

Національний університет кораблебудування імені адмірала Макарова
Міністерство освіти і науки України

Вінницький національний технічний університет
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

КОЛЕГОВА АНАСТАСІЯ СЕРГІЇВНА

УДК628.162:628.3:621.359.7:504.4.054

ДИСЕРТАЦІЯ
МАЛОВІДХОДНІ ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ
ОЧИЩЕННЯ СТИЧНИХ ВОД ВІД ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ

Спеціальність 183 – Технології захисту навколишнього середовища
Галузь знань 18 – Виробництво та технології

Подається на здобуття ступеня доктора філософії

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

Науковий керівник Трохименко Ганна Григорівна, доктор технічних наук,
професор

Миколаїв – 2020

АНОТАЦІЯ

Колегова А. С. Маловідходніекологічно безпечні технології очищеннястічних вод від іонів важких металів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії в галузі технічних наук за спеціальністю 183 «Технології захисту навколишнього середовища» (18 – Виробництво та технології). – Національний університет кораблебудування імені адмірала Макарова, Миколаїв. – Вінницький національний технічний університет, Вінниця, 2020.

Дисертаційна робота присвячена розробці та вдосконаленню комплекснихмаловідходних технологій очищеннястічних водвід іонів важких металів за допомогою іонообмінних та електрохімічних методівдля підвищення екологічної безпеки технологічних процесів виробництва на підприємствах.

Збільшення техногенного впливу протягом останнього століття призвело до стрімкого забруднення навколишнього середовища як органічними, так і неорганічними полютантами. Одними з неорганічних забруднювачів є сполуки та іони важких металів, що мають токсичний вплив на живі організми. Тому останнім часом з'являється все більше робіт, пов'язаних з очищенням водного середовища від катіонів важких металів.

У першому розділі розглянуто основні джерела утворення та надходження іонів важких металів у навколишнє середовище. Основними джерелами утворення токсичних відходів є машинобудівна промисловість, кольорова металургія, виробництво акумуляторів та гальванічне виробництво, яке є одним із найнебезпечніших серед усіх виробництв. Стічні води гальванічних виробництв мають різноманітний хімічний склад та концентрацію забруднювачів, що завжди залежить від типу виробництва. Сполуки іонів важких металів, таких як мідь, цинк, кадмій і нікель, є одними з розповсюджених забруднювачів у гальванічному виробництві. Ці метали є

мікроелементами, які підтримують різні процеси життєдіяльності, але при перевищенні концентрацій та балансу в організмі можуть призвести до гострих чи хронічних хвороб.

Для очищення стічних вод застосовують різноманітні методи вилучення металів. Найчастіше використовують фізико-хімічні методи очищення. В роботі було проаналізовано переваги та недоліки вибору того чи іншого методу. Серед основних перспективних методів очищення стічних вод від іонів важких металів є сорбційні методи, до яких належать іонообмінне вилучення та методи електрохімічної обробки розчинів. Перевагами іонного обміну є ефективність та економічність використання матеріалів під час очищення. Вибір іоніту залежить від технологічного процесу та виду вилучення хімічних сполук та іонів. Відомо, що синтетичні органічні іоніти можна використовувати багаторазово, вони мають велику об'ємну ємність, є стійкими до кислих і лужних середовищ, легко регенеруються та є селективними. Проте одним із головних недоліків іонообмінних смол є утворення концентрованих регенераційних розчинів. Тому іонний обмін доцільно комбінувати з електрохімічними методами вилучення металів у чистому вигляді. Серед електрохімічних методів найчастіше застосовують електрокоагуляцію, електрофлотацію та електродіаліз із застосуванням мембран. Останній метод є найперспективнішим, оскільки за його допомогою можна концентрувати кислоти, повертати їх до технологічного процесу і вилучати метали в чистому вигляді, без осадів.

У другому розділі представлено основні характеристики об'єктів та методів дослідження, розглянуто фізико-хімічні властивості іонообмінної смоли КУ-2-8 та монополярної мембрани марки МА-41. Наведено схеми експериментальних установок та основні процеси, які відбувалися при вилученні катіонів металів. Також представлені методи вимірювання концентрацій іонів важких металів, лужності та кислотності. Показані обладнання та прилади, що використовувались, а також методики математичної обробки експериментальних результатів.

У третьому розділі представлено результати іонообмінного очищення іонів важких металів із модельних розчинів за допомогою катіоніта КУ-2-8 у кислій та сольовій формах. Було вивчено процеси сорбції та регенерації іонів міді, кадмію, нікелю і цинку та їх сумішей при концентраціях від 2,5 до 25 ммоль/дм³ (від 5 до 50 мг-екв/дм³). ПОДЄ іоніту по даних металах складала приблизно 1000 ммоль/ дм³ (2000 мг-екв/дм³), що вказує на досить ефективну сорбцію. В усіх проведених експериментах з підвищенням концентрації металу зростала кислотність розчину, профільтованого через іоніт у кислій формі, що свідчить про еквівалентний обмін протонів на катіони металу. Згідно з теоретичними даними катіоніт КУ-2-8 має селективність за іонами кадмію нижчу, ніж селективність за іонами міді, цинку або нікелю, його сорбція на іоніті проходила досить ефективно, як при використанні катіоніту в сольовій та кислій формах. Сорбція сумішей іонів важких металів на катіоніті в кислій формі показала, що метали мають майже однакову селективність вилучення. ПОДЄ металів складала в середньому 521,5 ммоль/дм³ (1043 мг-екв/дм³). У цілому сорбція металів відбувалась досить ефективно. Також було розраховано математичну модель Томаса для всіх вихідних кривих сорбції в динамічних умовах за постійної швидкості через шар іоніту в іонообмінній колонці. Теоретично отримані криві корелюють з експериментально отриманими кривими.

Відмічено, що фільтрування розчинів з низькими концентраціями металів є досить складним і тривалим процесом в експериментальних умовах. При об'ємі іоніту 20 см³, фільтрувальній швидкості 0,9 дм³/год і концентрації іонів металів 0,5 ммоль/дм³ (1 мг-екв/дм³) потрібно пропустити приблизно 100 дм³ розчину. Тому, користуючись моделлю Томаса, було розраховано криві сорбції при фільтруванні розчинів з низькими концентраціями металів. Проскок металів відбувався при витраті 30-40 дм³ розчинів, а повне вичерпання ємності катіоніту КУ-2-8 відбувалось при пропусканні 80-100 дм³. Також на основі одержаних результатів отримано залежність об'єму очищеного розчину сульфату міді, цинку, кадмію та нікелю на 1 дм³ катіоніту КУ-2-8 у кислій

формі від початкової концентрації та концентрації проскоку. Це показує, що одержані результати можна застосовувати для проектування установок очищення вод, що забруднені йонами металів.

Регенерація іоніту 5 %, 8 % та 10 %-ю сірчаною кислотою показала, що ефективність десорбції збільшується з підвищенням концентрації кислого розчину. При використанні 10 %-го розчину сульфату натрію десорбція міді відбувається краще, ніж для 10 %-ї сірчаної кислоти, оскільки селективність катіоніту вища за йонами Na^+ у порівнянні з H^+ . Регенерація іоніту КУ-2-8 у Cd^{2+} -формі при використанні 5 % та 8 %-ї сірчаної кислоти проходила менш ефективно, ніж у випадку десорбції міді та цинку. Досить ефективно проходила регенерація іонів важких металів із катіоніту, який був у змішаній сольовій формі. З отриманих результатів видно, що при високих концентраціях дані іони практично сорбуються і десорбуються однаково ефективно, тому використати ці процеси для розділення катіонів у таких умовах практично неможливо. Ступінь десорбції металів сягає 70-100 %.

У четвертому розділі було вивчено процеси електроекстракції іонів міді, кадмію, цинку та нікелю, а також їх сумішей. Вилучення іонів міді в одно- та двокамерному електролізері показало високу ефективність процесу, ефективність вилучення досягла 100 %. Встановлено, що вихід за струмом зростає у двокамерному електролізері в порівнянні з однокамерним. Електродіаліз сульфату цинку в однокамерному електролізері відбувається неефективно, при підвищенні кислотності розчину процес електролізу зупиняється, у той самий час процес вилучення цинку в двокамерному електролізері відбувається до кінця. Показано, що вилучення хлориду цинку з розчинів відбувається досить ефективно, але з великими енергозатратами та виділенням активного хлору. Вивчено електроекстракцію суміші іонів міді та цинку, міді та кадмію, міді та нікелю в однокамерному електролізері. В усіх випадках осадження іонів міді відбувалось ефективно, при незмінних концентраціях інших іонів металів. Також встановлено, що кислотність розчину мало впливає на вилучення іонів міді. Отже, електрохімічні процеси можна

використовувати в технологічних схемах разом з іонним обміном. Утворену кислоту після електролізу можна використовувати повторно у виробництві або при іонообмінних процесах очищення. Метал, що виділився на катоді можна вилучати у чистому вигляді повертаючи в технологічні процеси виробництва або продавати. В роботі були представлені комплексні технологічні схеми очищення стоків, що забруднені важкими металами, а саме міді, цинку, нікелю та кадмію. Розглянуто та представлено способи утилізації відпрацьованих іонітів. В залежності від властивостей іоніту можна вибирати метод утилізації. Іоніти можна висушувати, зменшувати об'єм, цементувати або спалювати.

Отже, використання іонообмінних та електрохімічних методів є більш перспективним в порівнянні з іншими методами очищення стічних вод від іонів важких металів. Дані методи легко впроваджувати на виробництві. Вони є маловідходними та екологічно безпечними.

Ключові слова: іонний обмін, іоніт, електроліз, іони важких металів, регенераційний розчин, мембрана, сорбція.

SUMMARY

Koliehova A. S. Low-waste environmentally-safe technologies for wastewater treatment from heavy metal ions. – Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

Dissertation on competition of a scientific degree of the doctor of philosophy on a specialty 183 «Environmental protection technology» (18 – Manufacturing and technology). – Admiral Makarov National University of Shipbuilding, Mykolaiv. – Vinnytsia National Technical University, Vinnytsia, 2020.

The dissertation is devoted to the development and improvement of the complex low-waste technology of wastewater purification from heavy metal ions by means of ion-exchange and electrochemical methods to increase the environmental safety of production technological processes at enterprises.

The increase in man-made impact in the last century has led to rapid pollution of the environment, both organic and inorganic pollutants. Some of the inorganic contaminants are compounds and ions of heavy metals that have a toxic effect on living organisms. Therefore, in recent years, there are more and more work related to the purification of the aquatic environment from heavy metal cations.

Chapter 1 considers the main sources of formation and discharge of heavy metal ions into the environment. The main sources of toxic waste are the machine-building industry, non-ferrous metallurgy, battery production and galvanic production, which is one of the most dangerous among all industries. Wastewater from galvanic production has a different chemical composition and concentration of pollutants, which always depends on the type of production. Heavy metal ion compounds such as copper, zinc, cadmium and nickel are among the most common contaminants in electroplating. These metals are trace elements that support various vital processes, but in excess amount and concentration in the body they can lead to acute or chronic diseases.

Various methods of metal removal extraction are used for wastewater treatment. Physico-chemical cleaning methods are the most commonly used. The advantages and disadvantages of choosing one or another method were analyzed. Among the main perspectives methods of wastewater treatment from heavy metal ions are sorption methods, which include ion exchanger removal and methods of electrochemical treatment of solutions. The advantages of ion exchanger are efficiency and economy use of materials during treatment. The choice of ion exchanger depends on the technological process and the type of removal of chemical compounds and ions. It is known that synthetic organic ion exchange resins can be reused, they have a large volume capacity, are resistant to acidic and alkaline environments, easily regenerated and selective. But one of the main disadvantages of ion exchanger is the formation of concentrated regeneration solutions. Therefore, ion exchanger should be combined with electrochemical methods for removal of metals in pure form. Among the electrochemical methods, electrocoagulation, electroflotation and electrodialysis using membranes are most often used. The latter

method is the most promising, because it is possible to concentrate acids and return them to the process and remove metals in pure form, without sediment.

