полягає у теоретичному та експериментальному обґрунтуванні технологій санації водного середовища з використанням наявних відходів видобутку нерудних корисних копалин. При цьому:

Уперше:

- Досліджено вплив декрепітації мінералів відходів видобутку нерудних корисних копалин на процеси санації водного середовища задля посилення екологічного ефекту;
- експериментально досліджено пролонгувальну дію вапняку, з метою подовженого підтримання низької кислотності природних водойм і концентрацій катіонних та аніонних забруднень у межах безпечних значень.

Удосконалено:

- методи досліджень властивостей відходів видобутку нерудних корисних копалин, до складу яких входять мінерали з двовалентним залізом, з метою їх використання як цінного відновника шестивалентного хрому та галогенізованих органічних речовин;
- метод досліджень властивостей відходів видобутку нерудних корисних копалин з долученням $pH_{\text{тнз}}$ з метою обґрунтування параметрів водного середовища для ефективного використання цих відходів у процесах санації;

Набули подальшого розвитку:

- аналіз адсорбційних властивостей природних матеріалів стосовно катіонів важких металів на основі визначення числових значень параметрів кінетичних моделей процесів сорбції та ізотерм сорбції;

– метод теоретичних досліджень та прогнозування впливу природних матеріалів на процеси санації навколишнього середовища й оцінювання якості поверхневих вод на базі штучних нейронних мереж та нечіткої логіки.

Практична цінність результатів.

Розв'язано важливу науково-технічну проблему санації водного середовища з використанням відходів видобутку нерудних корисних копалин, які володіють реакційними властивостями. Це дозволяє одночасно зменшити об'єми накопичення таких відходів, що робить гірничу галузь більш екологічно чистою.

Розроблені наукові засади та рекомендації дозволяють провести аналіз й оцінювання стану природних об'єктів, які потребують процесів санації з одночасними експериментальними дослідженнями мінералогічного складу локально розміщених відходів видобутку нерудних корисних копалин. Розроблені моделі машинного навчання на основі штучних нейронних мереж та нечіткої логіки для оцінювання й прогнозування впливу природних матеріалів при санації навколишнього середовища.

Отримані результати дали можливість розробити рекомендації щодо використання відходів видобутку нерудних корисних копалин, і ці розробки захищені патентами України на корисну модель (136288, 137742, 143266, 147129, 147567, 147629, 150251). На підставі отриманих результатів розроблено та впроваджено такі технічні умови: ТУ У 23.5-00292623-003:2021 «Вапнякове борошно для знекислення водойм» та ТУ У 23.5-00292623-004:2021 «Вапнякова крихта для очищення вод». Результати роботи впроваджено в діяльність ТОВ «Архітектурно-будівельні новації», відділення «Менеджменту та організації інновацій» Академії будівництва України, холдингової компанії «Фомальгаут-Полімін», ТОВ «ЕКСПЕРТИЗА-С», Інституту місцевого розвитку, а також наукову та педагогічну діяльність Київського національного університету будівництва і архітектури.

Особистий внесок здобувачки. У дисертаційній роботі авторка особисто науково обґрунтувала концепцію перспективного напрямку використання відходів гірничовидобувної галузі для поліпшення стану навколишнього середовища, розробила метод і дослідила властивості та склад природних матеріалів, оцінила вміст залізовмісних мінералів з можливістю їх використання у відновленні водного середовища шляхом сорбції та окисно-відновних процесів за допомогою двовалентного заліза, встановила основні параметри процесів у технологіях очищення води, виконала порівняльні дослідження впливу подрібнення та декріптації вапняку на ефективність санації водного середовища, розробила моделі машинного навчання на основі штучних нейронних мереж та нечіткої логіки для оцінювання та прогнозування впливу природних матеріалів на санацію навколишнього середовища, розробила метод і виконала дослідження процесів перероблення накопичуваних розкривних порід та створила рекомендації щодо реалізації локальних заходів санації водного середовища.

Конкретний внесок авторки дисертації в кожную наукову працю, опубліковану зі співавторами, наведено на с. 32-37.

Апробація результатів дисертації. Основні результати досліджень та окремі розділи роботи доповідалися на: Першій міжнародній науковій конференції “Ecological and Environmental Engineering”. (м. Краков, Польща, 2018 р.), Міжнародній Науково-практичній конференції “Зелене будівництво” Київського національного університету будівництва і архітектури (м. Київ, Україна, 2019 і 2023 рр.), 9-тій міжнародній науково-технічній конференції «Environmental engineering, Photogrammetry, Geoinformatics» (м. Люблін, Польща, 2019 р.), Міжнародній науково-практичній конференції «Водні екосистеми у контексті євроінтеграції: реалії та перспективи» (м. Житомир, Україна, 2019 р.), Міжнародній науково-практичній конференції «Вода для всіх» (Київ, Україна, 2019 р.), 2-ї Міжнародній конференції “Strategies toward Green Deal Implementation – Water, Raw Materials & Energy”(м. Краков, Польща, 2021 р.), II Всеукраїнській конференції «Стратегія сталого розвитку України: сьогодення та перспективи (м. Рівне, Україна, 2022 р.), Міжнародній науково-практичній конференції «Технології і процеси у гірництві та будівництві» (м. Луцьк, Україна, 2022 р.), XVIII Всеукраїнській науковій конференції «Сучасні проблеми екології», (м. Житомир, Україна, 2022 р.).

Публікації. За результатами дисертаційних досліджень опубліковано 35 наукових праць, серед яких: шість статей у фахових журналах, що входять до переліку, затвердженого ДАК України категорії “Б”, 12 статей у закордонних фахових журналах, з них – сім у періодичних виданнях, що індексуються в наукометричних базах Scopus і Web of Science, віднесених до першого і другого квартилів (Q1 та Q2), чотири у періодичних виданнях, що індексуються в наукометричних базах Scopus і Web of Science, віднесених до третього квартилю (Q3), вісім публікацій у збірниках матеріалів та доповідей українських та міжнародних наукових конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу та шести розділів основної частини, загальних висновків, списку використаних літературних джерел із 385 найменувань, додатків, викладена на 386 сторінках друкованого тексту, серед яких 291 сторінка основного тексту, 101 рисунок і 46 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність проблеми, сформульовано мету та завдання досліджень, викладено наукову новизну та практичну цінність роботи, особистий внесок автора, відомості про апробацію та публікації.

У першому розділі проаналізовано та дано оцінку зростанню впливу гірничодобувної галузі на навколишнє середовище. Даний розділ присвячений аналізу якісного та кількісного складу техногенних родовищ, які утворені в результаті видобутку нерудних корисних копалин. Гірничодобувна галузь продукує найбільшу кількість відходів неорганічного походження, поміж усіх наявних галузей господарювання людини. Обмеженість ресурсів, збільшення кількості відходів цієї галузі і зростання обсягів забруднення спричиняє погіршення добробуту людей та стану навколишнього середовища в цілому.

На сьогодні найбільш значущі результати в області переходу до циркулярної економіки демонструють країни Європейського Союзу. В Україні циркулярна

економіка є на початковому етапі, ринок вторинної сировини не розвинуто, а ринок перероблення та безвідходних технологій знаходиться на ранній стадії розвитку.

Становлення та розвиток ефективних сучасних технологій, постійні загострення стосунків суспільства з природою формують принципово нові виклики щодо оцінювання стану та управління навколишнім середовищем. На сьогодні недостатню увагу приділено раціональному та ефективному використанню природних ресурсів, особливо природних матеріалів техногенних родовищ, які утворені внаслідок видобутку нерудних корисних копалин. Такі родовища (рис. 1) утворюються внаслідок діяльності різних галузей промисловості.

Значні обсяги відходів при видобутку нерудних корисних копалин та їх хімічний і мінералогічний склад дозволяють їх використання для санації водного середовища. Практична реалізація цієї еко-інновації можлива за умови, якщо вона є елементом певної системи, – у даному дослідженні екологічна інженерія.

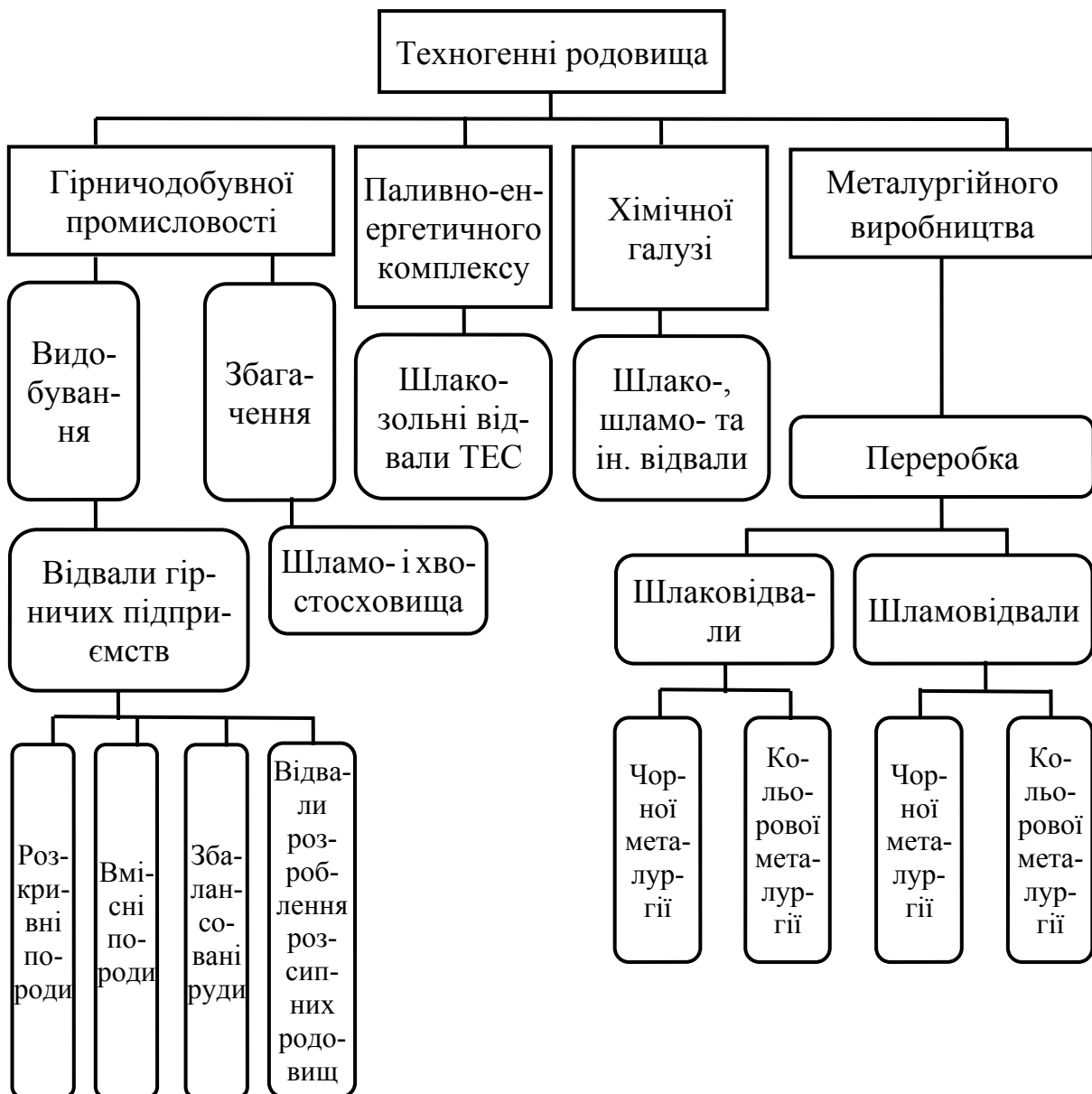


Рисунок 1. Класифікація та характеристика техногенних родовищ

Екологічна інженерія є відносно новою дисципліною, яка активно розвивається і спрямована на інтеграцію екологічних принципів у плануванні, проектуванні та будівництві як наземної, так і водної інфраструктури. Екологічна інженерія дозволяє впроваджувати біологічні та хімічні методи і системи, що існують у природі, для дослідження й проектування сучасних інженерних систем.

Нерудні корисні копалини зазвичай використовуються в чотирьох галузях господарства (рис. 2). Відходами видобутку є подрібнені фракції вапняків, гранітів, базальтів, вулканічних туфів, кварц-глауконітових пісків тощо. До їх складу зазвичай входять різні алюмосилікати, гематит, кальцит, кварц та інші. Важливо підкреслити, що вони не містять важких металів. Тому їх використання безпечне для водних об'єктів та ґрунтів.

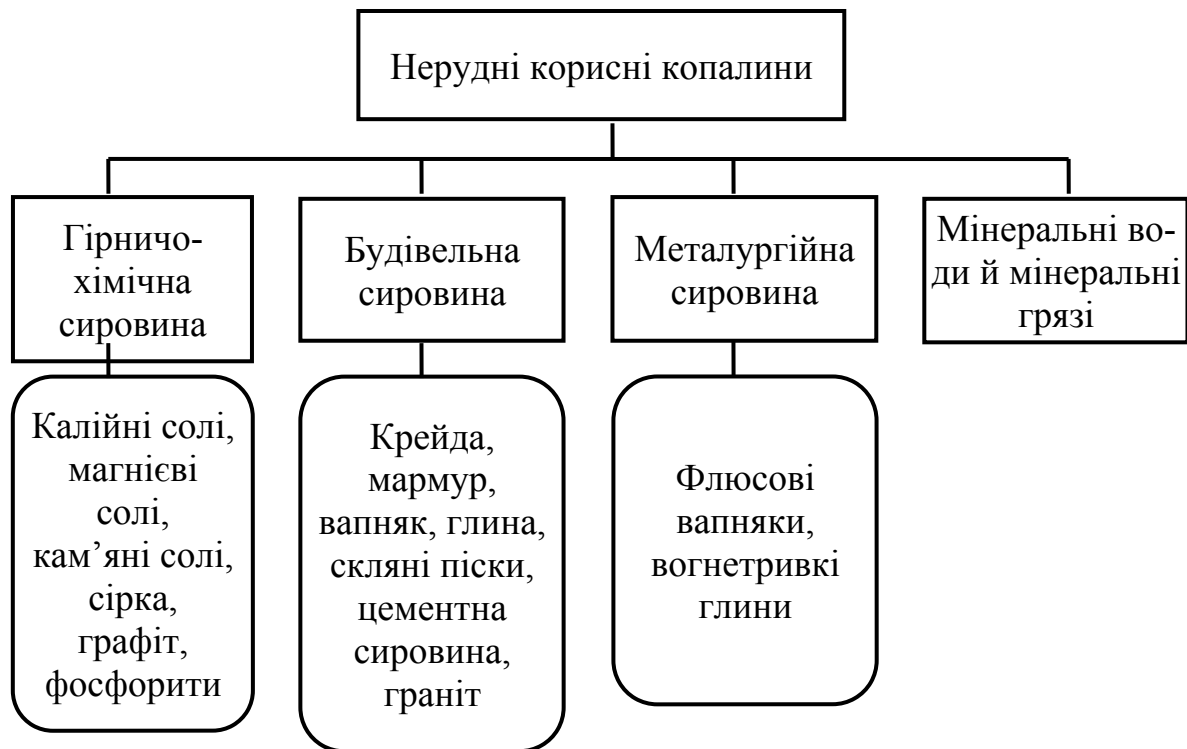


Рисунок 2. Види нерудних корисних копалин

Масштабне накопичення таких відходів може спричинити забруднення атмосферного повітря на прилеглих територіях, а для складування відходів потрібні значні площі поверхні землі. Отже, питання зменшення кількості таких відходів гірництва є актуальною проблемою.

