

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ ТА ХІМІЇ ВОДИ
ім. А.В. ДУМАНСЬКОГО**

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

БАЛАКІНА МАРГАРИТА МИКОЛАЇВНА

УДК [628.31:628.472.3](542.87+544.725.2)

**ДИСЕРТАЦІЯ
ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ ЗНЕШКОДЖЕННЯ ФІЛЬТРАТИВ
ПОЛІГОНІВ ТВЕРДИХ ПОБУТОВИХ ВІДХОДІВ
ЕЛЕКТРОХІМІЧНИМИ ТА МЕМБРАННИМИ МЕТОДАМИ**

21.06.01 – екологічна безпека

Подається на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук
Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ М.М. Балакіна

Науковий консультант: **Кучерук Дмитро Дмитрович**
доктор хімічних наук, старший науковий співробітник

Київ – 2021

АНОТАЦІЯ

Балакіна М. М. Фізико-хімічні основи знешкодження фільтратів полігонів твердих побутових відходів електрохімічними та мембранними методами. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 21.06.01 “екологічна безпека”. – Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А. В. Думанського НАН України, Київ, 2020

Дисертаційна робота присвячена створенню наукових основ знешкодження та переробки багатокомпонентних токсичних вод полігонів захоронення твердих побутових відходів до нормативних показників з використанням комплексу фізико-хімічних і електрохімічних процесів, спрямованих на зниження ризику забруднення ґрунтових і поверхневих вод, та їх реалізації.

Утворення фільтраційних вод, які містять численні та в значних кількостях компоненти розпаду токсичних неорганічних і мінеральних речовин, є найважливішою проблемою, що виникає при експлуатації полігонів захоронення твердих побутових відходів. Проникаючи в ґрунтові та поверхневі води, фільтрати негативно впливають на рослинність, тварин і людину, при цьому ґрунтові води здатні спровокувати забруднення величезної території. Особливості формування фільтратів, їх багатокомпонентний хімічний склад, який змінюється протягом життєвого циклу полігону, значна відмінність від промислових і міських стічних вод обумовлюють складність знешкодження фільтратів і необхідність розробки методологічних і концептуальних підходів вирішення цієї проблеми, проте в зв'язку з відмінностями в складі забруднень і їх концентрацій на різних полігонах, для кожного конкретного полігону необхідно проведення комплексу досліджень і розробка власної схеми знешкодження.

З цією метою на прикладі фільтратів київських полігонів твердих побутових відходів (ТПВ) № 1 і № 5 розглянута можливість реалізації двох мембранних методів – низьконапірного зворотного осмосу (ЗО), оскільки до сьогоденішнього дня з цією метою застосовуються тільки мембрани середнього та високого тиску, й електродіалізу (ЕД).

Проте і перший, і другий методи потребують перед подачею на мембрани попередньої підготовки вихідної води з метою попередження забруднення мембран, особливо органічними сполуками. Звідси випливає необхідність домембранного очищення фільтрату від органічних домішок.

З метою обґрунтованого вибору методу домембранного очищення фільтрату були досліджені: сорбція на глинистих мінералах і активованому вугіллі, окиснення діоксидом марганцю, пероксидом водню, гіпохлоритом кальцію й озонування без опромінення та з УФ-опроміненням, мікро-, ультра-, нанофільтрація, а також реагентна, електро- та гальванокоагуляція (ГК), яка внесена до реєстру ЮНЕСКО як рекомендований екологічний метод очищення стічних вод. Її використання у поєднанні з процесом фентонівського окиснення уявляється найдоцільнішим завдяки економічності процесу та задовільному очищенню. Вперше застосований для очищення фільтратів полігонів метод при використанні гальванопари залізо/кокс дозволив на 81,4% знизити хімічне споживання кисню при вихідному рН 5, тривалості процесу 30 хв, співвідношенні залізо : кокс = 3 : 1 і кількості пероксиду водню 0,2 моль/дм³. При цьому були частково видалені сполуки амонію та зменшений солевміст, що знижує навантаження на мембрани. Залізовмісний шлам, який утворюється в процесі ГК, може бути використаний у виробництві залізооксидного пігменту. Спосіб очищення фільтратів полігонів ТПВ ГК захищений патентами України (пат. 66206 А Україна; пат. 66206 Україна; пат. 75182 Україна). На запропонований спосіб комплексного очищення фільтратів полігонів ТПВ з використанням вузла ГК також отриманий патент України (пат. 75838 Україна).

Фільтрати київських полігонів ТПВ № 1 і № 5, які розташовані відповідно на території селища Пирогове в Голосіївському районі м. Києва та в Обухівському районі Київської області, відрізняються підвищеним вмістом амонійного азоту, високим хімічним споживанням кисню (ХСК) і значною мінералізацією (табл. 1).

Таблиця 1. Склад зразків фільтратів київських полігонів ТПВ № 5 і № 1

Показники	Визначено в фільтраті полігону ТПВ		Норми на скидання	
	№ 1	№ 5	до водойм	до каналізації
Водневий показник (рН)	8,1	8,9	6,5–8,5	6,5–9,0
Na ⁺ , мг/дм ³	2 310	1 400	200	200
K ⁺ , мг/дм ³	2 018	1 100	—	—
Ca ²⁺ , мг/дм ³	230	100	—	—
Mg ²⁺ , мг/дм ³	180	88,0	—	—
N–NH ₄ , мг/дм ³	370	1 800	2,0	20,0
Fe _{заг.} , мг/дм ³	5,3	4,5	0,3	2,0
Cl ⁻ , мг/дм ³	3 395	2 400	350	240
SO ₄ ²⁻ , мг/дм ³	980	48,0	500	380
F ⁻ , мг/дм ³	не визначали	10,2	—	—
NO ₃ ⁻ , мг/дм ³	300	540	45,0	45,0
NO ₂ ⁻ , мг/дм ³	не визначали	2,6	3,3	3,3
PO ₄ ³⁻ , мг/дм ³	те саме	10,0	3,5	8,0
Mn(II), мг/дм ³	0,34	0,43	0,1	0,68
Pb(II), мг/дм ³	0,04	0,30	0,03	0,1
Cd ²⁺ , мг/дм ³	< 0,001	0,13	0,01	0,05
Cu(II), мг/дм ³	0,03	0,08	0,1	0,3
Zn ²⁺ , мг/дм ³	0,12	0,54	1,0	0,9
Cs ⁺ , мг/дм ³	не визначали	94,0	—	—
Sr ²⁺ , мг/дм ³	те саме	0,64	7,0	26,0
Al ³⁺ , мг/дм ³	”	0,2	0,5	2,75
АПАР, мг/дм ³	”	2,5	0,5	20,0
ХСК, мгО/дм ³	2 038	5 010	15–30	500
Кольоровість, град	2 128	5 440	—	—
Загальна мінералізація, мг/дм ³	9 793	7 587	1 000	1 000

Зворотний осмос, який є альтернативою біологічним і класичним фізико-хімічним методам, що використовувались протягом багатьох років як найбільш прийнятні для очищення фільтратів полігонів, забезпечує одночасне видалення з них неорганічних і органічних компонентів, бактерій, вірусів і інших забруднень.

Робочий тиск при зворотноосмотичній обробці фільтратів полігонів ТПВ, як правило, лежить в інтервалі від 3,6 до 6,0 МПа залежно від вмісту солей, проте зустрічаються технології, де використовується і більший тиск. Так, наприклад, корпорація PALL ROCHEM на першій стадії обробки фільтратів полігонів ТПВ застосовує тиск 8,0–12,0 МПа, на другій – 12,0–20,0 МПа, тоді як економічність зворотноосмотичних процесів значною мірою залежить від тиску, при якому вони здійснюються: чим менший тиск, тим нижчі енергетичні витрати та простіше технологічне обладнання. З цих міркувань вперше було досліджено можливість використання при знесоленні фільтратів полігонів ТПВ низьконапірного зворотного осмосу на композитній мембрані HYDRANAUTICS марки ESPA-1 з поліамідним селективним шаром (виробник Hydranautics A Nitto Group Company, США). Проведені дослідження показали доцільність використання низьконапірного ЗО при очищенні фільтратів київських полігонів № 1 і № 5 від компонентів, які вносять основний вклад до їх складу, а саме іонів Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Cl^- і SO_4^{2-} , до регламентованих норм. Робочий тиск, який при цьому використовувався, становив 1,5–2,0 МПа. Проте виявилось, що низьконапірний ЗО ефективний при видаленні амонійних сполук тільки за умов їх вихідного вмісту до 400 мг/дм^3 . При їх більших вихідних концентраціях зворотному осмосу повинен передувати інший процес, здатний суттєво знизити вміст іонів NH_4^+ .

На підставі цих досліджень здійснені розрахунки очікуваного вмісту основних складових фільтрату полігону ТПВ № 5 у пермеаті ЗО і показано, що отриманий пермеат за всіма показниками, крім амонійного азоту, може бути скинутий у водойми. Розрахований солевміст практично співпав із солевмістом пермеату, отриманого за умов полігону на дослідній установці.

Порівняння одержаних результатів з вмістом основних неорганічних складових фільтратів декількох полігонів ТПВ України дозволило зробити прогнози відносно можливості застосування низьконапірного ЗО при очищенні не тільки фільтрату полігону ТПВ № 5, але й фільтратів інших

полігонів. Таким чином, згідно з результатами здійснених досліджень, низьконапірний ЗО можна вважати цілком придатним для знесолення стабілізованих фільтратів полігонів ТПВ.

Проте досвід показує, що застосування навіть найефективніших систем попереднього очищення не забезпечує повного запобігання відкладення осадів на поверхні мембран. Для періодичного звільнення мембранної поверхні від відкладень і відновлення продуктивності мембран досліджена ефективність низки сполук як компонентів промивного розчину для очищення поліамідних зворотноосмотичних мембран від забруднень, які відкладаються на їх поверхні в процесі обробки фільтратів полігонів ТПВ, і показана висока ефективність фосфатно-трилонового розчину з добавкою додецилсульфату натрію й ізопропілового спирту, який забезпечує повернення робочих характеристик мембрани майже до вихідного рівня. Були проведені випробування запропонованого промивного розчину при промиванні мембран установки очисних споруд РОСНЕМ полігону № 5. Розроблений розчин був рекомендований ВАТ «Київспецтранс» для регенерації мембран в експлуатаційних умовах на установці очисних споруд РОСНЕМ. Склад розробленого промивного розчину захищений патентом 76544 України.

Необхідність зниження вмісту амонійних сполук до подачі фільтрату на зворотноосмотичну обробку обумовила проведення ґрунтовних досліджень з їх видалення осадженням у вигляді струвіту – комплексного мінерального добрива, що містить одночасно азот, фосфор і магній, і промислово не випускається через дорожнечу сировини. За осаджувачі були обрані оксид магнію й ортофосфатна кислота з метою мінімізації підвищення мінералізації фільтрату після осадження та навантаження на мембрану. На прикладі фільтратів київських полігонів № 1 і № 5 було показано, що при використанні обраних оптимальних параметрів – рН 6,2–6,5 і 1,5–го надлишку осаджувачів порівняно зі стехіометричним з фільтратів

видаляється $> 95\%$ амонійних сполук, також на $\sim 15\%$ знижується рівень хімічного споживання кисню обробленого фільтрату. Гідрофосфати кальцію та магнію і гідроксилапатит, які можуть співосаджуватися зі струвітом, також є фосфатними добривами.

Незважаючи на всі переваги ЗО, істотним його недоліком є утворення в процесі знесолення значних об'ємів концентрату, де вміст речовин, від яких здійснюється очищення, значно перевищує вихідний, але він недостатній для подальшої переробки на вторинні матеріальні ресурси.

Концентрування розчинів – одна з основних властивостей електродіалізу (ЕД), завдяки якому він починає широко використовуватися в технологічних схемах. З метою ефективного його використання в Інституті колоїдної хімії та хімії води була розроблена конструкція електродіалізатора-концентратора (ЕДК), особливості якої дозволяють уникнути розігрівання й оплавлення мембран і рамок-прокладок у процесі ЕД, а також сольових відкладень на мембранах при здійсненні високого концентрування солей.

На імітатах зразків фільтрату полігону ТПВ № 5 м. Києва досліджені основні закономірності роботи розробленого ЕДК, і показано, що процес доцільно здійснювати при густині струму (i), яка дорівнює $2,5 \text{ А/дм}^2$, оскільки при більших її значеннях спостерігається суттєвий вплив концентраційних явищ. В обраному режимі вперше за умов полігону було здійснено електродіалізне концентрування ретентату ЗО на дослідно-промисловому зразку розробленого ЕДК – при $i = 2,5 \text{ А/дм}^2$ за 5 год було отримано два розсоли: один з вмістом $190,0 \text{ г/дм}^3$ в основному хлоридних солей, присутніх у фільтраті, інший – з вмістом $165,3 \text{ г/дм}^3$ переважно хлориду, сульфату та гідрокарбонату натрію. Розділення хлоридів і сульфатів розсолу може бути здійснене кристалізацією, сульфат натрію може бути використаний, наприклад, при виробництві кальцинованої соди та скла, з маточного розчину після кристалізації може бути одержаний електролізом хлор, одночасно з яким утворюються каустична сода та водень, або

отриманий гіпохлорит, який може бути використаний безпосередньо на полігоні як антисептик.

Проведені дослідження дозволили вирішити поставлену задачу – створити наукові основи знешкодження та переробки многокомпонентних токсичних вод «старих» і стабілізованих полігонів захоронення твердих побутових відходів до нормативних показників з використанням комплексу фізико-хімічних і електрохімічних процесів, на основі яких були запропоновані принципові блок-схеми комплексної переробки фільтраційних вод київських полігонів ТПВ № 1 і № 5. Схеми базуються на гнучкому блочному принципі, в основу якого покладено використання двох мембранних методів – електродіалізу та зворотного осмосу, що успішно доповнюють один одного. Цим блокам передують інші блоки, що призначені для домембранної обробки фільтратів: механічного очищення для затримування завислих речовин; гальванокоагуляції для очищення від органічних поліютантів; адсорбційного фінішного видалення низькомолекулярних органічних речовин; реагентного видалення амонію; знезараження УФ-опромінюванням; мікрофільтрації для тонкого очищення від завислих часток з метою захисту мембранних елементів перед подачею фільтрату, що підлягає очищенню, на мембранний блок.

Значна увага приділена не тільки очищенню фільтратів, але й комплексній переробці виділених при очищенні компонентів.

Гнучкий блочний принцип дозволяє варіюванням кількістю та порядком розташуванням блоків і тривалістю електродіалізу обробки обирати принципові блок-схеми та прогнозувати рівень очищення фільтраційних вод полігонів ТПВ різного складу. На основі аналізу можливостей електродіалізу та ЗО запропоновані принципові блок-схеми очищення фільтратів ще трьох полігонів України – міст Василькова, Львіва та Сум.

Ключові слова: фільтрати полігонів твердих побутових відходів, низьконапірний зворотний осмос, електродіаліз, домембранна підготовка, коагуляція, електрокоагуляція, гальванокоагуляція, регенерація мембран.

SUMMARY

Balakina M. M. Physico-chemical bases of decontamination of landfill leachate by electrochemical and membrane methods. – Manuscript.

The thesis for a Doctor of Science Degree in Chemistry 21.06.01 – ecological safety. – Dumansky Institute of Colloid Chemistry and Water Chemistry of NAS of Ukraine, Kyiv, 2019.

The thesis is dedicated to creating scientific principles for disposal and recycling of multi-component toxic landfill leachate of municipal solid waste (MSW) normative indicators using a complex of physicochemical and electrochemical processes aimed to reduce the contamination risk of groundwater and surface water, and their implementation.

The most important problem of operating landfills disposal of solid waste is the formation of landfill leachate that contains numerous and in significant quantities the components of decomposition of toxic inorganic and mineral substances. Landfill leachate negatively effect on vegetation, animals and people, groundwater contamination is able to trigger a vast territory by penetrating into the groundwater and surface water. Peculiar properties of landfill leachates such as multi-component chemical composition that changes throughout the life cycle of the landfill and a significant difference from industrial and municipal wastewater determine the complexity decontamination landfill leachates and the necessity to develop methodological and conceptual approaches to solve this problem. However, it is necessary to conduct complex research and develop their own

decontamination schemes due to differences in the composition of contaminants and their concentrations for each landfill.

On the example leachates from Kiev landfill MSW # 1 and # 5 was discussed the possibility of implementing two membrane methods – low-pressure reverse osmosis (RO) because until today only membranes of medium and high pressure are used for this purpose, and electro dialysis (ED).

However, both the first and second methods before filing membrane require of preliminary water preparation to prevent membrane contamination, especially by organic compounds. This implies the necessity for membrane purification of leachate from organic impurities.

With the aim of the reasoned choice of the method for pre-membrane treating leachate were investigated: sorption on clay minerals and activated carbon, oxidation with manganese dioxide, hydrogen peroxide, calcium hypochlorite, and ozonation without irradiation and with UV irradiation, micro-, ultra-, nanofiltration, as well as reagent, electro- and galvanocoagulation (GC) introduced UNESCO register as the recommended ecological method for wastewater treatment.

Their uses in conjunction with the process of Fenton`s oxidation become the most suitable due to the efficiency of the process and satisfactory purification.

The first used for the landfill leachate purification method of iron/coke galvanic couple allowed an 81.4% decrease in the chemical consumption of oxygen at an initial pH of 5, the duration of the process – 30 minutes, the ratio of iron: coke = 3: 1 and the amount of hydrogen peroxide 0.2 mol/dm³. At the same time, ammonium compounds and mineralization were partly removed that decreases membrane load. Iron-containing sludge formed in the process of GC, can be used to product iron oxide pigment. The method of decontamination landfill leachate MSW by GC is protected by Ukrainian patents (pat. 66206 Ukraine, pat. 66206 Ukraine, pat. 75182 Ukraine). Also there is a patent (pat. 75838 Ukraine) for proposed method of complex decontamination leachate of landfill MSW.

The leachate of Kiev landfills MSW # 1 and # 5 located respectively in the village of Pirogov in the Holosiivsky district of Kyiv and in Obukhiv district of the Kiev region, are characterized by high content of ammonia nitrogen, high chemical oxygen consumption (COC) and significant mineralization (Table 1).

Reverse osmosis, that is an alternative to biological and classical physical-chemical methods, have been used for many years as the most suitable for purification of landfill leachates, and ensures the simultaneous removal of inorganic and organic components, bacteria, viruses and other contaminants from them.

Table 1. Composition samples of leachates of Kiev landfills MSW # 1 and # 5

Component	Kiev landfills MSW		Discharge standards	
	# 1	# 5	to water body	to sewage system
Hydrogen Index (pH)	8,1	8,9	6,5–8,5	6,5–9,0
Na ⁺ , mg/dm ³	2 310	1 400	200	200
K ⁺ , mg/dm ³	2 018	1 100	—	—
Ca ²⁺ , mg/dm ³	230	100	—	—
Mg ²⁺ , mg/dm ³	180	88,0	—	—
N–NH ₄ ⁺ , mg/dm ³	370	1 800	2,0	20,0
Fe _Σ , mg/dm ³	5,3	4,5	0,3	2,0
Cl ⁻ , mg/dm ³	3 395	2 400	350	240
SO ₄ ²⁻ , mg/dm ³	980	48,0	500	380
F ⁻ , mg/dm ³	not determined	10,2	—	—
NO ₃ ⁻ , mg/dm ³	300	540	45,0	45,0
NO ₂ ⁻ , mg/dm ³	not determined	2,6	3,3	3,3
PO ₄ ³⁻ , mg/dm ³	ditto	10,0	3,5	8,0
Mn(II), mg/dm ³	0,34	0,43	0,1	0,68
Pb(II), mg/dm ³	0,04	0,30	0,03	0,1
Cd ²⁺ , mg/dm ³	< 0,001	0,13	0,01	0,05
Cu(II), mg/dm ³	0,03	0,08	0,1	0,3
Zn ²⁺ , mg/dm ³	0,12	0,54	1,0	0,9
Cs ⁺ , mg/dm ³	not determined	94,0	—	—
Sr ²⁺ , mg/dm ³	ditto	0,64	7,0	26,0
Al ³⁺ , mg/dm ³	”	0,2	0,5	2,75
Anionic surfactants, mg/dm ³	”	2,5	0,5	20,0
COC, mgO/dm ³	2 038	5 010	15–30	500
Chromaticity, degree	2 128	5 440	—	—
Total mineralization, mg/dm ³	9 793	7 587	1 000	1 000

Processing pressure RO- treatment of landfills leachates, as a rule, ranges of 3.6 to 6.0 MPa, depending on the content of salts, but there are technologies that

use higher pressure. E.g. PALL ROCHEM corporation uses pressure 8.0–12.0 MPa for the first stage of landfills leachates processing and 12.0–20.0 MPa for the second stage. While efficiency of RO process largely depends on the pressure that is carried out: the lower the pressure, the lower energy cost and easier processing equipment.

These considerations, for the first time, the possibility of using the low-pressure reverse osmosis landfill leachate desalination was investigated on the composite membrane with a polyamide selective layer brand of ESPA-1 (manufactured by Hydranautics A Nitto Group Company, USA). The conducted researches have shown the expediency to use low-pressure RO for decontamination leachate of Kiev landfills MSW # 1 and # 5 from the components that make the main contribution to their composition, viz. ions Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Cl^- i SO_4^{2-} , to the regulatory standards. The operating pressure in this case was 1.5–2.0 MPa. However, it appeared low-pressure RO effectively remove ammonium compounds only if their original content is below 400 mg/dm^3 . If the output concentrations is higher, reverse osmosis should be preceded by another process that can significantly reduce the NH_4^+ ions content

Based on these studies, the calculations of the expected content of the main leachate constituents of landfill # 5 of RO permeate have been carried out and it has been shown that the obtained permeate by all parameters, except for ammonium nitrogen, can be discharged to water body. Estimated mineralization practically coincided with the permeate mineralization, obtained in the conditions of landfill on experimental device.