Chapter 2 presents the main characteristics of objects and research methods, considers the physicochemical properties of KU-2-8 ion exchange resin and MA-41monopolar membrane brand. Diagrams of experimental installations and the main processes that took place during the removal of metal cations are provided. Also, methods for measuring the heavy metal ion concentrations, alkalinity and acidity are presented. The equipment and devices used, as well as methods of mathematical analysis of experimental results are shown.

Chapter 3 shows the results of ion exchanger method for heavy metal ions removal from model solutions using KU-2-8 cation exchange resin in acid and salt forms. The processes of sorption and regeneration of copper, cadmium, nickel and zinc ions and their mixtures concentrations from 2,5 to 25 mmol/dm³ (from 5 to 50 meq/dm³) were studied. The TEDC of the ion exchanger for these metals was approximately 1000 mmol/dm³ (2000 meq/dm³), which indicates a very efficient sorption. In all experiments performed with increasing metal concentration, the acidity of the solution, filtered through the cation in acid form, was increasing too, indicating the equivalent exchange of protons for metal cations. According to theoretical data, KU-2-8 cation exchange resin has a lower selectivity for cadmium ions than for selectivity for copper, zinc or nickel ions, its sorption on the resin was quite effective, as when using the cation exchange resin in salt and acid forms. Sorption of mixtures of heavy metal ions on the cation exchanger in acid form showed that the metals have almost the same selectivity of removal. TEDC metals averaged 521,5 mmol/dm³ (1043 meq/dm³). In general, the sorption of metals was quite efficient. The mathematical Thomas model was also calculated for all initial sorption curves under dynamic conditions at a constant velocity through the ion exchange resin layer in the ion exchange column. Theoretically obtained curves correlate with experimentally obtained curves well.

It is noted that the filtration of solutions with low concentrations of metals is a rather complex and long process in experimental conditions. At a ion exchanger

volume of 20 cm^3 , a filtration rate of $0.9 \text{ dm}^3/\text{h}$ and a metal ion concentration of $0,5 \text{ mmol/dm}^3$ (1 meq/dm^3), approximately 100 dm^3 of solution must be passed. Therefore, using the Thomas model, sorption curves were calculated when filtering solutions with low metal concentrations. The leakage of metals occurred at the consumption of $30\text{-}40 \text{ dm}^3$ of solutions, and the complete depletion of the capacity of the KU-2-8 cation exchange resin occurred at the passage of $80\text{-}100 \text{ dm}^3$. Also, based on the obtained results the dependence of the volume of the purified solution of copper, zinc, cadmium and nickel sulfate per 1 dm^3 of the KU-2-8 cation exchange resin in acid form on the initial concentration and the concentration of leakage was obtained. This shows that the obtained results can be used for the design of water treatment plants contaminated with metal ions.

Regeneration of ion exchanger with 5 %, 8 % and 10% sulfuric acid showed that the desorption efficiency increases with increasing concentration of acidic solution. When using the 10 % solution of sodium sulfate, the desorption of copper is more efficient than for 10 % sulfuric acid, as the selectivity of the cation exchange resin is higher for Na^+ ions compared to H^+ . Regeneration of KU-2-8 exchange resin in Cd^{2+} form using 5 % and 8% sulfuric acid was less efficient than in the case of desorption of copper and zinc. The regeneration of heavy metal ions from cation exchange resin, which was in mixed salt form, was quite effective. The obtained results show that at high concentrations these ions are practically sorbed and desorbed equally efficiently, so it is almost impossible to use these processes for the separation of cations in these conditions. The degree of desorption of metals reached 70-100 %.

In the chapter 4 the processes of electroextraction of copper, cadmium, zinc and nickel ions, as well as their mixtures were studied. Extraction of copper ions in a one- and two-chamber electrolyzer showed high efficiency of the process, the extraction efficiency reached 100 %. It is established that the current output increases in the two-chamber electrolyzer in comparison with the one-chamber one. Electrodialysis of zinc sulfate in the one-chamber electrolyzer is inefficient, with increasing acidity of the solution, the electrolysis process stops. At the same time, the

process of extracting zinc in the two-chamber electrolyzer is completed. It is shown that the extraction of zinc chloride from solutions is quite efficient, but followed with high energy consumption and release of active chlorine. The electroextraction of the mixture of ions of copper and zinc, copper and cadmium, copper and nickel in a one-chamber electrolyzer was studied. In all cases, the extraction of copper ions occurred efficiently, at constant concentrations of other metal ions. Also, it was found that the acidity of the solution has little effect on the extraction of copper ions. Therefore, electrochemical processes can be used in technological process diagrams together with ion exchange processes. The acid formed after electrolysis can be reused in production or in ion exchange processes. The complex technological scheme of galvanic sewage treatment was presented in the work. The metal released at the cathode can be removed in its pure form by returning to the production processes or sold. The work presented complex technological process diagrams for wastewater treatment contaminated with heavy metals, namely copper, zinc, nickel and cadmium. Methods of utilization of spent ion exchangers are considered and presented. Depending on the properties of the exchange resin, the method of disposal can be chosen. The exchange resin can be dried, reduced in volume, cemented or burned.

Therefore, the use of ion exchange and electrochemical methods is more promising compared to other methods of heavy metal ions removal from wastewater. These methods are easy to implement in production. They are low-waste and environmentally friendly.

Key words: ion exchange, ion exchange resins, electrolysis, heavy metal ions, regeneration solution, membrane, sorption.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

– в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

[1] С. Ю. Кельїна, Д. О. Цимбал, Г. Г. Трохименко, та А. С. Сухарева, “Моніторинг поверхневих вод Миколаївської області за показниками ХСК в умовах гетерогенного фотокаталізу”, *Науковий вісник НЛТУ України*:

збірник науково-технічних праць, № 25.6,с. 147-153,2015.(DOAJ, Index Copernicus, Vernadsky National Library, Crossref, WorldCat, CYBERLENINKA).

[2] А. С.Колегова, Г. Г.Трохименко, та М. Д. Гомеля,“Вивчення іонообмінних процесів вилучення іонів міді та цинку на катіоніті КУ-2-8 та електрохімічне розділення регенераційних розчинів у системі Cu-Zn”,*Науковий журнал «Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія: Технічні науки»*, № 1(29(68)),с. 142-147, 2018. (Index Copernicus).

[3] A.Koliehova, H.Trokhymenko, and M.Gomelya,“Electrochemical extraction of zinc from acid neutral regeneration solutions”,*Environmental Problems*,vol 3,no. 3,pp. 183-187, 2018. (Index Copernicus, Google Scholar, Vernadsky National Library, Crossref).

[4] A.Koliehova, H.Trokhymenko,S. Melnychuk, and M.Gomelya,“Treatment of Wastewater Containing a Mixture of Heavy Metal Ions (Copper-Zinc, Copper-Nickel) using Ion-Exchange Methods”,*Journal of Ecological Engineering*,vol. 20, iss. 11,pp. 146-151,2019.doi:10.12911/22998993/112746. (Scopus, Web of Science Core Collection, EBSCOhost, J-Gate, BazTech, IndexCopernicus, Google Scholar, DOAJ, CNKI Scholar).

[5] A.Koliehova,H. Trokhymenko, and N.Magas,“Extraction of Cu^{2+} , Zn^{2+} and Ni^{2+} cations from industrial wastewater by ionite KU-2-8”,*Technology audit and production reserve*,. № 5/3(49),pp. 4-9,2019.doi:10.15587/2312-8372.2019.181411. (Index Copernicus Journals Master List, ¹findr, EBSCO, OpenAIRE, DOAJ , Vernadsky National Library, Ulrich's Periodicals Directory, BASE, WorldCat, CrossRef, WorldWideScience.org, SAJI, CNKI Scholar, Microsoft Academic Search, Socionet, ZDB, EconBiz, MIAR, Scilit, EconPapers, IDEAS, ERIH PLUS, Dimensions, Julkaisuforum, FSTA, JournalTOCs, ResearchBib, ROAD, DRJI, Genamics JournalSeek, PBN, SHERPA RoMEO, CORE, Neliti).

[6] А. С.Колегова, та Г. Г.Трохименко,“Вивчення процесів сорбції та десорбції іонів кадмію (Cd^{2+}) на іоніті КУ-2-8 у кислій формі з мінералізованих стічних вод”, *Збірник наукових праць НУК*, №1(475),с. 243-250,2019.

doi:10.15589/znp2019.1(475).34. (CrossRef, BASE, Vernadsky National Library, Google Scholar).

– які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

[7] А. С.Сухарева, Трохименко Г. Г., та М. Д. Гомеля, “Електрохімічне розділення міді та цинку в процесі іонообмінного очищення води”, на *XII Міжнарод. наук.-практ. конф. Проблеми екології та енергозбереження в суднобудуванні*, Миколаїв, 2017, с. 121-123.

[8] А. С.Сухарева, Г. Г.Трохименко, та М. Д.Гомеля, “Електрохімічне розділення міді та нікелю в процесі іонообмінного очищення води”, на *VIII Міжнарод. наук.-техн. конф. Інновації в суднобудуванні та океанотехніці*, Миколаїв, 2017, с. 293-294.

[9] А. С.Сухарева, та Г. Г. Трохименко, “Електрохімічне розділення міді, цинку та нікелю в процесі іонообмінного очищення води”, на *V Міжнарод. наук.-практ. конф. Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти*, Київ, 2017. с. 204-206.

[10] А. С.Колєгова, та Г. Г. Трохименко, “Сучасні методи очищення стічних вод гальванічних виробництв від важких металів в Україні”, на *II Всеукр. наук.-практ. конф. студ., аспір. та молод. наук. з міжнар. участю Актуальні проблеми сучасної хімії*, Миколаїв, 2018. с.50.

[11] A. S.Koliehova, and G. G. Trokhymenko, “Perspective methods of wastewater treatment of electroplating manufacture from copper and zinc ions”, in *The international research and practical conference The development of technical sciences: problems and solutions*, Brno, 2018, pp. 113-116.

[12] А. С.Колєгова, та Г. Г. Трохименко, “Електрохімічне вилучення цинку з кислих та нейтральних регенераційних розчинів”, на *5-у Міжнар. конгресі Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування*, Львів, 2018, с. 137.

[13] А. С.Колєгова, та Г. Г. Трохименко, “Аналіз процесів іонного обміну міді, цинку та нікелю на катіоніті КУ-2-8”, на *III Всеукр. наук.-практ. конф.*

студ., аспір. та молод. наук. з міжнар. участю *Актуальні проблеми сучасної хімії*, Миколаїв, 2019, с. 110-113.

[14] А. С. Колєгова, Г. Г. Трохименко, та М. Д. Гомеля, “Сорбція іонів важких металів (Cu^{2+} , Zn^{2+} та Ni^{2+}) з високомінералізованих стічних вод”, на *XIII Міжнарод. наук.-техн. конф. Проблеми екології та енергозбереження*, Миколаїв, 2019, с. 89-91.

[15] А. С. Колєгова, Г. Г. Трохименко, та М. Д. Гомеля, “Іонообмінне вилучення іонів міді, цинку та нікелю з стічних вод металооброблювальних виробництв”, на *VI Міжнарод. наук.-практ. конф. Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти*, Київ, 2019, с. 120-123.

[16] А. С. Колєгова, та Г. Г. Трохименко, “Сорбція іонів Cd^{2+} катіонітом КУ-2-8 В H^+ -формі”, на *3-й Міжнарод. наук.-практ. конф. Водопостачання та водовідведення: проектування, будова, експлуатація, моніторинг*, Львів, 2019. с. 222-223.

[17] А. С. Колєгова, та Г. Г. Трохименко, “Вилучення іонів міді в одно- та двокамерному електролізері”, на *IV Всеукр. наук.-практ. конф. студ., аспір. та молод. наук. з міжнар. участю Актуальні проблеми сучасної хімії*, Миколаїв, 2020. с. 42-46.

– які додатково відображають наукові результати дисертації:

[18] G. Trokhymenko, N. Magas, N. Gomelya, I. Trus, and A. Koliehova, “Study of the Process of Electro Evolution of Copper Ions from Waste Regeneration Solutions”, *Journal of Ecological Engineering*, vol. 21, iss. 2, pp. 29-38, 2020. doi:10.12911/22998993/116351. (Scopus, Web of Science Core Collection, EBSCOhost, J-Gate, BazTech, IndexCopernicus, Google Scholar, DOAJ, CNKI Scholar).