Для ефективного використання відходів проаналізовано особливості мінералогічного складу відходів гірництва. Встановлено, що всі вони становлять суміш мінералів, яку називають природним матеріалом. Ефективність використання природного матеріалу головним чином залежить від відсоткового вмісту того чи іншого мінералу в складі природної суміші. Всі мінерали, які використовуються в заходах санації навколишнього середовища, в Україні та у всьому світі можна поділити на дві групи: сорбенти і сорбенти-активні реагенти. Наприклад, такі

алюмосилікати, як кліноптилоліт цеоліту, каолінит каоліну, глауконіт глауконітових пісків/фосфорантів володіють сорбційними властивостями щодо важких металів та катіонних забруднювачів органічного походження.

До другої групи мінералів, які проявляють себе як сорбент або активний реагент, можна віднести залізовмісні алюмосилікати та вапняк. Залізо в алюмосилікатах знаходиться в двовалентній формі (Fe^{2+}). Особлива цінність таких мінералів полягає в тому, що саме таке залізо (Fe^{2+}), вивільняючись з кристалу мінералу, здатне відновлювати значну кількість токсичних забруднювачів (Cr^{6+} , U^{4+} , галагенізовані органічні речовини та ін.) в ґрунтових водах.

Таким чином, постає проблема виявлення дешевих, ефективних, локально близько розміщених природних матеріалів серед відходів гірничої промисловості та дослідження їх впливу на довкілля для досягнення комплексного ефекту підвищення екологічної безпеки гірничої промисловості та позитивного впливу на довкілля заходів санації водних об'єктів є надзвичайно важливою та актуальною проблемою.

На основі теоретичного вивчення літературних джерел сформульовано завдання і напрямки досліджень та намічено шляхи вирішення проблеми.

Другий розділ присвячено вибору та обґрунтуванню сучасних методик проведення експериментальних досліджень з метою розроблення науково-практичних засад проведення санації навколишнього середовища з одночасним зменшенням кількості накопичуваних відходів видобутку нерудних корисних копалин.

Для розроблення методів застосування природних матеріалів виконано кількісний хімічний аналіз досліджуваних зразків цих матеріалів методом рентгеноспектрального аналізу з використанням апарату ARL Advant'X IntelliPower 1200. Кінцевий аналіз хімічного складу виконано з урахуванням втрати маси при спалюванні зразків при температурі 950 °C. Отримані результати було використано для виконання більш точного аналізу мінералогічного складу зразків природних матеріалів. Такий аналіз було здійснено за допомогою аналітичного дифрактометра Aeris Minerals PAN (Malvern Panalytical, Malvern, UK). Дані покрокового сканування ($8,01-64,965^\circ$ 2θ , $0,022^\circ$ 2θ ширина кроку, 2,1 крок/с) були зібрані для масових зразків із застосуванням випромінювання $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 0,15418$ нм). Для безпосередньої ідентифікації мінеральних фаз було використано аналітичну комп'ютерну програму Profex-BGMN. Для точної ідентифікації мінералогічних фаз було застосовано еталонну базу даних COD-Inorg REV218120.

Дослідження фізико-механічних властивостей природних матеріалів було проведено відповідно до нормативних рекомендацій ДСТУ В.Б. 2.1-2-96, ДСТУ В.Б. 2.1-3-96, ДСТУ В.Б. 2.1-4-96, ДСТУ В.Б. 2.7-42-97. Для проведення експериментальних досліджень властивостей природних матеріалів, з метою використання їх у заходах санації навколишнього середовища, було використано моделі сорбції Ленгмюра, Френдліха та Редліха-Петерсона, а також кінетичні моделі. Це дало можливість визначити максимальну сорбційну ємність важких металів та механізм сорбції (моно- чи багат шарова сорбція). Сорбційну ємність важких металів природними матеріалами розраховано за такою формулою:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}, \quad (1)$$

де q_e – сорбційна ємність матеріалу, мг/г; C_0 , C_e – концентрація адсорбуючої речовини до та після сорбції, мг/дм³; V – об'єм водного розчину, дм³; m – маса природного матеріалу, г.

Рівняння ізотерми Ленгмюра має такий вигляд:

$$q_e = \frac{q_m K_a C_e}{1 + K_a C_e}, \quad (2)$$

де K_L і q_{max} – константи рівняння Ленгмюра.

Рівняння ізотерми моделі Фрейндліха має наступний вигляд:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}, \quad (3)$$

де K_F – константа рівноваги рівняння Фрейндліха; n – параметр моделі.

Рівняння ізотерми моделі Редліха-Петерсона має такий вигляд:

$$q_e = \frac{A C_e}{1 + B C_e^g}, \quad (4)$$

де K_R – константа рівноваги, g і β – параметри рівняння Редліха-Петерсона.

Через властиве зміщення, яке може виникати внаслідок лінеаризації ізотерм, параметри ізотерм визначалися як лінійною, так і нелінійною методами. Для порівняння експериментальних і теоретичних даних в роботі використовувався коефіцієнт кореляції Пірсона (безрозмірний індекс, який має числове значення в діапазоні від 0 до 1). Він відображає ступінь лінійності залежності між двома множинними даними і розраховується за формулою:

$$r = \frac{\sum_{i=1}^N (Y_i - \bar{Y})(Y_i' - \bar{Y}')}{\sqrt{\left(\sum_{i=1}^N (Y_i - \bar{Y})^2\right) \left(\sum_{i=1}^N (Y_i' - \bar{Y}')^2\right)}}, \quad (5)$$

де Y_i – i -те значення вихідної змінної, у даному випадку експериментально визначена величина сорбційної ємності іонів важких металів мг/г; $\bar{Y}$ – середнє значення вихідної змінної; Y_i' – i -те значення вихідної змінної за моделлю; $\bar{Y}'$ – середнє значення вихідної змінної за моделлю; N – кількість значень вихідної змінної (дослідів).

Дослідження кінетики сорбції важких металів було здійснено за допомогою математичних моделей, а саме:

1. Кінетична модель псевдопершого порядку має такий вигляд для нелінеаризованої та лінеаризованої форми, відповідно,

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}), \quad (6)$$

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t, \quad (7)$$

де q_e і q_t – кількість, мг/г, адсорбованого адсорбату одиницею маси адсорбенту в рівновазі та в будь-який момент часу t , хв; а k_1 – константа швидкості адсорбції псевдопершого порядку, хв⁻¹;

2. Кінетичні моделі швидкості псевдодругого порядку мають вигляд за табл. 1. При цьому наближений рівноважний коефіцієнт кінетичної псевдодругої моделі

$$R_w = \frac{1}{1 + k_2 q_e t_{ref}}; \quad (8)$$

Таблиця 1 Математичні рівняння використаної кінетичної моделі псевдодругого порядку

Тип моделі	Нелінеаризована модель	Лінеаризована модель	Координати
Тип -1	$q = \frac{q_e \cdot t}{\left(\frac{1}{k_2 q_e^2}\right) + t}$	$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	$t/q, \quad t$
Тип -2		$\frac{1}{q} = \left(\frac{1}{k_2 q_e^2}\right) \cdot \frac{1}{t} + \frac{1}{q_e}$	$1/q, \quad 1/t$
Тип -3		$q = q_e - \left(\frac{1}{k_2 q_e^2}\right) \frac{q}{t}$	$q, \quad q/t$
Тип -4		$\frac{q}{t} = k_2 q_e^2 - k_2 q_e \cdot q$	$q/t, \quad q$

Примітки: k_2 – константи швидкості адсорбції, г/мг·хв.

3. Кінетична модель Еловіча має такий вигляд:

$$q_t = \frac{1}{b} \ln(1 + ab \cdot t), \quad (9)$$

де a – початкова швидкість сорбції, мг/г·хв; b – константа десорбції, пов'язана зі ступенем покриття поверхні та енергією активації хемосорбції, г/мг. Наближений рівноважний коефіцієнт рівняння Еловіча

$$R_E = \frac{1}{q_{ref} b}, \quad (10)$$

Зазвичай одна із зазначених моделей краще описує експериментальні точки, що підтверджується вищим значенням коефіцієнта кореляції

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (Y_i - Y'_i)^2}{\sum_{i=1}^N (Y_i - \bar{Y})^2}. \quad (11)$$

Також значення стандартного відхилення

$$SD = \sqrt{\frac{\sum [(q_{calc} - q_{exp}) / q_{exp}]^2}{N - 1}} \cdot 100 \quad (12)$$

повинно бути найменшим.

Для кінетичних моделей, заснованих на порядку хімічних реакцій (моделі псевдопершого порядку, псевдодругого порядку та Еловіча), значення похибок розраховувалися за методами суми квадратів похибок ERRSQ, середньої відносної похибки ARE, визначення критерію Фішера TF та критерію узгодженості Пірсона χ^2 , відповідно,

$$ERRSQ = \sum_{i=1}^N (Y_i - Y'_i)^2, \quad (13)$$

$$ARE = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{Y_i - Y'_i}{Y_i} \right|, \quad (14)$$

$$TF = \frac{(N - p) \sum_{i=1}^N (Y_i - \bar{Y})^2}{(N - 1) \sum_{i=1}^N (Y_i - Y'_i)^2}, \quad (14)$$

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \frac{(Y_i - Y'_i)^2}{Y_i}, \quad (15)$$

Прогнозування процесів санації водних об'єктів та зміни якості води виконано з використанням моделей машинного навчання. Сучасний стан розвитку екологічної інженерії потребує машинного навчання, оскільки фізичні, біологічні та хімічні процеси, що відбуваються в навколишньому середовищі, носять нелінійний і важко

прогнозований характер. Машинне навчання є основною підгалуззю штучного інтелекту, яка займається проєктуванням і розробленням алгоритмів для ідентифікації складних моделей з експериментальних даних.

Моделі, засновані на машинному навчанні, можуть вирішувати завдання прогнозування або генерувати знання на основі отриманих даних. Метою навчання моделі є створення функції (або моделі) для точного прогнозування значень вихідної змінної на основі вхідних даних, які не застосовувалися при навчанні.

Для оцінювання та прогнозування стану навколишнього середовища необхідно використовувати велику кількість даних. Для оброблення їх ефективними є штучні нейронні мережі.

Схема архітектури штучних нейронних мереж, які використовувалися в даній роботі, складалася з таких елементів. Вхідний рівень складався з чотирьох змінних, перший прихований шар мав 64 нейрони, другий прихований шар мав 32 нейрони, а вихідний рівень – один нейрон. Кількість прихованих шарів і нейронів визначалися емпірично.

На першому етапі використання штучних нейронних мереж нейрони вхідного рівня отримували вхідний сигнал і надсилали вихідний сигнал до нейронів прихованого шару. Нейрони прихованого шару обчислювали активацію та надсилали сигнал нейронам вихідного шару. Для таких моделей сумарний вхідний сигнал (на аксоні) було розраховано за формулою

$$net = \sum_{j=1}^n x_j w_j, \quad (16)$$

де x_i – j -та вхідна змінна (сигнал на j -тому дендриті) у нейроні, w_i – j -те значення ваги, n – кількість вхідних змінних (дендритів) у нейроні.

Моделі штучних нейронних мереж було протестовано з використанням двох функцій активації: сигмоїдної (логістичної) функції та ReLU (Rectified Linear Unit). Сигмоїдна функція є гладкою нелінійною функцією, що монотонно зростає:

$$f(x) = \frac{1}{1 + e^{-x}}. \quad (17)$$

Функції ReLU має вигляд

$$f(x) = \begin{cases} 0, & x < 0; \\ x, & x \geq 0. \end{cases} \quad (18)$$

Наступним етапом роботи штучних нейронних мереж є розрахунок функції втрат (похибки). Розрахунок функції втрат показує, наскільки добре модель передбачає реальне значення.

Побудова моделі зводиться до вирішення проблеми мінімізації значення цієї функції на кожному етапі. Розрахунок втрати (похибки) передбачав порівняння

фактичних і цільових значень для кожного нейрона. Модель навчається, поки не досягне глобальної мінімальної помилки між фактичними та цільовими даними.

Для розрахунку функції втрат використовувалася середня квадратична помилка (MSE):

$$MSE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (Y'_i - Y_i)^2, \quad (19)$$

Чим ближче отримане значення до нуля, тим точнішою є модель. Для мінімізації негативного впливу від «перенавчання» мережі було застосовано метод ранньої зупинки. Навчання мережі припинялося, коли відстежуваний показник більше не показував покращення. Контрольованим показником була середня квадратична помилка.

Для оптимізації навчання штучних нейронних мереж було протестовано два методи градієнтного спуску: стохастичний градієнтний спуск (SGD) і адаптивна оцінка моменту (Adam).

Для оцінювання моделей нейронних мереж було використано показник якості – середня абсолютна помилка (MAE) за формулою:

$$MAE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |Y'_i - Y_i|. \quad (20)$$

Підвищення ефективності прогнозування забезпечує наступний етап дослідження – вибір доцільної моделі штучних нейронних мереж. Для порівняльного аналізу точності прогнозування нейронних мереж було використано розрахунок середньої абсолютної помилки у відсотках

$$MAPE = \frac{100\%}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{Y'_i - Y_i}{Y_i} \right| \quad (21)$$

і коефіцієнт детермінації R^2 .

Для гарантування ефективного прогнозування перебігу процесів санації на останньому етапі досліджень було здійснено валідацію. Для цього мережу було випробувано на даних, які не використовувалися на попередніх кроках.

Нормалізація вхідних змінних, навчання та тестування моделей у даній роботі проводилися з використанням бібліотеки Keras мовою програмування Python. Результати візуалізовані за допомогою бібліотеки Matplotlib мовою програмування Python.

Третій розділ присвячено всебічному вивченню характеристик природних матеріалів, які є відходами гірництва та не мають особливого промислового і практичного значення, з метою їх ефективного використання в заходах санації навколишнього середовища.

Вулканічні туфи може бути використано як природний будівельний матеріал.

Вони використовувалися з давніх-давен через їх м'якість, простоту оброблення та низьку теплопровідність. Їхню популярність обумовлено поширеністю та великою різноманітністю кольорів, текстур, складу та розмірів зерна. На сьогодні найбільш відомими та дослідженими є українські вулканічні туфи Ташківського та Варварівського родовищ, запаси яких становлять близько 60 млн. т. Встановлено, що домінантним мінералом таких туфів є сапоніт (триоктаедричний смектит).

Для порівняння та більш глибокого наукового вивчення в даній роботі було обрано ділянку Радосівка, Хмельницька область (≈ 50 км від досліджених родовищ). Свердловини отримали назви Радосівка-1 (Р-1) та Радосівка-2 (Р-2). У цьому дослідженні було досліджено два керни вулканічних туфів, які було відібрано на глибинах 18.0...63.5 м (Р-1) та 19.6...86.5 м (Р-2).