Comparison of the obtained results with the content of the main inorganic leachate components of several landfills in Ukraine has made possible to make forecasts regarding the possibility to use low-pressure RO purification not only for leachate of landfill # 5, but and for other landfills too. Thus, according study made, low-pressure RO can be considered quite suitable for desalination stabilized landfill leachate.

However, experience shows that the application of even the most effective pre-purification systems does not fully prevent the deposition of sediments on the surface of the membranes. For the periodic release of the membrane surface from deposits and the restoration of membrane productivity, the efficiency of a number of compounds as components of a rinsing solution for purification of polyamide reverse osmosis membranes from contaminants deposited on their surface during landfill leachate purification. And it was shown the high efficiency of the phosphate-trilon solution with the addition of sodium dodecyl sulfate and isopropyl alcohol that ensures the return of the membrane performance to almost the initial level. The tests of the proposed washing solution were carried out by membranes washing of treatment facilities installation ROCHEM landfill # 5. The developed solution was recommended OJSC "Kyivspektrans" for membranes regeneration under operational conditions at installation of treatment facilities ROCHEM. Composition of developed wash solution is protected by the patent 76544 of Ukraine.

The necessity to reduce the content of ammonium compounds before reverse osmosis process has caused conduction thorough research in order to remove them by precipitation as struvite – complex mineral fertilizer that contains nitrogen, phosphorus and magnesium. Struvite is not commercially available due to the high cost of raw materials. In order to minimize the increase in mineralization of leachates after precipitation and loading on membrane, magnesium oxide and orthophosphoric acid were selected as precipitators. On the example Kiev leachate landfill # 1 and # 5 it was shown that using chosen optimal parameters – pH of 6.2–6.5 and 1.5-th excess of precipitation, compared with stoichiometric, leachate removes > 95% of ammonium compounds, also on ~ 15% reduces the level of chemical oxygen consumption of treated leachate. Hydrophosphates of calcium and magnesium and hydroxylapatite that coexist with struvite are also phosphate fertilizers.

Despite all RO advantages its essential disadvantage is formation of significant volumes of concentrate containing pollutants in quantities exceeding output, but insufficient for further processing into secondary material resources, during desalination process.

Concentration of solutions – one of the basic properties of electro dialysis (ED), through he begins to be widely used in industrial schemes. In order to use it efficiently, the design of the electro dialator-concentrator (EDC) was developed at the Institute of Colloid Chemistry and Water Chemistry. Its features prevent the heating and melting of membranes and frames in the process of ED as well as saline deposits on the membranes in the implementation high concentration of salts.

The basic patterns of the developed EDC are investigated on the immitates leachate samples of Kiev landfill MSW # 5 and received tests certificate, as well shown, that the process is expedient to carry out at the current density (i), equal to 2.5 A/dm^2 , because significant effect concentration phenomena observed at higher values. Concentration of the RO retentate by electrolysis was performed for the first time in conditions of landfill by pilot-production device EDC at and $= 2.5 \text{ A/dm}^2$ for 5 hours, two brines were obtained: one contained 190.0 g/dm^3 mainly chloride salts presented in leachate, the other contained 165.3 g/dm^3 of predominantly chloride, sulphate and sodium bicarbonate. Separation of chloride and sulfate brine can be accomplished by crystallization, sodium sulfate can be used, for example, in the production of soda ash and glass, from the mother liquor after crystallization, chlorine can be produced by electrolysis, simultaneously caustic soda and hydrogen are formed, or obtained hypochlorite, that can be used directly at landfill as an antiseptic.

The conducted researches have allowed to solve the given task – to create scientific bases of disposal and processing of multicomponent toxic waters of “old” and stabilized landfills of municipal solid waste to normative indicators using a complex of physicochemical and electrochemical processes, on the basis of

which the circuit block schemes of complex processing of leachates for Kiev landfills MSW # 1 and # 5 were proposed. Schemes are based on a flexible block principle, which are substructured on application of two membrane methods- electro dialysis and reverse osmosis successfully complement each other. These blocks are preceded by other blocks intended for pre-membrane treatment of leachate: mechanical treatment for the retention of suspended solids; galvanic coagulation for purification from organic pollutants; adsorption finishing removal of low molecular weight organic substances; reagent removal of ammonium; UV irradiation disinfection; microfiltration for delicate purification of suspended particles in order to protect the membrane elements before submitting the leachate to be purified by membrane unit.

Considerable attention has been not only landfill leachates purification but also the complex processing of components allocated by refinement.

The flexible block principle allows variation in the number and arrangement of blocks and the duration of electro dialysis treatment and to choose the principle flowchart and predict the purification grade of landfill leachates that differ by their composition. Based on the analysis of opportunities of electro dialysis and RO, principal flowcharts for leachate treatment were proposed for three more Ukrainian landfills – the cities of Vasytkov, Lviv and Sumy.

Keywords: landfills leachates, low-pressure reverse osmosis, electro dialysis, pretreatment for membranes, coagulation, electrocoagulation, galvanic coagulation regeneration of the membranes.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

1. Гончарук В. В. Комплексна переробка мінералізованих природних вод з метою одержання питної води та цінних мінеральних речовин /

В. В. Гончарук, Д. Д. Кучерук, В. Ф. Скубченко, Є. А. Цапюк, В. П. Бадеха, В. М. Кочкодан, **М. М. Балакіна**. *Доповіді НАН України*. 2002. № 6. С. 179–183.

Участь у плануванні та проведенні експерименту, трактуванні й узагальненні результатів, оформлення статті.

2. Гончарук В. В. Модифіковані керамічні мембрани в очищенні води від іонів важких металів / В. В. Гончарук, **М. М. Балакіна**, Д. Д. Кучерук, В. Ф. Скубченко. *Доповіді НАН України*. 2002. № 12. С. 164–168.

3. Гончарук В. В. Зворотний осмос низького тиску і нанофільтрація в очищенні та знесоленні води / В. В. Гончарук, **М. М. Балакіна**, Д. Д. Кучерук, В. П. Бадеха, В. Ф. Скубченко. О. О. Самсоні-Тодоров, К. О. Зарицький. *Доповіді НАН України*. 2005. № 2. С. 174–178.

[2, 3] Участь у плануванні роботи, виконанні лабораторних експериментів, пілотних випробуваннях за умов полігону, обговоренні результатів; написання й оформлення статті.

4. Гончарук В. В. Очистка дренажных вод свалок твердых бытовых отходов баромембранными методами / В. В. Гончарук, **М. М. Балакіна**, Д. Д. Кучерук, В. Ф. Скубченко. *Химия и технология воды*. 2006. Т. 28, № 5. С. 462–471.

Постановка задач досліджень, планування та проведення експериментів, трактування, участь у обговоренні й узагальненні результатів і написання статті.

5. Гончарук В. В. Комплексне очищення дренажних вод звалищ твердих побутових відходів / В. В. Гончарук, **М. М. Балакіна**, Д. Д. Кучерук, В. Ф. Скубченко. *Доповіді НАН України*. 2006. № 11. С. 193–198.

Участь у плануванні роботи, виконанні лабораторних експериментів, у пілотних випробуваннях за умов полігону, в обговоренні результатів, написання й оформлення статті.

6. Гончарук В. В. Предмембранная обработка дренажных вод свалок твердых бытовых отходов / В. В. Гончарук, **М. М. Балакіна**, Д. Д. Кучерук, В. Ф. Скубченко, Н. В. Ярошевская, В. Р. Муравьев, М. В. Милюкин, И. Я. Пищай. *Химия и технология воды*. 2007. Т. 29, № 1. С. 42–54.

7. Гончарук В. В. Нанофильтрация в предочистке дренажных вод свалок твердых бытовых отходов / В. В. Гончарук, **М. М. Балакіна**, Д. Д. Кучерук, В. Ф. Скубченко. *Химия и технология воды*. 2007. Т. 29, № 2. С. 182–194.

[6, 7] Постановка задач досліджень, планування експериментів, виконання лабораторних дослідів, участь у пілотних випробуваннях за умов полігону, в обговоренні результатів, написання й оформлення статті.

8. Goncharuk V. V. Water treatment by baromembrane methods based on ceramic membranes / V. V. Goncharuk, D. D. Kucheruk, **M. N. Balakina**, T. Yu. Dul'neva. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2009. V. 31, N 6. P. 396–404.

Участь у постановці задач, проведення літературного пошуку, узагальнення результатів, написання й оформлення статті.

9. Гончарук В. В. Кондиціювання за фторидами природних вод для питних цілей / В. В. Гончарук, **М. М. Балакіна**, Л. А. Деремешко, Д. Д. Кучерук, В. З. Швиденко. *Доповіді НАН України*. 2010. № 2. С. 188–193.

Планування експериментальних досліджень, участь у математичній обробці даних, написання статті.

10. Гончарук В. В. Возможности зворотного осмосу низького тиску в очищенні природних вод від мінерального азоту / В. В. Гончарук, **М. М. Балакіна**, В. О. Осипенко, Д. Д. Кучерук, В. З. Швиденко. *Доповіді НАН України*. 2010. № 3. С. 194–199.

Визначення напрямків досліджень, проведення частини експериментальних робіт, узагальнення отриманих даних.

11. Goncharuk V. V. Electrocoagulation purification of leachate waters of dumping grounds for solid household wastes / V. V. Goncharuk, **M. N. Balakina**, D. D. Kucheruk. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2010. V. 32, N 3. P. 161–166.

12. Гончарук В. В. Очищення фільтратів звалищ твердих побутових відходів від амонійних сполук / В. В. Гончарук, **М. М. Балакіна**, Д. Д. Кучерук. *Доповіді НАН України*. 2010. № 4. С. 193–197.

Постановка задач досліджень, планування, виконання й інтерпретація експериментів, участь у обговоренні результатів, написання й оформлення статті.

13. Goncharuk V. V. Galvanocoagulation in preliminary purification of leachate of landfills of solid household wastes / V. V. Goncharuk, **M. N. Balakina**, D. D. Kucheruk, I. Ya. Pishchai. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2010. V. 32, N 4. P. 235–241.

Постановка задач досліджень, планування, виконання й інтерпретація експериментів, участь у пілотних випробуваннях за умов полігону, у обговоренні результатів, написання й оформлення статті.

14. **Балакіна М. М.** Ефективність домембранних методів очищення дренажних вод полігонів твердих побутових відходів. *Доповіді НАН України*. 2011. № 9. С. 171–179.

15. **Балакіна М. М.** Регенерація поліамідних мембран у процесі очищення дренажних вод полігона твердих побутових відходів. *Доповіді НАН України*. 2011. № 10. С. 168–174.

16. **Балакіна М. М.** Знезалізнення стічних вод на керамічних мембранах. *Доповіді НАН України*. 2012. № 1. С. 187–192.

17. Goncharuk V. V., Water purification of nitrates by low-pressure reverse osmosis method / V. V. Goncharuk, V. O. Osipenko, **M. N. Balakina**, D. D. Kucheruk. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2013. V. 35, N 2. P. 71–75.

Часткове виконання експериментів, участь у обговоренні даних.

18. Goncharuk V. V. Purification of waters containing fluorine by low pressure reverse osmosis for their complex treatment / V. V. Goncharuk, L. A. Deremeshko, **M. N. Balakina**, D. D. Kucheruk. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2013. V. 35, N 3. P. 122–127.

Участь у плануванні експериментальних досліджень, математичній обробці та трактуванні експериментальних даних..

19. **Балакіна М. М.** Очищення стічних вод від амонійних сполук / **М. М. Балакіна**, Д. Д. Кучерук, З. М. Шкавро, М. В. Александров, В. В. Гончарук. *Доповіді НАН України*. 2013. № 4. С. 167–171.

20. **Balakina M. N.** Wastewater purification of biogenic elements / **M. N. Balakina**, D. D. Kucheruk, Yu. S. Bilyk, V. O. Osipenko, Z. N. Shkavro, M. V. Aleksandrov, V. V. Goncharuk. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2013. V. 35, N 5. P. 215–221.

[19, 20] Визначення напрямків досліджень, проведення частини експериментальних робіт, узагальнення отриманих даних.

21. Osipenko V. O. Water purification of nitrates with their deep concentration by the method of electrodialysis / V. O. Osipenko, **M. N. Balakina**, D. D. Kucheruk, V. V. Goncharuk. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2014. V. 36, N 2. P. 75–79.

Часткове виконання експериментальних робіт.

22. Deremeshko L. A. Features of water defluorination by galvano- and electrocoagulation / L. A. Deremeshko, **M. N. Balakina**, D. D. Kucheruk, V. V. Goncharuk. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2014. V. 36, N 4. P. 160–165.

Участь у постановці задач дослідження, плануванні експерименту та трактуванні експериментальних даних.

23. Osipenko V. O. Nitrate-containing brakish water treatment with the obtaining of ammonium fertilizers by electrodialysis / V. O. Osipenko,

M. N. Balakina, D. D. Kucheruk. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2015. V. 37, N 1. P. 38–43.

Часткове виконання експериментальних робіт.

24. **Balakina M. N.** Reagent wastewater treatment from ammonium compounds. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2015. V. 37, N 3. P. 116–121.

25. **Balakina M. N.** Electrodialysis in integrated processing of leachate of solid waste landfills. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2015. V. 37, N 4. P. 179–184.

26. Семінська О. О. Використання зворотного осмосу та нанофільтрації в очищенні стічних вод від фосфатів / О. О. Семінська, Д. Д. Кучерук, **М. М. Балакіна**, В. В. Гончарук. *Доповіді НАН України*. 2015. № 7. С. 150–155.

Планування експериментальних досліджень, участь у математичній обробці експериментальних даних та обговоренні результатів.

27. Semynskaya O. O. Main regularities of reverse-osmotic water purification of phosphates / O. O. Semynskaya, **M. N. Balakina**, D. D. Kucheruk, V. V. Goncharuk. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2016. V. 38, N 1. P. 39–44.

Участь у плануванні експериментальних досліджень, математичній обробці й трактуванні експериментальних даних.

28. Кучерук Д.Д. Очистка воды баромембранными методами на керамических мембранах / Д.Д. Кучерук, **М.Н. Балакіна**, Т.Ю. Дульнева. *Перспективы развития фундаментальных и прикладных исследований в области физики, химии и биологии воды*. [Под ред. В.В. Гончарука]. Киев: Наукова думка, 2011. С. 162–184.

Участь у постановці задач, виконання літературного пошуку, узагальнення результатів, написання й оформлення статті.

29. Спосіб очищення стічних вод: пат. 66206, Україна / В. В. Гончарук, **М. М. Балакіна**, Д. Д. Кучерук, В. Ф. Скубченко. № 2003087673; заявл. 13.08.2003; опубл. 16.05.2005, Бюл. № 5.

30. Спосіб очищення стічних вод: пат. 75182, Україна / В. В. Гончарук, **М. М. Балакіна**, Д. Д. Кучерук, В. Ф. Скубченко. № 2004021197; заявл. 18.02.2004; опубл. 15.03.2006, Бюл. № 3.

31. Спосіб очищення стічних вод звалищ твердих побутових відходів: пат. 75215 Україна / В. В. Гончарук, **М. М. Балакіна**, Д. Д. Кучерук, В. Ф. Скубченко. № 2004042621; заявл. 07.04.2004; опубл. 15.03.2006, Бюл. № 3.

32. Спосіб комплексної переробки дренажних вод звалищ твердих побутових відходів: пат. 75838 Україна / В. В. Гончарук, **М. М. Балакіна**, Д. Д. Кучерук, В. Ф. Скубченко. № 20041210405; заявл. 17.12.2004; опубл. 15.05.2006, Бюл. № 5.

33. Промивний розчин для поліамідних мембран: пат. 76544 Україна / В. В. Гончарук, **М. М. Балакіна**, Д. Д. Кучерук, В. Ф. Скубченко. № 20040604782; заявл. 17.06.2004; опубл. 15.08.2006, Бюл. № 8.

34. Спосіб очищення амонійвмісних стічних вод: пат. 85802 Україна / В. В. Гончарук, **М. М. Балакіна**, Д. Д. Кучерук, В. З. Швиденко, Р. Л. Канінська. № а 2008 02190; заявл. 20.02.2008; опубл. 25.02.2009, Бюл. № 4.

35. Електродіалізатор-концентратор: пат. 95026 Україна / В. В. Гончарук, Д. Д. Кучерук, **М. М. Балакіна**. № 20040604782; заявл. 17.12.2004; опубл. 15.05.2006, Бюл. № 5.

36. Електродіалізатор-концентратор: пат. 97302 Україна / Гончарук В. В., Кучерук Д. Д., **Балакіна М. М.**; № а 2010 06709; заявл. 31.05.2010; опубл. 25.01.2012, Бюл. № 2.

[29–36] Патентний пошук, виконання експериментів, обговорення й інтерпретація отриманих результатів, оформлення заявки на патент.

Відомості про апробацію результатів дисертації

1. Комплексна технологія знешкодження стічних вод звалищ твердих побутових відходів / В. В. Гончарук, Д. Д. Кучерук, В. Ф. Скубченко, В. П. Бадеха, В. М. Кочкодан, **М. М. Балакіна**. «Аква Україна–2003»: матеріали наук.-практ. конф. міжнар. водн. Форуму, 4–6 листопада 2003р. Київ, 2003. С. 202–203.

Участь в проведенні досліджень і трактуванні отриманих результатів.

2. Purification and desalination of sewage effluents degenerated while keeping solid municipal waste products / V. V. Goncharuk, **M. N. Balakina**, D. D. Kucheruk, E. A. Tsapiuk. *Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Application: materials VII Polish-Ukrainian Symposium, September 15–18, 2003. Lublin, 2003. P. 70–72.*

Участь у загальній постановці задач роботи, планування досліджень і безпосередня участь в їх проведенні та трактуванні отриманих результатів.

3. **Балакіна М. М.**, Кучерук Д. Д. Знесолення води нанофільтраційними мембранами. *Розроблення та виробництво продуктів функціонального харчування, інноваційні технології та конструювання обладнання для перероблення сільгоспсировини, культура харчування населення України: матеріали міжнар. наук.-техн. конф., 21–23 жовтня 2003р. Київ, 2004. С. 67–68.*

4. Pretreatment of landfill infiltrated waters before their nanofiltration by coagulation / V. V. Goncharuk, **M. N. Balakina**, O. E. Gomonova, D. D. Kucheruk. *Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Application: materials VIII Polish-Ukrainian Symposium, September 19–24, 2004. Odesa, 2004. P. 79–81.*

5. Очищення артезіанської води зворотним осмосом низького тиску / Д. Д. Кучерук, **М. М. Балакіна**, В. П. Бадеха, К. О. Зарицький. «Аква Україна–2005»: матеріали наук.-практ. конф. міжнар. водн. Форуму, 4–7 жовтня 2005р. Київ, 2005. С. 264.

6. Поліпшення якості питної води нанофільтрацією / **М. М. Балакіна**, Д. Д. Кучерук, В. З. Швиденко, О. О. Семінська. «Аква Україна–2006»: матеріали наук.-практ. конф. міжнар. водн. Форуму, 3–6 жовтня 2006р. Київ, 2006. С. 376–377.

[3 – 6] Участь у загальній постановці задач роботи, планування досліджень і їх проведення та трактування отриманих результатів, написання тез доповідей і представлення їх на конференції.

7. Деремешко Л. А., **Балакіна М. М.** Дефторування природних вод з використанням гальванокоагуляції. *Екологія. Людина. Суспільство*: матеріали XII міжнар. наук.-практ. конф., 13–17 травня 2009р. Київ, 2009. С. 221–222.

Участь у плануванні експериментальних досліджень, математичній обробці та трактуванні експериментальних даних..

8. **Балакіна М. М.**, Гончарук В. В., Кучерук Д. Д. Очищення дренажних вод полігону твердих побутових відходів від органічних домішок. *Екологія, технологія, економіка, водопостачання, каналізація – 2011*: матеріали міжнар. конгресу, 6–10 червня 2011. Ялта, 2011. С. 256–258.

9. Гончарук В. В., Кучерук Д. Д., **Балакіна М. М.** Обратный осмос в очистке природных и сточных вод. *Чисте місто. Чиста ріка. Чиста планета*: матеріали 3-го міжнар. екологічного форуму, 17–18 листопада 2011 р. Херсон, 2011. С.13–17.

[8, 9] Участь у загальній постановці задач роботи, планування досліджень і їх проведення та трактування отриманих результатів, написання тез доповідей і представлення їх на конференції.

10. Очищення нітратовмісних вод зворотним осмосом низького тиску / В. В Гончарук, **М. М. Балакіна**, Д. Д. Кучерук, З. М. Шкавро, В. О. Осипенко. *Чисте місто. Чиста ріка. Чиста планета*: матеріали 4-го міжнар. екологічного форуму, 13–14 вересня 2012 р. Херсон, 2012. С.19–24.

11. Зворотноосмотичне видалення амонійних сполук / В. В Гончарук, **М. М. Балакіна**, Д. Д. Кучерук, З. М. Шкавро, М. В. Александров. *Чисте місто. Чиста ріка. Чиста планета*: матеріали 4-го міжнар. екологічного форуму, 13–14 вересня 2012 р. Херсон, 2012. С. 24–29.