[19] А. С. Сухарева, Г. Г. Трохименко, та М. Д. Гомеля, “Електрохімічне розділення міді та цинку в процесі іонообмінного очищення води”, *Збірник наукових праць НУК*, № 3 (470), с. 114-120, 2017.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	18
ВСТУП.....	19
РОЗДІЛ 1 Основні джерела забруднення водного середовища іонами важких металів та методи їх очищення.....	25
1.1 Джерела утворення і надходження іонів важких металів у водойми.....	25
1.2 Характеристика стічних вод промислових виробництв.....	27
1.3 Вплив сполук та іонів важких металів на навколишнє середовище.....	29
1.3.1 Вплив іонів міді на навколишнє середовище.....	30
1.3.2 Вплив іонів цинку на навколишнє середовище.....	30
1.3.3 Вплив іонів кадмію на навколишнє середовище.....	31
1.3.4 Вплив іонів нікелю на навколишнє середовище.....	32
1.4 Вибір методу очищення стічних вод промислових виробництв від іонів важких металів.....	33
1.4.1 Іонообмінні та сорбційні методи очищення.....	37
1.4.2 Електрохімічні методи очищення.....	43
Висновки до розділу 1.....	47
РОЗДІЛ 2 Об'єкти та методи досліджень.....	49
2.1. Об'єкти дослідження та реагенти.....	49
2.2 Матеріали та методи.....	51
2.2.1 Сорбційне вилучення іонів важких металів.....	51
2.2.2 Електрохімічне розділення та вилучення іонів важких металів із регенераційних відпрацьованих розчинів.....	54
2.2.3 Методи дослідження.....	57
2.3 Прилади та обладнання, що використовувались у дослідженні.....	58
2.4 Математична обробка експериментальних даних.....	58
Висновки до розділу 2.....	60
РОЗДІЛ 3 Ефективність іонообмінного очищення води від іонів важких	

металів.....	61
3.1 Математичне моделювання процесів сорбції за допомогою моделі Томаса.....	63
3.2 Сорбція іонів міді, цинку, нікелю та кадмію на іоніті КУ-2-8 у сольовій формі.....	66
3.3 Сорбція іонів міді, цинку, нікелю та кадмію на іоніті КУ-2-8 у кислій формі.....	70
3.4 Сорбція суміші іонів важких металів на катіоніті КУ-2-8 у кислій формі.....	80
3.5 Теоретично розраховані об'єми очищених розчинів іонів важких металів.....	87
3.6 Оцінка ефективності кислотної та сольової регенерації катіоніту КУ-2-8 в Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} та Ni^{2+} -формі.....	94
3.7 Визначення ефективності кислотної регенерації катіоніту КУ-2-8 в $\text{Cu}^{2+}+\text{Zn}^{2+}$, $\text{Cu}^{2+}+\text{Cd}^{2+}$ та $\text{Cu}^{2+}+\text{Ni}^{2+}$ -формі.....	101
Висновки до розділу 3.....	107
РОЗДІЛ 4 Оцінка ефективності переробки елюатів, що містять іони важких металів електроекстракцією.....	109
4.1 Вилучення міді та кадмію електроекстракцією в одно- та двокамерних електролізерах.....	110
4.2 Електроекстракція металів із розчинів сульфату та хлориду цинку і сульфату нікелю.....	121
4.3 Оцінка ефективності розділення важких металів на стадії електроекстракції.....	134
4.4 Принципова технологічна схема вилучення іонів важких металів зі стічних вод.....	146
4.5 Шляхи утилізації відпрацьованих іонітів.....	149
Висновки до розділу 4.....	152
ВИСНОВКИ.....	154

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	156
---------------------------------	-----

ДОДАТКИ

Додаток А Результати математичної обробки експериментальних даних ...	181
Додаток Б Математична обробка графічних матеріалів	193
Додаток В Список публікацій здобувача	214
Додаток Г Акти впровадження результатів досліджень	218

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ПОДЄ – повна обмінна динамічна ємність

ОДЄ – обмінна динамічна ємність до проскоку

ГДК – гранично допустима концентрація

РНК - рибонуклеїнова кислота

ДНК - дезоксирибонуклеїнова кислота

ПАР - поверхнево-активні речовини

ХСК – хімічне споживання кисню

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження. За останні півстоліття рівень забруднення металами швидко зріс через їхнє інтенсивне використання у промисловості. З кожним роком все більше видобутих корисних копалин стають компонентами відходів виробництва, стічних вод, атмосферних забруднювачів. За даними вчених, запасів міді вистачить приблизно ще на 30 років, а заліза – на 250 років. Якщо людство не зменшить темпи використання сировини або не впровадить ресурсоощадні технології, то вже через 50-100 років зіткнеться з проблемою дефіциту. Іони та сполуки важких металів є одними з небезпечних політантів, що забруднюють навколишнє середовище, особливо водні об'єкти. Надходячи у водойми, важкі метали можуть концентруватися в живих організмах, утворюючи токсичні сполуки, та мігрувати в екосистемі за ланцюгами живлення. Одними з основних джерел потрапляння металів є стічні води машинобудування, гальванічних виробництв, кольорової та чорної металургії, гірничої промисловості тощо. Головною проблемою залишається недостатнє знезараження таких вод, розбавлення їх до гранично допустимих концентрацій та скид у каналізацію, що докорінно не вирішує проблему накопичення іонів важких металів у навколишньому середовищі.

Актуальним питанням залишається не тільки очищення та знезараження вод від різноманітних політантів, а й вилучення цінних компонентів у чистому вигляді. Оскільки гальванічні стічні води є основними джерелами концентрації іонів важких металів, доцільно проводити очищення та вилучення цих металів. Існує багато методів очищення від іонів металів, але ці методи мають ряд недоліків, а саме – утворення осадів, які складно або неможливо переробити.

Одним із перспективних напрямків вирішення проблеми забруднення водного середовища та безпечного вилучення цінних компонентів є створення та вдосконалення існуючих комплексних маловідходних технологій очищення стічних вод від іонів важких металів.

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

Дисертаційна робота виконувалась на кафедрі екології та природоохоронних технологій Національного університету кораблебудування імені адмірала Макарова в рамках наступних науково-дослідних програм: Загальнодержавної програми «Питна вода України на 2006–2020 роки», Регіональної програми «Розвиток водного господарства Миколаївської області на період 2013–2021 років»; «Загальнодержавна цільова програма розвитку водного господарства та екологічного оздоровлення басейну річки Дніпра на період до 2021 року»; «Розробка заходів та технологій захисту довкілля від забруднень» (№ держреєстрації 0120U100038); «Інноваційні моделі і механізми управління проєктами реконструкції та розвитку муніципальних систем водопостачання» (№ держреєстрації 0117U000349).

Мета і завдання дослідження. Метою роботи є підвищення рівня екологічної безпеки промислових підприємств шляхом створення комплексних маловідходних технологій захисту гідросфери від забруднення сполуками металів.

Для досягнення мети і вирішення ряду екологічних проблем забруднення водного середовища були поставлені наступні завдання:

- 1) вивчити процеси сорбції іонів важких металів та їх сумішей на сильнокислотному катіоніті КУ-2-8 у кислій та сольовій формах. Вивчити процеси регенерації іонів важких металів з катіоніту та оцінити ефективність залежності від концентрації і витрати сірчаної кислоти та сульфату натрію;
- 2) створити теоретичні моделі сорбції металів на іонітах та апроксимації даних моделювання на експериментальні результати з використанням іоніту КУ-2-8;
- 3) розрахувати об'єми очищених розчинів для виробничих масштабів на 1 дм³ катіоніту на основі отриманих результатів сорбції експериментальним та теоретичним способами;
- 4) провести оцінку ефективності електрохімічного вилучення іонів міді, кадмію, цинку та нікелю в одно- та двокамерному електролізерах із

застосуванням аніонної мембрани та провести оцінку ефективності процесів екстракції і отримати чисті метали;

5) розробити технологічні схеми вилучення іонів металів із промивних та регенераційних вод гальванічних виробництв.

Об'єкт дослідження. Іонообмінні та електрохімічні процеси в маловідходних технологіях очищення промислових стічних вод, що містять іони важких металів.

Предмет дослідження. Вплив концентрації іонів важких металів та кислотності розчинів на процеси іонного обміну та електрохімічного вилучення.

Методи дослідження. У процесі проведення експериментальних досліджень було використано методи титриметричного, спектрофотометричного та фізико-хімічного аналізу. Для вилучення іонів металів було використано іонообмінні та електрохімічні методи очищення розчинів. Достовірність результатів було підтверджено математичними методами обробки даних, математичного моделювання та статистичного аналізу.

Наукова новизна отриманих результатів.

Вперше:

– встановлено закономірність екстракції іонів міді, цинку, кадмію і нікелю та їх сумішей на сильнокислотному катіоніті в кислій та сольовій формах у діапазоні концентрацій 2,5-25 ммоль/дм³ (5-50 мг-екв/дм³), що в подальшому сприяє їх ефективному вилученню зі стічних вод та підвищенню рівня екологічної безпеки промислових підприємств;

– встановлено умови електрохімічної екстракції катіонів важких металів в одно- та двокамерному електролізері з застосуванням аніонної мембрани МА-41 та вплив кислотності на вилучення металів, а також перебіг процесів відновлення нікелю та цинку, що дозволяє знизити енергозатратність розробленої технології водоочищення;

удосконалено:

– модель Томаса для вихідних кривих сорбції важких металів на іоніті КУ-2-8 у кислій та сольовій формах і константи K цієї моделі для катіоніту в H^+ - та Na^+ -формах та для іонів міді, цинку, кадмію і нікелю, а також об'єми очищених розчинів для виробничих масштабів на 1 дм³ катіоніту на основі порівняльного аналізу результатів експерименту та моделювання процесів сорбції, що дало можливість зменшення часу прогнозування процесу у виробничих умовах для динамічного процесу іонообміну;

– процес розділення іонів важких металів з регенераційних розчинів електроекстракцією в однокамерному електролізері та отримання металів у чистому вигляді, в результаті чого встановлено, що при електролізі сумішей катіонів металів (мідь і цинк, мідь і нікель) відновлення іонів міді відбувається більш ефективно при стабільній концентрації інших металів;

набуло подальшого розвитку:

– процеси розділення сумішей металів в однокамерному електролізері, в результаті чого встановлено, що разом з екстракцією міді відбувається також невелика кількість виділення кадмію, яка ускладнює процес розділення металів, за відповідних фізико-хімічних умов з участю міді та кадмію.

Практичне значення отриманих результатів. Розроблена комплексна маловідходна технологія очищення води від іонів важких металів дозволяє концентрувати іони металів та їх суміші за допомогою іонного обміну й отримувати ці метали в чистому вигляді електрохімічною обробкою регенераційних розчинів.

Розрахована та застосована математична модель Томаса описує процеси сорбції на катіоніті з заданими параметрами. Виходячи з отриманих даних, розраховано залежність об'єму очищених розчинів сульфату міді, цинку, кадмію та нікелю на 1 дм³ іоніту в кислій формі від початкової концентрації та концентрації проскоку, що можливо застосовувати у виробничих масштабах.

Методивилучення іонів важких металів стічних вод були впроваджені на ТДВ «Миколаївський шиноремонтний завод» та ТОВ «КОНУС-ВІДЕО». Отримані результати дисертаційного дослідження впроваджені у навчальний

процес дисциплін «Виробничі технології», «Технології утилізації відходів», «Технології очищення повітря та води».

Особистий внесок здобувача. Автором дисертаційної роботи особисто проведений аналіз літератури, виконані всі експерименти, розрахунки та обробка результатів. Основні результати досліджень, що наведені в роботі, представлені в наукових працях [1]–[19]. З них 5 статей у наукових фахових виданнях України [1]–[3], [5], [6] та 2 статті в наукових періодичних виданнях інших держав [4], [18], які входять до міжнародних наукометричних баз, 1 стаття в інших наукових виданнях [19] та 11 тез доповідей на міжнародних і всеукраїнських наукових конференціях [7]–[17].