Отримані результати фізико-механічних досліджень засвідчили, що діапазон середніх значень природної густини становив $1.92...2.66$ г/см³ усіх зразків туфів, а діапазон значень сухої густини – $1.79-2.45$ г/см³. Усі зразки характеризувалися видимим буро-сірим та червоно-коричневим забарвленням.

Значення міцності на стискання для всіх туфів знаходилося у діапазоні $4.34...11.13$ МПа. Ці значення є досить низькими з огляду на можливість їх використання в будівництві. Крім того, ці туфи характеризувалися високим водопоглинанням, а саме близько 30 %.

За результатами аналізу хімічного та мінерального складу (рис. 3) у вивчених вулканогенно-туфових відкладеннях виділено два поліфазних горизонти. Верхній горизонт містив хлорит (30–35%), кварц (15–20%), каолінит (16–18%), піроксен (10–11%), гематит (8.5–10%), кальцит (8–10%) та невелика кількість анатазу (2–2.5%). У нижньому горизонті виявлені анальцит (40–62%), кварц (15–35%), гематит (15–18.5%), кальцит (5–10%), залишковий анатаз (1.5–2%).

На підставі отриманих результатів та аналізу літературних даних зроблено висновок, що два горизонти можуть мати інженерно-економічний ефект та екологічне значення в заходах санації навколишнього середовища. Особливість верхнього й нижнього горизонтів полягає в тому, що вони містять мінерали, які володіють сорбційними властивостями стосовно катіонних забруднювачів. Особливу цінність становить верхній горизонт (0...27 м) з мінералами (хлорит і піроксен), які містять залізо (Fe^{2+}) у своїх кристалічних структурах.

Потенційним важливим напрямком використання таких туфів може стати зниження токсичності Cr^{6+} , U^{4+} та галогенізованих органічних речовин. Таким чином, вулканічні туфи верхніх горизонтів можуть стати альтернативою дорогому металічному залізу (Fe^0).

Хімічні та мінералогічні характеристики другого (нижнього) горизонту вулканічних туфів дозволили оцінити можливість використання їх також для сорбції важких металів та катіонних забруднень. Сприяє цьому високий вміст в них анальциму та гематиту.

Не менш важливим природним матеріалом, який привертає увагу через великі обсяги накопичення, є глауконіт-кварцові піски (вміст глауконіту до 15 %). У даній роботі було досліджено їх коефіцієнт фільтрації. Цей параметр є важливим для оцінювання можливості їх використання як природних фільтраційних бар'єрів.

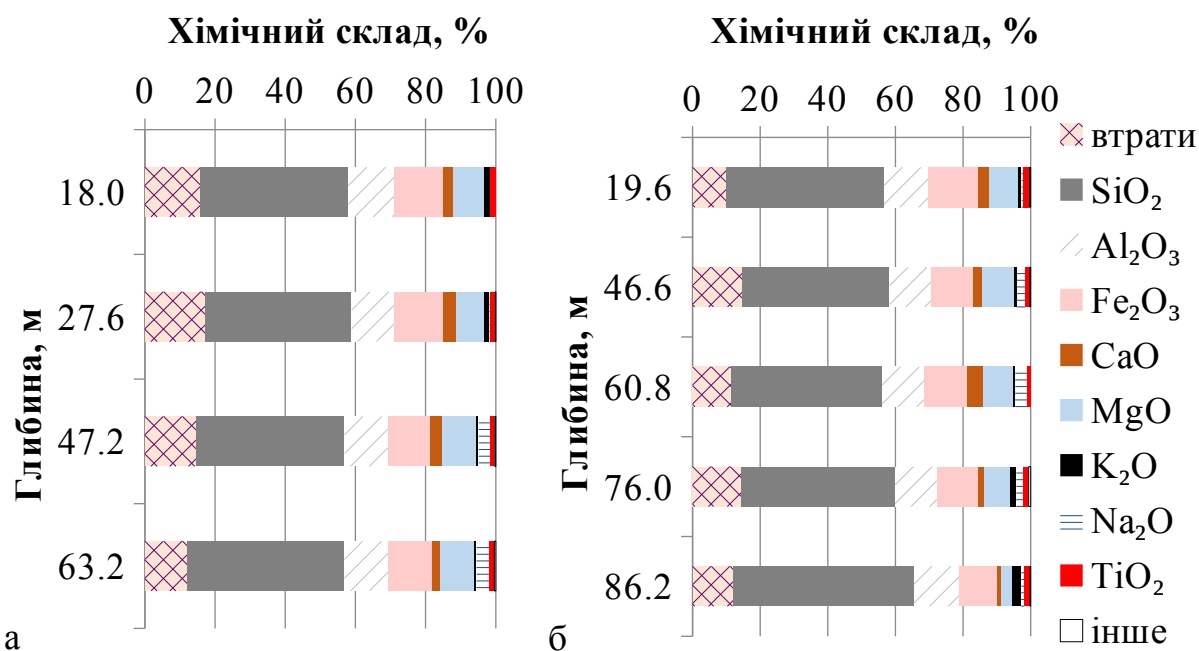


Рисунок 3. Хімічний склад керну вулканічних туфів родовищ:
а – Радосівка-1; б – Радосівка-2

Для експериментальних досліджень було взято кварц-глауконітовий пісок Здолбунівського кар'єру Рівненської області. Визначені коефіцієнти фільтрації кварц-глауконітового піску, взятого з різних місць ділянки його накопичення, знаходилися в межах від 9.8 до 16.4 м/добу.

Наявні методи аналізу подібних природних матеріалів вимагають їх подрібнення у млинах та/або висушування, що призводить до нагрівання і переходу заліза у тривалентну форму. Тому неможливо кількісно визначити вміст двовалентної форми заліза у відповідних мінералах. Для аналізу таких матеріалів метод було вдосконалено з урахуванням того, що залізо є хромофорним металом.

На початку процесу виконують петрографічний аналіз з оцінюванням відсоткового вмісту двовалентного заліза в кристалах мінералів за співвідношенням жовтого і зеленого кольорів. Температуру сушіння обмежують до 50...60 °С. Після подрібнення рентгеноструктурним аналізом вдається визначити лише загальний вміст заліза через його окислення в процесі подрібнення. Отриманий загальний вміст розподіляють між двома формами заліза за відсотковим складом, отриманим на етапі петрографічного аналізу.

Однією із важливих характеристик природних матеріалів, що впливає на вибір їх для конкретного рН водних об'єктів, є їх точка нульового заряду ($pH_{\text{ТНЗ}}$). Величина $pH_{\text{ТНЗ}}$ – це нульовий потенціальний заряд на поверхні мінералу. Дана величина для природного матеріалу обумовлена характеристиками всіх мінералів, що входять до його складу. Наявність іонів H^+ або OH^- у розчинах може змінювати потенціальні величини поверхневого заряду мінералу, а отже, й природного матеріалу в цілому. У роботі, експериментальним шляхом, було визначено значення $pH_{\text{ТНЗ}}$ для вулканічного туфу ($pH_{\text{ТНЗ}} = 8.9$) та базальту ($pH_{\text{ТНЗ}} = 8.6$) (Рівненська обл.), цеоліту ($pH_{\text{ТНЗ}} = 6.5$) (Закарпатська обл.), білого та червоного каолінів (Черкаська обл.) $pH_{\text{ТНЗ}} = 6.8$ та $pH_{\text{ТНЗ}} = 8.2$ відповідно. Загальновідомі методи дослідження

властивостей природних матеріалів не передбачають визначення їх $pH_{\text{тнз}}$, що обмежувало можливості обґрунтування їх використання для санації водних об'єктів. Тому методи досліджень було вдосконалено шляхом долучення етапу визначення $pH_{\text{тнз}}$ потенціометричним способом.

Четвертий розділ присвячено використанню обраних та попередньо обґрунтованих моделей сорбції важких металів природними матеріалами для визначення механізму процесу та оцінювання впливу на нього різних факторів (доза сорбенту, температура розчину тощо).

Для обґрунтування можливостей застосування природних матеріалів у санації водних об'єктів розраховано параметри ізотерм лінійних моделей адсорбції Mn^{2+} на вулканічному туфі та базальті Івано-Долинського родовища (Рівненська область) та цеоліті Сокирницького родовища (Закарпатської обл.) у стані рівноваги (табл. 2).

Таблиця 2. Параметри ізотерм Ленгмюра та Фрейндліха для адсорбції марганцю на вулканічному туфі, базальті та цеоліті

Параметри моделі		Вулканічний туф		Базальт		Цеоліт	
		1 г/дм ³	2 г/дм ³	1 г/дм ³	2 г/дм ³	1 г/дм ³	2 г/дм ³
Ізотерми Ленгмюра							
Лінійна	q_m , мг г ⁻¹	8.41	5.99	3.66	3.20	4.13	2.18
	b , дм ³ мг ⁻¹	0.500	0.745	0.207	0.170	0.364	0.787
	R^2	0.9802	0.9718	0.9163	0.9417	0.9310	0.9651
	χ^2	0.2023	0.4837	0.1259	0.0887	0.1814	0.3839
	p	> 0.999	> 0.999	>0.999	>0.999	>0.999	>0.999
	MAPE	0.0598	0.1077	0.0660	0.0689	0.0950	0.1769
Ізотерми Фрейндліха							
Лінійна	K_F , мг ^{1-1/n} Л ^{1/n} г ⁻¹	2.78	2.35	0.762	0.623	1.27	0.908
	n	2.27	2.31	1.96	1.96	2.79	2.77
	R^2	0.9769	0.9925	0.9049	0.9147	0.6833	0.5589
	χ^2	0.1297	0.0311	0.1845	0.1702	0.7894	0.7181
	p	>0.999	>0.999	>0.999	>0.999	>0.998	>0.998
	MAPE	0.0512	0.0263	0.1002	0.1015	0.1921	0.2344

На основі отриманих значень R^2 , χ^2 та MAPE було визначено, що адсорбція іонів Mn^{2+} вулканічним туфом та базальтом добре описується моделями Ленгмюра та Фрейндліха. Це свідчить про моношарову адсорбцію, а також неоднорідність поверхні. Однак значення коефіцієнтів кореляції свідчать про те, що адсорбція на вулканічному туфі краще описується моделлю Фрейндліха, тоді як адсорбції на базальті відповідає моделі Ленгмюра.

Це може бути пов'язано з більшою неоднорідністю активних адсорбційних центрів у туфі, що демонструє більшу різноманітність мінерального складу, ніж базальт. Результати адсорбції Mn^{2+} на цеоліті відповідали моделі Ленгмюра.

Серед досліджуваних природних матеріалів найвищу максимальну адсорбційну ємність (q_e) мав вулканічний туф, який містив сапоніт та гематит, і це значення було приблизно у два рази більшим ніж для цеоліту багатого кліноптилолітом, і базальту, що складався переважно з андезину. Визначення співвідношення маси адсорбенту до об'єму розчину є важливим при проектуванні адсорбційних систем. У роботі досліджено, що у всіх випадках вищі максимальні значення сорбційної ємності було отримано при застосуванні доз природних матеріалів 1 г/дм^3 , а не 2 г/дм^3 . Цей отриманий результат має важливе значення.

Застосування кінетичних моделей (псевдопершого порядку, псевдодругого порядку та моделі Еловіча) до адсорбції Mn^{2+} вулканічним туфом та базальтом, при досліджуваних температурах $10, 17.5$ та 25°C , показало, що рівняння псевдодругого порядку краще описує даний процес, ніж два інших. Адже ця модель дала найбільші значення R^2 для туфу та базальту.

У той же час, для адсорбції Mn^{2+} на досліджуваному туфі та базальті низькі значення SD було отримано для моделей псевдодругого порядку та Еловіча. Це вказує на кращу відповідність експериментальних даних моделі кінетики псевдодругого порядку та свідчить про хімічну природу адсорбції Mn^{2+} на досліджуваних природних матеріалах.

Для аналізу та оцінки хемосорбції, яка описується моделями псевдодругого порядку та Еловіча, було розраховано коефіцієнти наближення рівноваги R_W та R_E . Значення коефіцієнта R_W в системі Mn–туф знаходилися в діапазоні $0.01...0.02$, а в системі Mn–базальт в діапазоні $0.01...0.04$ при температурах $10, 17.5$ та 25°C . В обох випадках туф та базальт знаходилися в межах $0.1 > R_W > 0.01$, що дозволяє віднести розглянуту сорбційно-сорбентну систему до II зони. Це означає, що рівноваги в обох сорбційних системах досягти нескладно.

Визначені значення коефіцієнта R_E знаходилися в межах $0.11...0.13$ та $0.18...0.21$ у сорбційній системі Mn–туф та Mn–базальт відповідно. Вони узгоджуються з хімічною природою адсорбції Mn^{2+} обома матеріалами. Значення коефіцієнта R_E для обох природних матеріалів знаходиться в межах $0.3 > R_E > 0.1$, що відповідає зоні II з кривою сорбції з «помірним підвищенням». На відміну від R_W значення R_E для базальту є вищими для кожної температури, ніж отримані числові значення цього коефіцієнта для вулканічного туфу як сорбенту, що підтверджує, що сорбція Mn^{2+} на базальті відбувалася повільніше, ніж на вулканічному туфі. Отримані значення швидкості реакції k_2 , а також факторів R_W і R_E не показали залежності від температури, тобто сорбція відбувалася з відносно однаковою швидкістю при досліджуваних температурах.

Модель дифузії рідинної плівки застосовується при дослідженні повільних процесів проходження адсорбату через рідинну плівку, яка оточує частинки адсорбенту та визначає кінетику процесу. Розраховане значення K_{fd} цієї моделі було здійснено на основі нахилу побудованого прямолінійного графіку. Близькість числових значень R^2 ($0.8154...0.9365$) для вулканічного туфу та ($0.7921...0.9526$) для

базальту відповідно вказувало на адекватну підгонку моделі плівкової дифузії. Однак прямі лінії не проходили через початок координат, що свідчило про те, що дифузія плівки може бути не єдиним фактором, що обмежує швидкість протікання цього процесу.

Таким чином, на підставі зроблених всіх необхідних розрахунків було зроблено висновок про те, що друга стадія адсорбції Mn^{2+} цими природними матеріалами контролюється як плівковою, так і внутрішньочасточковою дифузією.

П'ятий розділ присвячено вивченню впливу температури та диспергування на властивості вапняку з метою використання в заходах санації навколишнього середовища, а саме зменшення кислотності води, концентрації катіонних та аніонних забруднювачів. Крім того, було досліджено здатність палеогенових глауконіт-кварцових пісків до сухої магнітної сепарації з метою використання її продуктів у різних галузях, зокрема будівельній та екологічній інженерії.

На сьогодні використання природного вапняку в заходах санації є достатньо відомим. У 90-их роках у Швеції була державна програма вапнування природних водойм. У США вапняк використовують для вилучення Pb^{2+} з поверхневих вод. Видалення катіонів важких металів вапняком можуть відбуватися за іонообмінним механізмом або шляхом осадження у формі нерозчинних карбонатів. Так, при контакті вапняку з водою через утворення у воді іонів Ca^{2+} значення рН води підвищується і, як наслідок, гідрокарбонат HCO_3^- перетворюється на карбонат CO_3^{2-} .