12. Очищення фторовмісних вод зворотним осмосом низького тиску / В. В Гончарук, Л. А. Деремешко, **М. М. Балакіна**, Д. Д. Кучерук. Д. Д. Кучерук: матеріали 4-го міжнар. екологічного форуму, 13–14 вересня 2012 р. Херсон, 2012. С. 30–33.

13. Очищення води від біогенних сполук і фторидів зворотним осмосом низького тиску / **М. М. Балакіна**, Л. А. Деремешко, В. О. Осипенко, Д. Д. Кучерук, З. М. Шкавро, М. В. Александров. *Современные ресурсосберегающие технологии. Проблемы и перспективы*: матеріали II междунар. науч.-практ. конф., 1–5 октября 2012 г. Одесса, 2012. С. 334–339.

[10–13] *Участь у загальній постановці задач роботи, планування досліджень і безпосередня участь в їх проведенні та трактуванні отриманих результатів, написання тез доповідей і представлення їх на конференціях.*

14. **Балакіна М. М.**, Білик Ю. С., Кучерук Д. Д. Очищення природних вод від фосфатів. *Мембранні процеси та обладнання в інноваційних технологіях харчових виробництв*: матеріали всеук. наук.-практ. конф., 27–28 листопада 2012 р. Київ, 2012. С. 9.

Участь у загальній постановці задач роботи, планування досліджень і участь в їх проведенні та трактуванні отриманих результатів, написання тез доповідей і представлення їх на конференції.

15. Очистка инфильтрата свалок с утилизацией отходов / З. М. Шкавро, **М. М. Балакіна**, А. В. Бадеха, А. А. Косоруков, Д. Д. Кучерук. *Екологія, технологія, економіка, водопостачання, каналізація – 2013*: матеріали міжнар. Конгресу, 1–5 червня 2013 р. Ялта, 2013. С. 242–249.

16. Семінська О. О., **Балакіна М. М.**, Кучерук Д. Д. Дефосфотування стічних вод поєднанням реагентного осадження зі зворотноосмотичним доочищенням. *Екологія, технологія, економіка, водопостачання, каналізація – 2013*: матеріали міжнар. Конгресу, 1–5 червня 2013 р. Ялта, 2013. С. 182–184.

[15–16] Участь у загальній постановці задач роботи, плануванні досліджень і участь в їх проведенні та трактуванні отриманих результатів.

17. **Балакіна М. М.** Очищення амонієвмісних стічних вод поєднанням реагентного осадження та зворотного тосмосу низького тиску. *Мембранні процеси та обладнання в харчових технологіях та інженерії*: матеріали міжн. наук.-практ. конф., 25–26 листопада 2014 р. Київ, 2014. С. 30.

18. **Балакіна М. М.**, Кучерук Д. Д., Гончарук В. В. Видалення амонійних сполук з дренажних вод полігонів твердих побутових відходів. *Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти*: матеріали II міжнар. наук.-практ. конф., 8–11 жовтня 2014 р. Київ, 2014. С. 43–46.

Участь у загальній постановці задач роботи, планування досліджень і їх проведення та трактування отриманих результатів, написання тез доповідей і представлення їх на конференції.

19. Наночільтрація та зворотний осмос в очищенні води від фосфатів / О. О. Семінська, Д. Д. Кучерук, **М. М. Балакіна**, В. В. Гончарук. *Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти*: матеріали II міжн. наук.-практ. конф., 8–11 жовтня 2014. Київ, 2014. С. 174–176.

20. Семінська О. О., **Балакіна М. М.**, Кучерук Д. Д. Очищення води від фосфатів зворотним осмосом. *Мембранні процеси та обладнання в харчових*

технологіях та інженерії: матеріали Всеукраїнської науково-практичної конференції, 25–26 листопада 2014. Київ, 2014. С. 40.

21. **Балакіна М.М., Семінська О.О.** Комплексна переробка фільтраційних вод полігонів твердих побутових відходів. *Екологічна безпека держави*: матеріали XIV Всеукраїнської науково-практичної конференції. 23 квітня 2020 р. Київ. С. 58–59.

[19–21] Участь у загальній постановці задач роботи, плануванні досліджень і участь в їх проведенні та трактуванні отриманих результатів.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І СКРОЧЕНЬ	31
ВСТУП	34
РОЗДІЛ 1. УТВОРЕННЯ, СКЛАД І СПОСОБИ ЗНЕШКОДЖЕННЯ ФІЛЬТРАЦІЙНИХ ВОД ПОЛІГОНІВ ТВЕРДИХ ПОБУТОВИХ ВІДХОДІВ (огляд літератури)	44
1.1. Утворення фільтраційних вод полігону захоронення твердих побутових відходів. Життєвий цикл полігону	44
1.2. Вплив полігонів ТПВ на навколишнє середовище та здоров`я людини	51
1.3. Аналіз існуючих методів і технологій обробки фільтратів полігонів твердих побутових відходів	58
1.3.1. Використання рециркуляції та спільної обробки з міськими стічними водами	59
1.3.2. Біологічна обробка фільтратів полігонів ТПВ	63
1.3.3. Фізичні та хімічні методи обробки фільтратів полігонів ТПВ	66
1.3.4. Мембранна фільтрація	78
1.3.5. Гібридні схеми очищення фільтратів полігонів ТПВ	81
РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ	98
2.1. Об'єкти досліджень	98
2.2. Методики досліджень	101
2.2.1. Методики домембранної обробки фільтратів полігонів ТПВ	101
2.2.1.1. Методика обробки фільтратів полігонів ТПВ сорбційними методами	101
2.2.1.2. Методика обробки фільтратів полігонів ТПВ окиснювальними методами	101
2.2.1.3. Методика обробки фільтратів полігонів ТПВ мікро-, ультра- та нанофільтрацією	102

2.2.1.4. Методика очищення фільтратів полігонів ТПВ коагуляцією	106
2.2.1.5. Методика очищення фільтратів полігонів ТПВ електрокоагуляцією	108
2.2.1.6. Методика очищення фільтратів полігонів ТПВ гальванокоагуляцією	109
2.2.2. Методики дослідження зворотноосмотичної обробки фільтратів полігонів ТПВ	112
2.2.2.1. Визначення ефективності окиснення нітрит-іонів	115
2.2.2.2. Методика визначення знаку заряду мембрани	116
2.2.2.3. Методика визначення ефективності дії фосфатного регенераційного розчину	117
2.2.3. Методика осадження струвіту	119
2.2.4. Методика дослідження електродіалізного процесу	119
2.3. Методи аналізу складових фільтратів полігонів ТПВ	127
2.3.1. Визначення вмісту полярних обмежено-летких органічних сполук у фільтраті полігонів ТПВ хроматографічними методами	127
2.3.2. Визначення хімічного споживання кисню	131
2.3.3. Визначення кольоровості	131
2.3.4. Визначення концентрації іонів натрію та калію	131
2.3.5. Визначення концентрації іонів кальцію та магнію	132
2.3.6. Визначення концентрації сульфат-іонів	132
2.3.7. Визначення концентрації хлорид-іонів	132
2.3.8. Визначення концентрації фторид-іонів	133
2.3.9. Визначення концентрації іонів амонію	133
2.3.10. Визначення концентрації нітрат-іонів	133
2.3.11. Визначення концентрації нітрит-іонів	134
2.3.12. Визначення концентрації фосфат-іонів	134
2.3.13. Визначення загального вмісту заліза	134
2.3.14. Вимірювання водневого показника	135

	29
2.4. Оцінка достовірності експериментальних результатів	135
РОЗДІЛ 3. ДОМЕМБРАННА ОБРОБКА ФІЛЬТРАЦІЙНИХ ВОД	
ПОЛІГОНІВ ТПВ	138
3.1. Органічні забруднювачі фільтрату полігону ТПВ № 5	142
3.2. Використання окиснювальних методів в очищенні фільтрату полігону	144
3.3. Використання сорбційних методів	146
3.4. Баромембранні методи в попередній підготовці фільтрату полігону ...	146
3.5. Попереднє очищення фільтрату полігону коагуляцією	151
3.6. Електрокоагуляція в очищенні фільтратів полігонів ТПВ	162
3.7. Гальванокоагуляційна обробка фільтратів полігонів ТПВ	178
3.8. Знезалізнення фільтрату полігону ТПВ на керамічних мембранах	194
РОЗДІЛ 4. НИЗЬКОНАПІРНИЙ ЗВОРОТНИЙ ОСМОС В ОЧИЩЕННІ	
ФІЛЬТРАТІВ ПОЛІГОНІВ ТПВ	202
4.1. Вплив визначальних чинників на затримуючу здатність і питому продуктивність мембрани ESPA-1	204
4.2. Визначення робочих параметрів зворотноосмотичного процесу очищення фільтратів полігонів ТПВ	217
4.3. Регенерація зворотноосмотичних поліамідних мембран	227
РОЗДІЛ 5. ВИДАЛЕННЯ АМОНІЙНИХ СПОЛУК ІЗ ФІЛЬТРАТІВ	
ПОЛІГОНІВ ТПВ	239
5.1. Вплив вихідного значення рН реакційного середовища на видалення іонів NH_4^+	242
5.2. Кінетичні закономірності реакції зв'язування іонів амонію в струвіт	244
5.3. Вплив співвідношення $\text{NH}_4^+ : \text{PO}_4^{3-} : \text{Mg}^{2+}$ на видалення амонійних сполук	250
5.4. Видалення амонійних сполук з фільтратів полігонів ТПВ зв'язуванням у струвіт	253

РОЗДІЛ 6. ЕЛЕКТРОДІАЛІЗНЕ КОНЦЕНТРУВАННЯ РЕТЕНТАТУ ЗВОРотноОСМОТИЧНОГО ЗНЕСОЛЕННЯ ФІЛЬТРАТУ ПОЛІГОНУ ТПВ	259
6.1. Вивчення ефективності процесу глибокого концентрування імітатів фільтрату полігону ТПВ в ЕДК спеціальної конструкції	263
6.2. Електродіалізне концентрування ретентату зворотноосмотичного знесолення фільтрату полігону ТПВ № 5 м. Києва	269
6.2.1. Концентрування ретентату зворотноосмотичного знесолення фільтрату полігону за лабораторних умов	269
6.2.2. Результати випробування дослідно-промислового зразка ЕДК спеціальної конструкції на полігоні ТПВ № 5 м. Києва	273
РОЗДІЛ 7. ВАРІАНТИ КОМПЛЕКСНОЇ ПЕРЕРОБКИ ФІЛЬТРАЦІЙНИХ ВОД ПОЛІГОНІВ ТПВ	277
ВИСНОВКИ	295
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	298

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І СКОРОЧЕНЬ

- АПАР – аніонні поверхнево-активні речовини
- ГДК – гранично допустима концентрація
- ГК – гальванокоагуляція
- ДГОСА – дігідроксосульфат алюмінію
- ДР – добуток розчинності
- ЕД – електродіаліз
- ЕДК – електродіалізатор-концентратор
- ЕК – електрокоагуляція
- ЗО – зворотний осмос
- ЗОВ – загальний органічний вуглець
- ІКХХВ – Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України
- ІПС – ізопропіловий спирт
- ККМ – критична концентрація міцелоутворення
- МАФ – магній-амоній-фосфат
- НТЦВВ – Науково-технічний центр випробування води
- НФ – нанofільтрація
- ПАР – поверхнево-активні речовини
- СА – сульфат алюмінію
- СЗ – сульфат заліза
- ТПВ – тверді побутові відходи
- ХСК – хімічне споживання кисню
- AOP`s – процеси посиленого окиснення, Advanced Oxidation processes
- C_0 – вміст компонента (концентрація) в вихідному розчині
- C_d – концентрація діалізату
- C_k – кінцева концентрація речовини

C_{Π} – вміст компонента (концентрація) в розчині (пермеаті), що пройшов крізь мембрану

C_P – концентрація розсолу

D_{λ} – оптична густина розчину при довжині хвилі λ

E_m – енерговитрати на електродіалізне перенесення 1 кг солі

F – число Фарадея

f – коефіцієнт активності

ΔH – теплота гідратації іона

I – сила струму

i – густина струму

i_a – анодна густина струму

J_w – об'ємний потік, водопроникність, питома продуктивність мембрани

k – конверсія пермеату (конверсійне співвідношення, ступінь відбору пермеату, відношення відібраного пермеату до загальної кількості стоку, що обробляється)

k' – константа швидкості реакції

k_p – коефіцієнт проникності розчиненої речовини для конкретної мембрани

k_w – коефіцієнт проникності води для конкретної мембрани

M_r – молярна маса

m_f – фактичний масоперенос

m_t – теоретичний масоперенос

n – заряд іону

NaДДС – додецилсульфат натрію

ΔP – перепад тиску, трансмембранний тиск

pH_0 – вихідне значення рН

pH_K – кінцеве значення рН

Q – співвідношення залізо : кокс у завантаженні гальванокоагулятора

Q_C – кількість (%) іонів NH_4^+ , зв'язаних у струв'їт

q – об'єм фільтрату, що пройшов через одиницю площі мембрани за час τ

R – селективність, затримувальна здатність мембрани

R_m – гідравлічний опір мембрани

R' – універсальна газова постійна

r_0 – питомий опір модифікуючого шару

S – площа робочої поверхні мембрани

S_C – розчинність струвіту

T – термодинамічна температура

U – напруга на електродах

V – об'єм фільтрату, отриманого за одиницю часу з одиниці робочої поверхні мембрани

W – електроенергія, що споживається на видалення 1% забруднень

η – в'язкість розчину

η_r – вихід за струмом

λ – довжина хвилі

μ – коефіцієнт динамічної в'язкості розчину

$\Delta\pi$ – перепад осмотичного тиску на мембрані

τ – тривалість експерименту

ВСТУП

Актуальність теми. Відходи життєдіяльності людини є глобальною екологічною проблемою сучасності. Якщо до певного часу ці відходи перероблялися природним шляхом в природних умовах, то пізніше з'явилися нові матеріали, природне розкладання яких може тривати сотні років, а таке антропологічне навантаження природі вже не під силу. До того ж сучасна кількість створених відходів величезна – об'єм світових полігонів і звалищ росте зі швидкістю двох трильйонів тонн на рік. Сьогодні планета Земля перебуває в режимі сміттевої катастрофи.

На території нашої країни щорічно утворюється близько 50 млн. м³ побутових відходів. До речі, Україна відноситься до десятки країн з найбільшим об'ємом сміття на одного мешканця.

Найбільш поширеним способом поводження з побутовими відходами в світовій практиці до теперішнього часу є їх складування на полігонах захоронення твердих побутових відходів (ТПВ). Так, в Україні захоронюють майже всі відходи – 94,4 %, і тільки 2,4 % спалюють і 3,09 % – переробляють.

Полігони ТПВ є об'єктами високого екологічного ризику. В процесі їх експлуатації утворюються екологічно небезпечні високонцентровані за мінеральними й органічними речовинами стічні води – фільтрати.

Одним з основних факторів, від якого значною мірою залежить хімічний склад фільтратів, є етап життєвого циклу полігону. Загальноприйнятим є поділ фільтратів на «молодий», «старий» і стабілізований.

«Молодий» фільтрат утворюється протягом перших 3–10 років, коли під впливом аеробних і анаеробних біологічних процесів в «тілі» полігону відбувається гідроліз і окиснення органічних сполук з утворенням кислот. Для зниження надзвичайно високого вмісту органічних речовин у «молодому» фільтраті слід надавати перевагу біологічним методам.

Приблизно через 10 років починається утворення «старого» фільтрату. Відбувається ферментативне розкладання кислот, утворених на попередньому етапі. Йде поступове зменшення вмісту органічної складової, але підвищується кількість сполук, які важко окиснюються. Через 30–40 років від початку складування ТПВ починається стабілізація біохімічних процесів. Стабільна фаза триває до 100 років, при цьому фільтрат містить високу концентрацію мінеральних сполук і сполук, які важко окиснюються.

Другим основним фактором, який впливає на склад фільтратів, є морфологія відходів. Дослідження зарубіжних і вітчизняних вчених протягом останніх десятиліть показали, що відходи, які збираються від населення, містять значну кількість, до ста найменувань, токсичних сполук.

Основною небезпечною причиною негативного впливу фільтратів полігонів на навколишнє природне середовище є проникнення в ґрунтові води, що призводить до поступового заміщення їх водами антропогенного походження, тобто до закономірної необоротної зміни макро- та мікрокомпонентного складу природних вод. Негативний вплив фільтратів, зрештою, поширюється і на поверхневі води. При цьому забруднення відбувається не тільки в безпосередній близькості від полігонів, а й на величезній території, що є серйозною небезпекою для навколишнього середовища та людини.

Зниження негативного впливу фільтратів полігонів ТПВ на об'єкти гідросфери є однією з невирішених екологічних і соціальних проблем урбанізованих територій.

Кардинально вирішити проблему забезпечення екологічної безпеки регіонів розміщення «старих» і стабілізованих полігонів ТПВ можна шляхом створення безстічних або маловідходних технологій за рахунок використання комплексу фізико-хімічних і хімічних методів їх очищення та концентрування. Проте задача ускладнюється наявністю суттєвих відмінностей в складі фільтратів різних полігонів ТПВ, що вимагає при

проведенні комплексу досліджень індивідуального підходу в кожному окремому випадку.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота відповідає Закону України «Про основні засади (стратегію) державної екологічної політики України на період до 2020 року», де в розділі «Поліпшення екологічної ситуації та підвищення рівня екологічної безпеки» одними зі стратегічних цілей визначаються «забезпечення зберігання побутових відходів на спеціалізованих та екологічно безпечних полігонах» і «запровадження новітніх технологій утилізації твердих побутових відходів».

Робота була виконана у відділі хімії, фізики та біології води Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А. В. Думанського НАН України відповідно до науково-дослідних тематик відділу й Інституту: «Розробка промислових розчинів для промивки мембран установки очисних споруд «Рокем» на полігоні № 5» (2001 р., госпдоговір № 8/2001, виконавець); «Розробка технології знешкодження стічної води звалищ у с. Пирогове та с. В. Дмитровичі» (2002–2003 рр., реєстраційний номер РК 0103U008143, виконавець); «Розробка технології знешкодження фільтратів звалищ побутових відходів» (2003–2004 рр., № держреєстрації: 0103U008143, виконавець); «Розробка фізико–хімічних основ комплексної переробки стічних вод звалищ твердих побутових відходів» у рамках комплексної програми НАН України «Новітні медико-біологічні проблеми та оточуюче середовище людини» (2004–2006 рр., № держреєстрації 0104U007042, відповідальний виконавець); «Дослідження процесів виділення солей з концентратів, одержаних при обробці стічних вод звалищ твердих побутових відходів (ТПВ) електродіалізом. Розробка технологічної схеми утилізації концентратів стічних вод звалищ ТПВ» (2007–2009 рр., № держреєстрації 0107U005637, виконавець); «Стратегія розвитку досліджень у галузі хімії, фізики, біології води та фундаментальних основ колоїдної хімії» (2007–

2011 рр., № держреєстрації 0107U000148, виконавець); «Створення наукових засад управління процесами вилучення і трансформації органічних і неорганічних речовин при обробці води» (2007–2011 рр., № держреєстрації 0107U000149, виконавець); «Розробка та виготовлення мембранних комплексів для концентрування та розділення солей при створенні безвідходних технологій знесолення мінералізованих вод» (2009 р., № держреєстрації 01090003758, виконавець); «Дослідно-промислові випробування та впровадження новітніх мембранних і сорбційних технологій з використанням наноматеріалів та активованого вугілля з сировини Донецького басейну для одержання якісної питної води з природних вод» (2011 р., № держреєстрації 0111U002755, виконавець); «Створення концепції управління біологічною активністю та фізико-хімічними властивостями води, у тому числі її ізотопним складом, при очищенні природних вод з урахуванням сучасних вимог до якості питної води» (2012–2016 рр., № держреєстрації 0112U000038, виконавець); «Розробка нових підходів до оцінки та кондиціювання якості води» (2012–2016 рр., № держреєстрації 0112U000040, виконавець); «Фундаментальні основи ефективного використання комплексу хімічних, фізичних і біологічних методів дослідження водних систем» (2017–2021 рр., № держреєстрації 0117U000016, виконавець); «Розвиток наукових основ хімії, фізики та біології води» (2017–2021 рр., № держреєстрації 0117U000014, виконавець).

Мета та завдання дослідження. *Мета дослідження* полягала в створенні наукових основ знешкодження та переробки токсичних багатокомпонентних «старих» і стабілізованих фільтратів полігонів захоронення твердих побутових відходів до нормативних показників на основі раціонального поєднання комплексу електрохімічних і мембранних процесів.

Задачі дослідження:

- обґрунтувати екологічну доцільність процесу або поєднання декількох процесів попередньої обробки висококонцентрованих за органічними сполуками фільтратів ТПВ шляхом отримання й аналізу порівняльних даних про ефективність застосування цих методів обробки;
- обґрунтувати доцільність використання низьконапірного зворотного осмосу при очищенні висококонцентрованих за мінеральними речовинами фільтратів полігонів ТПВ;
- визначити специфічні умови раціонального застосування поліамідних мембран низького тиску при знесоленні та доочищенні стічних вод, висококонцентрованих за органічними та мінеральними речовинами;
- запропонувати, обґрунтувати та дослідити регенеруючу дію розчинів різного складу на поліамідні мембрани, що працюють в умовах знесолення та доочищення фільтрату полігону ТПВ, і оцінити їх ефективність;
- обґрунтувати та дослідити екологічно прийнятні методи ефективної утилізації амонійних сполук з концентрованих фільтратів шляхом отримання комплексного азотно-фосфатного добрива пролонгованої дії;
- визначити оптимальні умови концентрування ретентату після низьконапірного зворотноосмотичного знесолення шляхом використання вдосконаленої конструкції електродіалізатора-концентратора;
- проаналізувати й узагальнити отримані дані для створення наукових основ комплексного й екологічно безпечного знешкодження високотоксичних фільтратів «старих» і стабілізованих полігонів ТПВ.