Апробація матеріалів дисертації. Основні положення, експериментальні та теоретичні дослідження, пов'язані з темою дисертації, доповідались та обговорювались на наукових конференціях, конгресах, а саме: XII Міжнародній науково-технічній конференції «Проблеми екології та енергозбереження в суднобудуванні» (Миколаїв, 2017); VIII Міжнародній науково-технічній конференції «Інновації в суднобудуванні та океанотехніці» (Миколаїв, 2017); V Міжнародній науково-практичній конференції «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти» (Київ, 2017); II Всеукраїнській науково-практичній конференції студентів, аспірантів та молодих науковців з міжнародною участю «Актуальні проблеми сучасної хімії» (Миколаїв, 2018); Conference Proceedings «The development of technical sciences: problems and solutions» (Brno, 2018); V Міжнародному конгресі «Сталий розвиток: захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування» (Львів, 2018); III Всеукраїнській науково-практичній конференції студентів, аспірантів та молодих науковців з міжнародною участю «Актуальні проблеми сучасної хімії» (Миколаїв, 2019); XIII Міжнародній науково-технічній конференції «Проблеми екології та енергозбереження» (Миколаїв, 2019); VI Міжнародній науково-практичній конференції «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти» (Київ, 2019);

III Міжнародній науково-практичній конференції «Водопостачання та водовідведення: проектування, будова, експлуатація, моніторинг» (Львів, 2019).

Публікації. Основні результати досліджень опубліковано в 19 наукових працях, у тому числі 5 статей у фахових та 2 статті у міжнародних наукових журналах, які входять до міжнародних наукометричних баз Scopus та WoS, 1 стаття в інших наукових виданнях України та 11 тез доповідей у збірниках матеріалів конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, 4-х розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків. Загальний обсяг складає 224 сторінок. Обсяг основного тексту становить 120 сторінок. Усього в дисертації 18 таблиць, 74 рисунки, обсяг бібліографії складає 202 джерел та 4 додатки.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1] С. Ю.Кельїна, Д. О.Цимбал, Г. Г. Трохименко, та А. С. Сухарева, “Моніторинг поверхневих вод Миколаївської області за показниками ХСК в умовах гетерогенного фото каталізу”, *Науковий вісник НЛТУ України: збірник науково-технічних праць*, № 25.6, с. 147-153, 2015.
- [2] А. С.Колегова, Г. Г.Трохименко, та М. Д. Гомеля, “Вивчення іонообмінних процесів вилучення іонів міді та цинку на катіоніті КУ-2-8 та електрохімічне розділення регенераційних розчинів у системі Cu-Zn”, *Науковий журнал «Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія: Технічні науки»*, № 1(29(68)), с. 142-147, 2018.
- [3] A.Koliehova, H.Trokhymenko, and M.Gomelya, “Electrochemical extraction of zinc from acid neutral regeneration solutions”, *Environmental Problems*, vol 3, no. 3, pp. 183-187, 2018.
- [4] A.Koliehova, H.Trokhymenko, S. Melnychuk, and M.Gomelya, “Treatment of Wastewater Containing a Mixture of Heavy Metal Ions (Copper-Zinc, Copper-Nickel) using Ion-Exchange Methods”, *Journal of Ecological Engineerin*, vol. 20, iss. 11, pp. 146-151, 2019. doi:10.12911/22998993/112746.
- [5] A.Koliehova, H. Trokhymenko, and N.Magas, “Extraction of Cu^{2+} , Zn^{2+} and Ni^{2+} cations from industrial wastewater by ionite KU-2-8”, *Technology audit and production reserve*,. № 5/3 (49), pp. 4-9, 2019. doi:10.15587/2312-8372.2019.181411.
- [6] А. С.Колегова, та Г. Г.Трохименко, “Вивчення процесів сорбції та десорбції іонів кадмію (Cd^{2+}) на іоніті КУ-2-8 у кислій формі з мінералізованих стічних вод”, *Збірник наукових праць НУК*, №1(475), с. 243-250, 2019. doi:10.15589/znp2019.1(475).34.
- [7] G.Trokhymenko, N.Magas, N.Gomelya, I. Trus, and A.Koliehova, “Study of the Process of Electro Evolution of Copper Ions from Waste Regeneration

Solutions”, *Journal of Ecological Engineering*, vol. 21, iss. 2, pp. 29-38, 2020. doi:10.12911/22998993/116351.

[8] А. С. Сухарева, Г. Г. Трохименко, та М. Д. Гомеля, “Електрохімічне розділення міді та цинку в процесі іонообмінного очищення води”, *Збірник наукових праць НУК*, № 3 (470), с. 114-120, 2017.

[9] А. С. Сухарева, Трохименко Г. Г., та М. Д. Гомеля, “Електрохімічне розділення міді та цинку в процесі іонообмінного очищення води”, на *XII Міжнарод. наук.-практ. конф. Проблеми екології та енергозбереження в суднобудуванні*, Миколаїв, 2017, с. 121-123.

[10] А. С. Сухарева, Г. Г. Трохименко, та М. Д. Гомеля, “Електрохімічне розділення міді та нікелю в процесі іонообмінного очищення води”, на *VIII Міжнарод. наук.-практ. конф. Інновації в суднобудуванні та океанотехніці*, Миколаїв, 2017, с. 293-294.

[11] А. С. Сухарева, та Г. Г. Трохименко, “Електрохімічне розділення міді, цинку та нікелю в процесі іонообмінного очищення води”, на *V Міжнарод. наук.-практ. конф. Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти*, Київ, 2017. с. 204-206.

[12] А. С. Колєгова, та Г. Г. Трохименко, “Сучасні методи очищення стічних вод гальванічних виробництв від важких металів в Україні”, на *II Всеукр. наук.-практ. конф. студ., аспір. та молод. наук. з міжнар. участю Актуальні проблеми сучасної хімії*, Миколаїв, 2018. с. 50.

[13] A. S. Koliehova, and G. G. Trokhymenko, “Perspective methods of wastewater treatment of electroplating manufacture from copper and zinc ions”, in *The international research and practical conference The development of technical sciences: problems and solutions*, Brno, 2018, pp. 113-116.

[14] А. С. Колєгова, та Г. Г. Трохименко, “Електрохімічне вилучення цинку з кислих та нейтральних регенераційних розчинів”, на *5-у Міжнар. конгресі Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування*, Львів, 2018, с. 137.

[15] А. С.Колегова, та Г. Г. Трохименко, “Аналіз процесів іонного обміну міді, цинку та нікелю на катіоніті КУ-2-8”, на *III Всеукр. наук.-практ. конф. студ., аспір. та молод. наук. з міжнар. участю Актуальні проблеми сучасної хімії*, Миколаїв, 2019, с. 110-113.

[16] А. С.Колегова, Г. Г. Трохименко, та М. Д. Гомеля, “Сорбція іонів важких металів (Cu^{2+} , Zn^{2+} та Ni^{2+}) з високомінералізованих стічних вод”, на *XIII Міжнарод. наук.-техн. конф. Проблеми екології та енергозбереження*, Миколаїв, 2019, с. 89-91.

[17] А. С.Колегова, Г. Г. Трохименко, та М. Д. Гомеля, “Іонообмінне вилучення іонів міді, цинку та нікелю з стічних вод металооброблювальних виробництв”, на *VI Міжнарод. наук.-практ. конф. Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти*, Київ, 2019, с. 120-123.

[18] А. С.Колегова, та Г. Г. Трохименко, “Сорбція іонів Cd^{2+} катіонітом КУ-2-8 в H^+ -формі”, на *3-й Міжнарод. наук.-практ. конф. Водопостачання та водовідведення: проектування, будова, експлуатація, моніторинг*, Львів, 2019, с. 222-223.

[20] K. B. Pawan, *Heavy Metals in Environment*. KG, Saarbrucken, Germany: Lambert Academic Publishing, 2012.

[21] R. Li, X. Tang, W. Guo, L. Lin, L. Zhao, Y. Hu, and M. Liu, “Spatiotemporal distribution dynamics of heavy metals in water, sediment, and zoobenthos in mainstream sections of the middle and lower Changjiang River”, *Science of The Total Environment*, vol. 714, p. 136779, 2020 doi:10.1016/j.scitotenv.2020.136779.

[22] Q. Zhou, N. Yang, Y. Li, B. Ren, X. Ding, H. Bian, and X. Yao, “Total concentrations and sources of heavy metal pollution in global river and lake water bodies from 1972 to 2017”, *Global Ecology and Conservation*, vol. 22, e00925, 2020. doi:10.1016/j.gecco.2020.e00925.

[23] J. P. Chen, *Decontamination of Heavy Metals: Processes, Mechanisms, and Applications*. Boca Raton, USA: CRC Press/Taylor and Francis Group, 2012.

[24] G. Mance, *Pollution threat of heavy metals in aquatic environments*. England:Springer Netherlands, 1987.

[25] A. A.Yunice, E. F Perry, and H. M Perry, “Effect of desferrioxamine on trace metals in rat organs”,*Arch. Environ. Health*,vol. 16,pp. 163-170,1968. doi:10.1080/00039896.1968.10665038.

[26] J.Salanki, I.Licsko, F.Laszlo, K.V.Balogh, I.Varanka, and Z.Mastala,“Changes in the concentration of heavy-metals in the Zala Minor Balaton-Zala system (Water, Sediment, Aquatic Life)”,*Water Sci. Technol.*,vol. 25 (11),pp. 173-180, 1992. doi:10.2166/wst.1992.0289.

[27] X.Wu,S. J. Cobbina,G. Mao,H. Xu,Z. Zhang, and L. Yang,“A review of toxicity and mechanisms of individual and mixtures of heavy metals in the environment”,*Environ Sci Pollut Res.*,vol. 23,pp. 8244-8259,2016. doi:10.1007/s11356-016-6333-x.

[28] J. A.Rodríguez Martín,C. De Arana,J. J. Ramos-Miras,C. Gil, and R.Boluda,“Impact of 70 years urban growth associated with heavy metal pollution”,*Environmental Pollution.*,vol. 196,pp. 156-163,2015. doi:10.1016/j.envpol.2014.10.014.

[29] Л. Ф. Долина,*Современная техника и технологии для очистки сточных вод от солей тяжелых металлов: Монография*. Днепропетровск, Украина: Континент, 2008.[Электронный ресурс]. Доступно: http://eadnurt.diit.edu.ua/bitstream/123456789/181/1/Dolina_Covrem_tehn_tehnolog_ochict_vod.pdf

[30] *Національна доповідь про стан навколишнього природного середовища в Україні у 2015 році*. Київ, Україна: Міністерство екології та природних ресурсів України, ФОП Грінь Д. С, 2017.

[31] С. С. Виноградов,*Экологически безопасное гальваническое производство*. Москва, Россия: Производственно-издательское предприятие «Глобус», 1988.

[32] Водний кодекс України: закон України від 06.06.1995р. № 213/95-ВР. *Відомості Верховної Ради України*. 1995. № 24. Ст.189.

[33] Л. О.Штриплинг, и Ф. П. Туренко,*Основы очистки сточных вод и переработки твердых отходов: учеб. пособие.* Омск, Россия: ОмГТУ, 2005.

[34] О. В. Лінючева та ін.,*Гальванотехніка. Проектування гальванічних виробництв: навч. посіб.* Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2017.

[35] М. І.Донченко, та С. В. Фроленкова,*Екологічна безпека гальванотехніки. Частина 1. Стічні води. Механічна та сорбційна очистка: навч. посіб.* Київ:Україна: НТУУ «КПІ», 2016.

[36] В. М. Байрамов,*Основы химической кинетики и катализа: уч. пособие.* Москва, Россия: Изд. центр. «Академия», 2003.

[37] А. Б. Касохов,“Нарушение иммунобиологической реактивности в условиях загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами”,*Российский вестник перинатологии и педиатрии*,№ 5,с. 37-41,1999.

[38] О. Т. Зинина,“Влияние некоторых тяжелых металлов и микроэлементов на биохимические процессы в организме человека”,*Избранные вопросы судебно-медицинской экспертизы*,№ 4,с. 99-105,2001.