Найпоширенішими аніонними забруднювачами природних поверхневих вод є PO_4^{3-} і SO_4^{2-} . Їх вилучення можливе шляхом використання вапняку. Розчинений Ca^{2+} може зв'язувати PO_4^{3-} та утворювати нерозчинний $Ca_3(PO_4)_2$. Ефективне зв'язування PO_4^{3-} та перетворення фосфатів у нерухому форму пояснюється тим, що сіль $Ca_3(PO_4)_2$ має дуже низький коефіцієнт розчинності, а саме $1.3 \cdot 10^{-32}$ при 25 °С, тоді як $CaCO_3$ становить $8.7 \cdot 10^{-9}$ при 25 °С. Аналогічні процеси відбуваються й з іонами SO_4^{2-} .

У багатьох кар'єрах перероблення вапнякових відходів на мінеральний порошок виконується подрібненням у кульовому млині з одночасним висушуванням при температурі 200...250 °С (рис. 4).



Рисунок 4. Об'єкт лабораторних досліджень

Для експериментально-порівняльних досліджень було взято термічно активований та природний вапняки (ТА-Cal і N-Cal відповідно). Для характеристики і порівняння кристалічних структур ТА-Cal та N-Cal було проведено рентгеноструктурний аналіз та було встановлено, що мінералогічно вони містять

тригональний кальцит.

Під впливом різниці температур, внаслідок просторової анізотропії теплопровідності, збільшення коефіцієнта розширення кристалів кальциту, виникає багато точок внутрішніх напружень. Цей процес призводить до розтріскування (декрепітації) кристалів кальциту вздовж площини спайності, орієнтованих у трьох напрямках уздовж ромбоєдра. В результаті термічного розтріскування кальциту з кристала виділяються кристалізаційна вода й газові включення. Крім того відомо, що існує взаємозв'язок між розміром частинок вапняку та його схильністю до декрепітації. Частинки вапняку розміром менше 1 мм виявляють підвищену тенденцію до розпаду. Для вапняку найбільш критичні розміри знаходяться в діапазоні 150...1180 мкм і, зокрема, в діапазоні 425...850 мкм. Тому попередньо подрібнений до дисперсного стану вапняк більш схильний до розтріскування кристала кальциту.

Як приклад катіонних та аніонних забруднювачів було взято Ni^{2+} та PO_4^{3-} , розмір зерен TA-Cal і N-Cal був менше 0.01 мм. Дослідження проводилися в статичних умовах. Ефективність видалення цих забруднювачів (при однакових початкових умовах) залежала від швидкості підвищення рН води.

Отримано такі результати експериментальних досліджень властивостей вапняків TA-Cal та N-Cal. Якщо необхідно видалити важкі метали з поверхневих вод вапняком, які або не утворюють нерозчинних карбонатів (наприклад, Hg), або значення продукту їх розчинення менше значення CaCO_3 , то слід використовувати подрібнений природний вапняк. Це пов'язано з тим, що при додаванні у воду N-Cal не буде швидкого підвищення значення рН води, порівняно з TA-Cal, а вилучення важких металів відбуватиметься за механізмом сорбції.

Для подальшого використання отриманих результатів та впровадження їх у практику важливим є дотримання рекомендацій Агентства навколишнього середовища (США). Як відомо, додавання вапняку в природні води є загальновідомою практикою, яка застосовується протягом тривалого часу. Але головною умовою використання цього природного матеріалу є те, що при першому додаванні значення рН води не повинно перевищувати 1,5.

Для отримання бажаного ефекту додавати вапняк можна/потрібно кілька разів протягом року відповідно до рекомендованих доз (табл. 3). При цьому підвищення рН води відповідатиме табл. 4.

Таблиця 3. Рекомендовані дози диспергованого, термічно активованого вапняку в поверхневих водах залежно від значень кількості розчинених часточок

TDS 0.02 г/дм ³		TDS 0.24 г/дм ³		TDS 0.56 г/дм ³	
рН	Доза CaCO_3 , г/дм ³	рН	Доза CaCO_3 , г/дм ³	рН	Доза CaCO_3 , г/дм ³
4	25 (тричі на рік)	4	25 (двічі на рік)	4	25 (двічі на рік)
5	25 (двічі на рік)	5	50 (раз на рік)	5	25 (раз на рік)
6	50 (раз на рік)	6	50 (раз на рік)	6	25 (раз на рік)

Таблиця 4. Результати експериментальних досліджень підвищення рН води з використанням дисперсного термічно активованого вапняку

pH	ΔpH	Eh, мВ	ΔEh	TDS, г/дм ³	ΔTDS	CaCO ₃ , г/дм ³	Час хімічної рівноваги, хв
4.10	3.95	120	-105	0.02	70	0.1	80
4.10	3.78	120	-90	0.02	40	0.05	80
4.10	2.36	120	-72	0.02	20	0.025	50
5.01	3.78	120	-92	0.02	50	0.1	70
5.01	3.52	120	-79	0.02	40	0.05	70
5.01	2.3	120	-60	0.02	20	0.025	40
6.02	2.88	120	-71	0.02	40	0.1	50
6.02	1.97	120	-62	0.02	20	0.05	40
6.02	1.78	120	-50	0.02	10	0.025	30

Для прогнозування якості води після вапнування диспергованим, термічно-активованим вапняком використано штучні нейронні мережі. Для цього було зібрано, проаналізовано та підготовлено дані, створено чотири моделі (табл. 5) штучних нейронних мереж та проведено порівняльний аналіз їх ефективності.

Таблиця 5. Порівняння продуктивності моделей штучних нейронних мереж

Параметри	Моделі											
	ANN1			ANN2			ANN3			ANN4		
функція активації	Сигмоїдна			Сигмоїдна			ReLU			ReLU		
оптимізатор втрат	Adam			SGD			Adam			SGD		
епохи	20	50	100	20	50	100	20	50	100	20	50	100
R ²	0.137	0.224	0.351	0.184	0.184	0.132	0.555	0.771	0.847	0.667	0.79	0.747
MAPE, %	45.6	41.9	46.1	46.1	46.1	43.9	28.6	18.9	14.1	26.6	17.9	17.8

Нейронні мережі відрізнялися лише функцією активації та оптимізатором втрат. Аналіз показників MAPE та R² показав, що мережа ANN3 досягла найкращих результатів продуктивності (найнижча середня абсолютна відсоткова помилка та найвищий коефіцієнт детермінації).

Мережа ANN3 використовувала функцію активації ReLU для прихованих шарів нейронів і оптимізатор функції втрат Adam. Найкраща продуктивність була досягнута для 100 епох: MAPE = 14.1%; R² = 0.847. Результати роботи мережі ANN3 (рис. 5) дозволяють оцінити рівень її адекватності та перспективи використання для прогнозування на нових наборах даних.

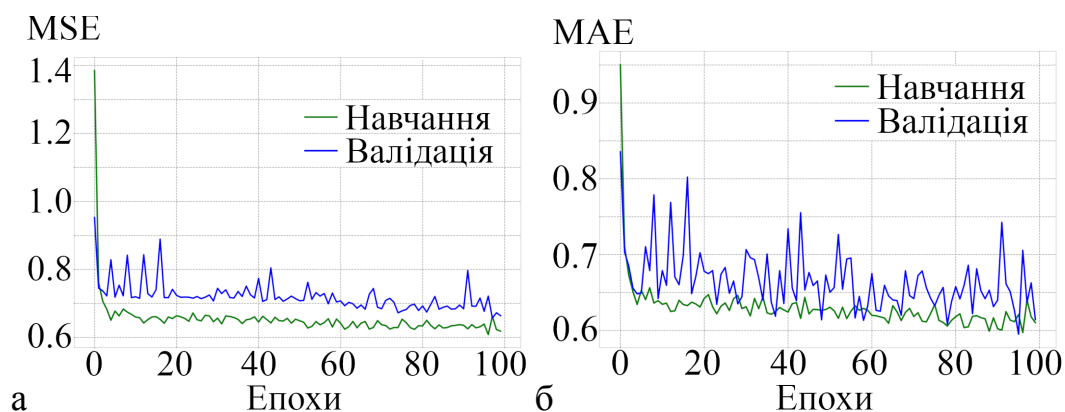


Рисунок 5. Результати роботи мережі ANN3:

а – порівняння функції втрат (MSE); б – порівняння метрики якості MAE

Максимальний MSE в першу епоху становив: навчальний набір – 1.0597; валідаційний набір – 0.7914. Мінімальний MSE в 100-у епоху становив: навчальний набір – 0.0443; валідаційний набір – 0.1725. Максимальне значення MAE було в першу епоху: тренувальний набір – 0.7914; валідаційний набір – 0.6721. Мінімальний MAE для навчального набору (0.1399) був досягнутий в епоху 96, а для набору перевірки (0.2439) – в епоху 78.

Загалом, прогнозовані значення досить добре збігалися з цільовими значеннями, за винятком кількох викидів. Ймовірно, у вихідних даних для цих значень були значні аномалії, які потребують очищення даних. Результати розрахунку R^2 також є непрямым підтвердженням аномалій у даних. Наприклад, є вхідні набори даних, значення R^2 яких дорівнюють -4.73 та 1.60 .

Значення MAPE та R^2 створеної моделі ANN3 свідчать, що в цілому ступінь збігу розрахованих і змодельованих даних є задовільним. Недостатньо високий рівень результатів моделі ANN3 був пов'язаний з двома причинами. По-перше, це особливі властивості вапняку збільшувати значення pH води при різних дозах.

Додаючи вапняк у воду, вона стає складною динамічною системою. Особливі властивості вапняку полягають у тому, що його розчинення відбувається до певного моменту. Потім розпочинається зворотний процес – взаємодія утворених іонів Ca^{2+} з CO_3^{2-} та утворення нерозчинної солі. По-друге, на вимірювання значень параметрів якості води (pH, Eh, TDS) впливали похибки вимірювальних приладів. Таким чином, створена штучна нейронна мережа може успішно використовуватися для вирішення поставленої задачі.

Для максимального корисного використання розкривних порід було досліджено можливості перероблення сухою магнітною сепарацією розкривної породи. Глауконіт-кварцовий пісок та глауконіт-кварцовий пісок з лимонітом було відібрано зі стіни досліджуваного кар'єру Дворовичі, Рівненська область (рис. 6).

Вивчення технологічної можливості сухої магнітної сепарації палеогенових глауконіт-кварцових пісків показало можливість подальшого використання її продуктів у будівництві та інших галузях. Крім того, організація замкнених процесів перероблення палеогенових глауконіт-кварцових пісків дозволяє не лише радикально вирішити екологічну проблему (їхнє накопичення), а й може сприяти економічному ефекту в будівельній галузі та отриманню цінного глауконіту.

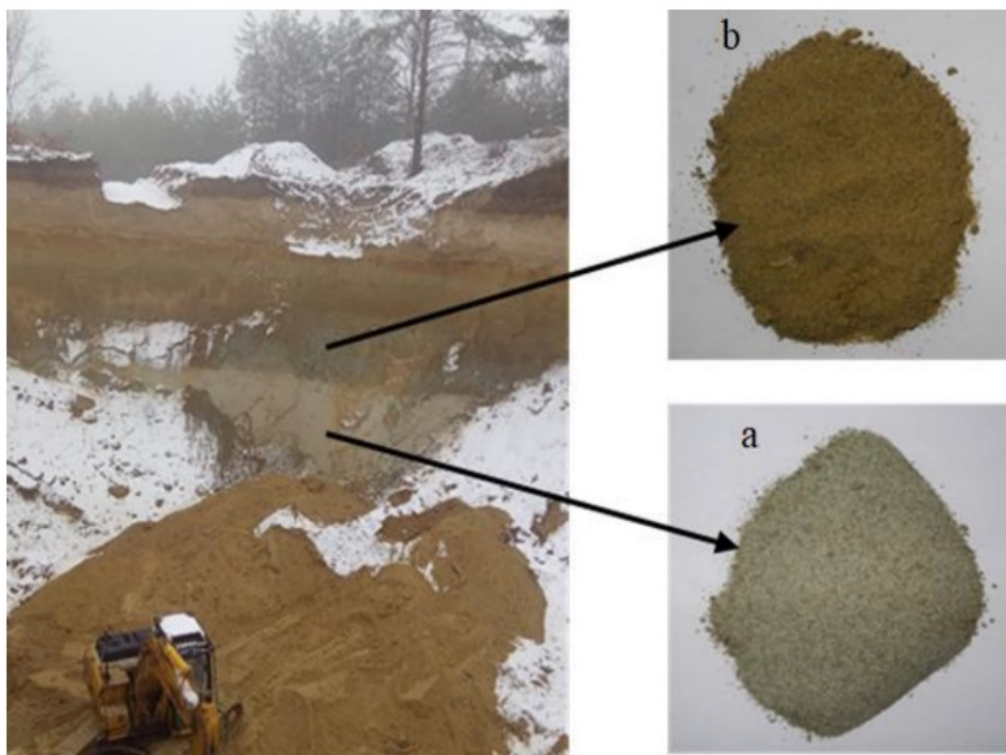


Рисунок. 6. Морфологія зразків глауконіт-кварцового піску (а) та глауконіт-кварцового піску з лімонітом (b) досліджуваного профілю ґрунту

Шостий розділ присвячено дослідженню комплексного використання природних матеріалів, на основі вивчення їх властивостей та локального розміщення біля природних об'єктів, які потребують проведення заходів санації.

Існують численні результати наукових досліджень щодо вивчення адсорбції важких металів каолінами в кислих і слаболужних водах. Одним із важливих факторів, який може впливати на їх адсорбційну ємність, є загальна мінералізація води, яка обумовлює в'язкість води. Дослідження в цьому розділі було зосереджено на впливі мінералогії каолінів Мазурицького кар'єру (Черкаська область), їх доз, загальної мінералізації та рН води, на значення адсорбційної ємності важких металів (на прикладі Ni^{2+}), а також на пошуку водних близько розташованих об'єктів із підвищеними концентраціями важких металів.

В Україні найближче (на відстані 100...200 км) до досліджуваного каолінового кар'єру розташовані акумулюючі озера шахтних вод Криворізького залізорудного басейну (Кривбас). Щорічно гірничодобувними підприємствами м. Кривого Рогу (Криворізький залізорудний басейн) відкачується близько 40.0 млн. м^3 підземних вод. З них 17...18 млн. м^3 становлять мінералізовані шахтні води, більша частина яких накопичується у водосховищах Свистунова. В осінньо-зимовий період такі води скидаються в річку Інгулець. У цьому районі налічується 40 водотоків, з яких 67.5 % правобережні відносно р. Інгулець. Вода в цих озерах завжди містить високі концентрації Cu, Ni, Zn, Pb, Fe, Mn, які потрапляють в озера через скидання води, забрудненої унаслідок гірничих робіт. Крім того, територія характеризується сильними північно-східними вітрами, які сприяють перенесенню певного відсотка осадового матеріалу з накопиченими важкими металами.