Об'єкт дослідження – фізико-хімічні закономірності процесів видалення неорганічних і органічних поліютантів з токсичних висококонцентрованих фільтратів «старих» і стабілізованих полігонів ТПВ.

Предмет дослідження – знешкодження токсичних висококонцентрованих фільтратів «старих» і стабілізованих полігонів ТПВ електрохімічними та мембранними методами.

Методи дослідження. Вибір методів знешкодження фільтратів полігонів захоронення ТПВ здійснювали із залученням таких методів очищення стічних вод, як сорбція на глинистих мінералах і активованому вугіллі, окиснення діоксидом мангану, пероксидом водню, гіпохлоритом кальцію й озонуванням, мікро-, ультра-, нанофільтрацією та низьконапірним зворотним осмосом, коагулюванням алюмо- та залізовмісними коагулянтами, електро- та гальванокоагуляцією, хімічним осадженням і електродіалізом. В процесі зворотноосмотичної обробки визначали потенціал течії мембрани за методикою, запатентованою в ІКХХВ ім. А. В. Думанського НАН України (ІКХХВ). Експерименти з електродіалізу проводились в електродіалізаторі-концентраторі, також запатентованому та виготовленому в ІКХХВ. При обробці результатів експериментів використовували математичний апарат теорії конвективного фільтрування та графоаналітичний метод визначення порядку реакції.

Полярні обмежено-леткі органічні складові фільтрату полігону ТПВ № 5 визначали за методикою, розробленою в ІКХХВ. Решту аналізів з визначення вмісту компонентів фільтрату до та після обробки проводили за стандартними методиками.

Наукова новизна одержаних результатів полягає у науковому обґрунтуванні та реалізації методів знешкодження висококонцентрованих токсичних фільтратів полігонів ТПВ та їх реалізації на реальному об'єкті. До основних результатів, які відображають наукову новизну роботи, належать:

– вперше запропоновано використання для очищення фільтратів полігонів ТПВ процесу гальванокоагуляції в поєднанні з каталітичним окисненням, що передбачає введення пероксиду водню в систему; результати захищені патентами 66206, 75182, 75215 України; за умов полігону ТПВ № 5 проведено гальванокоагуляційне очищення фільтрату;

– вперше встановлено межі вихідних концентрацій складових фільтратів полігонів ТПВ, при яких низьконапірна поліамідна

зворотноосмотична мембрана придатна для їх ефективного видалення до регламентованих норм;

– запропоновано склад фосфатно-трилонового промивного розчину з добавкою додецилсульфату натрію й ізопропілового спирту для регенерації поліамідних мембран при зворотноосмотичній обробці фільтратів полігонів ТПВ, на який отримано патент України 76544;

– визначено раціональні умови перебігу процесу осадження іонів амонію з одержанням комплексного мінерального добрива пролонгованої дії з токсичного фільтрату полігону ТПВ, на що отримано патент України 85802;

– досліджений процес концентрування-знесолення імітатів фільтрату з солевмістом, близьким до вмісту солей у ретентаті зворотного осмосу в електродіалізаторі-концентраторі удосконаленої конструкції, розробленої в ІКХХВ;

– запропоновано принципові блок-схеми комплексної переробки фільтраційних вод «старих» і стабілізованих полігонів ТПВ, які базуються на гнучкому принципі, в основу якого покладено використання двох мембранних методів – електродіалізу та зворотного осмосу з попередньою домембранною обробкою фільтратів; запропонована переробка одержаних шламів на вторинні матеріальні ресурси.

Практичне значення отриманих результатів. Визначені фізико-хімічні параметри процесів гальванокоагуляційної, зворотноосмотичної й електродіалізаційної обробки фільтратів полігонів виправдали себе при пілотних випробуваннях за умов полігону.

Розрахунки на основі встановлених при дослідженнях меж вихідних концентрацій складових фільтратів полігонів ТПВ, при яких низьконапірна поліамідна зворотноосмотична мембрана придатна для їх видалення до регламентованих норм, дозволили прогнозувати можливість застосування низьконапірного зворотного осмосу тиску при очищенні не тільки фільтрату полігону ТПВ № 5. Проведено пілотні випробування роботи низьконапірного

мембранного елемента в складі експериментальної установки продуктивністю 0,5 м³/год, на основі результатів роботи якої рішенням спільного засідання науково-технічних рад Держжитлокомунгоспу України та Київської міської адміністрації рекомендовано здійснити заходи по створенню першої промислової установки продуктивністю до 10 м³/год для знешкодження фільтрату, що накопичений на полігоні № 5. Розрахований на основі лабораторних досліджень солевміст одержаного пермеату практично співпав із солевмістом пермеату, отриманого за умов полігону на пілотній установці.

Запропонований і запатентований розчин для регенерації поліамідних мембран був використаний для промивання мембран установки очисних споруд РОСНЕМ на полігоні № 5 і рекомендований ВАТ «Київспецтранс» для регенерації мембран в експлуатаційних умовах на установці очисних споруд РОСНЕМ.

Запропоновані на основі проведених досліджень принципові блок-схеми комплексної переробки фільтраційних вод київських полігонів ТПВ № 1 і № 5 дозволяють не тільки очищати фільтрати до регламентованих норм, але і передбачають переробку утворених відходів на цінні мінеральні речовини. Гнучкий блочний принцип розроблених схем дозволяє варіюванням кількістю та порядком розташування блоків і тривалістю електродіалізної обробки обирати принципові блок-схеми та прогнозувати рівень очищення фільтраційних вод полігонів ТПВ різного складу.

Особистий внесок здобувача. Авторіві належать наукові ідеї та теоретичні висновки, що виносяться на захист. Вибір об'єктів дослідження, постановка задач, проведення експериментів, інтерпретація й узагальнення отриманих результатів і формулювання висновків виконано автором особисто. Спільно з академіком НАН України В.В. Гончаруком проводилось планування етапів роботи та обговорення окремих результатів. Результати досліджень, виконаних у співавторстві, представлені в наукових статтях,

одержані за особистою участю автора на всіх етапах. Всі співавтори брали участь в обговоренні спільних публікацій. Здобувачем опубліковано п'ять статей одноосібно.

Проведення пілотних випробувань за умов ПТПВ № 5 здійснювалось спільно з д.х.н. Д.Д. Кучеруком, наук. співроб. В.Р. Муравйовим і наук. співроб. І.Я. Піщаєм, постановку та проведення молекулярно-масового розподілу органічних сполук дренажних вод методом гель-проникної хроматографії виконано спільно з д.х.н., ст. наук. співроб. М.В. Мілюкіним, розгорнутий аналіз зразків фільтратів полігонів ТПВ проведено співробітниками Науково-технічного центру випробування води ІКХХВ.

Апробація результатів дисертації. Результати досліджень за темою дисертації представлені й обговорені на Міжнародних і Українських форумах, конгресах, конференціях, семінарах, симпозіумах: Міжнародному Водному Форумі «Аква Україна – 2003» (Київ, 2003), VII Polish-Ukrainian Symposium on Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Application (Lublin, 2003), Міжнародній науково-технічній конференції «Розроблення та виробництво продуктів функціонального харчування, інноваційні технології та конструювання обладнання для перероблення сільгоспсировини, культура харчування населення України (Київ, 2004), VIII Ukrainian-Polish Symposium “Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Application” (Odesa, 2004), Науково-практичні конференції III міжнародного водного форуму «Аква Україна – 2005», Міжнародному Водному Форумі «Аква Україна – 2006», Українському науковому семінарі «Мембранні і сорбційні процеси і технології» (Київ, 2009), XII Міжнародній науково-практичній конференції «Екологія. Людина. Суспільство» (Київ, 2009), XIII Міжнародній науково-практичній конференції «Екологія. Людина. Суспільство» (Київ, 2010), Міжнародному конгресі «Екологія. Технологія, Економіка. Водопостачання. Каналізація–2011» (Ялта, 2011 р.), 3-ому

Міжнародному Екологічному форумі «Чисте місто. Чиста ріка. Чиста планета» (Херсон, 2011), 4-ому Міжнародному Екологічному форумі «Чисте місто. Чиста ріка. Чиста планета» (Херсон, 2012), 2-ой международной научно-практической конференции «Современные ресурсосберегающие технологии. Проблемы и перспективы» (Одесса, 2012), Всеукраїнській науково-практичній конференції «Мембранні процеси та обладнання в інноваційних технологіях харчових виробництв» (Київ, 2012 р.), Міжнародному конгресі «Екологія. Технологія, Економіка. Водопостачання. Каналізація–2013» (Ялта, 2013 р.), Міжнародній науково-практичній конференції «Технології очищення води – технічні, біологічні та екологічні аспекти» (Київ, 2013), II Міжнародній науково-практичній конференції «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти» (Київ, 2014), Міжнародній науково-практичній конференції «Мембранні процеси та обладнання в харчових технологіях та інженерії» (Київ, 2014)

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 57 наукових робіт, у тому числі 27 статей у фахових виданнях, з них 12 – у SCOPUS, 8 патентів України, розділ у монографії, тези 21 доповіді на міжнародних і українських наукових конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається з анотації, вступу, 7 розділів, висновків, 90 рисунків, 49 таблиць і списку використаних джерел з 533 найменувань. Робота викладена на 354 сторінках друкованого тексту.

РОЗДІЛ 1
УТВОРЕННЯ, СКЛАД І СПОСОБИ ЗНЕШКОДЖЕННЯ ФІЛЬТРАЦІЙНИХ
ВОД ПОЛІГОНІВ ТВЕРДИХ ПОБУТОВИХ ВІДХОДІВ
(огляд літератури)

1.1. Утворення фільтраційних вод полігону захоронення твердих побутових відходів. Життєвий цикл полігону

Полігони твердих побутових відходів (ТПВ) – це спеціальні інженерно-екологічні комплекси, призначені для складування твердих побутових відходів відповідно до санітарних вимог, їх знешкодження та захоронення [1, с. 10]. На даний момент це найбільш поширений спосіб знищення ТПВ через його економічні переваги – в США захоронюється на полігонах 73, Великобританії – 90, Німеччині – 70, Франції – 52, Японії – 30, Швейцарії – 26 % ТПВ [2, р. 17]. І можна припустити, що в перспективі роль полігонів не зменшиться. Захоронення на полігонах залишається необхідним для відходів, які не піддаються вторинній переробці, вогнетривких або таких, що згорають з виділенням токсичних речовин [3, с. 12]. В Україні за оцінками фахівців Євросоюзу щорічно утворюється 24 млн. т небезпечних відходів, з них 75 % зберігаються на полігонах [4].

Склад і об'єм побутових відходів надзвичайно різноманітний і залежить не тільки від країни та від місцевості, а й від багатьох інших факторів [5, с. 9]. Основну масу ТПВ (від 45 до 80 %) становлять органічні сполуки – відходи, здатні до біодеградації (харчові, садово-паркові відходи, папір, деревина, деякі види текстилю). До відходів, які піддаються хімічній деструкції, відносяться чорні та кольорові метали, пластмаси. Каміння, скло, будівельні матеріали – відходи баластні [6–8]. Захоронені на полігонах відходи, різноманітні за складом, класам небезпечності, фізико-хімічними та біохімічними властивостями, під впливом атмосферних опадів та інших

природних факторів взаємодіють один з одним, зазнаючи складних перетворень.

У початковий момент захоронення превалюють фізичні процеси: ущільнення, стиснення, зменшення розміру частинок, адсорбція, іонний обмін та ін. Збільшення щільності та зменшення розміру частинок сприяє адсорбції води, підвищенню вологості відходів, що прискорює їх розкладання [9, с. 38–40].

Безпосередньо після закладки сміття відбувається запуск процесів аеробного біохімічного розкладання органічних відходів за допомогою наявного кисню (**аеробна стадія** життєвого циклу полігону). Під час аеробної стадії стійкі субстанції (протеїни, жири та вуглеводні) внаслідок життєдіяльності аеробних гідролітичних бактерій (наприклад, *Syntrophobacter wolinii*) розкладаються на прості складові (амінокислоти, глюкозу, жирні кислоти) [10]. У результаті утворюються діоксид вуглецю, нітрати, нітрити, азот і органічні залишки [1, с. 64–66].

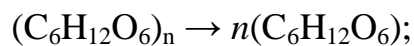
Стадія є екзотермічною, у товщі відходів підвищується температура, яка може досягати 45–55 °С, починається процес утворення біогазу та фільтрату, що може виявитися здатним розчинити легко розчинні солі, такі, як хлорид натрію. В подальшому склад фільтраційних вод полігону залежить від стадії біодеструкції відходів [11, с. 217–221; 12, с. 22–27].

Тривалість аеробної стадії обмежена кількістю кисню в товщі відходів. Як правило, вона не перевищує декількох тижнів, після чого наявний в тілі полігону кисень повністю використовується аеробними мікроорганізмами, а його надходження в товщу відходів виявляється недостатнім для відповідання умовам аеробного процесу, що існують тривалий час тільки в самому верхньому шарі полігону.

Друга **анаеробна** стадія життєвого циклу полігону ТПВ починається після швидкого вичерпання кисню в товщі полігону в міру природного та механічного ущільнення відходів. Облігатні аеробні мікроорганізми гинуть, а

факультативні переходять в анаеробний стан. Температура в товщі полігону знижується. Деструкція органічних речовин відбувається повільніше – за 30–50 років утилізується приблизно 30 % їх кількості, інша частина продовжує розкладатися зі зменшеною швидкістю протягом наступних десятиліть та, ймовірно, століть. Утворюється газ, до складу якого входять діоксид вуглецю, азот, водень, метан, аміак і сірководень. Іншими продуктами розкладання є вода, органічні кислоти, солі металів і органічні речовини, що погано розкладаються [1, с. 64; 9, с. 38–40; 10; 17, р. 56]. Закінчується анаеробна стадія на пострекультивацийному етапі, проходячи через кілька фаз [1, с. 64; 7; 8; 9, с. 38–40; 13, с. 107; 14–16; 18; 19; 20, с. 37–38; 21; 22].

В ході **кислотогенної, або неметанотворюючої фази** починається гідролітичний розпад біополімерів під впливом кислотоутворюючих бактерій, які мають відповідні ферменти – гідролази. При цьому утворюються органічні кислоти жирного ряду з коротким вуглецевим ланцюгом (зокрема, оцтова, мурашина, молочна, масляна, пропіонова та ін.), спирти (етиловий, пропиловий, бутиловий), альдегіди, амінокислоти, гліцерин [23 с. 49–59]:



целюлоза глюкоза



глюкоза

етанол

діоксид
вуглецю

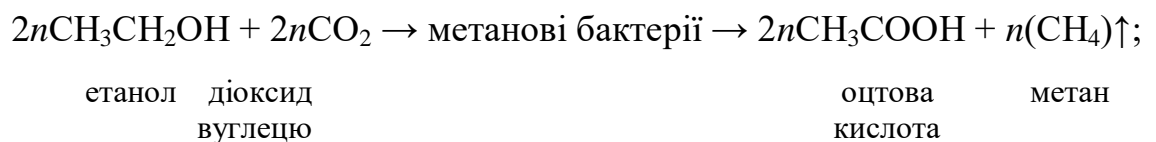
Кислоти, що утворились, знижують водневий показник до рівня 4–5, що сприяє покращенню розчинності мінеральних речовин, в тому числі посиленому вивільненню іонів важких металів, і підвищенню значень хімічного споживання кисню (ХСК). Спостерігається відносно високий вміст іонів амонію. У складі газів, що виділяються, присутні водень, сірководень,

аміак і велика кількість діоксиду вуглецю. Цей процес відбувається до тих пір, поки розвиток бактерій не уповільниться під впливом утворених кислот.

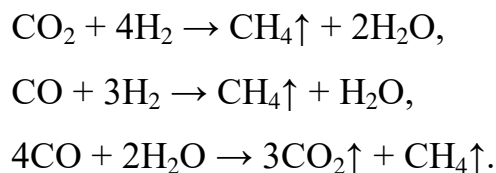
Крім участі в хімічних реакціях з іншими компонентами, кислоти відіграють роль субстрату для метаноутворюючих (ацетогенних) мікроорганізмів, які є суворо анаеробними та вимагають нейтрального середовища (рН від 6,6 до 7,3). Під впливом цих бактерій починається процес виділення метану.

До групи метаногенов відносяться *Metanosarcina bacteri*, *Metanococcus mazei*, *Metanothrix soengenii*. Швидкість їх росту низька – генерація триває не менше 10 діб.

Метаноутворюючі мікроорганізми починають використовувати проміжні продукти кислотоутворюючих бактерій і здійснюють їх подальше розкладання. Починається стадія **метаногенезу**. Етиловий спирт, приєднуючи діоксид вуглецю, перетворюється на оцтову кислоту; при цьому виділяється метан [23, с. 56]:



Як результат відновлення оксиду та діоксиду вуглецю також утворюється метан [24]:



Усі перелічені реакції здійснюються одночасно в дві фази.

В **активній**, або **нестабільній фазі** відбувається ферментативне розкладання утворених у кислотогенній фазі кислот, яке супроводжується

значним виділенням газів (метан, діоксид вуглецю, меркаптани, аміак та ін.). Повільно розвивається популяція метанових бактерій. Домінуючою відновленою сульфідною сполукою в біогазі є сірководень. Вміст метану в біогазі збільшується до 40–60 %. Максимальний вихід біогазу настає після дворічної витримки відходів у товщі полігону та стабілізації процесів розкладання.

Характерною ознакою настання **стабільної фази** є сталість вмісту метану, що виділяється, присутнього в пробах біогазу в кількості до 60 %. Процес анаеробного розкладання відходів стабілізується. На цьому етапі розкладається 50–70 % целюлози. Біохімічна активність з вичерпанням запасу органічних біорозкладуваних субстанцій (поживного субстрату) падає, зменшується вміст летючих жирних кислот і водню. рН фільтрату зростає. При наближенні до нейтральних значень рН кількість розчинених мінеральних речовин і значення ХСК зменшуються. Вміст метану в газі знижується до 40 %. Гнильний запах фільтрату служить показником того, що органічні сполуки сильно зруйновані.

Схематично описані перетворення демонструє рис. 1.1 [25].

Під час бродіння з органічних азотистих сполук виділяється аміак.

Анаеробний процес розпаду органічних речовин, який відбувається на полігоні ТПВ, дуже тривалий і протікає десятки років.

Поділ на перераховані фази умовний через відсутність чітких часових рамок. Так, розрізняють ще так звану **перехідну фазу**, тривалість якої може становити від 0,5 до 2 років, в той час як тривалість кислотогенної фази становить від 1,5 до 4 років. Умовно фільтрат класифікують на "**молодий**", характерний для кислотогенної стадії, та "**старий**", який утворюється в період стабілізації процесів біодеструкції відходів [8; 26, с. 145–147].

Перераховані фази слід розглядати не тільки в залежності від віку полігону, але і від його висоти, як це показано на рис. 1.2 [12, с. 27].

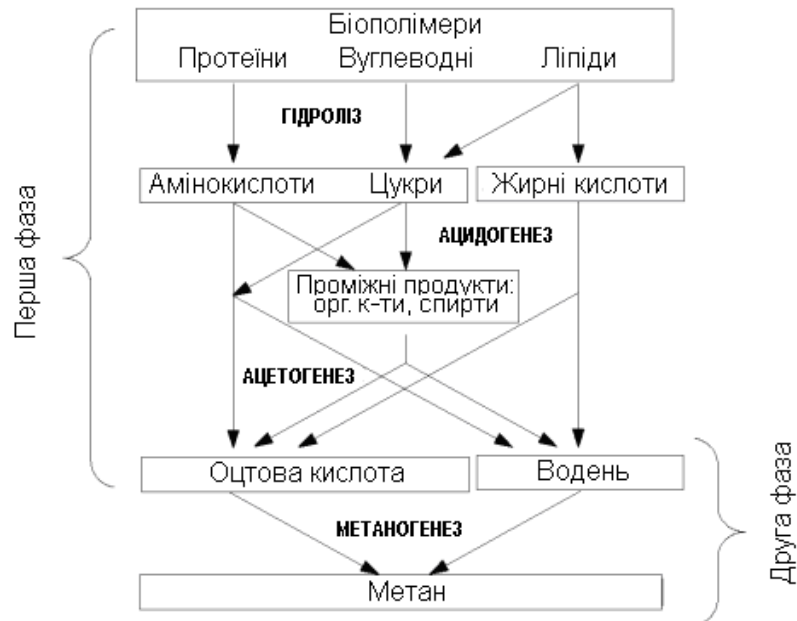


Рисунок 1.1 – Етапи розкладання й анаеробного перетворення в фільтраті полігону ТПВ



Рисунок 1.2 – Схематичний розподіл зон розкладання відходів по висоті тіла полігону ТПВ

Отже, показники фільтрату протягом життєвого циклу полігону зазнають значних змін. Відповідно до поділу на фази були отримані середні значення вмісту забруднень у фільтраційних водах полігонів, які наведені на рис. 1.3 [27, р. 32].