[39] Т. М. Юрина и др.,“Макро- и микроэлементы крови у пациентов пожилого и старческого возраста, страдающих ишемической болезнью сердца”,*Клин. мед.*,№1,с. 20-24,2005.

[40] А. И. Курбанов,“Антиоксидантные ферменты микроорганизмов: патогенетическая значимость и перспективы использования в медицине”,*Международный медицинский журнал*,№ 2,с. 105-109,2008.

[41] Ф. Т. Бингам и др.,*Некоторые вопросы токсичности ионов металлов: пер. с англ.*Москва, Россия: Мир, 1993.

[42] С. А.Воронов,Ю. Б. Стецишин,Ю. В. Панченко, В. П.Васильєв,*Токсикологічна хімія харчових продуктів та косметичних засобів.* Львів, Україна: Видавництво Львівської політехніки, 2010.

[43] J. P. Chen, L. K. Wang, Y.-T. Hung, N. K. Shammass, and M.-H. S. Wang,*Remediation of heavy metals in the environment.*Boca Raton, USA: CRC Press, 2016.

- [44] В. М.Ладиженський, Т. В.Дмитренко, та А. В. Іщенко,*Прикладна гідроекологія. Конспект лекцій*. Харків, Україна: ХНУМГ, 2013.
- [45] Т. О.Білявський, Р. С. Фурдуй,*Основи екологічних знань*. Львів, Україна: Афіша, 1995.
- [46] Г. И. Сидоренко,*Гигиена окружающей среды*. Москва, Россия: Аспект Пресс, 1985.
- [47] Н. П. Руденко,*Комплексні сполуки: навч. посібник*. Дніпропетровськ: НМетАУ, 2008.
- [48] Monitoring requirements for lead and copper in tap water. Fed. Regist. *US Environmental Protection Agency*, 56 (110), pp. 26555-26557,1991.
- [49] Drinking water maximum contaminant level goals and national primary drinking water regulations for lead and copper. *US Environmental Protection Agency*, 59125, pp. 33860-33864,1994.
- [50] *International Programme on Chemical Safety. Copper. Environmental Health Criteria 200*. Geneva, Switzerland: WHO, 1998. [Электронный ресурс]. Доступно: <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc200.htm>
- [51] H. Galal-Gorchev and J. L. Herrman, Letter to A. C. Kolbye Jr., editor of Regulatory and Pharmacology, on the evaluation of copper by the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives from WHO. Sept. 12, 1996.
- [52] S. A.Sinclair, and U. Krämer,“The zinc homeostasis network of land plants”,*Biochimica et Biophysica Acta*,№ 1823,pp. 1553-1567,2012. doi:10.1016/j.bbamcr.2012.05.016.
- [53] P. A.Adlard, and A. I. Bush,“Metals and Alzheimer's disease”,*J Alzheimers Dis.*, 10 (2-3),pp. 145-163,2006.doi:10.3233/jad-2006-102-303.
- [54] P.Bonaventura, G.Benedetti, F.Albare`de, and P. Miossec,“Zinc and its role in immunity and inflammation”,*Autoimmun Rev.*,№ 14,pp. 277-285,2015. doi:10.1016/j.autrev.2014.11.008.
- [55] C. T. Chasapis, A. C.Loutsidou, C. A.Spiliopoulou, andM. E.Stefanidou,“Zinc and human health: an update”,*Archives of Toxicology*, № 86,pp. 521-534,2012. doi:10.1007/s00204-011-0775-1.

[56] Р.Александрова, и Д. Салкова,“Цинк, мед и ванадий: биологична активност, храни и здраве”,*Институт по експериментална морфология, патология и антропология с музей–БАН*,с.29,2015.[Електронний ресурс].
Доступно: [http://focalpointbg.com/files/IEP/2014/12._4-](http://focalpointbg.com/files/IEP/2014/12._4-Draft_10_December_Edited.pdf)

[Draft_10_December_Edited.pdf](http://focalpointbg.com/files/IEP/2014/12._4-Draft_10_December_Edited.pdf)

[57] Ю. Г.Мушина,С. О. Ключников,О. К. Нетребенко, и Л. А. Щеплягина,“Клиническое значение нарушений метаболизма цинка: авторские лекции по педиатрии”,*Гастроэнтерология*,Т. 3,2005. [Електронний ресурс].
Доступно:<http://medvuz.com/med1808/t3/22.php>

[58] O. Barbier et all, “Effect of heavy metals on, and handling by, the kidney”,*Nephron Physiol.*,№ 99 (4),pp. 105-110,2005. doi:10.1159/000083981.

[59] В. В. Гордієнко,“Особливості накопичення кадмію в організмі щурів різного віку за тривалої експозиції солі металу в дозах малої інтенсивності”,*Клінічна та експериментальна патологія*,том XIV, 1 (51),с. 40-43,2015.

[60] О. О.Нефьодова, таІ. П. Задесенець,“Вплив хлориду кадмію та кадмію цитрата на показники ембріогенезу щурів при внутрішньо шлунковому введенні”,*Український журнал медицини, біології та спорту*,том 3, № 6 (15), с. 52-57,2018. doi:10.26693/jmbs03.06.052.

[61] E.Casalino,C. Sblano, and C.Landriscina,“Enzyme activity alteration by cadmium administration to rats: the possibility of iron involvement in lipid peroxidation”. *Arch. Biochem. Biophys.*,vol. 346, № 2,pp. 171-179,1997. doi:10.1006/abbi.1997.0197.

[62] В. І.Кофанов, та М. С. Огняник,“Нормативно-методичне забезпечення визначення якості води при оцінці впливу на навколишнє середовище”,*Екологія довкілля та безпека життєдіяльності*,№ 4,с. 15-23,2008.
[Електронний ресурс].

Доступно:<http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/5595>

[63] І. І. Ваганов, І. В. Маєвська, та М. М. Попович, *Інженерна геологія та охорона навколишнього середовища: навчальний посібник*. Вінниця, Україна: ВНТУ, 2014.

[64] А. Л. Бандман, Н. В. Волкова, и Т. Д. Грехова, *Вредные химические вещества. Неорганические соединения V-VIII групп: справ. изд.* Ленинград: Химия, 1989.

[65] С. В. Гуньков, О. О. Макаров, В. О. Вихор, та С. В. Бабич, “Вивчення рівня експонування населення України нікелем”, *Сучасні проблеми токсикології, харчової та хімічної безпеки*, № 2, с. 62-65, 2016. [Електронний ресурс].

Доступно: http://www.irbis-nbuv.gov.ua/cgi-bin/irbis_nbuv/cgiirbis_64.exe?I21DBN=LINK&P21DBN=UJRN&Z21ID=&S21REF=10&S21CNR=20&S21STN=1&S21FMT=ASP_meta&C21COM=S&2_S21P03=FILA=&2_S21STR=spt_2016_2_9

[66] А. М. Романюк, В. В. Сікора, Ю. М. Линдіна, та М. С. Линдін, “Поширеність важких металів у навколишньому середовищі та їх роль у життєдіяльності організму (огляд літератури)”, *Буковинський медичний вісник*, Т. 21, № 2(1), с. 145-150, 2017. [Електронний ресурс].

Доступно: http://www.irbis-nbuv.gov.ua/cgi-bin/irbis_nbuv/cgiirbis_64.exe?I21DBN=LINK&P21DBN=UJRN&Z21ID=&S21REF=10&S21CNR=20&S21STN=1&S21FMT=ASP_meta&C21COM=S&2_S21P03=FILA=&2_S21STR=bumv_2017_21_2%281%29__34

[67] М. Тронько, та О. Щербак, “Мікроелементи в ендокринології”, *Аспекти фармакол.*, № 10, с. 24-27, 2002.

[68] С. О. Апостолюкта ін., *Промислова екологія: навчальний посібник* 2-ге вид., виправл. і доповн. Київ, Україна: Знання, 2012.

[69] В. С. Джигирей, *Екологія та охорона навколишнього природного середовища: навч. посіб.* 5-те вид., випр. і доп. Київ, Україна: Знання, 2007.

[70] В. О. Мінаєва, *Іонний обмін та іонообмінна хроматографія*. Черкаси, Україна: ЧНУ імені Богдана Хмельницького, 2013. [Електронний ресурс].

Доступно: http://eprints.cdu.edu.ua/208/1/2013_Ионный_обмен.pdf

[71] С. Б.Большаніна, Г. М.Гурець, Д. С. Балабуха, та Д. В. Міляєва, “Очищення стічних вод гальванічних виробництв сорбційними методами”, *Екологічна безпека*, № 1, с. 114-118, 2014. [Електронний ресурс]. Доступно: http://www.kdu.edu.ua/EKB_jurnal/2014_1%2817%29/Pdf/114.pdf

[72] О. В.Милянник, О. М. Шквірко, та Я. М. Гумницький, “Статика поглинання двох іонів важких металів природним цеолітом”, *Вісник Національного університету «Львівська політехніка». Серія: Хімія, технологія речовин та їх застосування: збірник наукових праць*, № 841, с. 325-329, 2016. [Електронний ресурс]. Доступно: <http://ena.lp.edu.ua:8080/handle/ntb/34471>

[73] С. С.Мільович, В. І.Гомонай, та Г. А. Югас, “Теплові ефекти при іонообмінній сорбції іонів деяких металів на клиноптилоліті”, *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія: Хімія*, Вип. 2, с. 75-78, 2018. [Електронний ресурс]. Доступно: http://nbuv.gov.ua/UJRN/Nvuuchem_2018_2_15

[74] Ю. Б.Басараба, та Т. М. Засадний, “Перспективи застосування цеолітів Сокирицького родовища для очищення природної води”, *Екологічна безпека та збалансоване ресурсокористування*, № 1, с. 46-51, 2015. [Електронний ресурс]. Доступно: http://nbuv.gov.ua/UJRN/ebzp_2015_1_9

[75] О. В. Милянник, “Екологічно безпечне адсорбційне очищення промислових стоків від іонів купруму та хрому”, дис.канд. техн. наук (доктора філософії): 21.06.0, Національний університет «Львівська політехніка», Львів, 2018.

[76] A. S.Shilina, V. D. Bakhtin, S. B. Burukhin, and S. R.Askhadullin, “Sorption of cations of heavy metals and radionuclides from the aqueous media by new synthetic zeolite-like sorbent”, *Nuclear Energy and Technology*, vol. 3, iss. 4, pp. 249-254, 2017. doi:10.1016/j.nucet.2017.10.001.

[77] Y. Zhao, “Review of the Natural, Modified, and Synthetic Zeolites for Heavy Metals Removal from Wastewater”, *Environ. Eng. Sci.*, vol. 33, № 7, pp. 443-454, 2016. doi:10.1089/ees.2015.0166.

[78] M. Hong, L. Yu, Y. Wang, J. Zhang, Z. Chen, L. Dong, Q. Zan, and R. Li, “Heavy metal adsorption with zeolites: The role of hierarchical pore

architecture”, *Chemical Engineering Journal*, vol. 359, pp. 363-372, 2019. doi:10.1016/j.cej.2018.11.087.

[79] О. В. Рябчевський, “Очищення стічних вод від іонів хрому та нікелю глинистими сорбентами”, дис. канд. техн. наук: 21.06.01, Національний авіаційний університет, Київ, 2019.

[80] Н. В. Онофрійчук, М. С. Мальований, Т. М. Василінич, та Г. В. Сакалова, “Перспективи застосування бентонітових глин при очищенні стічних вод від іонів важких металів” на VI Всеукраїнського з’їзду екологів, Вінниця, 2017, с. 78.

[81] Г. Сакалова, Т. Василінич, Г. Петрук, та О. Шевчук, “Дослідження адсорбційного вилучення іонів нікелю (II) бентонітовими глинами”, *Вісник Вінницького політехнічного інституту*, № 2, с. 21-26, 2019. [Електронний ресурс].