Рентгеноструктурний аналіз зразків білого та червоного каоліну показав, що вони містять понад 85 % алюмосилікату – каолініту. Різниця між мінералогічним складом білих і червоних каолінів полягає в тому, що червоний каолін містить 3.6 % гематиту. Експериментально встановлено, що значення pH_{TH3} червоного каоліну є вищим, ніж значення pH_{TH3} білого ($8.2 > 6.5$). Це свідчить про те, що ці два види каоліну здатні до адсорбції в кислих та слабокислих водних середовищах, а червоний каолін здатний адсорбувати катіонні забруднення в лужних водах. Також було встановлено залежність адсорбційної ємності Ni^{2+} червоними та білими каолінами від їх дози та мінералізації води. Експериментальні дані показали, що у певному діапазоні значень із збільшенням дози каоліну адсорбційна ємність стосовно Ni^{2+} зменшувалася. Це було пов'язано з насиченням поверхні каоліну та їх електростатичним взаємним відштовхуванням у воді (негативно заряджених частинках каолініту), яка покриває місце для адсорбції Ni^{2+} .

Практичне застосування отриманих результатів розглянемо на прикладі використання місцевих природних матеріалів для санації басейну річки Устя Рівненської області (рис. 7). Процес евтрофікації природних водойм пов'язаний з високими концентраціями PO_4^{3-} та NO_3^- , але при цьому значення pH води можуть мати різні значення.



Рисунок 7. Географічне розміщення досліджуваної р. Устя в м. Рівному

Значення цих хімічних показників води р. Устя змінюються протягом року. Високі концентрації NO_3^- та PO_4^{3-} були зафіксовані у травні-червні (0.047 , 0.025 мг/дм³ та 4.25 , 6.12 мг/дм³ відповідно) та у жовтні-листопаді (0.017 , 0.072 мг/дм³ та 5.72 мг/дм³ відповідно). Найнижчі значення pH спостерігались у червні та вересні (5.9 , 5.04 , 4.14 та 4.89 відповідно). Такий низький pH води погіршує природний процес денітрифікації, тобто перешкоджає зниженню концентрації NO_3^- у річці природним шляхом.

Видалення іонів PO_4^{3-} з води можливе лише хімічним шляхом. В багатьох країнах практикується зниження концентрації PO_4^{3-} шляхом додавання до води екологічно безпечного коагулянту, яким є хлорид заліза ($FeCl_3$). При цьому фосфати осідають на дно у формі $FePO_4$. Застосування $FeCl_3$ зазвичай відбувається пізньою весною. При цьому коагулянт вносять шляхом прямого впорскування у воду. Одночасно з цим відбуваються зміни фізико-хімічних показників води. Процес зменшення PO_4^{3-} у воді відбувається за хімічною реакцією $FeCl_3 + H_3PO_4 \rightarrow FePO_4 \downarrow + 3HCl$

У результаті додавання такого коагулянту знижується значення рН води, оскільки утворюється соляна кислота. Після такого оброблення у воді залишаються нітрати та вода має низьке значення рН. Природним шляхом активізувати денітрифікацію в кислих або слабокислих умовах неможливо. Такі заходи потребують обов'язкового проведення санації.

Задля покращення екологічної ситуації на річці було досліджено, вдосконалено та обґрунтовано доцільність застосування залізного коагулянту для покращення якості води р. Устя м. Рівне у поєднанні із комплексним використанням локальних природних матеріалів, які є відходами видобутку нерудних корисних копалин цього регіону. Значення рН води річки можна підвищити за допомогою природного вапняку та кварц-глауконітового піску Здолбунівського кар'єру Рівненської області, який знаходиться в 15 км від самої річки. Пропозиція щодо заходів санації р. Устя у Рівному передбачала покращення якості води та архітектурний проєкт громадського простору для місцевих жителів.

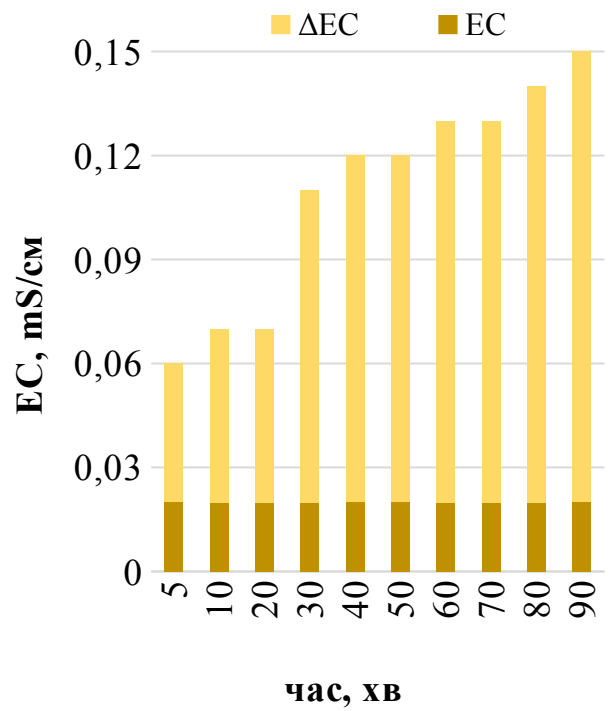
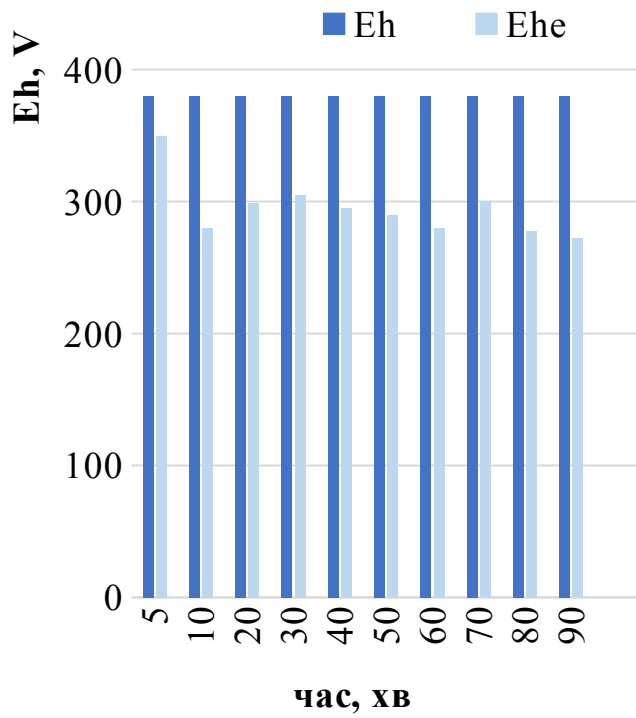
Для розроблення необхідних рекомендацій було проведено ряд експериментальних досліджень (рис. 8, 9). Проєктовані пляжі з кварц-глауконітовими пісками в басейні р. Устя (рис. 10) передбачається облаштувати на ділянці р. Устя та Басівкутського водосховища. Таке розміщення сприятиме оздоровленню басейну річки Устя після її очищення коагулянтом та для подальшого використання населенням у рекреаційних цілях.

Конструктивно оформлені пляжі з кварц-глауконітових пісків можливе прибережними смугами. Їх поперечний переріз матиме форму скошеного трикутника завширшки біля основи близько 10 м, заввишки до 1 м з підводною похилою та надводною субгоризонтальною поверхнями. Абразія піщаного пляжу хвилями сприятиме розповсюдженню кварц-глауконітового піску на дно водойм і захороненню під ним забрудненого мулу.

Для очищення та нейтралізації води також передбачено фільтраційні бар'єри-дамби з кварц-глауконітового піску. Конструктивно це призми в поперечному перерізі в основі завширшки 5...6 м і заввишки 1...1.5 м (рис. 11). Для підвищення стійкості насипних загороджувальних дамб до можливих суфозійних процесів до піску доцільно додати валуни та щебінь пористих вапняків-черепашників верхньосарматського під'ярусу, які є породами Здолбунівського кар'єру, у співвідношенні 1:5.

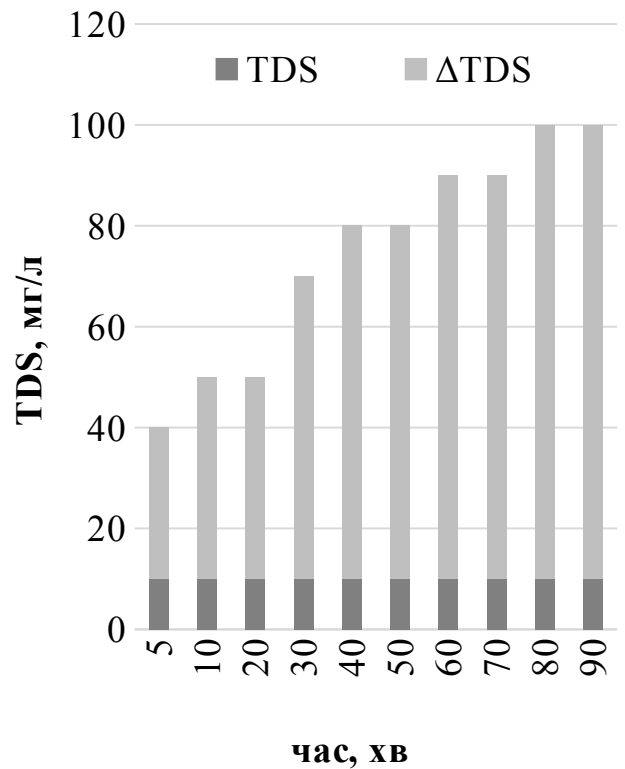
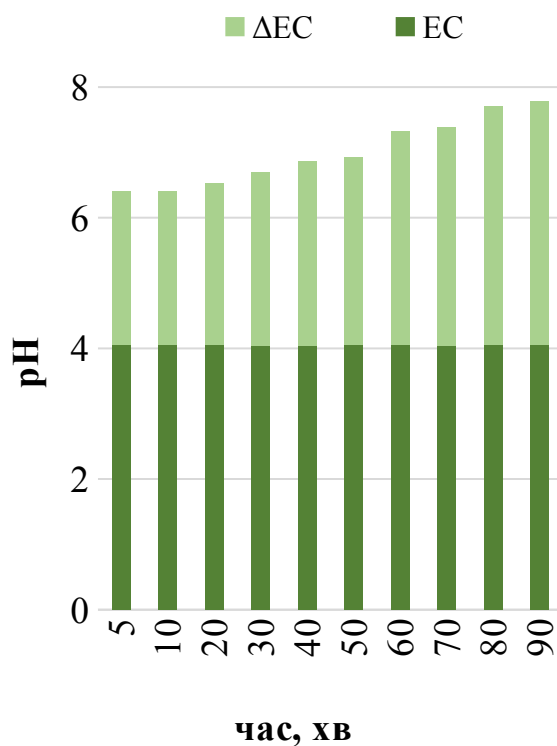
Отже, поєднання хімічних і фізичних методів у комплексному заході санації басейну річки місцевими локальними відходами гірництва та використання залізного коагулянту може дати високий еколого-економічний ефект. Завдяки близькому розташуванню вапнякових кар'єрів та високому вмісту глауконіту (понад 20 %) у кварц-глауконітових пісках матеріали можуть бути використані для покращення фізико-хімічних показників якості води після додавання FeCl_3 .

Досліджені та обґрунтовані заходи санації річки Устя у Рівному передбачали покращення якості води, а також створення можливості відкритого громадського простору на берегах річки, що дозволяє місцевим жителям використовувати природні цінності річки.



а

б

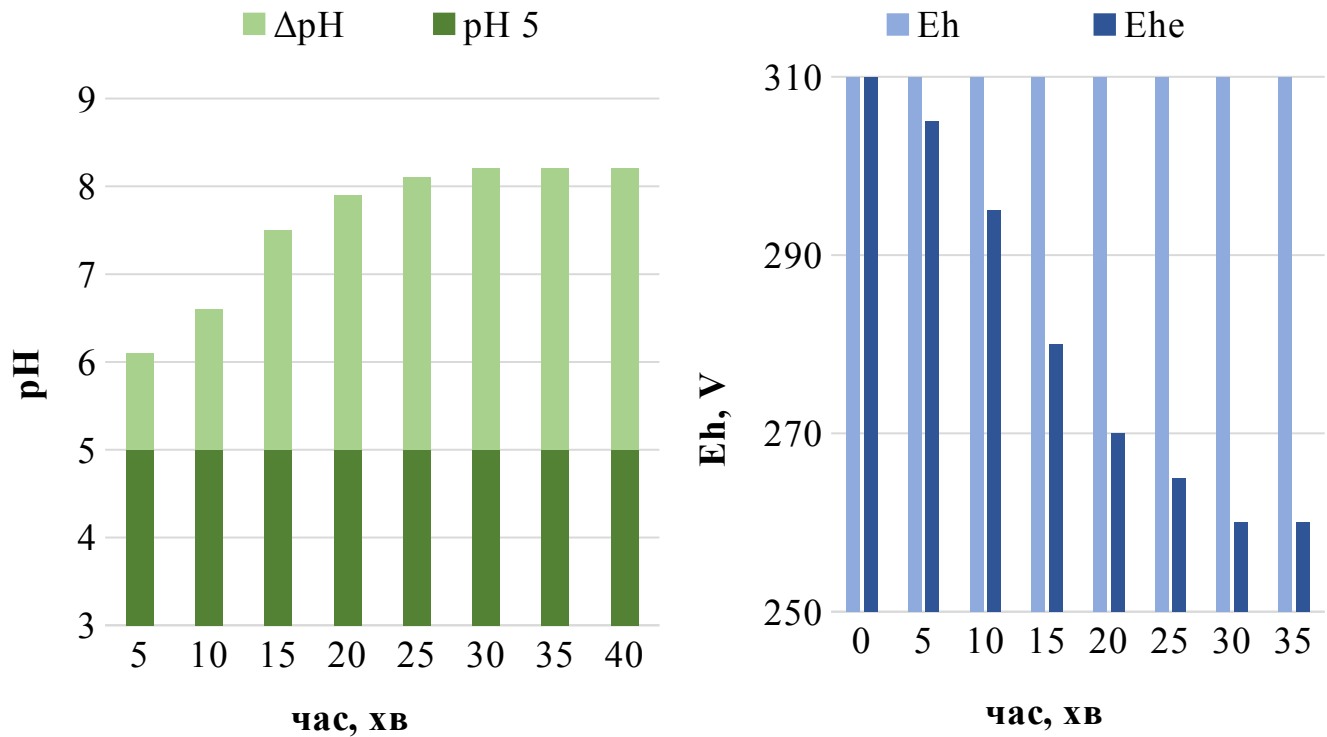


в

г

Рисунок 8. Кінетика зміни параметрів у часі при додаванні вапняку дозою 0.1 г/дм³ (початкові значення рН 4.05, TDS 0.01 г/дм³):

а – Eh; б – EC; в – pH; г – TDS



а

б

Рисунок 9. Кінетика зміни параметрів у часі при контакті (початкові значення pH 5.0, TDS 0.01 г/дм³): а – pH; б – Eh

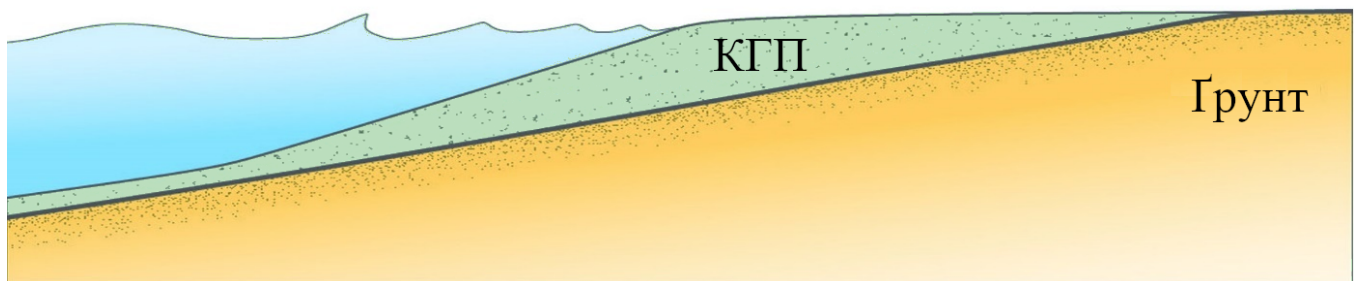


Рисунок 10. Схема облаштування пляжу з кварц-глауконітових пісків (КГП)



Рисунок 11. Схема влаштування фільтраційного бар'єру з кварц-глауконітових пісків з блоками вапнякових черепашок в розрізі між забрудненою водою (ЗВ) після додавання FeCl₃ та очищеною водою (ОВ)

На базі результатів досліджень розроблено проєкт відновлення природних і функціональних цінностей територій, зруйнованих діяльністю людини, який водночас, підкреслює ландшафтні цінності місцевого природного середовища.