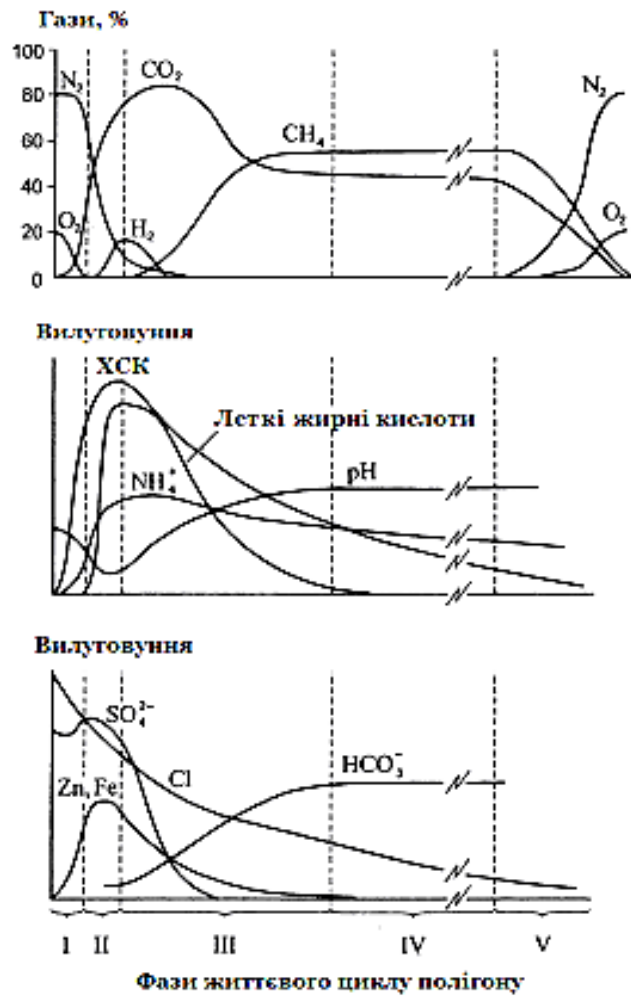


Рисунок 1.3 – Зміни вмісту деяких складових фільтрату протягом життєвого циклу полігону ТПВ
 I – аеробна фаза; II – кислотогенна фаза; III – нестабільна метанова фаза; IV – стабільна метанова фаза; V – аеробна кінцева фаза

Кінцевий етап життєвого циклу полігону. Після закриття полігону надходження речовини та енергії в його техногенну складову відсутні. Відбувається доопрацювання остаточного потенціалу речовини й енергії, накопичених у період активної фази. Завершення пасивного періоду життєвого циклу полігону характеризується стадією біологічної інертності. В мінералізованому тілі полігону присутні лише органічні речовини, що важко

розкладаються. Тривалість цієї фази залежить від потужності полігону ТПВ (кількості та складу розміщених відходів) і оцінюється від 25 до 50 років.

Таким чином, в результаті процесів, які відбуваються в тілі полігону ТПВ, утворюються речовини, що містяться в його фільтраційних водах і газоподібних виділеннях, так званому звалищному газі, або біогазі. Біогаз і фільтрат відносять до основних факторів ризику від полігонів [28, 29].

1.2. Вплив полігонів ТПВ на навколишнє середовище та здоров'я людини

Протягом усього життєвого циклу полігону визначальний вплив на навколишнє середовище мають звалищний газ і фільтраційні води [11, с. 220–221; 12, с. 27], що характеризуються як концентрований стік з широким спектром органічних і мінеральних макро- і мікроелементів, який суттєво розширився останнім часом з потраплянням на полігони синтетичних речовин з різноманітними наповнювачами. Більш того, були одержані дані, згідно з якими високі концентрації деяких основних складових у фільтраті зберігаються доволі довго – азот до 80, хлор – 400–500, фосфор до 1 000 років, як це показано на рис. 1.4 [12, с. 26].

Величезне розмаїття хімічних сполук, які утворюються на полігоні ТПВ, може впливати або впливає на всі компоненти природного середовища [9, с. 41].

По відношенню до вміщуючих порід і оточуючих ґрунтів полігон є різкою геохімічною аномалією. У тілі полігону, як правило, формується техногенний водоносний горизонт, основною прибутковою статтею балансу якого є інфільтрація атмосферних опадів. Рівні цього водоносного горизонту помітно перевищують рівні підземних вод нижчих водоносних горизонтів, що створює передумови для проникнення фільтрату в розташовані нижче водоносні горизонти та в сторони від полігону залежно від топографії та

природи ґрунту, забруднюючи ґрунтові та поверхневі води. Це призводить до погіршення екологічної обстановки на територіях, прилеглих до полігонів [1, с. 72–73; 12, с. 22–27; 30, 31]. Відбувається заміщення природних вод водами антропогенного походження, тобто закономірна зміна їх макро- і мікрокомпонентного складу [12, с. 25–26, 32, 33]. Проведеними дослідженнями встановлено, що навколо полігону ТПВ формуються зони динамічних ореолів полікомпонентного забруднення поверхневих і підземних вод [34, с. 250–252]. У той же час у річках і озерах мешкають рослинні та тваринні види, які людина використовує в їжу, самі ж поверхневі та підземні води можуть використовуватись для зрошення, а також як джерела питної води для людини та тварин.

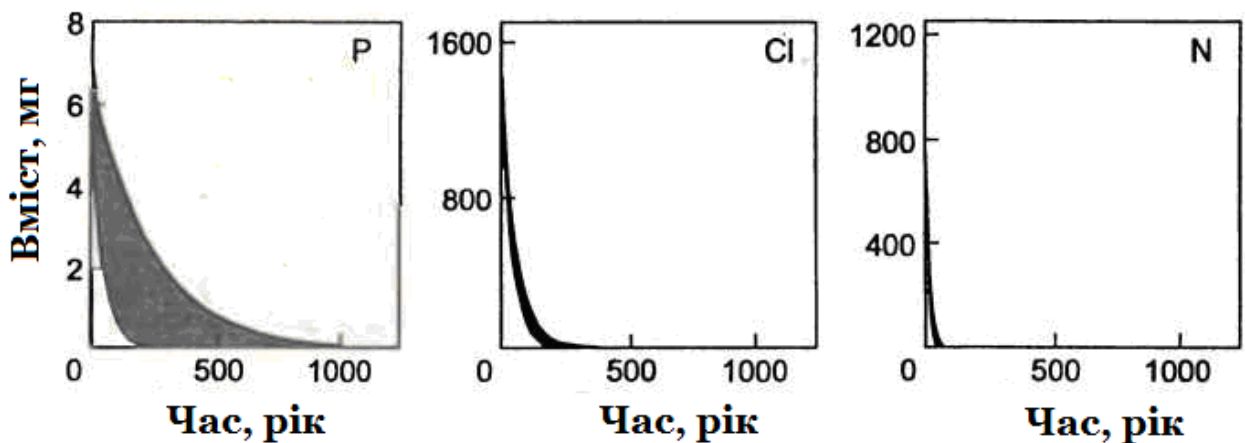


Рисунок 1.4 – Зміни вмісту деяких забруднювачів фільтрату полігону ТПВ протягом тривалого періоду

Забруднення ґрунтових вод фільтратами підтверджується даними табл. 1.1, де наведений вміст іонів металів зі свердловин на Київському полігоні ТПВ № 5 станом на 1999 рік [35].

Свій внесок у гідроекологічні проблеми Дніпра, які є чи не найгострішими та можуть перерости у катастрофу з непередбачуваними наслідками, додають води його притоку р. Віта, заплава якої – зона

інтенсивного забруднення розташованими у її басейні Київськими полігонами ТПВ №№ 1 і 5 [37], фільтрати яких вміщують елементи майже всієї таблиці Менделєєва [38, с. 229–233; 39].

Компоненти фільтрату можуть бути об'єднані в чотири групи [1, с. 74–81; 26, с. 151–154; 40]:

- основні: натрій, кальцій, магній, залізо, амоній, хлориди, сульфати, карбонати;
- токсичні: марганець, хром, нікель, свинець, кадмій;
- різноманітні органічні сполуки, вміст яких, як правило, оцінюється кількістю загального органічного вуглецю (ЗОВ) і хімічним споживанням кисню;
- мікроорганізми.

Таблиця 1.1. Вміст іонів металів у воді зі свердловин Київського ПТПВ № 5 [35]

Свердловина	Вміст, мг/дм ³						
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe _{заг.}	Cu(II)	Zn ²⁺	Cr(III)	Ni(II)
1	3,1	2,2	4,15	0,27	0,2	0,31	0,2
2	1,5	2,4	6,5	0,17	0,37	0,33	0,1
3	3,9	2,0	12,0	0,22	0,15	0,16	0,18
4	3,2	1,1	14,1	0,03	0,11	0,32	0,38
5	2,6	1,9	14,0	0,7	0,3	0,32	0,36
6	4,5	3,3	7,6	0,1	0,41	0,22	0,19
ГДК, мг/дм ³	—	—	0,3	1,0	1,0	0,5	0,1

Примітка: ГДК авторами приведені для об'єктів господарсько-питного водопостачання [36].

Надлишковий вміст **натрію** в воді й їжі призводить до гіпертензії та гіпертонії [41].

Кальцій і магній при збільшеному вмісті в воді викликають підвищення її жорсткості. Це сприяє не тільки осіданню вапняного нальоту на водопровідних трубах, стінках систем виробництва та трубопроводах, але

і призводить до аварійних зупинок і дорогого ремонту. За даними медичної статистики збільшилась кількість людей, які страждають на серцево-судинні захворювання – за останні сто років смертність від інфаркту виросла на 40%. Однією з причин серцевих недугів є підвищений вміст у воді солей жорсткості [42].

Концентрація заліза в воді $> 1-2 \text{ мг/дм}^3$ значно погіршує органолептичні властивості, надаючи воді неприємний терпкий смак [41]. Крім того, що вода з вмістом заліза завдає шкоди побутовій техніці та сан. вузлу, надлишкові дози заліза в питній воді відкладаються в нирках, печінці та селезінці, призводячи до додаткового навантаження на ці органи, вона також сприяє алергічним шкірним реакціям, підвищенню шкірної пігментації, виникненню ракових захворювань, незворотному процесу відкладення каменів у нирках і сечовому міхурі [43].

Значною екологічною проблемою є утворення в фільтратах полігонів за рахунок біодеградації білкових речовин і дезамінування амінокислот сполук амонію [44], що включені до ряду основних показників при оцінці ступеня очищення стічних вод [45, с. 46]. До речі, фільтрат київського полігону ТПВ № 5 містить до 2, іноді до 5 г/дм^3 і більше амонійних сполук [46, с. 117; 47]. Присутність амонійних сполук у поверхневих водоймах призводить до їх евтрофікації [45, с. 47]. Крім того, в природній воді іони амонію окиснюються бактеріями *Nitrosomonas* і *Nitrobacter* до окиснених форм азоту – нітритів і нітратів.

Нітрати самі по собі не є небезпечними для людини і тварин, проте потрапляючи до організму, нітрати під впливом ферменту нітратредуктази відновлюються до **нітритів**, і саме вони завдають шкоди організму. Тривале вживання питної води та продуктів з підвищеним вмістом нітратів може викликати розвиток метгемоглобінемії, раку шлунку; вони негативно впливають на нервову та серцево-судинну системи, на розвиток ембріонів, сприяють розвитку патогенної кишкової мікрофлори, що виділяє токсини,

знижують вміст вітамінів в їжі, які входять до складу багатьох ферментів, стимулюють дію гормонів, а через них впливають на всі види обміну речовин, здатні викликати різке розширення судин, у результаті чого знижується кров'яний тиск [47; 48].

До проблеми нітратів у фільтрах полігонів ТПВ слід додати, що при фільтрації в водоносному пласті забруднених вод та їх взаємодії з чистими природними водами та породами водоносного горизонту відбувається затримування завислих і емульгованих речовин, молекулярна дифузія, фільтраційна дисперсія, поглинання окремих компонентів внаслідок фізичної та хімічної сорбції, газовиділення, тобто певною мірою відбувається самоочищення підземних вод. Але не до всіх забруднюючих речовин ця їх здатність може проявлятися. Це добре розчинні в воді речовини, до яких відносяться іони NO_3^- і NO_2^- [49, с. 34–38].

При потраплянні до організму людини та домашніх тварин води із надлишковою кількістю **хлоридів** подразнюють слизові оболонки, шкіряні покрови, дихальні шляхи, проявляється негативний вплив на секреторну діяльність шлунку, погіршуються травлення та водно-сольовий баланс, виникає вірогідність розвитку захворювань системи кровообігу, з'являється схильність до виникнення новоутворень сечостатевої системи, гіпертензивних станів, жовче- та сечокам'яних захворювань. Крім того, завдяки агресивності води з надлишковим вмістом хлоридів збільшується інтенсивність корозії металевих поверхонь побутових приладів, з'являється осад на їх нагрівальних елементах, стінках опалювальних котлів і трубах, де також спостерігається точкова корозія [50].

Підвищений вміст **сульфатів** погіршує органолептичні властивості води та призводить до розладу шлунково-кишкового тракту, в силу чого його гранично допустима концентрація строго регламентується нормативними актами. Смаковий поріг сульфату магнію лежить в межах 400–600 мг/дм³, сульфату кальцію – 250–800 мг/дм³. Доволі жорсткі вимоги до вмісту

сульфатів надаються до вод, що живлять парові установки, оскільки сульфати в присутності кальцію утворюють важкорозчинний накип [43].

Карбонати в санітарно-гігієнічному відношенні не є небезпечними, хоч при великому вмісті катіонів магнію вода гіркувата на смак і має послаблюючу дію на кишковик людини. Гранично допустима концентрація карбонатів для питної води не встановлена. Але наявність карбонатів визначає тимчасову жорсткість води, в якій важко розварюються харчові продукти, а зварені в ній овочі несмачні, дуже погано заварюється чай, і смак його втрачається. Жорстка вода з високим вмістом карбонатів непридатна для використання в парових котлах, шкідлива для металевих конструкцій, трубопроводів, кожухів охолоджуваних машин. Проте така вода є буфером для стримування коливань водневого показника [51].

Сполуки важких і кольорових металів при надходженні в організм людини викликають зміни метаболізму та структури ряду органів і систем, визначають більш високий рівень захворюваності населення. Так, великі дози **марганцю** в воді й їжі порушують абсорбцію заліза в кишково-шлунковому тракті та наступне утворення гемоглобіну в крові, призводять до незворотних змін у центральній нервовій системі, що проявляється в розладі психічної діяльності та зниженні розумової активності. В важких випадках проявляється марганцевий паркінсонізм [45, с. 69–70]. **Хром** сприяє виникненню екземи, раку шкіри, патологічним змінам у нирках [52]. **Нікель** при потраплянні до організму людини в великих кількостях виявляє загальнотоксичну дію, має канцерогенні властивості, викликає дистрофічні зміни печінки та селезінки, порушує процеси кровотворення, вуглеводного та білкового обміну, діяльність центральної нервової та серцево-судинної систем [45, с. 74–76]. Особливо небезпечний **свинець**, який накопичується в тілі, кістках і поверхневих тканинах. Він впливає на нейротоксичну дію, може викликати хронічну нефропатію, серцево-судинні захворювання [52]. Нирки становлять один з найвразливіших органів для **кадмію**, надлишок

якого в організмі супроводжується розм'якшенням кісткової тканини й остеопорозом. Кадмій також підвищує артеріальний тиск [1, с. 80]. **Ртуть** – дуже небезпечна та токсична речовина. Вона уражує центральну нервову систему, кров, нирки, викликає порушення репродуктивної функції [1, с. 79; 43]. **Миш'як** – одна з найвідоміших отрут. Його сполуки токсичні для більшості живих істот. При отруєнні ним уражається центральна та периферична нервова система, шкіра, периферична судинна система. [1, с. 80; 43]. **Алюміній**, мабуть, сприяє появі енцефалопатії та, вірогідно, хвороби Альцгеймера [1, с. 81]. Хронічна інтоксикація **міддю** може призводити до функціональних розладів нервової системи, печінки та нирок, виразки та перфорації носової перегородки, алергодерматозам [43]. **Цинк** може порушувати обмін речовин, особливо сильно він порушує метаболізм заліза та міді в організмі [43].

Порівняно з загальною кількістю важких і кольорових металів, які надходять на полігони, вміст перерахованих компонентів у фільтраті відносно невисокий. Основна частина металів залишається на полігоні, у зв'язку з чим їх змивання з полігонів буде продовжуватись тривалий час [1, с. 81].

Серед відходів значний відсоток становлять полімерні матеріали, що на даний час є постійним фактором середовища перебування людини. При складуванні вони не піддаються біологічному розкладу – вони здатні тільки деструктувати з виділенням діоксинів, формальдегіду, фенолу, стиролу, бензолу, толуолу, метанолу, ацетону, диметиламіну, бутилфталату, діоктилфталату, капролактаму, гексаметилендіаміну, циклогексану, хлорпохідних вуглеводнів, поліхлорованих дифенілів і трифенілів; перелік може бути продовжений [26, с. 151–153; 52]. Ці речовини в більшості своїй є нервовими отрутами з наркотичною дією. Вони подразнюють слизові оболонки та шкіру аж до екзем, сприяють частим захворюванням дихальних шляхів; при хронічному впливі вони викликають розлад печінки, нирок,

серцевого м'язу, підшлункової залози [53, с. 28, 87–101, 113–117, 359–360, 363–368, 505–509, 529–533; 54, с. 130, 139–141, 221–222, 233–234]; встановлено також, що хлорпохідні вуглеводнів мають канцерогенну дію [55, с. 131–133, 137].

У випадку впливу фільтратів полігонів ТПВ на здоров'я людини проблема криється не в гострих токсичних ефектах, а в дії низьких доз, які проявляються тоді, коли людина споживає разом з водою й їжею мізерну кількість шкідливих речовин кожен день протягом 25 років [1, с. 81–85].

Високий вміст органічних забруднювачів у фільтратах (див. показники ХСК, табл. 2.1) є однією з основних екологічних проблем полігонів ТПВ – завдяки цьому може бути зв'язаний увесь розчинений кисень, що може призвести до асфікції поверхневих вод [1, с. 94]. Отже, фільтрат настільки екологічно негативний, що здатний не тільки необоротно порушувати біогенні процеси та практично знищувати біоценози, але і повністю змінювати структуру біотопів, багато компонентів біотопів і в першу чергу води, ґрунти та ін. Для забезпечення геоекологічної безпеки, тобто безпеки біотопу, необхідне очищення фільтратів перед скиданням у комплекс споруд водовідведення або безпосередньо в природні водойми.

1.3. Аналіз існуючих методів і технологій обробки фільтраційних вод полігонів захоронення ТПВ

Для фільтратів полігонів ТПВ характерна багатоплановість хімічного складу, що представлений органічними та неорганічними домішками та змінюється на кожному етапі життєвого циклу полігону, високий вміст токсичних і біорезистентних компонентів, значна відмінність від промислових і муніципальних стічних вод.

Перелічені характеристики фільтратів полігонів обумовлюють складність їх знешкодження. Фільтрати різних полігонів істотно

відрізняються за набором і концентраціями забруднюючих речовин, у зв'язку із чим методи очищення та знешкодження фільтрату для кожного полігону повинні мати свої особливості.

Технології, що використовуються для обробки фільтратів, можуть бути розділені на чотири основні групи [56, р. 7]:

- повернення фільтрату в тіло полігону (рециркуляція), спільна обробка з комунальними стоками;
- біологічні процеси;
- фізичні та хімічні методи: седиментація-флотація, коагуляція-флокуляція, окиснення, хімічне осадження, адсорбція, віддувка повітрям;
- мембранна фільтрація: мікро-, ультра-, нанофільтрація та зворотний осмос.

Кожен зі згаданих варіантів має свої переваги та недоліки. Інтегровані процеси згладжують недоліки окремих процесів і сприяють більшій ефективності обробки. Крім того, зміни складу фільтратів залежно від віку, пори року і т.і. означають, що повинні бути запропоновані конкретні методи очищення широкого застосування. Прийнята методологія повинна бути гнучкою й адаптуватись до відносно різних вихідних вод.

1.3.1. Використання рециркуляції та спільної обробки з міськими стічними водами

Рециркуляція фільтрату, тобто подача фільтрату насосами на поверхню полігону та повторне пропускання його через товщу відходів [57], є одним з найменш вартісних варіантів, оскільки він майже не вимагає витрат на здійснення.

Даний метод можна застосовувати для «молодих» полігонів, де триває захоронення відходів; для «старих» полігонів він не рекомендується через високий коефіцієнт утримання вод у тілі полігону та відсутність шляхів

контролю за хімікобіологічними процесами, що протікають там у присутності підвищених об'ємів зворотних стічних вод. Метод широко застосовується на полігонах ТПВ [1, с. 211; 57].

Основною перевагою цього методу є різке зниження концентрації фільтрату протягом відносно короткого періоду часу. Фільтрат за складом стає близьким до фільтрату відходів п'ятирічної давності, а тверді відходи скоріше стабілізуються. Рециркуляція особливо ефективна влітку, коли температура оточуючого середовища висока, рівень випаровування максимальний, а утворення фільтрату мінімальне.

Лабораторні дослідження показали, що застосування рециркуляції дозволяє забезпечити зниження ХСК на 63–70 % за умови, що об'єм фільтрату становить 30 % від первісного шару відходів [58; 59]. Однак дослідженнями авторів [60] було встановлено, що рециркуляція фільтрату може призвести до інгібування метаногенезу через можливу високу концентрацію органічних кислот ($\text{pH} < 5$), які токсичні для метаногенів.