Доступно: http://www.irbis-nbuv.gov.ua/cgi-bin/irbis_nbuv/cgiirbis_64.exe?I21DBN=LINK&P21DBN=UJRN&Z21ID=&S21REF=10&S21CNR=20&S21STN=1&S21FMT=ASP_meta&C21COM=S&2_S21P03=FILA=&2_S21STR=vvpi_2019_2_5

[82] Є. Бовсуновський, “Використання відпрацьованих глинистих суспензій для очищення виробничих стічних вод”, *Вісник Вінницького політехнічного інституту*, № 3, с. 21-24, 2016. [Електронний ресурс]. Доступно: <https://visnyk.vntu.edu.ua/index.php/visnyk/article/view/1923/1924>

[83] Г. В. Сакалова, та Т. М. Василінич, *Дослідження ефективності очищення стічних вод від іонів важких металів з використанням природних адсорбентів: монографія*. Вінниця: ТОВ «Твори», 2019.

[84] Н. В. Жданюк, І. А. Ковальчук, Б. Ю. Корнілович, “Сорбція іонів кобальту(II) та урану(VI) залізовмісними нанокompозитами на основі палигорськіту”, *Хімія, фізика та технологія поверхні*, т. 10, № 1, с. 48-58, 2019. [Електронний ресурс]. Доступно: <https://doi.org/10.15407/hftp10.01.048>

[85] Л. П. Антоненко та ін., “Видалення іонів Cu (II) і Zn (II) в динамічних умовах композиційним сорбентом, що містить нанопорошок

алмазу”, *Молодий вчений: науковий журнал*, № 8 (23), ч.1, с. 8-12, 2015. [Електронний ресурс]. Доступно: <https://ela.kpi.ua/handle/123456789/16338>

[86] О. Ф. Мисник, та А. О. Литвиненко, “Забрудненість питної води солями важких металів та вилучення їх з розчинів нанокompозитом цирконію (IV) оксиду”, *Scientific Journal «ScienceRise: Biological Science»*, № 1 (1), с. 31-39, 2016. doi:10.15587/2519-8025.2016.72686.

[87] О. П. Хохотва, О. І. Кондратенко, та К. О. Шкель, “Використання композиційного сорбенту цеоліт-гумінові кислоти для вилучення іонів міді з водних розчинів”, *Вісник Нац. техн. ун-ту «ХПІ»: зб. наук. пр. Темат. вип.: Нові рішення в сучасних технологіях*, № 18 (1190), с. 180-185, 2016. [Електронний ресурс]. Доступно: <http://repository.kpi.kharkov.ua/handle/KhPI-Press/23159>

[88] Renu, M. Agarwal, and K. Singh, “Heavy metal removal from wastewater using various adsorbents: a review”, *Journal of Water Reuse and Desalination*, 7 (4), pp. 387-419, 2017. doi:10.2166/wrd.2016.104.

[89] L. Xiong, C. Chen, Q. Chen, and J. Ni, “Adsorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solutions using titanate nanotubes prepared via hydrothermal method”, *J. Hazard. Mater.*, vol. 189, pp. 741-748, 2011. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.03.006.

[90] T. Rasheed, M. Adeel, F. Nabeel, M. Bilal, and H. M. N. Iqbal “TiO₂/SiO₂ decorated carbon nanostructured materials as a multifunctional platform for emerging pollutants removal” *Sci. Total Environ.*, vol. 688, pp. 299-311, 2019. doi:10.1016/j.scitotenv.2019.06.200.

[91] L. Di Bitonto, A. Volpe, M. Pagano, G. Bagnuolo, G. Mascolo, V. La Parola, P. Di Leo, and C. Pastore, “Amorphous boron-doped sodium titanates hydrates: efficient and reusable adsorbents for the removal of Pb²⁺ from water”, *J. Hazard. Mater.*, vol. 324, pp. 168-177, 2017. doi:10.1016/j.jhazmat.2016.10.046.

[92] X. Wang, X. Yang, J. Cai, T. Miao, L. Li, G. Li, D. Deng, L. Jiang, and C. Wang, “Novel flower-like titanium phosphate microstructures and their application in lead ion removal from drinking water”, *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, pp. 6718-6722, 2014. doi:10.1039/C4TA00246F.

[93] R.Thakkar, and U. Chudasama,“Synthesis and characterization of zirconium titanium phosphate and its application in separation of metal ions”,*J. Hazard. Mater.*,172 (1),pp. 129-137,2009. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.06.154.

[94] M. G.Kapnisti,F. G. Noli,E. S. Papastergiadis, and E. G. Pavlidou,“Exploration of the parameters affecting the europium removal from aqueous solutions by novel synthesized titanum phosphates”,*J. Environ. Chem. Eng.*,vol. 6, iss. 2,pp. 3408-3417,2018. doi:10.1016/j.jece.2018.05.010.

[95] J.Li,X. Wang,G. Zhao,C. Chen,Z. Chai,A. Alsaedi,T. Hayat, and X. Wang,“Metaleorganic framework-based materials: superior adsorbents for the capture of toxic and radioactive metal ions”,*Chem. Soc. Rev.*,vol. 47,pp. 2322-2356,2018. doi:10.1039/C7CS00543A.

[96] S.Yu, X.Wang, H.Pang,R. Zhang, W.Song,D. Fu,T. Hayat, and X.Wang,“Boron nitride-based materials for the removal of pollutants from aqueous solutions: a review”,*Chem. Eng. J.*,vol. 333,pp. 343-360,2018. doi:10.1016/j.cej.2017.09.163.

[97] M.Jafari,M. R. Rahimi,M. Ghaedi, and K.Dashtian,“ZnO nanoparticles loaded different mesh size of porous activated carbon prepared from Pinus eldarica and its effects on simultaneous removal of dyes: multivariate optimization”,*Chem. Eng. Res. Des.*,vol. 125,pp. 408-421,2017. doi:10.1016/j.cherd.2017.07.011.

[98] S.Dashamiri,M. Ghaedi,K. Dashtian,M. R. Rahimi,A. Goudarzi, andR. Jannesar,“Ultrasonic enhancement of the simultaneous removal of quaternary toxic organic dyes by CuO nanoparticles loaded on activated carbon: central composite design, kinetic and isotherm study”,*Ultrason. Sonochem.*,vol. 31,pp. 546-557,2016. doi:10.1016/j.ultsonch.2016.02.008.

[99] M.Jamshidi, M.Ghaedi,K. Dashtian,S. Hajati, and A.Bazrafshan,“The ultrasound-assisted removal of Al^{3+} ions and alizarin red S by activated carbon engrafted with Ag nanoparticles: central composite design and genetic algorithm optimization”*RSC Adv.*,vol. 5, pp. 59522-59532,2015. doi:10.1039/C5RA10981G.

[100] D.Robati,B. Mirza,M. Rajabi,O. Moradi,I. Tyagi,S. Agarwal, and V.K. Gupta,“Removal of hazardous dyes-BR 12 and methyl orange using graphene oxide

as an adsorbent from aqueous phase”, *Chem. Eng. J.*, vol. 284, pp. 687-697, 2016. doi:10.1016/j.cej.2015.08.131.

[101] F. N. Azad, M. Ghaedi, K. Dashtian, M. Montazeri, S. Hajati, and E. Alipanahpour, “Preparation and characterization of MWCNTs functionalized by N-(3-nitrobenzylidene)-N'-trimethoxysilylpropyl-ethane-1, 2-diamine for the removal of aluminum (III) ions via complexation with eriochrome cyanine R: spectrophotometric detection and optimization”, *RSC Adv.*, vol. 5, pp. 61060-61069, 2015. doi:10.1039/C5RA08746E.

[102] S. M. Lee, and D. Tiwari, “Manganese oxide immobilized activated carbons in the remediation of aqueous wastes contaminated with copper (II) and lead (II)”, *Chem. Eng. J.*, vol. 225, pp. 128-137, 2013. doi:10.1016/j.cej.2013.03.083.

[103] C. Sarkar, J. K. Basu, and A. N. Samanta, “Removal of Ni^{2+} ion from waste water by Geopolymeric Adsorbent derived from LD Slag”, *Journal of Water Process Engineering*, vol. 17, pp. 237-244, 2017. doi:10.1016/j.jwpe.2017.04.012.

[104] X. Huang, T. Huang, S. Li, F. Muhammad, G. Xu, Z. Zhao, L. Yu, Y. Yan, D. Li, and B. Jiao, “Immobilization of chromite ore processing residue with alkali-activated blast furnace slag-based geopolymer”, *Ceram. Int.*, vol. 42, pp. 9538-9549, 2016. doi:10.1016/j.ceramint.2016.03.033.

[105] X. Л. Пулатов, С. М. Турабжанов, О. Б. Хамдамова, и Ф. Б. Игитов “Поликонденсационные фосфорнокислые катиониты для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов”, *Universum: Химия и биология: электрон. научн. журн.*, № 11 (53), 2018. [Электронный ресурс]. Доступно: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/6491>

[106] X. Л. Пулатов, С. М. Турабжанов, Р. А. Назирова, Т. Т. Турсунов, Н. К. Мухамедова, и Д. Р. Орипова, “Исследование сорбционной способности фосфорнокислого катионита”, *Universum: Технические науки: электрон. научн. журн.*, № 3 (48), 2018. [Электронный ресурс]. Доступно: <http://7universum.com/ru/tech/archive/item/5663>

[107] Х. Л.Пулатов,С. М. Турабжанов,Т. Т. Турсунов, и Р. А. Назирова,“Фосфорнокислые катиониты поликонденсационного типа”,*Современные материалы, техника и технологии*,№5, с. 153-159,2016.

[108] С. М.Турабджанов, Т. В.Понамарева, Д. А.Юсупова,З. Ш. Назиров, и Л. С. Рахимова,“Исследование сорбции ионов меди из сточных вод фосфорнокислым катионитом”,*Химическая безопасность*,том 2, № 2,с. 173-182,2018. doi:10.25514/CHS.2018.2.14115.

[109] Ю. С. Дзязько та ін.,“Органо-неорганічний іоніт, що містить гідрофосфат цирконію, для вилучення сполук урану(VI) з водних розчинів”,*Хімія, фізика та технологія поверхні*,том 7 № 2,с. 119-132,2016. dx.doi:10.15407/hftp07.02.119.

[110] Ф. Б. Игитов и др.,“Новые ионообменные полимеры поликонденсационного типа”,*Современные материалы, техника и технологии*,№4 (7),с. 80-88, 2016.

[111] Ф. Б. Игитов и др.,“Поликонденсационные катиониты на основе антрацено-фурфурольного полимера”,*Universum: Технические науки: электрон. научн. журн.*,№ 11(44),2017.[Электронный ресурс]. Доступно: <http://7universum.com/ru/tech/archive/item/5277>

[112] A. Wołowicz, and Z. Hubicki,“Sorption Behavior of Dowex PSR-2 and Dowex PSR-3 Resins of Different Structures for Metal (II) Removal”,*Solvent Extraction and Ion Exchange*,vol. 434, iss.4,pp. 375-397,2016. doi:10.1080/07366299.2016.1187983.

[113] M. R.Lasheen, I. Y. El-Sherif, S. T. El-Wakeel, D. Y. Sabry, and M. F. El-Shahat,“Heavy metals removal from aqueous solution using magnetite Dowex 50WX4 resin nanocomposite”,*Journal of materials and Environmental Sciences*,vol. 8, iss. 2, pp. 503-511,2017.

[114] S. M. Moosaviradet al., “Removal of some heavy metals from inorganic industrial wastewaters by ion exchange method”,*J. Water Chem. Technol.*,vol. 37, pp. 191-199, 2015. doi:10.3103/S1063455X15040074.

[115] F. Nacer, A. Omar, and D. Mohamed, “Comparative Study of Cd^{2+} Ions Sorption by Both Lewatit TP 214 and Lewatit TP 208 Resins: Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Modelling”, *Chemistry Journal*, vol. 5, iss. 1, pp. 6-13, 2015.

[116] W. Sofińska-Chmiel, and D. Kołodyńska, “Application of ion exchangers for purification of galvanic wastewater from heavy metals”, *Separation Science and Technology*, vol. 53, iss. 7, pp. 1097-1106, 2017. doi:10.1080/01496395.2017.1330350.