Іншим прикладом є вилучення із ґрунтових вод Cr^{6+} . Складність задачі пов'язана із тим, що хімічно зв'язати Cr^{6+} в аніонній формі практично неможливо. Зменшити міграцію цього забруднювача у ґрунтових водах можна або шляхом використання спеціальних адсорбентів, або заліза у відновній формі.

Найбільш перспективним та еколого-економічно ефективним варіантом є застосування багатих на залізо (Fe^{2+}) природних матеріалів. Таке залізо здатне вступати в окисно-відновні реакції та відновлювати Cr^{6+} до Cr^{3+} .

Досліджено, що Cr^{6+} можна відновити багатими на Fe^{2+} алюмосилікатами, такими як хлорит, глауконіт та ін. Використання багатих на Fe^{2+} природних матеріалів є ефективним для відновлення Cr^{6+} за умови, коли їх вміст у суміші є високим. Особливістю присутності глауконіту у природі є те, що він часто зустрічається в пісках. Такі піски є дуже поширеними і можуть залягати на глибині від 0 до 50 м, а вміст глауконіту може коливатися від 5 до 55%.

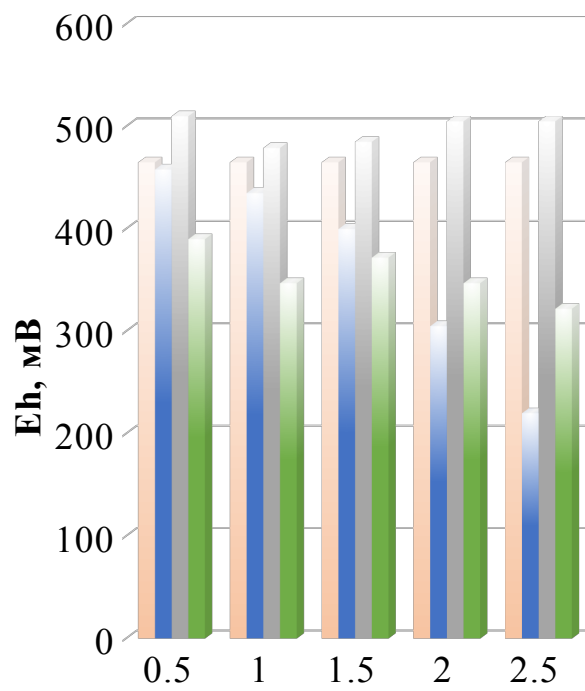
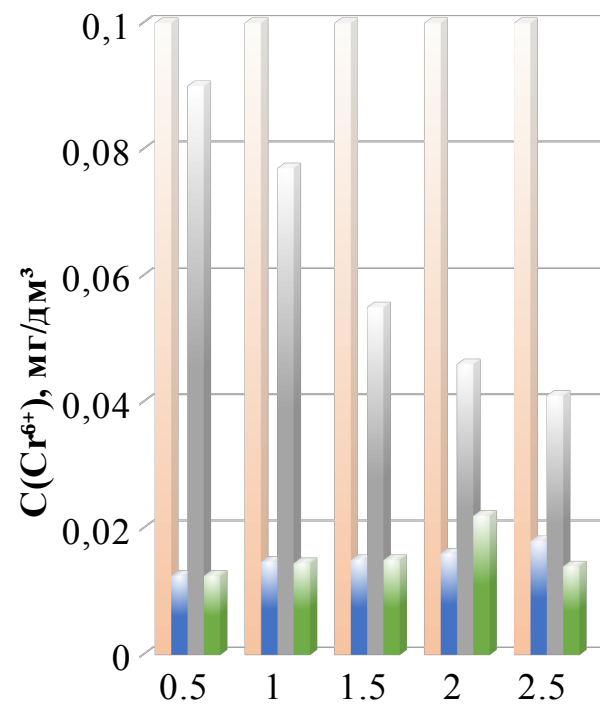
Вирішити проблему наявності Cr^{6+} у ґрунтових водах за допомогою залізовмісних алюмосилікатів в цілому неможливо, оскільки в результаті його відновлення утворюється Cr^{3+} , який також є токсичним. Тому виникає необхідність у зниженні концентрації утвореного Cr^{3+} . Дані діаграми Eh-pH (Паубе) для системи хром (Cr^{3+})-вода в стандартних умовах показують, що при перевищенні pH вище 5 Cr^{3+} переходить у нерозчинну форму Cr_2O_3 . Таким чином, після відновлення Cr^{6+} необхідно підвищувати pH води, щоб зменшити концентрацію утвореного Cr^{3+} та поширення його в навколишньому середовищі.

На підставі раніше проведених у даній роботі досліджень мінералогічного складу та фізико-механічних властивостей таких природних матеріалів, як вулканічний туф (ВТ), кварц-глауконітовий пісок (КГК) та глауконітовий концентрат (ГК), та з погляду на їх близьке географічне розташування, їх було взято для подальшого вивчення можливості комплексного застосування.

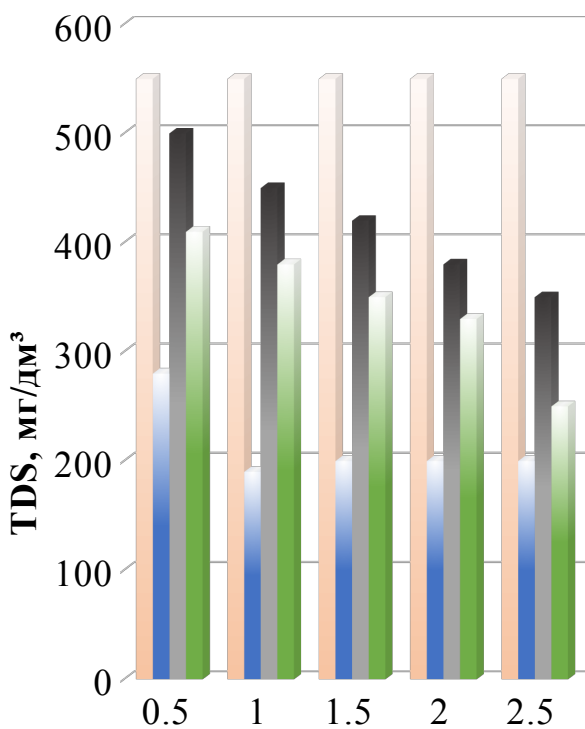
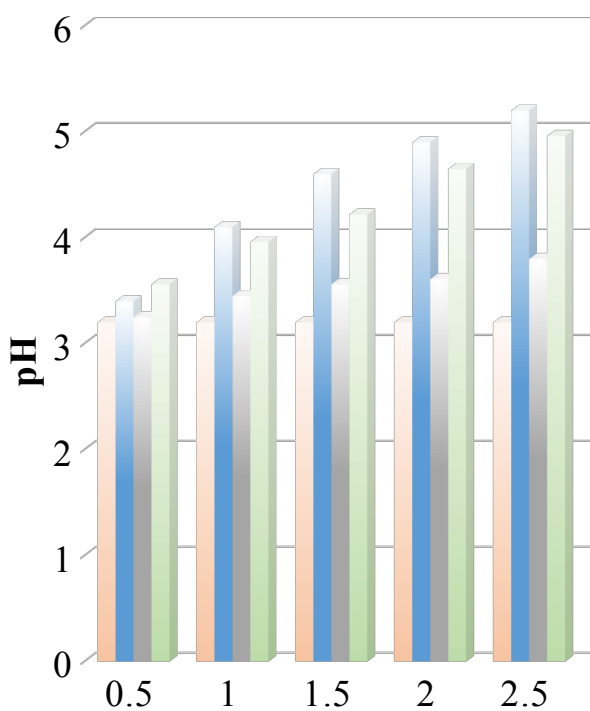
Важливо підкреслити, що серед мінералів, присутніх у ВТ, які містять іон Fe^{2+} і здатні відновлювати Cr^{6+} , є хлорит та піроксен. У глауконітовому концентраті вміст глауконіту становив 70%, кварцового піску 25% піску та вапняку 5%. Його було отримано на наявному кар'єрі в Хмельницькій області, Україна.

Природний вапняк (ПВ) було взято для підвищення pH води та зниження концентрації утвореного Cr^{3+} (у формі оксиду або гідроксиду) у воді. Він є вторинним продуктом наявного вапнякового кар'єру. За петрографічним складом він є однорідним.

Порівняльні експериментальні дослідження показали (рис. 12), що через 24 години контакту досліджуваного розчину Cr^{6+} з природними матеріалами відбулися суттєві зміни концентрації цього забруднювача та значення pH, Eh і TDS. Підвищення pH розчину залежало від доз і виду використовуваних природних матеріалів. Моніторинг цього процесу є дуже важливим через необхідність утворення неактивного хрому ($\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}(\text{OH})_3$).



а б



в г

Рисунок 12. Порівняння ефективності відновлення Cr^{6+} з початковою концентрацією $0,1 \text{ мг/дм}^3$ за 24 години: а – концентрація $\text{C}(\text{Cr}^{6+})$; б – окисно-відновний потенціал E_h , мВ; в – рН; г – загальна кількість розчинених солей TDS, мг/дм^3 : — початкове значення; — після введення вулканічного туфу; — те ж кварц-глауконітового піску; — те ж глауконітового концентрату ГК

При збільшенні доз ВТ, КГП, ГК і при однаковому об'ємі розчинів значення рН завжди збільшувалося. Найвищий приріст $\Delta \text{pH} = 2$ було після контакту з ВК, а найнижчий $\Delta \text{pH} = 0.6$ – після контакту з КГП. При однакових початкових параметрах досліджень ГК та ВТ мали подібний ефект, а підвищення значення рН розчину було різним. Цю різницю в зміні рН розчинів можна пояснити різницею в мінералогічному складі ГК та ВТ. ВТ містив до 10 % CaCO_3 (кальцит).

Наступним етапом після відновлення Cr^{6+} є вилучення утвореного Cr^{3+} . Для цього досліджено можливості використання ПВ ($d < 0.315$ мм) для вилучення Cr^{3+} в статичних і динамічних умовах. Проведені дослідження показали, що швидкість зменшення концентрації Cr^{3+} при контакті з вапняком залежала від швидкості збільшення значення рН розчину.

У слабколужному водному розчині (рН 7.8...8.2) його концентрація досягала незначних значень (< 0.06 мг/дм³). Також процес зменшення концентрації Cr^{3+} досліджено у фільтраційній колоні. Для експериментів було взято три фракції вапняку: 0...20 мм, 0.16...20 мм і 1.25...20 мм. Швидкість фільтрування становила 0.5 і 1.5 м/год.

Результати проведених досліджень показали, що досліджуваний вапняк є потенційно придатним для будівництва напівпроникних реактивних бар'єрів (PRB) для очищення поверхневих і ґрунтових вод від Cr^{3+} . Адже коефіцієнт фільтрації для різних фракцій становив: для 0...20 мм $K_f = 1.54$ м/добу, для 0.16...20 мм $K_f = 3.9$ м/добу, для 1.25...20 мм $K_f = 12.92$ м/добу.

Використовувати самостійно ВТ не є можливим, оскільки він містить значну кількість глинистих мінералів. Це перешкоджатиме можливості фільтрації води. Для підвищення ефективності відновлення Cr^{6+} досліджуваний ВТ можна додати до КГП та встановлювання напівпроникних реакційних бар'єрів.

ПВ по-різному може бути використаний для досягнення поставленої мети. Спосіб його застосування залежить від рельєфу забрудненої території. Утворений Cr^{3+} разом з поверхневим стоком може мігрувати в найнижчу точку рельєфу і там накопичуватися. Озера, для яких джерелом живлення є поверхневий стік і атмосферні опади, часто утворюються в найнижчих точках рельєфу.

При застосуванні КГП, ВТ та ПВ шляхом безпосереднього внесення в забруднене озеро) слід урахувати особливості рельєфу забрудненої території (рис. 13). Другий варіант використання ПВ (рис. 14) передбачає організацію PRB. Відновлення й оздоровлення великих забруднених ділянок ґрунту та ґрунтових вод можливе з використанням екологічно та економічно вигідних природних матеріалів з відходів гірничого виробництва, а саме розкритих порід і вторинних продуктів.

У підсумку важливо підкреслити, що всім працівникам промислових підприємств необхідно володіти детальною інформацією про наявність локальних накопичених відходів видобутку нерудних корисних копалин та їх характеристику. У разі аварійних ситуацій такі природні матеріали можуть бути ефективними у припиненні поширення забруднень різного походження в довкіллі.