Скидання фільтрату в систему загальноміської каналізації також характеризується низькими експлуатаційними витратами та простотою рішення за умов його невеликих об'ємів і неперевищення норм на вміст забруднюючих речовин з урахуванням розведення стічними побутовими водами, які допустимі при скиданні на очисні споруди [61].

Вивезення фільтрату автомобілями-асенізаторами на міські очисні споруди на даний час є досить поширеним і застосовується в країнах СНД і в Польщі [62, с. 51]. Однак цей варіант все частіше піддається критиці в зв'язку з наявністю в фільтраті органічних сполук з низькою біорозкладаністю та важких металів, які можуть знизити ефективність очищення [63]. Також вказується, що разом не повинні скидуватись фосфати, що містяться в міських стічних водах, і азотні сполуки з фільтраційних вод полігонів [64].

В Україні відповідно до ДБН В.2.4-2-2-2005 «Полігони твердих побутових відходів. Основні положення проектування» на ПТПВ фільтрат повинен збиратись у резервуарах-накопичувачах і звідти подаватись на **подальше оброблення**. І тільки після оброблення **очищений фільтрат** асенізаційними машинами вивозять на зливальну станцію очисних споруд каналізації. При цьому скидання фільтрату в міську каналізаційну мережу допускається тільки тоді, коли об'єм і склад фільтрату відповідають нормам «Правил прийому стічних вод підприємств у комунальній відомчій системі каналізації міст і селищ України» [36] за узгодженням з місцевими установами санепідслужби [1, с. 208].

Дослідженнями [65] було показано, що ХСК і вміст амонійного азоту зменшуються зі збільшенням співвідношення об'ємів міських стічних до фільтраційних вод. Проте, якщо об'єм міських стічних вод перевищує 10 % від загального об'єму стоків, якість очищеної води може бути покращена адсорбцією на активованому вугіллі [66].

У Німеччині спільне очищення фільтрату з міськими стічними водами дозволяється за умов, що його витрати становлять не більше 5 % від загального стоку, який надходить на міські очисні споруди. Якщо об'єм фільтрату, що подається, більше 5 % від загальної витрати стоків, погіршуються процеси відстоювання стічних вод у разі механічного очищення, підвищується їх корозійна активність. Як показують розрахунки, при продуктивності очисних споруд $200\,000\text{ м}^3/\text{добу}$ та щодобової подачі фільтрату на такі очисні споруди в кількості 20 м^3 концентрація забруднень в стічних водах, що надходять на очищення, зміниться не на багато і це не позначиться на роботі очисних споруд [62, с. 49]. Раніше на полігоні ТПВ м. Кельна також фільтрат вивозили на міські очисні споруди, але на сьогодні там діє система біологічного очищення за методом Bayer-Turbibiologie (рис. 1.5) [62, с. 51].

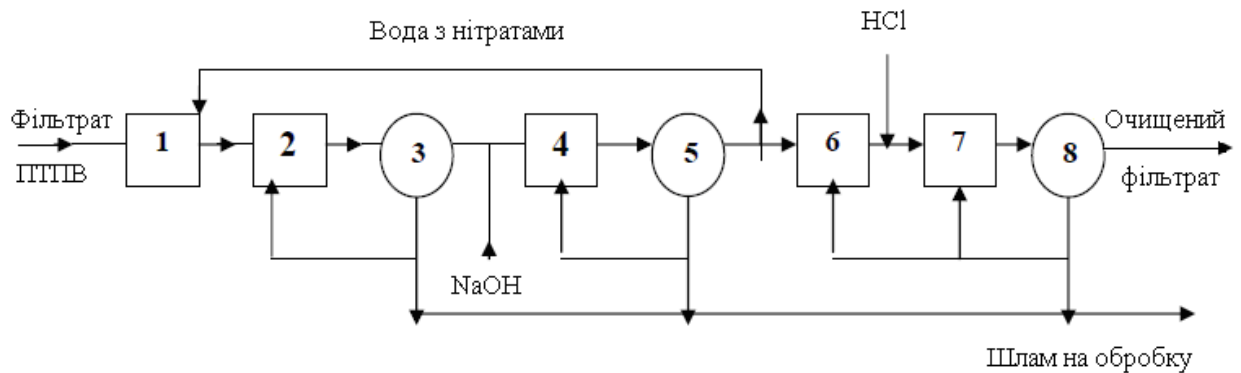


Рисунок 1.5 – Схема очищення фільтрату методом Bayer-Turbibiologie
 1 – приймальний резервуар; 2 – баштова ємність початкової денітрифікації; 3, 5, 8 – відстійники; 4 – баштова ємність початкової нітрифікації; 6 – ємність кінцевої денітрифікації; 7 – ємність кінцевої нітрифікації

В основу розробленої в Науково-дослідному і конструкторсько-технологічному інституті міського господарства (Київ) покладений метод розбавлення фільтрату полігону каналізаційними міськими стоками в співвідношенні 1 : 1 000 і наступного спільного очищення з додаванням ферментів класу оксигеназ [67, 68]. На підставі аналізу результатів виконаних досліджень на пілотній установці автори зробили висновок, що суміш стічних вод і фільтрату не містила горючих домішок і розчинених газоподібних речовин, здатних утворювати вибухонебезпечні суміші; грубодисперсних речовин, здатних засмічувати труби, колодязі або відкладатися на їх поверхнях, а також металевих і пластмасових стружок, смол, мазуту й їх складових; речовин, що перешкоджають біологічному очищенню стічних вод або не піддаються біологічному розпаду; небезпечних бактеріальних, вірусних і радіоактивних забруднень. Також при змішуванні фільтрату полігону, обробленого ферментом класу оксигеназ, з міськими стічними водами не утворюються токсичні речовини, солі важких металів, аерозолі. Проте ця ідея не отримала подальшого розвитку через

невирішеність питання про можливий вплив розбавленого фільтрату на активний мул станції азрації.

1.3.2. Біологічна обробка фільтратів полігонів ТПВ

Біологічну обробку фільтратів поділяють на аеробну й анаеробну залежно від необхідності подачі кисню [1, с. 210–211; 64, р. 535–538]. При аеробній обробці органічні забруднювачі головним чином перетворюються на діоксид вуглецю та твердий біологічний продукт – шлам. При анаеробній обробці органічні речовини переробляються на біогаз – суміш головним чином діоксиду вуглецю та метану, і меншою мірою на біологічний мул.

Біологічні процеси ефективні в видаленні органічних і азотовмісних речовин з незрілих фільтратів. Пізніше, коли превалюють сполуки, що важко розкладаються, ефективність процесу обмежується [64, р. 535–536].

Звичайно біологічну обробку фільтратів використовують після механічних або фізико-хімічних методів знешкодження [69; 70, с. 88; 71].

Аеробні процеси. Аеробні процеси обробки фільтратів полігонів ТПВ розглядаються як ефективний і недорогий спосіб видалення патогенних мікроорганізмів, органічних і неорганічних речовин. Низькі витрати на експлуатацію зробили цей метод популярним для очищення стічних вод, особливо в країнах, що розвиваються, де потреба в спеціальних навичках роботи невелика [25, р. 227; 72].

Системи аеробної переробки фільтратів полігонів ТПВ дозволяють частково зменшувати вміст органічних забруднювачів, які біорозкладаються, і забезпечувати нітрифікацію амонійного азоту [64, р. 536–537]. Вони ґрунтуються на використанні ставків або систем з активним мулом [1, с. 208; 73]. В обох випадках фільтрат аерується. За умов аерованих ставків протягом

п'яти днів ХСК може бути зниженим на 55–64 %, і при наявності фенолу показник зменшується на 80–88 % [74].

Фільтрат полігону ТПВ часто характеризується низьким вмістом фосфору й іноді азоту, тому для підтримки біологічної активності системи ці речовини необхідно забезпечувати штучно.

Системи з активним мулом відрізняються від аерованих ставків тим, що там застосовується рециркуляція мулу та використовується окремий відстійник. Загальне споживання кисню таким чином скорочується, і підтримується більш активне біологічне співтовариство, що дозволяє скоротити час переробки та підвищити ступінь очищення відходів. Крім того, частина амонію піддається нітрифікації [71].

Аеробні системи прості за своєю будовою й являють собою послідовно розташовані басейни, обладнані поверхневими або бульбашковими аераторами, їх легко експлуатувати. Однак для них властиве занадто багато недоліків, які змушують зосереджуватись на інших технологіях [25, с. 210; 71, 74; 75, р. 41; 76]:

- біологічний мул, якій утворюється, погано осаджується та піддається осушенню;
- потрібні флокулянти для кращого видалення осаду;
- мул містить солі важких металів, утилізація яких ускладнена;
- необхідно подавати велику кількість кисню у стоки, що призводить до значних витрат електроенергії на аерацію (у разі обробки 400 м³ фільтрату на добу витрачається електроенергії на суму близько 1 200 доларів США на місяць) [75, р. 42–43];
- потрібна значна кількість добавок для живлення мікрофлори;
- мікробне гальмування процесу через високий вміст амонійного азоту;
- фільтрат не звільняється від патогенної мікрофлори, не усуваються неприємні запахи;
- температурна залежність процесу.

Анаеробні процеси. Недоліків аеробних процесів багато в чому позбавлені анаеробні методи очищення.

Анаеробна обробка дозволяє завершити процеси, що були розпочаті в товщі полігону, і таким чином вони добре пристосовані для роботи з високими концентраціями молодих фільтратів [77].

На відміну від аеробних процесів анаеробне зброджування економить електроенергію; більша частина органічних сполук фільтрату під впливом бактерій утворює карбонові кислоти, що потім частково перетворюються метаногенними бактеріями в діоксид вуглецю і метан, який можна утилізувати; під час термофільних процесів гине патогенна мікрофлора; у менших об'ємах утворюється мул; анаеробна система не потребує аераційних установок [1, с. 210; 76; 78].

Проте анаеробні процеси ефективні при температурах вище 30°C, що обумовлює необхідність підтримки цих температур. Також недоліками анаеробних методів є нижча в порівнянні з аеробними методами ефективність вилучення з фільтрату солей важких металів, тому перед біохімічною обробкою фільтрат доцільно піддавати попередньому очищенню від органічних забруднень і важких металів, що створює умови для більш ефективного наступного його знешкодження [76]. Але головним недоліком у цьому випадку є недостатня переробка аміаку, що виділяється, оскільки в такому випадку система потребує подальшої обробки через його наявність [1, с. 210]. Також необхідний суворий контроль умов протікання процесу. Такий контроль неможливий без автоматизації роботи очисних споруд і без висококваліфікованого персоналу [76]. Біохімічне очищення за своєю природою не здатне забезпечити демінералізацію фільтрату, що обумовлює необхідність наступної стадії знесолення [79].

Біологічні методи звичайно застосовують у поєднанні з іншими методами очищення, наприклад, з методами окиснення й адсорбції [12, с. 41]. Так, наприклад, розроблений і впроваджений на полігоні в Біллегхейм

(Німеччина) спосіб, який поєднує біоочищення з доочищенням на активованому вугіллі [80].

1.3.3. Фізичні та хімічні методи обробки фільтратів полігонів ТПВ

Фізичні та хімічні методи використовують поряд з біологічними, головним чином для поліпшення очищення. Ці методи застосовують для видалення речовин, які важко біодеградуються, або для небажаних речовин (важкі метали, галогенорганічні сполуки, поліхлоровані біфеніли).

Флотація вже багато років інтенсивно використовується для зменшення вмісту колоїдних, іонних, макромолекулярних домішок і мікроорганізмів [81; 82]. Однак на сьогодні дуже мало робіт присвячено дослідженню флотаційної обробки полігонних фільтратів. Так, у роботі [82] приведені результати використання флотації як ступеня пост-обробки для видалення із фільтраційних вод гумінових кислот, які не піддаються біодеградації, де показано, що за оптимальних умов досягається майже 60%-ве видалення цих речовин.

Коагуляція-флокуляція. Коагуляція та флокуляція з успіхом використовуються як при обробці стабілізованих і старих фільтратів полігонів [83–88], так і широко застосовуються в попередній обробці перед біологічним або зворотноосмотичним ступенем, або як фінальний ступінь для видалення органічних сполук, які не піддаються біорозкладанню [89–91]. Як коагулянти звичайно використовують сульфат алюмінію, сульфат заліза, хлорид заліза, гідроксид кальцію.

Ряд робіт був присвячений дослідженню можливостей коагулянтів по відношенню до видалення органічних сполук з фільтратів полігонів, а також оптимальних умов коагулювання. Так, у статті [84] представлені результати

дослідження коагуляційної обробки фільтрату полігону в м. Мехіко, що функціонує з 1985 р. При обробці фільтрату сульфатом заліза відбувалось зниження ХСК до 67 % і на 96 % кольоровості.

При коагулюванні фільтрату, ХСК якого дорівнювало $45\,000\text{ мгО/дм}^3$, при рН 10 хлоридом заліза дозою $1\,200\text{ мг/дм}^3$ спостерігалось зниження ХСК на 28 %, сульфатом алюмінію дозою 718 мг/дм^3 – на 18 % [85].

При використанні сульфатів алюмінію та заліза при рН 12 дозою $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ $1\,000\text{ мг/дм}^3$ ХСК = $75\,000\text{ мгО/дм}^3$ було знижено на 60 %, дозою $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ $1\,500\text{ мг/дм}^3$ – на ~ 70 % [86].

У фільтраті з ХСК = $2\,305\text{ мгО/дм}^3$ і вмістом амонійного азоту $1\,350\text{--}2\,150\text{ мг/дм}^3$ дозою FeCl_3 $2\,000\text{ мг/дм}^3$ при рН 4–5 ХСК було знижено на ~ 70 % і концентрація амонійного азоту на 25–27 %, такою ж дозою $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ – відповідно на 15 і 8–9 % [87].

«Старий» фільтрат столичного полігону ТПВ у м. Ріо-де-Жанейро з ХСК $3\,460\text{--}3\,470\text{ мгО/дм}^3$ був підданий коагуляції-флокуляції сульфатом алюмінію концентрації 700 мг/дм^3 з добавкою катіонного поліелектроліту Nalco 7128. Значення ХСК фільтрату було знижено на 23–27 %, кольоровість – на 69–70 % [88].

При обробці фільтрату хлоридом заліза, сульфатом алюмінію та вапном з добавками аніонного, двох катіонних і неіонного поліелектролітів високий ступінь зниження ХСК (~ 80 %) спостерігався для стабілізованих фільтраційних вод, тоді як для старого фільтрату цей показник виявився низьким (< 35 %) [90].

Дослідження спільної дії коагулянтів FeCl_3 , Ferriclar, PAX-18 (сіль алюмінію), SAL8.2 (сульфат алюмінію) і PA/15 (органічний коагулянт і флокулянт) і флокулянтів: катіонних CM/25, CM/80, CV/300, CV/850 і аніонних A05.L, A10.L, A20.L, A30.L, N01.L на зниження показника ХСК = $24\,675\text{ мгО/дм}^3$ показали, що найкращий ефект (38 %) був одержаний при використанні коагулянту SAL8.2 з флокулянтом A30.L [91].

Робота [92] була присвячена вибору коагулянту для видалення міді, цинку та нікелю. Аналіз дії використаних коагулянтів (оксид алюмінію, сульфат алюмінію, сульфат заліза та сульфатно-хлоридний алюмосалізистий коагулянт) показав, що найбільшу ефективність проявив сульфат алюмінію.

У монографії [93, с. 95–131] повідомляється про удосконалення коагуляційного очищення фільтраційних вод за рахунок підвищення адсорбційної ємності гідроксиду алюмінію шляхом магнітної обробки розчину коагулянту, що дозволяє інтенсифікувати процес очищення, покращити показники очищення (на 23,4 % повніше видаляються завислі речовини, на 21,8 % зростає зниження ХСК і на 42,3 % – кольоровості) та зменшити витрати реагентів порівняно з традиційним коагулюванням.

У роботах [94; 95] було показано, що введення в фільтрат полігону гідроксиду кальцію до $\text{pH} \geq 11$ сприяє осадженню гумінових і фульвокислот, які обумовлюють інтенсивне забарвлення фільтрату, а також їх комплексів з важкими металами. При введенні в фільтрат гідроксиду кальцію в кількості 26 г/дм^3 при $\text{pH} 10\text{--}12$ був досягнутий ступінь очищення за ХСК $\sim 70\%$ [95].

Автори робіт [96; 97] дослідили обробку дуже забрудненого фільтрату перед нанофільтраційним і зворотноосмотичним очищенням додаванням оксиду кальцію, витрати якого на зниження ХСК від $5\ 216$ до $1\ 568 \text{ мгО/дм}^3$ при $\text{pH} = 12,7$ дорівнювали $30,0\text{--}40,0 \text{ г/дм}^3$.

Застосування біофлокулянтів у порівнянні з традиційними неорганічними коагулянтами дослідили автори [98] при зниженні вмісту гумінових кислот і показали, що при дозі 20 мг/дм^3 біофлокулянт дозволив досягти 85%-ного їх видалення.

Очищення фільтратів полігонів ТПВ коагуляцією приваблює можливістю обробки в широкому інтервалі вихідних концентрацій, універсальністю та простотою експлуатації обладнання, проте методу властиві деякі недоліки, а саме: громіздкість обладнання, потреба в значних

площах для шламовідвалів, недосяжність повного очищення, вторинне забруднення очищеного фільтрату, значні витрати реагентів.

У зв'язку з останнім слід підкреслити, що автори робіт [96; 97] не тільки дослідили коагуляційну обробку фільтрату, але і встановили температурний режим регенерації оксиду кальцію із шламу фільтратів [99].

На відміну від реагентної коагуляції, електрокоагуляції притаманні висока продуктивність, простота експлуатації, незначна чутливість до змін параметрів, одержання шламів з гарними структурно-механічними властивостями, простота експлуатації обладнання, що займає невеликі площі [100]. Електрокоагуляція була випробувана на фільтраті полігону ТПВ з ХСК = 12 860, який містив 2 240 мг/дм³ амонійного азоту. При густині струму 348 А/м² за 30 хв із залізним анодом значення ХСК було знижене на 32 % (обробкою залізовмісним коагулянтом – на 22 %), з алюмінієвим анодом – на 45 % (коагуляцією алюмінієвмісним коагулянтом – на 30 %). При цьому вміст сульфат-іонів в очищеному коагулюванням фільтраті дорівнював 1 300 мг/дм³. З підвищенням густині струму до 631 А/м² за 30 хв при використанні алюмінієвого електрода зниження ХСК становило 59 %, вмісту NH₄-N – на 14 %, що на 24 % більше порівняно з аеруванням [101].

Таким чином, експеримент, описаний у роботі [101], показав ефективність електрокоагулювання при очищенні фільтратів полігонів ТПВ, однак широкому розповсюдженню методу заважають значні витрати електроенергії та металічних анодів, які до того ж схильні до пасивації [100].

Автори роботи [94] запропонували підвищувати ефективність дії електрокоагулювання роздільним відводом піни. Показана перспективність використання алюмінієвих анодів для напрацювання коагулянту. Для зниження витрат коагулянту передбачено здійснювати попередню кислотну коагуляцію вихідної стічної води.

Як метод коагуляційного очищення фільтраційних вод зроблена спроба застосування гальванокоагуляції в статичному режимі. За завантаження

гальванокоагулятора були використані гальванопари залізний скрап – сорбент Н (відсів недопалу деревного вугілля, що утворився під час спалювання відходів целюлозно-паперової промисловості у котельних установках, режим роботи яких за основними параметрами близький до умов процесу активації деревного вугілля), і алюмінієвий скрап – відсів відходів деревного вугілля. Ефективність очищення від органічних речовин за ХСК дорівнювала 51,2 %, від хлоридів – 67,2 % [102].

Окиснення – широко досліджуваний метод обробки стічних вод, які містять сполуки, що важко розкладаються, або токсичні речовини [103]. Як правило, використовується окиснення хлором, озоном, перманганатом калію та гіпохлоритом кальцію, що дозволяє знижувати ХСК на 20–50 % [104].

Ці процеси ґрунтуються або на прямій реакції окиснювача із забруднювачами, або на дії згенерованих гідроксильних радикалів, і дозволяють не концентрувати небажані органічні домішки, а розкласти їх у процесі послідовного руйнування до стану повної мінералізації – до діоксиду вуглецю та води. Процес регулюється і може бути зупинений на стадії утворення речовин, які біологічно утилізуються та не потребують повної деструкції, що зменшує витрати на здійснення знешкодження фільтрату полігону. Проте недоліком найбільш відомого способу окиснення – озонування, є селективність у реакціях окиснення – не всі органічні молекули розкладаються з однаковою ефективністю [105], здатність методу до видалення органічної складової фільтратів стабілізованих полігонів доволі помірною. Так, наприклад, після 1 год озонування дозою 1,3–1,5 гО₃/г значення ХСК фільтрату було знижене тільки на 30 % [106]. Також озонуванню був підданий стабілізований фільтрат полігону ТПВ м. Ріо де Жанейро; результати представлені в табл. 1.3 [88].

Наведені дані показують, що помітне зниження показника ХСК було досягнуте тільки при використанні значних доз озону.