[117] A. Wołowicz, K. Staszak, and Z. Hubicki, “Static sorption of heavy metal ions on ion exchanger in the presence of sodium dodecylbenzenesulfonate”, *Adsorption*, vol. 25, pp. 393-404, 2019. doi:10.1007/s10450-019-00014-8.

[118] М.Гомеля, В.Іванова, та І.Трус, “Ефективність вилучення іонів важких металів з розведених розчинів іоннообмінним методом”, *Технічні науки та технології*, т. № 4 (10), с. 154-162, 2017. doi:10.25140/2411-5363-2017-4(10)-154-162.

[119] S. Verbych, N. Hilal, G. Sorokin, and M. Leaper, “Ion Exchange Extraction of Heavy Metal Ions from Wastewater”, *Separation Science and Technology*, vol. 39, iss. 9, pp. 2031-2040, 2005. doi:10.1081/SS-120039317.

[120] М. Д.Гомеля, В. П. Іванова, В. С. Камаєв, та Ю. А. Марущак, “Концентрування катіонів важких металів на прикладі іонів міді при застосуванні катіоніту КУ-2-8”, *Інтегровані технології та енергозбереження*, № 4, с. 70-75, 2017. [Електронний ресурс]. Доступно: <http://repository.kpi.kharkov.ua/handle/KhPI-Press/41087>

[121] А. Е.Бобылев, Е. В. Иканина, В. Ф. Марков, та Л. Н. Маскаева, “Композиционные сорбенты на основе катионита КУ-2×8 с наноструктурированной гидроксидной или сульфидной активной компонентной”, *Конденсированные среды и межфазные границы*, том 15, № 3, с. 238-246, 2013.

[122] L. P. Sokolova, V. V. Skornyakov, V. B. Kargman, and K. M. Saldadse, “Selective separation of components [copper, nickel, zinc, chromium(VI)] in the process of ion-exchange purification of waste waters”, *Journal*

of Chromatography A, vol. 364, pp. 135-142, 1986. doi:10.1016/S0021-9673(00)96203-4.

[123] А. Р. Галимова, Ю. А. Тунакова, та А. А. Кулаков, “Исследование сорбционных характеристик полимерных ионитов, используемых в водоподготовке”, *Вестник Казанского технологического университета*, № 10, с. 141-145, 2013.

[124] М. Д. Гомеля, Г. Г. Трохименко, та О. В. Глушко, “Вплив іонів жорсткості на сорбцію важких металів на катіоніті”, *Технічні науки та технології*, № 1 (11), с. 214-223, 2018. doi:10.25140/2411-5363-2018-1(1)-214-223.

[125] Г. Г. Трохименко, та М. Д. Гомеля, “Захист природних водойм від забруднення йонами міді при скиданні стічних вод електростанцій”, *Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті*, № 3, с. 48-56, 2016. [Електронний ресурс]. Доступно: http://www.irbis-nbuv.gov.ua/cgi-bin/irbis_nbuv/cgiirbis_64.exe?I21DBN=LINK&P21DBN=UJRN&Z21ID=&S21REF=10&S21CNR=20&S21STN=1&S21FMT=ASP_meta&C21COM=S&2_S21P03=FILA=&2_S21STR=Vvt_2016_3_7

[126] М. Д. Гомеля, В. П. Малін, та В. М. Галімова, “Концентрування іонів міді та визначення ефективності її десорбції з катіонітів в динамічних умовах”, *Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки*, вип. 27, с. 78-84, 2016. [Електронний ресурс]. Доступно: http://nbuv.gov.ua/UJRN/PVVG_2017_27_12

[127] М. Д. Гомеля, Г. Г. Трохименко, та О. В. Глушко, “Вплив іонів жорсткості та взаємний вплив іонів важких металів на ефективність їх сорбції на катіоніті”, *Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки*, вип. 28, с. 104-112, 2017. [Електронний ресурс]. Доступно: http://nbuv.gov.ua/UJRN/PVVG_2017_28_17

[128] О. Хохотва, Л. Бутченко, та М. Гомеля, “Використання модифікованих і композиційних феритних сорбентів для селективного вилучення Cu^{2+} ”, *Технічні науки та технології*, № 1, с. 264-

272,2018.[Электронный ресурс]. Доступно:
http://nbuv.gov.ua/UJRN/tnt_2018_1_30

[129] Ю. И.Аветисян, та А. П. Хохотва,“Синтез композиционного сорбента для удаления ионов тяжелых металлов из сточных вод”,*Восточно-Европейский журнал передовых технологий*,4/10 (76),с. 4-8,2015.doi:10.15587/1729-4061.2015.46497.

[130] F. R. Spellman,*Handbook of Water and Wastewater Treatment Plant Operations*. Boca Raton, USA: CRC Press, 2003.

[131] С. В.Яковлев,И. Г. Краснобородько, и В. М. Рогов,*Технология электрохимической очистки воды*. Ленинград: Стройиздат, 1987.

[132] M. Sillanpää, and M. Shestakova,*Electrochemical Water Treatment Methods. Fundamentals, Methods and Full Scale Applications*. Butterworth-Heinemann, 2017.doi:10.1016/B978-0-12-811462-9.12001-8.

[133] P. K.Holt,G. W. Barton,M. Wark, and C. A.Mitchell, “A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation”,*Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*,vol. 211 (2-3), pp. 233-248,2002. [Online]. Available: <http://hdl.handle.net/10453/534>

[134] N.Adhoum,L. Monser,N. Bellakhal, and J.-E. Belgaied,“Treatment of electroplating wastewater containing Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cr (VI) by electrocoagulation”,*J. Hazard. Mater.*,vol. 112, iss. 3,pp. 207-213,2004. doi:10.1016/j.jhazmat.2004.04.018.

[135] M.Kobyа,N. Erdem, and E. Demirbas,“Treatment of Cr, Ni and Zn from galvanic rinsing wastewater by electrocoagulation process using iron electrodes”,*Desalin. Water Treat.*,vol. 56, iss. 5,pp. 1191-1201,2015. doi:10.1080/19443994.2014.951692.

[136] M.Al-Shannag,Z. Al-Qodah,K. Bani-Melhem,M. R. Qtaishat, andM.Alkasrawi,“Heavy metal ions removal from metal plating wastewater using electrocoagulation: kinetic study and process performance”,*Chem. Eng. J.*,vol. 260,pp. 749-756,2015. doi:10.1016/j.cej.2014.09.035.

[137] J. Lu, Y. Li, M. Yin, X. Ma, and S. Lin, “Removing heavy metal ions with continuous aluminium electrocoagulation: a study on back mixing and

utilization rate of electro-generated Al ions”, *Chem. Eng. J.*, vol. 267, pp. 86-92, 2015. doi:10.1016/j.cej.2015.01.011.

[138] A. de Mello Ferreira, M. Marchesiello, and P.-X. Thivel, “Removal of copper, zinc and nickel present in natural water containing Ca^{2+} and HCO_3^- ions by electrocoagulation”, *Separation and Purification Technology*, vol. 107, pp. 109-117, 2013. doi:10.1016/j.seppur.2013.01.016.

[139] J. Lu, Z.-R. Wang, Y.-L. Liu, and Q. Tang, “Removal of Cr ions from aqueous solution using batch electrocoagulation: Cr removal mechanism and utilization rate of in situ generated metal ions”, *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 104, part A, pp. 436-443, 2016. doi:10.1016/j.psep.2016.04.023.

[140] Z.-H. Yang et al., “The behavior of dissolution/passivation and the transformation of passive films during electrocoagulation: Influences of initial pH, Cr (VI) concentration, and alternating pulsed current”, *Electrochimica Acta*, vol. 153, pp. 149-158, 2015. doi:10.1016/j.electacta.2014.11.183.

[141] L. Xu et al., “Simultaneous removal of cadmium, zinc and manganese using electrocoagulation: influence of operating parameters and electrolyte nature”, *Journal of Environmental Management*, vol. 204, pp. 394-403, 2017. doi:10.1016/j.jenvman.2017.09.020.

[142] M. Prica, S. Adamovic, B. Dalmacija, L. Rajic, J. Trickovic, S. Rapajic, and M. Becelic-Tomin, “The electrocoagulation/flotation study: The removal of heavy metals from the waste fountain solution”, *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 94, pp. 262-273, 2015. doi:10.1016/j.psep.2014.07.002.

[143] S. Elabbaset al., “Treatment of highly concentrated tannery wastewater using electrocoagulation: influence of the quality of aluminium used for the electrode”, *J Hazard Mater.*, vol. 319, pp. 69-77, 2016. doi:10.1016/j.jhazmat.2015.12.067.

[144] H. Wang, H. Wang, C. Gao, and L. Liu, “Enhanced removal of copper by electroflocculation and electroreduction in a novel bioelectrochemical system assisted microelectrolysis”, *Bioresource Technology*, vol. 297, pp. 122507, 2020. doi:10.1016/j.biortech.2019.122507.

[145] A. Talaiekhosani, M. R. Mosayebi, M. A. Fulazzaky, Z. Eskandari, and R. Sanayee, “Combination of TiO₂ microreactor and electroflotation for organic pollutant removal from textile dyeing industry wastewater”, *Alexandria Engineering Journal*, vol. 59, iss. 2, pp. 549-563, 2020. doi:10.1016/j.aej.2020.01.052.

[146] A. Kolesnikov, A. Milyutina, A. Desyatov, and V. Kolesnikov, “Electroflotation recovery of highly dispersed carbon materials from aqueous solutions of electrolyte”, *Separation and Purification Technology*, vol. 209, pp. 73-78, 2019. doi:10.1016/j.seppur.2018.07.014.

[147] J. N. Hakizimana, N. Najid, B. Gourich, C. Vial, Y. Stiriba, and J. Naja, “Hybrid electrocoagulation/electroflotation/electrodisinfection process as a pretreatment for seawater desalination”, *Chemical Engineering Science*, vol. 170, pp. 530-541, 2017. doi:10.1016/j.ces.2017.04.029.

[148] A. Mirshafiee, A. Rezaee, and R. S. Mamoori. “A clean production process for edible oil removal from wastewater using an electroflotation with horizontal arrangement of mesh electrodes”, *Journal of Cleaner Production*, vol. 198, pp. 71-79, 2018. doi:10.1016/j.jclepro.2018.06.201.

[149] V. N. Anopol'skii, V. M. Rogov, N. S. Kurilyuk, P. I. Ushomirskii, “Energy intensiveness of flotation water treatment methods”, *Soviet J. Chem. Technol.*, vol. 10, № 3, pp. 74, 1998.

[150] D. W. Ansorge, “Trennen mit Strom. Abwasseraufbereitung durch Electroflotation”, *Umwelt*, № 6, pp. 66, 1988.

[151] К. А. Мэтис, и Г. П. Галлнос, *Флотация растворенным воздухом и электролитическая флотация. Технология минерального сырья на перепутье. Проблемы и перспективы*. Москва, Россия: Недра, 1992.

[152] Т. А. Харламова, А. В. Колесников, В. А. Бродский, и Е. С. Кондратьева, “Перспективные электрохимические процессы в технологиях очистки сточных вод. [ч.] I. Электрофлотационный метод”, *Гальванотехн. и обраб. Поверхности*, т. 21, № 1, с. 55-62, 2013.

[153] В. А. Колесников и др., *Электрофлотационная технология очистки сточных вод промышленных предприятий*. Москва, Россия: Химия, 2007.

[154] A. V.Kolesnikov et al., “Raising the Efficiency of Electroflotation Extraction of Metals in Multicomponent Systems from Aqueous Media”, *Russ J Appl Chem.*, № 91, pp. 915-919, 2018. doi:10.1134/S1070427218060058.

[155] A. V.Kolesnikov et al., “The role of surfactants in the electroflotation extraction of copper, nickel, and zinc hydroxides and phosphates”, *Theor. Found. Chem. Eng.*, № 49, pp. 1-9, 2015. doi:10.1134/S0040579515010042.

[156] А. В. Колесников, Е. Н. Гайдуков, и В. А. Колесников, “Исследование эффективности электрофлотационного процесса извлечения труднорастворимых соединений скандия из водных сред в присутствии поверхностно-активных веществ”, *Теорет. основы хим. Технологии*, т. 50, № 5, с. 496-501, 2016.