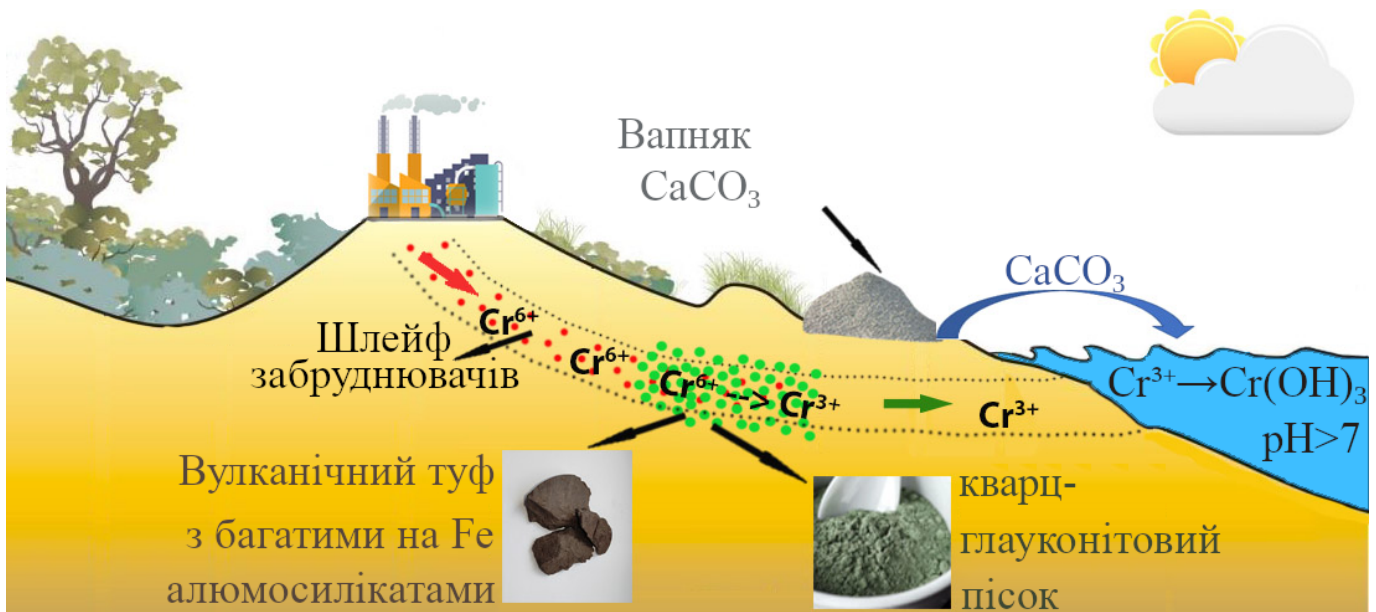


Рисунок 13. Схема застосування досліджуваних залізовмісних природних матеріалів з природним вапняком при додаванні вапняку до водойми

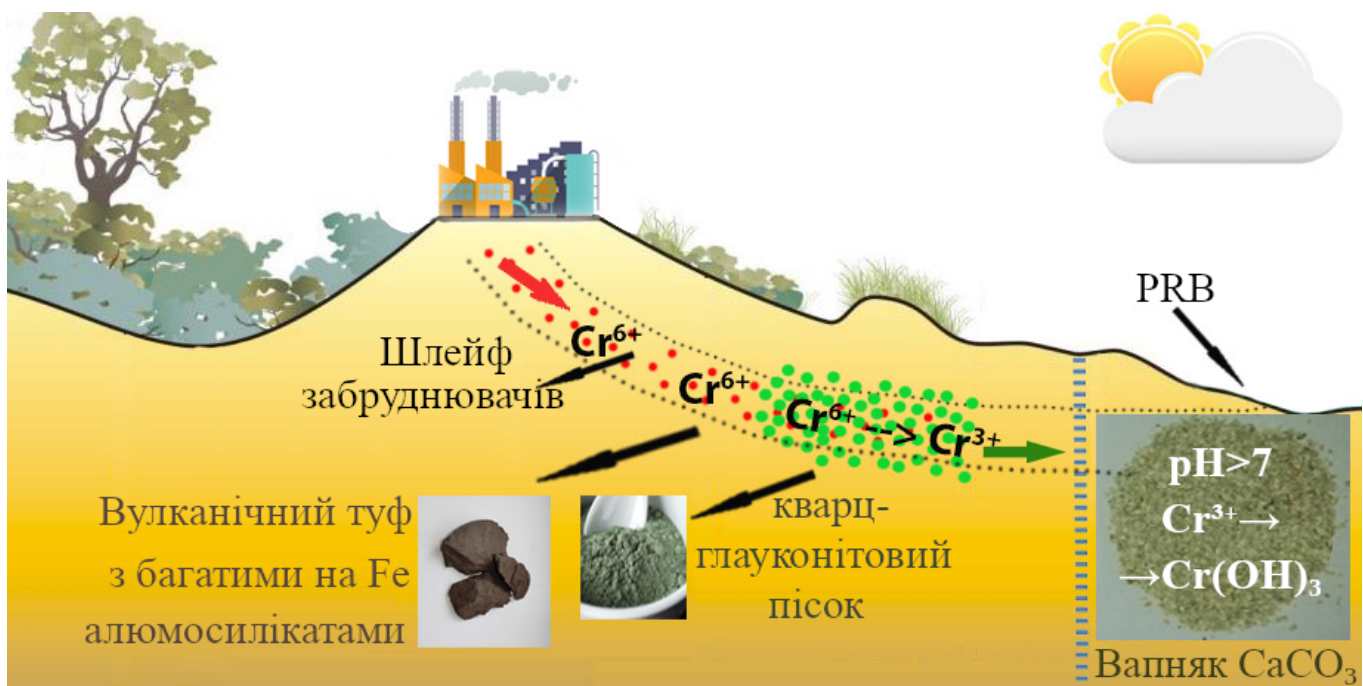


Рисунок 14. Схема застосування досліджуваних залізовмісних природних матеріалів з природним вапняком при використанні вапняку як матеріалу в PRB

ВИСНОВКИ

1. У дисертаційній роботі вирішено важливу науково-прикладну проблему виявлення дешевих, ефективних, локально близько розміщених природних матеріалів серед відходів гірничої промисловості та дослідження їх впливу на довкілля для досягнення комплексного ефекту підвищення екологічної безпеки гірничої промисловості та позитивного впливу на довкілля заходів санації водних об'єктів.

2. У результаті літературного аналізу та патентних досліджень виявлено, що на сьогодні у гірництві накопичуються і не використовуються значні об'єми відходів, що мають адсорбційну і реакційну здатність і можуть застосовуватися для санації водного середовища. Корисне застосування цих відходів потребує вдосконалення методів та виконання їх дослідження з урахуванням сучасного світового стану розвитку заходів санації навколишнього середовища.

3. Удосконалені методи дозволили дослідити властивості, якісний і кількісний склад природних матеріалів задля використання їх у заходах санації навколишнього середовища. На підставі визначених числових значень $pH_{\text{тнз}}$ досліджуваних матеріалів обґрунтовано умови реалізації процесу сорбції катіонних забруднень. Крім того виявлено, що в породах, які знаходяться безпосередньо на поверхні землі родовищ вулканічних туфів, уміст залізовмісних мінералів становить біля 40 %, що достатньо для санації водного середовища шляхом окисно-відновних процесів за участі двовалентного заліза. Розроблений спосіб зменшення кислотності води та вилучення іонів важких металів захищено патентом України на корисну модель № 136288

4. Встановлено, що величина адсорбційної ємності природних матеріалів стосовно важких металів приблизно на 25 % більша у тих, які містять гематит, і такі матеріали здатні до сорбції як в кислому так і в лужному водному середовищі, на відміну від тих, які містять лише алюмосилікати. Для ефективного перебігу санації водного середовища з високою концентрацією важких металів необхідно вводити природний матеріал невеликими дозами з інтервалом, що залежить від електростатичного відштовхування катіонів важких металів та мінералів природних матеріалів. Спосіб очищення підземної води захищено патентом України на корисну модель № 143266

5. Експериментально виявлено важливість дозування дисперсного термічно активованого та природного вапняку для вилучення катіонних та аніонних забруднень задля безпечного перебігу процесу санації водного середовища. Подрібнення та декрепітація інтенсифікують зменшення концентрації аніонних забруднень на 40 % порівняно з природним вапняком. Встановлено, що вибір типу вапняку залежить від виду забруднювачів, а ефективність їх вилучення – від швидкості збільшення значення pH води та вихідних параметрів водного середовища. Відповідний спосіб санації водою захищено патентом України на корисну модель № 150251

6. Розроблені моделі машинного навчання на основі штучних нейронних мереж показали свою ефективність у прогнозуванні зміни значення pH води при знекисленні водою, забезпечуючи безпеку цього процесу, а саме не перевищення збільшення pH води більше ніж на 1.5. При цьому середня абсолютна похибка моделі $MARE = 14.1 \%$, а коефіцієнт кореляції $R^2 = 0.847$. Результати моделювання дозволили отримати вимоги до застосування диспергованого термічно активованого вапняку для знекислення водою, що лягли в основу технічних умов ТУ У 23.5-00292623-003:2021

7. Удосконалений метод експериментальних досліджень дозволив обґрунтувати здатність палеогенових кварц-глауконітових пісків до сухої магнітної сепарації. При

цьому отримується 80...85% чистого піску (кварцу 95...97 %), який може використовуватися в будівельній галузі, та до 5...7 % глауконітового концентрату (60...65 % чистого глауконіту), придатного для санації водного середовища. Розроблений спосіб очищення природної проточної води захищено патентом України на корисну модель 147629;

8. Дослідження властивостей локально накопичених вапняків та кварц-глауконітових пісків довели їхню придатність для комплексу заходів зменшення інтенсивності евтрофікації поверхневих вод. Ці матеріали здатні підвищувати рН води та зменшувати окисно-відновний потенціал Eh, що дозволяє інтенсифікувати природну денітрифікацію та позбутися негативних наслідків традиційно застосовуваного залізного коагулянту.

9. Розроблені практичні рекомендації за результатами експериментальних досліджень комплексного використання кварц-глауконітового піску (глауконіту 15 %), вулканічного туфу, якій містив алюмосилікати із двовалентним залізом (хлориту 30 % і піроксену 10 %), та природного вапняку дозволяють ефективно виконувати санацію водного середовища, зокрема, зменшувати концентрацію Cr^{6+} та перетворювати утворений Cr^{3+} у нерухому форму. Спосіб та організація застосування вапняку головним чином залежать від рельєфу території. Природний вапняк може бути використаний безпосереднім внесенням до забрудненої водойми або як реакційний матеріал напівпроникних реактивних бар'єрів. Розроблений спосіб очищення ґрунтових вод захищено патентом України на корисну модель № 147129. Створені технічні умови ТУ У 23.5-00292623-004:2021 дозволяють виготовляти реакційний матеріал напівпроникного реакційного бар'єру відповідної якості.

10. Отримані результати було впроваджено в діяльність Відділення «Менеджменту та організації інновацій» Академії будівництва України, ТОВ «Інститут місцевого розвитку», ТОВ «Експертиза-С», «ТОВ Фомальгаут-Полімін» а також у навчальний процес і наукову діяльність Київського національного університету будівництва і архітектури. Результати роботи було визнано пріоритетними для впровадження екологічної стратегії будівельної галузі та розвитку біосферосумісних засад будівництва, зокрема для методологічного забезпечення проєктів сприяння розвитку міст та територіальних громад, для впровадження екологічного спрямованого управління діяльністю організацій-стейкхолдерів будівництва в рамках комплексних проєктів ревіталізації територій та їх наступної забудови

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові публікації, у яких опубліковані основні наукові результати дисертації;

1. Michel, M. M.; Reczek, L.; Papciak, D.; Włodarczyk-Makula, M.; Siwiec, T.; **Trach, Y.** Mineral Materials Coated with and Consisting of MnOx—Characteristics and Application of Filter Media for Groundwater Treatment: A Review. *Materials*. 2020. 13. 2232. ISSN 1996-1944 <https://doi.org/10.3390/ma13102232> (**Scopus, Q2**)

Особистий внесок здобувачки полягає в аналізі ефективності мінеральних матеріалів, покритих каталітичною плівкою MnOx, в технологіях очищення

підземних вод

2. Reczek L., Michel M. M., **Trach Y.**, Siwiec T., Tytkowska-Owerko M. The Kinetics of Manganese Sorption on Ukrainian Tuff and Basalt-Order and Diffusion Models Analysis. *Minerals*. 2020, 10(12), 1065. ISSN 2075-163X; <https://doi.org/10.3390/min10121065> (**Scopus, Q2**)

Особистий внесок здобувачки полягає в отриманні та перевірці достовірності експериментальних даних.

3. **Trach Y.**, Tytkowska-Owerko M., Reczek L.; Michel M. Comparison the Adsorption Capacity of Ukrainian Tuff and Basalt with Zeolite–Manganese Removal from Water Solution. *Journal of Ecological Engineering*. 2021, 22, 161–168, ISSN 2299-8993. <https://doi.org/10.12911/22998993/132605> (**Scopus, Q3**)

Особистий внесок здобувачки полягає в порівнянні сорбційної ємності Mn^{2+} на трьох природних матеріалах на основі лінійних моделей Ленгмюра та Фрейндліха

4. **Trach Y.**, Melnychuk V., Melnychuk G., Mazur Ł., Podlasek, A.; Vaverková, M.; Koda, E. Using Local Mineral Materials for the Rehabilitation of the Ustya River – a Case Study. *Desalination and Water Treatment*. 2021, 232, 346–356. ISSN 1944-3994. <https://doi.org/10.5004/dwt.2021.27559> (**Scopus, Q3**)

Особистий внесок здобувачки полягає в обґрунтуванні доцільності використання локальних накопичуваних відходів гірництва для відновлення якості води після вилучення фосфатів залізним коагулянтном ($FeCl_3$)

5. **Trach Y.**, Trach R., Kalenik M., Koda, E., Podlasek, A. A. Study of Dispersed, Thermally Activated Limestone from Ukraine for the Safe Liming of Water Using ANN Models. *Energies* 2021, 14, 8377. ISSN: 1996-1073 <https://doi.org/10.3390/en14248377> (**Scopus, Q2**)

Особистий внесок здобувачки полягає в отриманні вихідних даних, побудові моделі нейронних мереж та розробленні рекомендацій щодо використовуваних доз вапняку для знекислення водою

6. **Trach Y.**, Melnychuk V., Michel M.M., Reczek L., Siwiec T.; Trach, R. The Characterization of Ukrainian Volcanic Tuffs from the Khmelnytsky Region with the Theoretical Analysis of Their Application in Construction and Environmental Technologies. *Materials* 2021, 14, 7723. ISSN 1996-1944 <https://doi.org/10.3390/ma14247723> (**Scopus, Q2**)

Особистий внесок здобувачки полягає в обґрунтуванні потенційного використання досліджуваних вулканічних туфів для сорбції важких металів та виявленні особливої цінності туфів верхнього горизонту через присутність в них залізовмісних алюмосилікатів

7. Trach R., **Trach Y.**, Kiersnowska A., Markiewicz A., Lendo-Siwicka M, Rusakov K. A Study of Assessment and Prediction of Water Quality Index Using Fuzzy Logic and ANN Models, *Sustainability*, 2022, vol. 14, nr 9, s.1-19. ISSN 2071-1050. <https://doi.org/10.3390/su14095656> (**Scopus, Q2**)

Особистий внесок здобувачки полягає у створенні алгоритму здійснення моніторингу якості поверхневих вод з можливістю подальшого використання моделей нечіткої логіки та штучних нейронних мереж

8. **Trach Y.**, Chernyshev D., Biedunkova O., Trach R., Statnik I. Modeling of Water

Quality in West Ukrainian Rivers Based on Fluctuating Asymmetry of the Fish Population, *Water*, 2022, vol. 14, nr 21, s.1-20. ISSN 2073-4441. <https://doi.org/10.3390/w14213511> (**Scopus, Q1**)

Особистий внесок здобувачки полягає в обґрунтуванні та розробленні заходів санації басейну річки “Західний буг” з урахування хімічного складу води й оцінюванні рівня флуктуючої асиметрії популяцій риб

9. **Trach Y.**, Melnychuk V., Trach R. The removal of cationic and anionic pollutions from water solutions using Ukrainian limestones: comparative analysis, *Desalination and water treatment*, 2022, vol. 275, s.24-34. ISSN 1944-3994 <https://doi.org/10.5004/dwt.2022.28426> (**Scopus, Q3**)

Особистий внесок здобувачки полягає у розробленні рекомендацій щодо використання та виявленні особливих властивостей двох видів вапняків для очищення природних водойм