Таблиця 1.3. Залежність результатів озонування від дози озону

Параметр	Доза О ₃ , г/дм ³			
	0,1	0,5	1,5	3,0
Зниження ХСК, %	2,5	2,0	12,0	48,0
Зниження кольоровості, %	36,0	61,0	78,0	87,0

Зростаючий інтерес був нещодавно сфокусований на так званих процесах посиленого окиснення (Advanced Oxidation processes – AOP`s). Основна їх мета полягає в підвищенні ефективності хімічного окиснення шляхом збільшення продукування гідроксильних радикалів [107]. Їх загальними рисами є використання одночасної дії окисника та каталізатора, окисника та світла, окисника, каталізатора та світла, озону та пероксиду водню, опромінювання ультрафіолетом, ультразвуком або електронним променем, фотокаталіз [105; 108]. Таке поєднання створює мультиплікативний ефект, коли дія агентів не додається, а множитья. Автори [108] стверджують, що AOP`s, адаптовані до старих або добре стабілізованих фільтратів, можна використовувати для окиснення органічних речовин до повної мінералізації та покращувати біодеградацію органічних поліутантів, які важко розкладаються, наступною біологічною обробкою.

Лабораторні досліді на фільтраті полігону с. Пирогове Київської обл. показали, що швидкість деструкції при використанні посиленого окиснення озоном збільшується в ~ 10 разів порівняно зі звичайним озонуванням, ХСК зменшилося від ~ 5 000 до ~ 800 мгО/дм³ [105]. Ненульове значення ХСК пояснюється високим вмістом хлоридів, які надають заважаючої дії при визначенні ХСК, окислюючись до елементарного хлору [109, с. 88–91]. Успішно здійснювалось окиснення при використанні процесу за механізмом Фентона при очищенні фільтрату полігону на півдні Італії, де ХСК становило 10 540 мг/дм³ [110].

У декількох роботах повідомляється про фотокаталітичну обробку фільтратів [111–113]. Так, застосування коагулювання-фотоокиснення для знешкодження фільтрату з ХСК = 5 800 мг/дм³ зменшило його значення на

65 % і кольоровість на 90 % [112]. При використанні системи: водна суспензія TiO_2 (P-25) – опромінення сонячним світлом у масштабі експериментального заводу де Альмерія (Іспанія) було встановлено, що іони Cl^- і SO_4^{2-} , навіть якщо вони були присутні в великій кількості (відповідно 4,5 і 7,75 г/дм³), не впливали на фотокаталітичний процес, проте наявність гідрокарбонатів сильно гальмувала хід реакції [113].

Серед AOP`s при видаленні органічних сполук із фільтратів ПТПВ за даними [107; 108; 110] слід вважати найбільш прийнятним і технологічно простим фентонівський процес.

Проте AOP`s також мають свої недоліки, а саме: великі витрати електроенергії для таких пристроїв, як озонатори, УФ-лампи, ультразвукові випромінювачі [110]; для досягнення повної демінералізації забруднювачів необхідні значні дози оксидантів [88], що робить процес дорогим; деякі проміжні продукти реакцій можуть суттєво збільшувати токсичність фільтрату.

Хімічне осадження. У випадку обробки фільтратів хімічне осадження широко використовується при попередній підготовці для видалення амонійного азоту. Під час його вивчення автори [114] виявили, що поведінка активного мулу може значною мірою залежати від вмісту $\text{NH}_4\text{-N}$ – при збільшенні концентрації $\text{NH}_4\text{-N}$ від 50 до 800 мг/дм³ зниження ХСК погіршувалось від 95 до 79 %. У зв'язку з цим багато робіт було здійснено з метою вивчення можливості селективного осадження амонію. Автори робіт [71; 114] осаджували іони NH_4^+ у вигляді магній-амоній-фосфату (МАФ, струвіту) додаванням $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ при співвідношенні $\text{Mg} : \text{NH}_4 : \text{PO}_4 = 1 : 1 : 1$ при рН 8,5–9,0. Цим методом концентрація амонію за 15 хв була знижена від 5 600 до 110 мг/дм³. Максимальне осадження амонію з суміші побутових стічних вод і фільтрату полігону після анаеробної попередньої підготовки становило 66 % при стехіометричному

співвідношенні компонентів реакції та рН 9,3 і досягло 86 % при тому ж рН і співвідношенні компонентів вище стехіометричного [115; 116]. При осадженні МАФ із анаеробно попередньо обробленого фільтрату ($Mg : NH_4 : PO_4 = 1 : 1 : 1$) спостерігалось видалення амонійного азоту на 85, 72 і 20 % відповідно при рН 9,2, 12 і 10–11 [117].

Тампонування фільтрату. Співробітники Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України запропонували технологію закріплення фільтрату ПТПВ, суть якої полягає в переведенні фільтрату у гелеподібний стан з наступним трансформуванням у твердий, практично водонерозчинний матеріал механічним змішуванням фільтрату з тампонажними системами, що вводяться в озеро-накопичувач фільтрату [118, с. 39–44]. Одержаний матеріал передбачається розміщувати в тілі полігону [119].

За тампонажні системи пропонуються в одному варіанті суміші силікату натрію (рідкого скла) та місцевої глини [119], у другому – обробка вапняним молоком необхідної концентрації за СаО, коагулянт-флокулянт «Сизол-2500», знов вапняним молоком, золою Трипільської ТЕС і знов «Сизолом-2500» [120]. Табл. 1.4 демонструє результати очищення фільтрату Київського полігону ТПВ № 5 за другим варіантом.

Таблиця 1.4. Ефективність реагентного очищення фільтрату полігону ТПВ № 5 [120]

Показник	Вміст		ГДК на скидання*
	у вихідному фільтраті	у фільтраті після очищення	
1	2	3	4
ХСК, мгО/дм ³	22 500	675–157,5	15–30
Мінералізація, мг/дм ³	28 150	3 941–1 492	1 000
Cl ⁻ , мг/дм ³	6 500	325	350
SO ₄ ²⁻ , мг/дм ³	2 650	106–53	500
NO ₃ ⁻ , мг/дм ³	2,6	1,8–1,2	45
NO ₂ ⁻ , мг/дм ³	4,3	0,04–0,02	3,3

Продовж. табл. 1.4

1	2	3	4
N–NH ₄ , мг/дм ³	3 000	30–0	2,0
Fe _{заг.} , мг/дм ³	118	0,118–0	0,3
Cu (II), мг/дм ³	15	1,05–0,45	0,1
Cr (VI), мг/дм ³	0,6	0,01–0	0,05
Zn ²⁺ , мг/дм ³	12,4	–	1,0
Нафтопродукти, мг/дм ³	14,6	0,22–0,09	0,1

*Примітка: ГДК авторами приведені для об'єктів господарсько-питного водопостачання [36].

Результати, що наведені в табл. 1.4, показують, що не всі показники очищеного фільтрату відповідають регламентованим нормам на скидання. Тому автори пропонують для доочищення фільтрату використовувати мембранні технології, а для утилізації концентрованих залишків після тампонування та концентратів зворотного осмосу висушувати їх на обладнанні фірми VOMM, яке є на полігоні ТПВ № 5 [121].

Проте, незважаючи на простоту технологічного оформлення і підтвердження ефективності методу за натурних умов полігону ТПВ № 5, метод не знайшов застосування через втрату корисного об'єму озера-накопичувача при закріпленні в ньому фільтрату [119].

Адсорбція. Процес адсорбції використовується або як стадія інтегрованої хіміко-фізико-біологічної обробки фільтратів полігонів ТПВ [122], або одночасно з біологічною обробкою [123].

Адсорбція поліютантів з фільтратів активованим вугіллям сприяє кращому зниженню рівня ХСК, ніж хімічні методи незалежно від вихідної концентрації поліютантів – до 50–70 % [89; 124], а також видаляє деяку частину аміачного азоту [104]. При випробуванні інших адсорбентів (цеоліт, вермикуліт, ілліт, каолініт, активований оксид алюмінію, зольні продукти спалювання побутових відходів) були отримані дані, близькі до результатів, одержаних за допомогою активованого вугілля [104].

Використання адсорбції активованим вугіллям разом з біологічною обробкою дозволило зменшити рівень небіорозкладних органічних сполук, ХСК і кольоровість до прийняттого рівня [63; 66; 125; 126]. При порівнянні поглинаючої здатності різних смол і активованого вугілля відносно небіорозкладних речовин останнє продемонструвало найвищу адсорбційну здатність, знизивши ХСК на 85 % до залишкового значення 200 мгО/дм³ [59].

При біологічній обробці фільтрату в аеротенках, які експлуатувалися у багаторазовому режимі з підживленням у присутності активованого вугілля та порошкоподібного цеоліту, попередньо обробленого коагуляцією-флокуляцією та продувкою повітрям для відгонки аміаку, зниження ХСК у фільтраті з його вихідним значенням ХСК 2 гО/дм³ досягало майже 87 і 77 % відповідно в випадку активованого вугілля та цеоліту [124]. При використанні за адсорбент торфу було досягнуто як повне видалення амонію, так і 69 % зниження ХСК, однак вартість такої обробки оцінюється на рівні високої вартості аеробної обробки в ставках [124]. І, нарешті, свою ефективність при видаленні металів із стічних вод довів вапняк – з його допомогою може бути видалено з фільтрату до 90 % заліза [127].

Перевагами методу є високий рівень очищення, можливість сумісного видалення різних за природою домішок, відсутність вторинного забруднення очищуваних вод. Однак його недоліки криються в дороговизні та дефіцитності сорбентів, оскільки природні сорбенти можуть бути застосованими для обмеженого кола домішок і їх концентрацій, у громіздкості обладнання, великій витраті реагентів для регенерації сорбентів і утворенні вторинних відходів, що потребують додаткового очищення.

Віддувка повітрям у технології очищення стічних вод на сьогодні є найпоширенішим способом усунення великих концентрацій NH_4^+-N . У фільтратах полігонів, як правило, присутній високий рівень амонійного азоту, і зазначена технологія може виявитися успішною для його зниження

[128]. Проте при застосуванні цього методу необхідно підтримувати високі значення рН, і тоді забруднена газова фаза повинна бути оброблена або H_2SO_4 або HCl . Так, авторам роботи [128] при $\text{pH} = 11$ і $20\text{ }^\circ\text{C}$ за 24 год удалось скоротити викиди аміаку в атмосферу на 89 %. У роботах [88; 117] повідомляється про скорочення викидів аміаку відповідно на ~ 85 і 99,5 %.

Основний недолік способу видалення аміаку віддувкою повітрям полягає в відкладенні карбонату кальцію в відгоночних вежах при використанні вапна для регулювання рН [114].

Технологія випарювання. На Київському полігоні ТПВ № 5 у 2007 р. встановлено термоупарювальне обладнання фільтрату італійської компанії VOMM Impianti e Process S.p.A. продуктивністю $400\text{ м}^3/\text{добу}$ [118, с. 38–39], вибір якої екологічно й економічно не обґрунтований для великих об'ємів рідини – на упарювання $400\text{ м}^3/\text{добу}$ фільтрату потрібно $34\,320\text{ м}^3$ газу; утворений конденсат, тобто очищений фільтрат, необхідно додатково охолоджувати для безпечного скидання до довкілля. До того ж конденсат не може бути скинутий в навколишнє середовище ($\text{ХСК} = 180\text{--}220\text{ мгО}/\text{дм}^3$). Залишається також відкритим питання про утилізацію концентрованого залишку – другого продукту роботи установки VOMM. Проте, дана система змонтована на полігоні № 5, пройшла пуско-налагоджувальні роботи та формально введена в експлуатацію, хоч в даний час не працює [118, с. 39].

Іонний обмін. Цей процес здатний видаляти сліди металів до норм все більш суворих стандартів розвинених країн. До подачі на іонний обмін фільтрат повинен бути підданим біологічній обробці. Хоч цей процес не отримав розповсюдження, в Німеччині він викликав значний інтерес при видаленні речовин, які не піддаються біохімічному розкладанню [129]. При цьому ефективність видалення аміаку з полігонних фільтратів можна порівняти з його видаленням озонуванням [104].

Застосуванню іонного обміну заважають, по-перше, значні експлуатаційні витрати, що зростають пропорційно солевмісту оброблюваної води, по-друге, велика кількість циклів регенерації і, по-третє, необхідність регенерації іонообмінних смол і складнощі з їх скиданням.

Електроплазмова технологія – принципово новий фізичний метод, де використовуються електричні та магнітні поля для знезараження й очищення фільтратів. Зазначеному методу можна віддати пріоритет над відомими фізичними методами. Теоретично він здатний кардинально вирішувати проблему будь-яких фільтратів незалежно від їх мінералізації, концентрації поверхнево-активних речовин і з будь-яким рівнем мікробіологічного забруднення.

Очисний комплекс складається з трьох основних функціональних блоків: імпульсного ежекційного магнітного активатора, блока холодної плазми, електрогазійного стабілізатора. При цьому кожен з цих блоків може працювати самостійно залежно від необхідного ступеня очищення та складу фільтрату. За допомогою зазначеного методу значно знижується ХСК, вміст азотовмісних сполук, фосфатів, хлоридів, поверхнево-активних речовин.

У Німеччині, Фінляндії, Чехії, Литві електроплазмова технологія широко використовується. Її основні переваги: високий ступінь очищення від мікрофлори й інших органічних забрудників; відсутність у потребі реагентів; низькі енерговитрати – 0,4–1,0 кВт·год електроенергії на 1 м³ стоків; низькі загальні експлуатаційні витрати – кількість персоналу в 3–4 рази менша, ніж при традиційних технологіях; невеликі габарити установки – при продуктивності 20 м³/год її площа становить 8 м²; низька вартість первинних витрат – не потрібне будівництво спеціальних капітальних споруд і цехів; високий рівень екологічної безпеки, надійності та контролю [67, 119; 130].

За всіма показниками електроплазменная технологія могла б бути беззастережно прийнята для вирішення очищення фільтрату полігонів ТПВ.

Проте для очищення систем із завислими та колоїдними частинками цьому методу повинна передувати передочистка з виділенням грубодисперсних частинок до осаду.

1.3.4. Мембранна фільтрація

Зворотний осмос. Протягом багатьох років як найбільш придатні для очищення фільтратів полігонів ТПВ розглядалися звичайні біологічні методи та класичні фізико-хімічні. Проте неорганічні домішки фільтратів не видаляються зазначеними методами, тоді як правила забороняють скидання таких вод у міські стічні води. Більш того, останніми роками в зв'язку з безперервним посиленням стандартів на очищення фільтратів у більшості країн і необхідністю зменшення негативного впливу фільтратів полігонів на навколишнє середовище традиційні методи їх знешкодження не дозволяють досягти потрібного результату не тільки за вмістом солей. Таким чином, виникає необхідність застосування нових альтернативних методів.

Альтернативним біологічним методом варіантом є використання для очищення фільтратів полігонів зворотноосмотичної технології, яка в світовій практиці вважається найбільш перспективною для полігонів, які будуються. На відміну від традиційних способів очищення зворотний осмос (ЗО) забезпечує одночасне видалення із фільтратів органічних і неорганічних компонентів, бактерій, вірусів та інших видів забруднень. Другий важливий аспект криється в тому, що при застосуванні зворотноосмотичного очищення в фільтрат не потрапляють додаткові хімічні речовини, і тим самим забезпечується небезпечна для довкілля технологія.

Виконані у минулому кілька досліджень як за лабораторних, так і за промислових умов продемонстрували можливості зворотного осмосу з видалення забруднюючих речовин фільтратів на 98–99 % [131–134]. Пізніші

роботи [117; 135; 136] показали, що ЗО є одним з найперспективніших методів серед нових процесів очищення фільтратів полігонів ТПВ.

Доцільність використання технології ЗО при знешкодженні фільтратів полігонів підтверджує широке застосування систем ROCHEM. Перша одноступенева установка ROCHEM розпочала роботу в 1986 р. на полігоні, розташованому в 40 км від м. Карлсруе [137–139]. В разі невідповідності якості очищеного фільтрату вимогам на очищення стічних вод використовується двоступенева схема. Зниження ХСК при обробці фільтрату за одноступеневою схемою становить 86,5, двоступеневою – 99,45 % [95, с. 52]. Принцип роботи систем PALL-ROCHEM за одноступеневою та двоступеневою схемами обробки фільтрату полігонів демонструє рис. 1.6 [140].

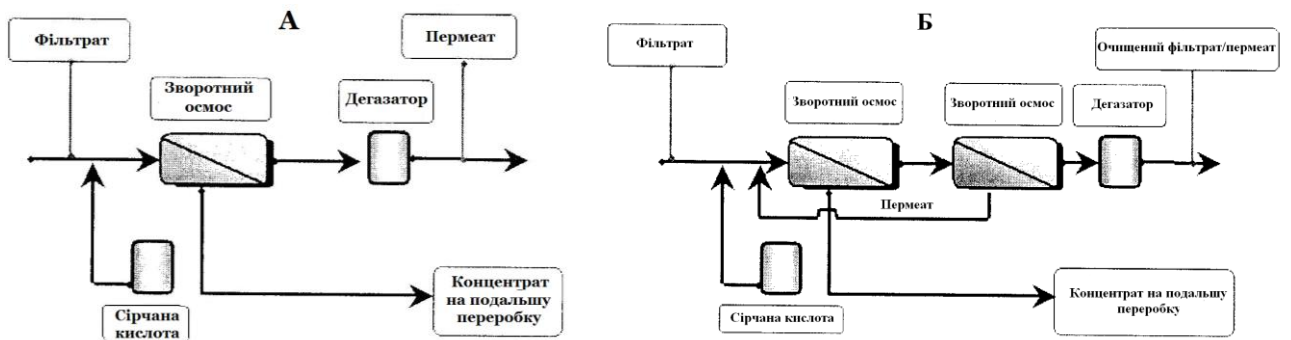


Рисунок 1.6 – Одноступенева (А) і двоступенева (Б) схеми обробки фільтрату полігонів системи PALL-ROCHEM

Показником широти застосування методу ЗО слугує той факт, що установки лише компанії ROCHEM працюють більше, ніж на 350 полігонах світу [139], у тому числі в Західній Європі на найбільших полігонах Німеччини (Іленберг, Гагше-Лохау, Гамбург, Дортмунд-Ност, Хекстер, Хохзауерландкір та ін.), полігони в Австрії (Інсбрук, Рідерберг), Англії (Манчестер), Італії, Франції, Бельгії та ін. [12, с. 52; 137–139]. На Київському

полігоні ТПВ № 5 єдина в Україні двоступенева установка PALL ROCHEM працює з 1998 р. [141]. Але за існуючими оцінками на полігоні цілодобово утворюється 400 м³ фільтрату, тоді як продуктивність установки мембранного очищення ROCHEM, яка функціонує на полігоні, становить всього 200 м³/добу. До того ж через відсутність домембранного очищення фільтрату зворотноосмотична установка на полігоні № 5 працює вкрай незадовільно [67].

Проте, незважаючи на всі переваги зворотноосмотичної обробки фільтратів полігонів, суттєвим недоліком методу є екологічна небезпека зворотноосмотичного концентрату, який повинен депонуватися на спеціально призначених для цього полігонах.

Нанофільтрація. З появою нанофільтрації (НФ) вона не могла не привернути увагу спеціалістів в області знешкодження фільтратів полігонів ТПВ. Завдяки своїм унікальним властивостям між ультрафільтрацією та зворотним осмосом, НФ пропонує універсальний підхід до вирішення численних завдань в області водоочищення, а саме видалення органічних, неорганічних і мікробних забруднень. Нанофільтраційні мембрани зазвичай мають cut-off між 200 і 2 000 Да, і для них притаманна здатність добре видаляти сульфати та розчинену органічну речовину, але вони мають дуже низьку затримувальну здатність по відношенню до одновалентних катіонів і аніонів [134].

Про використання при обробці фільтратів НФ йдеться в кількох дослідженнях [128; 142–145]. Нанофільтраційними мембранами незалежно від їх матеріалу та геометрії (плоскі, трубчасті або спірально скручені) видаляється ~ 60–70 % ХСК і 50 % аміаку з середньою швидкістю 3 м/с при трансмембранному тиску від 0,6 до 3,0 МПа. У комбінації з НФ можливе використання фізичних методів, що було визнано задовільним для зниження у фільтратах стійкого ХСК на 70–80% [146].

Ультрафільтрація ефективно усуває макромолекули, але вона значною мірою залежить від мембраноутворюючого матеріалу. Випробування мембранної проникності показали непридатність ультрафільтрації у видаленні з фільтратів токсичної фракції [147]. Проте автори [148] висловили припущення, що метод може виявитись ефективним для видалення компонентів великої молекулярної маси, що призводять до забруднення зворотноосмотичних мембран, але видалення забруднюючих речовин ультрафільтрацією ніколи не буває повним – після обробки ХСК зменшується на 10–75 %.

Мікрофільтрація також, як і ультрафільтрація, як окремий метод не придатна для використання при очищенні фільтратів полігонів ТПВ. Вона може бути використана в тих випадках, коли потрібний ефективний метод усунення колоїдних і завислих речовин, наприклад, у випадку застосування попередньої підготовки перед іншими мембранними стадіями (ультрафільтрацією, нанофільтрацією, зворотним осмосом), або в поєднанні з хімічною обробкою. Як стадія попередньої обробки фільтрату мікрофільтрація була використана в дослідженні В. Пяткевичем [149], при цьому не було досягнуто значного зниження ХСК, яке дорівнювало лише 25–35 %.

1.3.5. Гібридні схеми очищення фільтратів полігонів ТПВ

Більша частина методів знешкодження фільтратів полігонів ТПВ не може бути використана в одноступеневих системах, оскільки ці методи не забезпечують достатньою мірою належного очищення за сукупністю параметрів, хоч за окремими показниками здатні демонструвати доволі високі результати. Однак зазначені методи можуть бути включені як окремі ступені очищення в багаторівневі схеми.