[157] А. В. Колесников, Е. Н. Гайдуков, и В. А. Колесников, “Роль поверхностно-активных веществ в интенсификации и повышении эффективности электрофлотационного процесса извлечения труднорастворимых соединений лантана”, *Теорет. основы хим. технологии*, т. 50, № 2, с. 147-152, 2016. doi:10.7868/S0040357116050055.

[158] В. П. Мешалкин, А. В. Колесников, В. С. Коваленко, и Е. Н. Гайдуков, “Экспериментальные исследования эффективности электрофлотационного процесса извлечения труднорастворимых соединений лантана из водных растворов”, *Докл. АН.*, т. 467, № 2, с. 185-187, 2016.

[159] В. А. Колесников, В. И. Ильин, В. А. Бродский, и А. В. Колесников, “Электрофлотация в процессах водоочистки и извлечения ценных компонентов из жидких техногенных отходов”, *Теоретические основы химической технологии*, т. 51, № 4, с. 361-375, 2017. doi:10.7868/S0040357117040054.

[160] A. M. Gaydukova et al., “Selective separation and extraction of copper (II), iron (II, III), and cerium (III, IV) ions from aqueous solutions by electroflotation method”, *Russ J Appl Chem.*, № 90, pp. 1252-1257, 2017. doi:10.1134/S1070427217080109.

[161] S. Adamovicet al.,“Feasibility of electrocoagulation/flotation treatment of waste offset printing developer based on the response surface analysis”,*Arabian Journal of Chemistry*,vol. 9, iss. 1,pp. 152-162,2016. doi:10.1016/j.arabjc.2015.03.018.

[162] S.Aoudj,A. Khelifa,N. Drouiche, R.Belkada, and D. Miroud,“Simultaneous removal of chromium (VI) and fluoride by electrocoagulation-electroflotation: Application of a hybrid Fe-Al anode”,*Chemical Engineering Journal*,vol. 267,pp. 153-162,2015. doi:10.1016/j.cej.2014.12.081.

[163] T.-K. Tran, K.-F. Chiu, C.-Y. Lin, andH.-J. Leu,“Electrochemical treatment of wastewater: Selectivity of the heavy metals removal process”,*International Journal of Hydrogen Energy*,vol. 42, iss. 45,pp. 27741-27748,2017. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.05.156.

[164] М. Д.Гомеля, О. В.Глушко, та О. М. Рижук,“Оцінка ефективності електрохімічної переробки регенераційних розчинів, що містять іони важких металів”,*Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»*. Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження,№ 1,с. 51-55,2019. [Електронний ресурс]. Доступно: http://nbuv.gov.ua/UJRN/VKPI_hier_2019_1_10

[165] Н. Д.Гомеля, Е. В.Глушко,А. Г.Трохименко, иЛ. И. Бутченко,“Электролитическое извлечение ионов тяжелых металлов из солянокислых растворов”,*Энерготехнологии и ресурсосбережение*, № 1,с. 60-67,2017. [Електронний ресурс]. Доступно: <http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/159191>

[166] Gomelia M.,Trohymenko G., Hlushko O., Shably T. Electroextraction of heavy metals from wastewater for the protection of natural water bodies from pollution. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2018. № 1/10 (91). P. 55-61. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2018.123929>

[167] M. A.Rosa,J. A. Egido, M. C. Márquez,“Enhanced electrochemical removal of arsenic and heavy metals from mine tailings”,*Journal of the Taiwan*

Institute of Chemical Engineers, vol. 78, pp. 409-415, 2017.
doi:10.1016/j.jtice.2017.06.046.

[168] N. A. Bykovsky, E. A. Kantor, P. A. Rahman, L. N. Puchkova, and N. N. Fanakova, "Electrochemical treatment of waste water from nickel in galvanic production", *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*, vol. 350:012029, 2019. doi:10.1088/1755-1315/350/1/012029.

[169] N. M. Yussuf et al., "The enhancement of heavy metal removal from polluted river water treatment by integrated carbon-aluminium electrodes using electrochemical method" *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, vol. 298:012006, 2018. doi:10.1088/1757-899X/298/1/012006.

[170] Монополярные мембраны. [Электронный ресурс]. Доступно: <http://www.azotom.ru/monopolyarnye-membrany/>

[171] Ю. Ю. Лурье, *Аналитическая химия промышленных сточных вод*. Москва: Химия, 1984.

[172] П. П. Коростелев, *Приготовление растворов для химико-аналитических работ*. Москва: Наука, 1964.

[173] Ю. Ю. Лурье, *Справочник по аналитической химии*. Москва: Химия, 1989.

[174] Т. М. Моисеева, "Применение трилона Б для определения кадмия в биологическом материале", *Судебно-медицинская экспертиза*, № 1, с. 28-32, 1959.

[175] А. П. Войцицкий, Б. М. Федишин, та Б. В. Борисюк, *Методи та засоби вимірювання параметрів навколишнього середовища*. Херсон, Україна: Олді-плюс, 2007.

[176] Г. Г. Трохименко, та Н. В. Циганюк, "Дослідження накопичення важких металів у донних відкладеннях Бузького лиману за допомогою атомно-абсорбційної спектрофотометрії", на *II Міжнар. наук.-техн. конф. Інновації в суднобудуванні та океанотехніці*, Миколаїв, 2011, с. 446-448.

[177] О. О. Шумілова, та Г. Г. Трохименко, "Дослідження впливу евтрофікації на вторинне забруднення Бузького лиману важкими", *Вісник НУК: електронне видання*, № 1, с. 56-62, 2012.

[178] Н. В.Циганюк, та Г. Г. Трохименко, “Встановлення вмісту важких металів у донних відкладеннях Бузького лиману за допомогою атомно-абсорбційної спектрофотометрії”, на *VIII Міжнар. наук.-практ. конф. Проблеми екології та енергозбереження в суднобудуванні*, Миколаїв, 2012, с. 269-271.

[179] Н. А. Мешкова-Клименко та ін., *Інтенсифікація технологічних процесів комплексного очищення стічних вод промислово-урбаністичних центрів*. Київ, Україна: ТОВ «ТО Ексклюзив», 2013.

[180] М. Б.Грейвер, С. Б.Кожухов, А. И. Юрьев, и Л. А. Большаков, “Очистка сульфатного кобальтового электролита от меди и никеля методом ионного обмена”, на *13 Российской конференции Экстракция в гидрометаллургии, радиохимии, технологии неорганических и органических веществ*, Москва, 2004, с. 231-232.

[181] І. М.Макаренко, Ю. В.Носачова, та О. І. Іваненко, “Оцінка впливу іонів твердості на ефективність очищення води від іонів міді”, *Вісник НТУУ «КНУ». Серія «Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження»*, № 1 (12), с. 54-59, 2014.

[182] У. Ф. Пиккеринг, *Современная аналитическая химия*. Москва: “Химия”, 1977.

[183] И. Н.Макаренко, И. Н.Трус, А. И.Петриченко, и А. Ю. Кийченко, “Исследование эффективности сорбционной очистки воды от ионов аммония на природных и искусственных сорбентах”, *Энерготехнологии и ресурсосбережение*, № 3, с. 42-48, 2017.

[184] М. В.Бутакова, О. В. Гусева, и С. М. Прорехин, “Изучение влияния нейтрализующих аминов на рабочую обменную емкость катионита КУ-2-8 в схемах конденсатоочистки”, на *VIII науч.-практ. конф. Современные технологии водоподготовки и защиты оборудования от коррозии и накипеобразования*, Москва, 2019, с. 53-59.

[185] М. М.Лин, В. О.Шитова, и Г. Г. Каграманов, “Очистка сточных вод от тяжелых металлов методом ионного обмена”, *Успехи в химии и химической технологии*, 30 (2), с. 109-110, 2016.

[186] М. М.Твердохліб, та М. Д. Гомеля,“Знезалізнення води за допомогою суміші іонообмінних матеріалів”,*Екологічні науки*,№ 1(24), т. 1, с. 165-169,2019. doi:10.32846/2306-9716-2019-1-24-1-29.

[187] H.C. Thomas,“Heterogeneous Ion Exchange in a Flowing System”,*J. Am. Chem. Soc.*,vol. 66,pp. 1664-1666,1944. doi:10.1021/ja01238a017.

[188] M. Hanbali, H. Holail, and H. Hammud,“Remediation of lead by pretreated red algae: adsorption isotherm, kinetic, column modeling and simulation studies”*Green Chemistry Letters and Reviews*,vol. 7, iss. 4,pp. 342-358,2014. doi:10.1080/17518253.2014.955062.

[189] Z.Xu, J.Cai, and B. Pan,“Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems”,*J. Zhejiang Univ. Sci. A*,vol. 14,pp. 155-176,2013. doi:10.1631/jzus.A1300029.

[190] J.Nwabanne, and P.Igbokwe,“Kinetic Modeling of Heavy Metals Adsorption on fixed bed Column”,*International Journal of Environmental Research*,6(4),pp. 945-952,2012.dx.doi:10.22059/ijer.2012.565.

[191] О. П.Хохотва, та Д. В. Хмарський,“Використання фосфорильованих сорбентів для вилучення важких металів з води”, на*VIII Всеукр. наук.-практ. інтернет-конф.Техногенноекологічна безпека України: стан та перспективи розвитку*, Ірпінь, 2017, с. 287-290.

[192] М. Д.Гомеля, І. М.Трус, та В. С. Камаєв,“Очищення води від важких металів при використанні магнетиту”, на*VI Міжнар. наук.-практ. конф.Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти*, Київ, 2019, с. 87-88.

[193] В. П.Малін, М. Д.Гомеля, та В. М. Галімова,“Ефективність застосування катіоніту КУ-2-8 при вилученні іонів міді з води в присутності іонів жорсткості”,*Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки*, вип. 26,с. 45-55, 2016.

[194] І. М.Карп, К. Є.П’яних, та Є. Є. Нікітін,“Проблема утилізації та знешкодження мулових осадів міських стічних вод і шляхи її вирішення (Огляд)”,*Енерготехнологии и ресурсосбережение*,№ 2,с. 35-48, 2017.

[195] В. М.Бабаєв, В. В.Панов, Я. М.Хайло,В. М. Волков, та М. П. Горох,“Альтернативні технологічні рішення проблеми повної утилізації мулового осаду стічних вод”,*Комунальне господарство міст. Серія: Технічні науки та архітектура*,вип. 144,с. 32-42,2018.

[196] В. Д.Погребенник, та А. А. Нестер,“Очищення стічних вод гальванічних виробництв: екологічні та економічні аспекти”,*Енергетика: економіка, технології, екологія*,№ 4,с. 108-113, 2019.

[197] А. А.Пашаян,иД. А. Карманов,“Утилизация гальванических стоков без образования гальваношламов”,*Экология и промышленность России*,т. 22, № 12, с. 19-21,2018. doi:10.18412/1816-0395-2018-12-19-21.

[198] . Е. Ю.Дорохина, и С. Г. Харченко,“Экономика замкнутых циклов: проблемы и пути развития”,*Экология и промышленность России*,т. 21, № 3,с.50-55,2017. doi:10.18412/1816-0395-2017-3-50-55.

[199] І. М.Трус, В. М.Грабітченко, М. Д. Гомеля,“Отримання сірчаної кислоти при електрохімічній переробці елюатів, що містять сульфати”,*Восточно-Европейского журнала передовых технологий*,№ 4/6 (64),с. 10-13,2013.

[200] М. И. Смольников, В. Ф. Марков, Л. Н. Маскаева, О. А.Мокроусова, и А. Е. Бобылев, “Проблемы утилизации отработанных ионообменных смол атомных электростанций (обзор)”,*Бутлеровские сообщения*, 49(3), с. 119-134, 2017.

[201] В. М. Гавриш, Н. П. Черникова, и В. Г. Иванец, “Обзор вариантов переработки отработанных ионообменных смол”, *Ядерна та радіаційна безпека*, вип. 1, с. 25-28, 2010.

[202] International Atomic Energy Agency. *Treatment of Spent Ion exchange Resins for Storage and Disposal*. Vienna,Austria:IAEA, 1985.