10. **Trach Y.**, Bujakowski F., Koda E., Mazur Ł., Nejbert K., Podlasek A., Vaverková M. D., Characterization of adsorbents from Ukrainian kaolinite clay for the sorption of nickel: insight and practical application for water treatment in conditions of economic constraints. *Desalination and Water Treatment*, 2022, vol. 278, s. 1–12. ISSN 1944-3994 <https://doi.org/10.5004/dwt.2022.28968> (**Scopus, Q3**)

Особистий внесок здобувачки полягає у дослідженні впливу якісного та кількісного мінералогічного складу каолінів на ефективність сорбції Ni^{2+}

11. **Trach Y.**, Melnychuk V., Stadnyk O., Trach R., Bujakowski F., Kiersnowska A., Rutkowska G., Skakun L., Szer J., Koda E. The possibility of implementation of West Ukrainian Paleogene Glauconite-Quartz Sands in the Building Industry: a case study, *Sustainability*, 2023, Vol. 15, Iss. 2, Article 1489. ISSN 2071-1050. <https://doi.org/10.3390/su15021489>. (**Scopus, Q2**)

Особистий внесок здобувачки полягає в обґрунтуванні доцільності дослідження перероблення розкритих порід для отримання піску для будівництва

12. **Trach Y.** Metoda perspektywna usuwania metali ciężkich z wód podziemnych zachodniej Ukrainy. *Acta Scientiarum Polonorum Architectura*. Zeszyt 19 (1). 2020 str. 85-92. ISSN 1644-0633 (**Google Scholar, Index Copernicus**)

13. **Трач Ю. П.** Іноземний досвід очищення ґрунтових вод для господарсько-питних цілей. Містобудування та територіальне планування, КНУБА. 2017. (3). С. 449-456. (**Фахове видання**)

14. **Трач Ю. П.**, Косінов В. П., Мельничук Г. В., Міхель М., Речек Л. Використання сапонітових туфів в технологіях поліпшення якості підземних вод для питних потреб. Вісник Національного університету водного господарства та природокористування. 2018. (2). С. 210-221. (**Фахове видання**)

Особистий внесок здобувачки полягає в обґрунтуванні придатності досліджуваних туфів для вилучення важких металів на підставі отриманих результатів експериментальних досліджень

15. Мельничук В. Г., **Трач Ю. П.**, Косінов В. П., Міхель М., Речек Л. Дослідження мінерального складу і можливостей використання диспергованих базальтів та туфів Івано-Долинського родовища Рівненської області в галузі водоочищення. Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки. 2018. 30. С. 36-47. (**Фахове видання**)

Особистий внесок здобувачки полягає в порівняльному аналізі мінералогічного складу вулканічного туфу та базальту одного кар'єру

16. **Трач Ю. П.** Сорбція іонів Mn^{2+} природними немодифікованими матеріалами: ізотерми сорбції, нелінійний метод. Вісник Національного університету водного господарства та природокористування. 2020. 1. С. 62-73. (**Фахове видання**)

17. **Трач Ю. П.** Точка нульового заряду та кінетика сорбції іонів Mn^{2+} цеолітом сокирницького родовища. Вісник Національного університету водного господарства та природокористування, 2021, (1(93)). 355-369. (**Фахове видання**)

18. **Трач Ю. П.** Відходи видобутку нерудних корисних копалин: сучасний стан та наявні способи зменшення їх накопичення. Управління технологічними процесами, 2022, (51), 141–149. <https://doi.org/10.32347/2412-9933.2022.51.141-149> (**Фахове видання**)

Наукові публікації, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації

19. **Трач Ю. П.** Причини наявності важких металів у підземних водах та перспективні методи їх вилучення. Міжнародна науково-практична конференція «Водні екосистеми у контексті євроінтеграції: реалії та перспективи» Житомир. 21-22 березня 2019. С.106-108.

20. **Трач Ю. П.,** Косінов В. П. Заходи захисту природних фільтруючих матеріалів від підвищеної кислотності підземних вод. Міжнародна науково-практична конференція «Вода для всіх» Київ. 21 березня. 2019. С. 57-58.

Особистий внесок здобувачки полягає в аналізі якості підземних вод та мінералогічного складу природних фільтрувальних матеріалів

21. Michel M. M., Tytkowska M., Reczek L., **Trach Y.**, Siwiec T. Technological conditions of cosmetic wastewater coagulation. Ecological and Environmental Engineering. The First International Scientific Conference. Krakow. 26-29 June. 2018 P.100.

Особистий внесок здобувачки полягає в проведенні експериментальних досліджень очищення води

22. Lidia Reczek, **Yuliia Trach**, Magdalena M. Michel, Tadeusz Siwiec, Marta Tytkowska. The kinetic of manganese(ii) sorption on powdered basalt and zeolite – order and diffusion models analysis The 9th International scientific-technical conference. 17-20-september 2019. Lublin, Poland. P. 83.

Особистий внесок здобувачки полягає в аналізі мінералогічних фаз досліджуваних природних матеріалів аналітичною програмою Profex

23. **Yuliia Trach**, Victor Melnychuk, Roman Trach. The removal of cationic and anionic pollutions from water solutions using Ukrainian limestones: comparative analysis. The 2nd International Conference Strategies toward Green Deal Implementation – Water, Raw Materials & Energy. 8 – 10 December 2021. Krakow, Poland. P. 64.

Особистий внесок здобувачки полягає в здійсненні порівняльних експериментальних дослідженнях властивостей вапняків у відношенні до катіонних та аніонних забруднень

24. **Трач Ю. П.** Використання місцевої дешевої мінеральної сировини з України для відновлення Cr^{6+} та утворення нерухомих форм Cr^{3+} в ґрунтах та ґрунтових водах, II

Всеукраїнська конференція «Стратегія сталого розвитку України: сьогодення та перспективи». 2022, Рівне. С.180–183.

25. **Трач Ю. П.** Дослідження сарматських пісків дворовицької ділянки Мізоцького кряжу на предмет їх кондиціонування для потреб будівельної галузі, Технології і процеси у гірництві та будівництві, Луцьк: ДВНЗ «ДонНТУ», 2022, С. 107–112.

26. **Трач Ю. П.** Study of adsorbents from ukrainian kaolinite clay for the removal of nickel: insight and practical application for water treatment, XVIII Всеукраїнська наукова конференція «Сучасні проблеми екології», 06 жовтня 2022, Житомир, С. 87–88.

Наукові публікації, які додатково відображають наукові результати дисертації

27. Пат. 136288 UA, МПК C02F 1/66 (2006.01), C02F 1/42 (2006.01), C02F 101/20 (2006.01) Спосіб зменшення кислотності води та вилучення іонів важких металів із підземних вод / **Ю.П. Трач**, Р.В. Трач - № у 2019 02250; заяв. 05.03.2019; опубл. 12.08.2019, Бюл.№ 15. 5 с.

Особистий внесок здобувачки полягає у створенні концепції технологічної схеми очищення слабокислих підземних вод

28. Пат. 137742 UA, МПК C01D 1/04 (2006.01), C02F 1/42 (2006.01) Спосіб регенерації базальтового туфу від іонів важких металів / **Ю.П. Трач**, Р.В. Трач - № у 2019 03214; заяв. 01.04.2019; опубл. 11.11.2019; Бюл. № 21. 4 С.

Особистий внесок здобувачки полягає в розробленні концепції використання базальтового туфу та його регенерації

29. Пат. 143266 UA, МПК C02F 1/42 (2006.01) Спосіб очищення підземної води від важких металів природним фільтруючим матеріалом / **Ю.П. Трач**, В.П. Косінов, М.Міхель, Л. Речек - № у 2019 10684; заяв. 28.10.2019; опубл. 27.07.2020; Бюл. № 14. 4 С.

Особистий внесок здобувачки полягає у створенні технологічної схеми очищення підземних вод природними матеріалами

30. Пат. 147129 UA, МПК C02F 1/70 (2006.01), C02F 101/00 (2006.01) Спосіб очищення ґрунтових вод від галогенізованих органічних речовин та шестивалентного хрому за допомогою вулканічного туфу / **Ю.П. Трач**, В.Г. Мельничук, М. Міхель, Л. Речек - № у 2020 07025; заяв. 02.11.2020; опубл. 14.04.2021, Бюл.№ 15. 4 с.

Особистий внесок здобувачки полягає у створенні схему очищення ґрунтових вод природними матеріалами

31. Пат. 147629 UA, МПК C02F 1/66 (2006.01), C02F 101/14 (2006.01) Спосіб очищення природної проточної води **Ю.П. Трач**, В.Г. Мельничук, Г.В. Мельничук - № у 2021 00165; заяв. 18.01.2021; опубл. 26.05.2021; Бюл. № 21. 4 с.

Особистий внесок здобувачки полягає в розробленні способу очищення природної проточної води

32. Пат. 147567 UA, МПК C02F 1/52 (2006.01) Спосіб очищення кислих та слабокислих природних вод від завислих речовин / **Ю.П. Трач** – № у 2020 08504; заяв. 31.12.2020, опубл. 19.05.2021, Бюл.№ 20. 4 с.

33. Пат. 150251, МПК C02F1/62, C02F1/48 Спосіб знекислення водою, вилучення

фосфатів та важких металів термічно активованим і диспергованим вапняком / Ю.П. Трач, В.Г. Мельничук, О.В. Місюк – № у 2021 04607; заяв. 09.08.2021; опубл. 19.01.2022; Бюл. № 3. 4 с.

Особистий внесок здобувачки полягає в обґрунтуванні технологічної схеми знекислення водою, вилучення фосфатів та важких металів термічно активованим і диспергованим вапняком

34. Свідерський І. С., Мельничук В. Г., Трач Ю. П. ТУ У 23.5-00292623-003:2021 «Вапнякове борошно для знекислення водою». Чинні від 2021 р. Рівне: Рівнестандартметрологія, 2021 р. 24 с.

Особистий внесок здобувачки полягає в розробленні рекомендацій щодо застосування вапняку для знекислення водою на основі вихідної якості води

35. Свідерський І. С., Мельничук В. Г., Трач Ю. П. ТУ У 23.5-00292623-004:2021 «Вапнякова крихта для очищення вод» Чинні від 2021 р. Рівне: Рівнестандартметрологія, 2021 р. 25 с.

Особистий внесок здобувачки полягає в дослідженні здатності вапнякової крихти зменшувати концентрації фосфатів та деяких важких металів у воді

АНОТАЦІЯ

Трач Ю. П. Наукові засади застосування відходів видобутку нерудних корисних копалин у заходах санації навколишнього середовища. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 21.06.01 – екологічна безпека. Київський національний університет будівництва та архітектури, м. Київ, 2023.

Дисертацію присвячено розв'язанню науково-прикладної проблеми виявлення дешевих, ефективних, локально близько розміщених природних матеріалів серед відходів гірничої промисловості та дослідження їх впливу на довкілля для досягнення комплексного ефекту підвищення екологічної безпеки гірничої промисловості та позитивного впливу на довкілля заходів санації водних об'єктів.

Обґрунтовано концепцію використання відходів гірничовидобувної галузі для поліпшення стану водного середовища, розроблено метод і досліджено властивості та склад природних матеріалів, встановлено основні параметри процесів у технологіях очищення води, виконано дослідження впливу подрібнення та декріптації вапняку на ефективність санації, розроблено моделі машинного навчання на основі штучних нейронних мереж та нечіткої логіки, розроблено метод та виконано дослідження процесів перероблення накопичуваних розкритих порід, створено рекомендації щодо реалізації локальних заходів санації водного середовища.

Ключові слова: санація, водне середовище, алюмосилікати, сорбція, вапняк, відходи гірництва.

SUMMARY

Trach Yu. P. Scientific principles of the use of waste from the extraction of non-metallic minerals in environmental protection technologies. - Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

Thesis for a Doctor's Degree in Technical Sciences. Speciality 21.06.01 - ecological safety. - Kyiv National University of Construction and Architecture, Kyiv, 2023.

The dissertation is devoted to the solution of the scientific and applied problem of identifying cheap, effective, locally close natural materials among the waste of the mining industry and studying their impact on the environment in order to achieve the comprehensive effect of increasing the environmental safety of the mining industry and the positive impact on the environment of measures to rehabilitate water bodies.

Today, significant volumes of waste, which have adsorption and reactivity and can be used for sanitation of the water environment, are accumulated and not used in mining. The beneficial use of these wastes requires the improvement of methods and the implementation of their research, taking into account the current global state of development of environmental sanitation measures. Methods have been improved and the properties, qualitative and quantitative composition of natural materials have been investigated for their use in environmental remediation measures. On the basis of the determined numerical values of the pH of the studied materials, the conditions for the implementation of the process of sorption of cationic pollutants are substantiated.

It was found that in the rocks directly on the surface of the earth of the volcanic tuff deposits, the content of iron-containing minerals is about 40%, which is enough for the sanitation of the water environment through oxidation-reduction processes with the participation of divalent iron. The adsorption capacity of natural materials for heavy metals is approximately 25% higher in those containing hematite, and such materials are capable of sorption in both acidic and alkaline aqueous environments, unlike those containing only aluminosilicates.

For the effective remediation of the water environment with a high concentration of heavy metals, it is necessary to introduce the natural material in small doses with an interval that depends on the electrostatic repulsion of cations of heavy metals and minerals of natural materials. The importance of dosing dispersed thermally activated and natural limestone for the removal of cationic and anionic pollutants for the safe course of the water environment sanitation process was experimentally revealed.

Grinding and decrepitation intensify the reduction of anionic contaminants by 40% compared to natural limestone. It was established that the choice of the type of limestone depends on the type of pollutants, and the efficiency of their extraction depends on the rate of increase in the pH value of the water and the initial parameters of the water environment.

Machine learning models based on artificial neural networks have been developed to predict changes in water pH during deoxidization of reservoirs for the safety of this process. At the same time, the average absolute error of the MAPE model = 14.1 %, and the correlation coefficient $R_2 = 0.847$. The method of experimental research has been improved and the ability of Paleogene quartz-glaucanite sands for dry magnetic separation to obtain 80...85 % of pure sand for the construction industry and up to 5...7 % of

glaucinite concentrate for remediation of the water environment has been substantiated.

Locally accumulated limestone and quartz-glaucinite sands proved to be suitable for a set of measures to reduce the intensity of eutrophication of surface waters by intensifying natural denitrification and compensating the negative effects of iron coagulant. Practical recommendations have been developed based on the results of experimental research on the complex use of quartz-glaucinite sand (glaucinite 15 %), volcanic tuff and natural limestone to reduce the concentration of Cr^{6+} and transform the formed Cr^{3+} into a stationary form. Variants of technical solutions have been developed

Key words: sanitation, water environment, aluminosilicates, sorption, limestone, mining waste.

Підписано до друку 01.05.2023. Формат 60×84 1/16
Друк офсетний. Папір офсетний. Гарнітура Times New Roman.
Умов. друк. арк. 2,2. обл. вид. арк. 2,56.
Наклад 100 прим. Замовлення № 256128
Надруковано в ТОВ “Видавництво “Юстон”
01034, м. Київ, вул. О. Гончара, 36-а т: (044) 360-22-66, www.yuston.com.ua

Свідоцтво про внесення суб’єкта видавничої справи до державного реєстру
видавців, виготовлювачів і розповсюджувачів видавничої продукції
серія дк № 797 від 09.09.2015 р.