Наприклад, біологічні методи здатні здійснювати очищення фільтратів з досягненням 98%-ного ефекту при застосуванні їх з іншими способами обробки фільтратів. Таким чином кожен метод обробки фільтратів ефективніше використовувати в комбінації з іншими способами для досягнення найбільшого ступеня очищення та надійності процесу.

Так, фірмою «Лаваль Сервіс» (Франція) розроблена та впроваджена технологія очищення фільтрату полігону ТПВ з їх суворим попереднім сортуванням: фільтрат збирається в басейни аерації, де відбувається як його біологічне очищення, так и коагуляція сульфатом алюмінію з флокулянтном, після чого він надходить до відстійника. Весь цикл очищення триває 2,5–3 місяці [150].

Схема, наведена, на рис. 1.7, включає ступені біологічної й окиснювальної обробки фільтратів полігонів [151, с. 55]. Суть методу полягає в нітрифікуванні з ультрафільтраційним розділенням ілової суміші і подальшій обробці на біологічному ступені та нанофільтрацією з окисненням концентрату. Зниження ХСК і азотних сполук досягає 98–99 %, важких металів – 98 %.

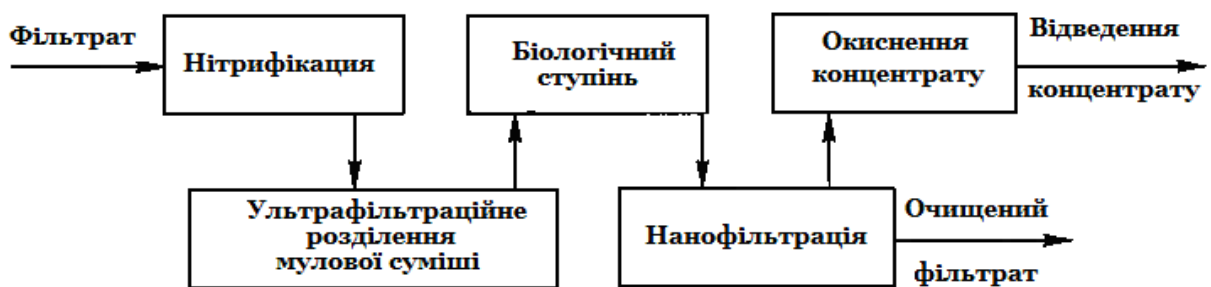


Рисунок 1.7 – Схема знешкодження фільтрату, що включає ступені біологічної обробки й окиснення

Комбінований метод очищення фільтрату, запропонований авторами [152], зводиться до традиційного біологічного очищення в аеротенках із розділенням суміші нанофільтрацією, при цьому концентрат піддається деструктивному окисненню озонуванням, обробці пероксидом водню або сорбційному очищенню на активованому вугіллі. Метод дозволяє підвищити зниження ХСК від 61 до 70,5 %. Також спосіб відрізняється меншим об'ємом утворюваних відходів, які вимагають захоронення.

У роботі [153] було досліджено використання гібридних схем попереднього очищення перед стадією зворотного осмосу фільтрату полігону ТПВ у Ліповці (Південна Польща), де також застосоване поєднання біологічного та баромембранних методів.

Було показано, що при значній величині ХСК фільтрату цей показник за допомогою активного мулу не може бути зменшений нижче 1500–2000 мгО/дм³ незалежно від вмісту органічних речовин (рис. 1.8).

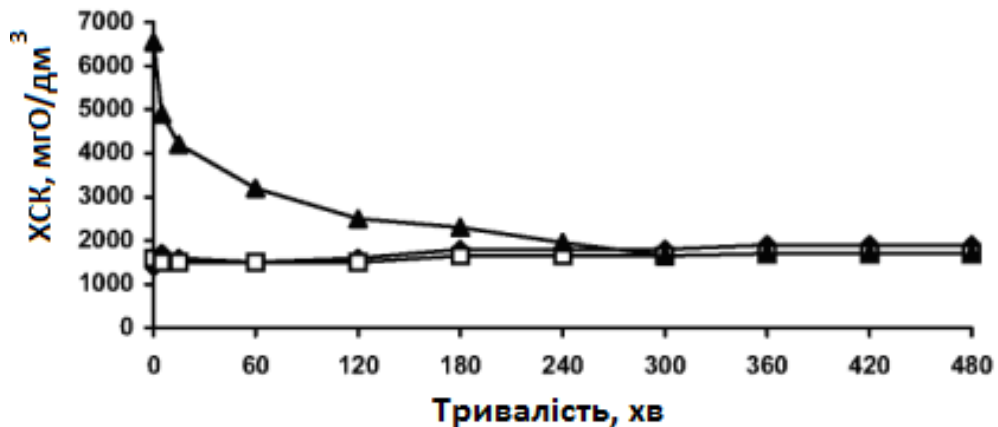


Рисунок 1.8 – Залежність ХСК фільтратів полігону з різним його значенням від тривалості біологічної обробки [153]

Оскільки біологічний метод не забезпечив задовільного рівня очищення, фільтрат був додатково оброблений ультрафільтрацією за схемою, яка показана на рис. 1.9, що дозволило повністю видалити завислі речовини и

високомолекулярні сполуки (табл. 1.5), захистивши таким чином зворотноосмотичні мембрани від фоулінгу.



Рисунок 1.9 – Інтегральна схема обробки фільтрату полігону ТПВ активним мулом і ультрафільтрацією [153]

Таблиця 1.5. Результати обробки фільтрату полігону активним мулом, УФ і ЗО [153]

Показник	Вихідний фільтрат	Фільтрат після біологічної обробки	Фільтрат після УФ	Фільтрат після ЗО
pH	8,0	8,6	8,8	7,6
ХСК, мгО/дм ³	1780	1660	846	56
Завислі речовини, мг/дм ³	26,3	225	0	0
Провідність, МСм/м	8,8	10,0	10,0	1,2
Cl ⁻	1290	1180	1100	478
Ca ²⁺	0,09	—	0,03	0,01
Fe(III)	8,92	—	0,15	0,08
Zn ²⁺	3,17	—	0,26	0,21
Cd ²⁺	0,01	—	сліди	сліди
Cu(II)	2,15	—	так само	так само

Також було досліджене попереднє очищення фільтрату того ж полігону з використанням замість активного мулу та УФ нанофільтрації (рис. 1.10),

результати якого наведені в табл. 1.6. У цьому випадку перед НФ з фільтрату були видалені завислі речовини.



Рисунок 1.10 – Схема обробки фільтрату полігону ТПВ НФ і ЗО [153]

Таблиця 1.6. Результати обробки фільтрату полігону НФ і ЗО [153]

Показник	Вихідний фільтрат	Фільтрат після НФ	Фільтрат після ЗО
pH	8,0	8,4	7,4
ХСК, мгО/дм ³	1780	197	56
Завислі речовини, мг/дм ³	26,3	0	0
Провідність, МСм/м	8,8	11,4	1,6
Cl ⁻	1290	1156	321
Ca ²⁺	0,09	сліди	сліди
Fe(III)	8,92	0,15	0,02
Zn ²⁺	3,17	0,26	0,01
Cd ²⁺	0,01	сліди	сліди
Cu(II)	2,15	так само	так само

Результати, які наведені в табл. 1.6, показують, що нанофільтрацією значною мірою були видалені іони полівалентних металів, проте фільтрат як і раніше містив значну кількість хлоридів, також рівень ХСК був доволі високим. Наступне доочищення зворотним осмосом забезпечило подальше зниження цих показників, що дозволяло скидання очищеного фільтрату в природні водойми.

Очисні споруди, що поєднують біологічне очищення фільтрату з доочищенням ультрафільтрацією й активованим вугіллям, продуктивністю

220 м³/добу працюють на полігонах ТПВ у Польщі з 1994 р. (рис. 1.11) [62, с. 51–52].

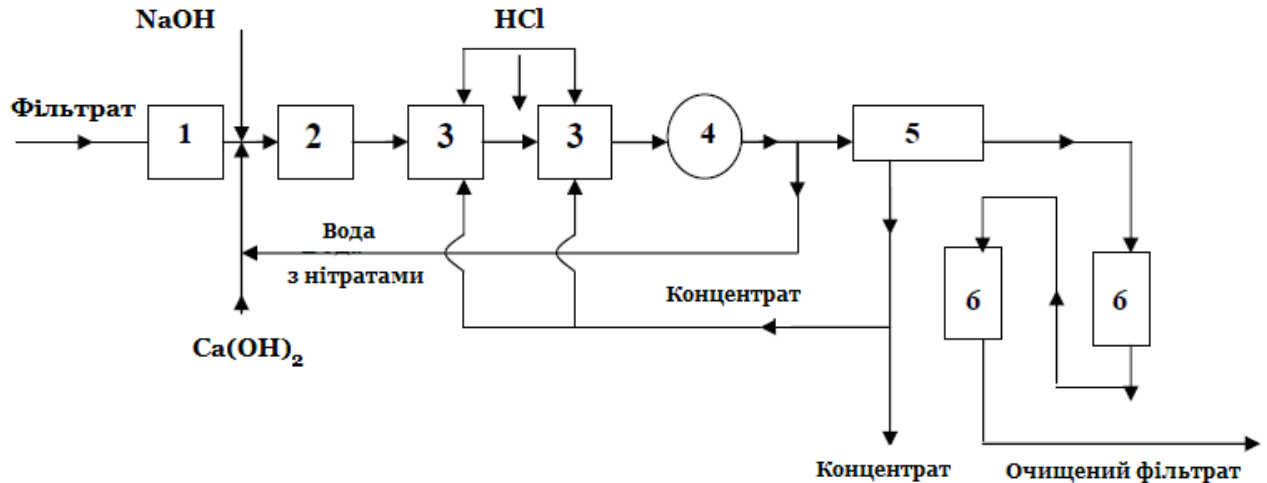


Рисунок 1.11 – Схема біологічного очищення фільтрату полігону з доочищенням УФ і абсорбцією:

1 – приймальний резервуар; 2 – ємність денітрифікації; 3 – ємність нітрифікації; 4 – відстійник; 5 – блок УФ; 6 – фільтри з активованим вугіллям

Очищення фільтратів за такою схемою ефективно знижує показник ХСК і вміст аммонійного азоту (табл. 1.7).

Таблиця 1.7. Основні показники роботи споруд очищення фільтрату [62, с. 52]

Параметри	Концентрація	
	на вході	на виході
ХСК, мгО/дм ³	600	100
NH ₄ -N, мг/дм ³	420	10
NO ₃ -N, мг/дм ³	20	35
NO ₂ -N, мг/дм ³	20	5
Cl ⁻ , мг/дм ³	20 000	немає даних
SO ₄ ²⁻ , мг/дм ³	1 300	так само

У даний час у Німеччині, Швейцарії та Голландії працюють споруди для очищення фільтрату полігонів ТПВ за схемою, що наведена на рис. 1.12 [62, с.52].

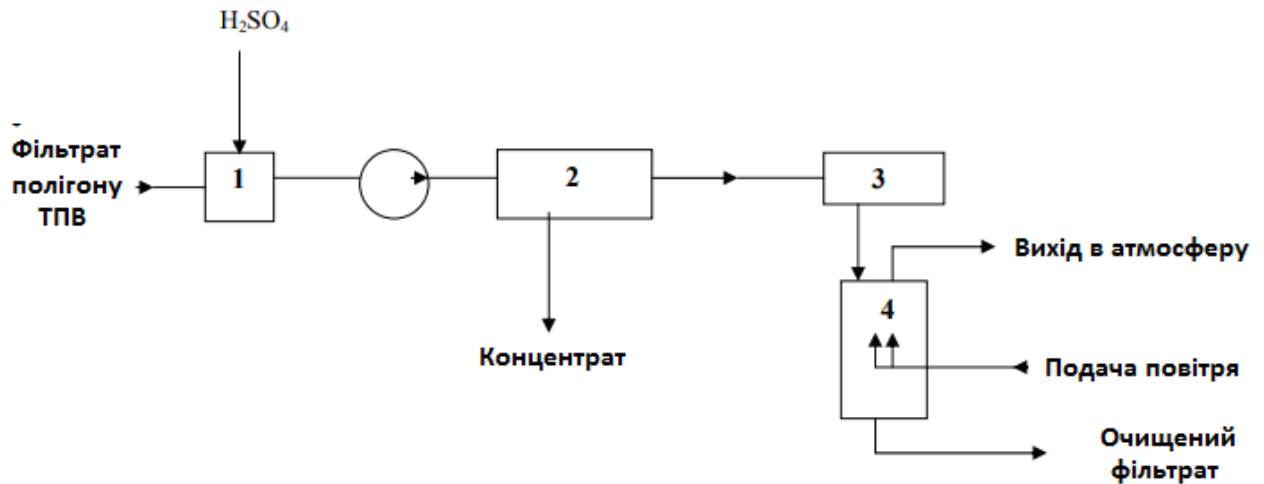


Рисунок 1.12 – Схема очищення фільтрату полігонів ТПВ методом зворотного осмосу:

1 – приймальний резервуар; 2 – установка зворотного осмосу; 3 – збірник очищеного фільтрату; 4 – дегазатор

Ступінь очищення фільтрату на таких спорудах становить: ХСК – від 7300 до 15 мгО/дм³; СІ – від 3010 до 20 мг/дм³; NH₄⁺ – від 1300 до 10 мг/дм³.

Пілотні випробування в дослідному центрі м. Арнувілля (Франція) установки продуктивністю 10 м³/добу, де передбачене біологічне очищення в аеротенках з доочищенням у двох варіантах – озонуванням у поєднанні з обробкою пероксидом водню та з наступною нанофільтрацією, у другому варіанті передбачено фінішне доочищення зворотним осмосом, дали можливість отримати результати, наведені в табл. 1.8 [154].

Комбінована біолого-хімічна технологія, запропонована авторами [155], включає два послідовно розташованих ступеня біореакторів (аеробно-термофільний і аеробно-мезофільний); фільтрат після біологічної обробки

піддається коагулюванню сульфатом алюмінію. Застосування цієї схеми при очищенні фільтрату Київського полігону № 1 дозволило покращити органолептичні показники фільтрату, зменшити рівень органічного забруднення (на 45,9 % за ХСК) та мінералізації, вміст аміаку, нітритів та фосфатів, проте за рахунок біологічного очищення спостерігалися підвищення значення рН, вмісту нітратів, заліза та міді.

Таблиця 1.8. Результати випробування дослідної установки [154]

Показник	Вміст		
	у вихідному фільтраті	після НФ	після ЗО
ХСК, мгО/дм ³	2 200	1 300	< 50
NH ₄ -N, мг/дм ³	1 500	2,5	< 0,5
NO ₂ -N, мг/дм ³	2,2	1,4	< 0,1
NO ₃ -N, мг/дм ³	450	270	< 10

Процеси із застосуванням мембранних біореакторів є модифікацією традиційних процесів, які поєднують біореактори з мембранними модулями. Хоча мембранний біореактор компактний, у ньому може підтримуватись висока концентрація біомаси; тривалість утримання осаду може контролюватись незалежно від гідравлічного потоку, що дає можливість утримання мікроорганізмів, які ростуть повільно (наприклад, нітрифікуючі бактерії). Ці фактори забезпечують гнучкість таких систем в експлуатації. Крім того, використання мембран дозволяє отримувати високоякісні стоки без бактерій, що дозволяє використовувати їх у меліорації.

Мембранний біореактор з ультрафільтраційною мембраною був успішно використаний при очищенні фільтрату полігону ТПВ з досягненням високого рівня очищення [156]. Однак відносно великі енергетичні витрати перешкоджають поширенню цієї технології.

Серед схем, які використовують біологічний ступінь обробки фільтратів, найбільш ефективними та використовуваними є схеми, представлені на рис. 1.13 [154, 157, 158].

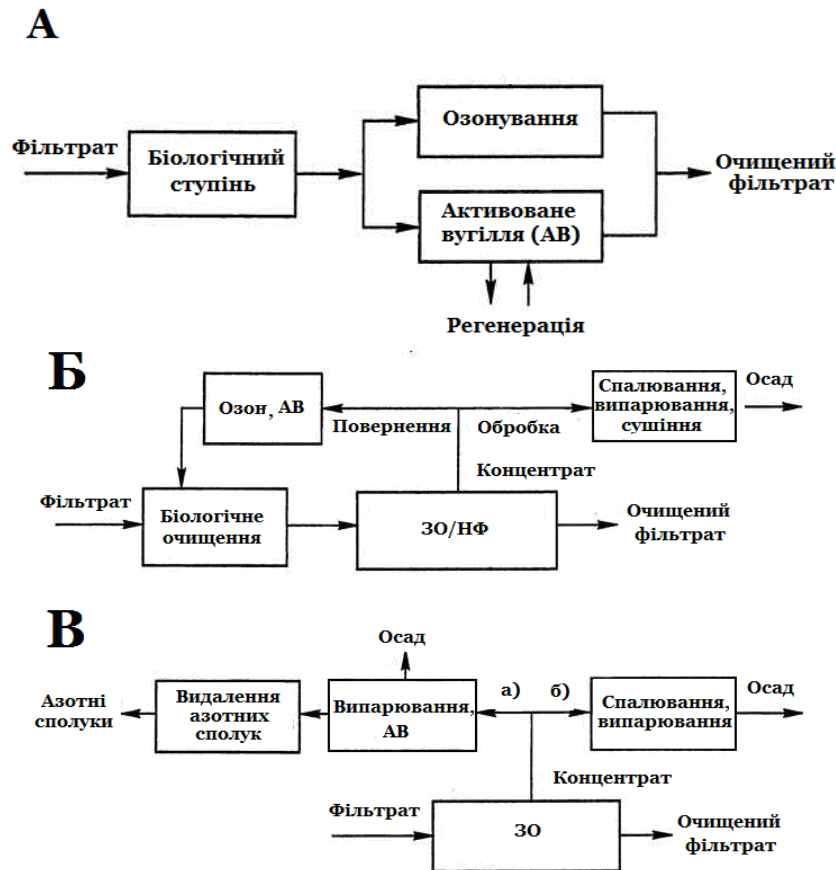


Рисунок 1.13 – Комбіновані схеми очищення фільтратів, які включають біологічну стадію

Останніми роками в закордонному досвіді все більше застосування отримує схема, що використовує сукупність біологічної обробки на першому ступені та зворотного осмосу на другому (рис. 1.14, 1.15) [12 с. 58–59], прикладом використання якої можуть слугувати полігони «Брайнермоор» і «Мехерніх» у Німеччині.

Комбінована технологія аеробно-анаеробного та флотаційного очищення з наступним доочищенням ЗО запропонована групою компаній “ProMinent” [67]. Багаторічні спостереження показали, що через непостійність хімічного складу фільтрату та зміни температури залежно від пори року можуть спостерігатись збої в роботі системи.

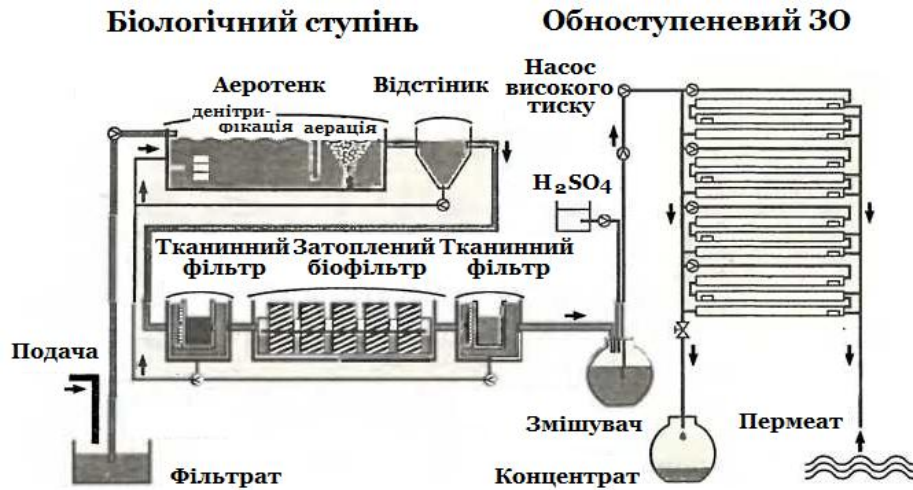


Рисунок 1.14 – Схема обробки фільтрату на полігоні «Брайнермоор»

Розроблена багатостадійна схема очищення фільтрату (рис. 1.16) [160] дозволила знизити вміст більшості домішок до рівня санітарних норм. За рахунок кавітації та багатократної циркуляції порушується структура осаду, і він легко зневоднюється; гідрохвильовий вплив на отриманий осад сприяє його дегельмінтизації. Як результат, отримується пухкий, багатий на фосфор і азот так званий «техногенний гумус», який не містить патогенних мікроорганізмів.

Комплексна технологія компанії «Led Italia» полягає в послідовному видаленні забруднюючих речовин з фільтрату методами вакуумного випарювання, ЗО й адсорбції на активованому вугіллі. Технологія впроваджена на Київському полігоні ТПВ № 5, її продуктивність $2,5 \text{ м}^3/\text{добу}$ по вихідному фільтрату. Хімічний контроль за процесом показав, що вже після стадії вакуумного випарювання вміст залишкових забруднювачів в очищеному фільтраті набагато нижче значень ГДК, регламентованих на скидання біологічно очищених вод м. Києва до р. Дніпро [67]. Недоліками технології є високі вартість обладнання й експлуатаційні витрати.

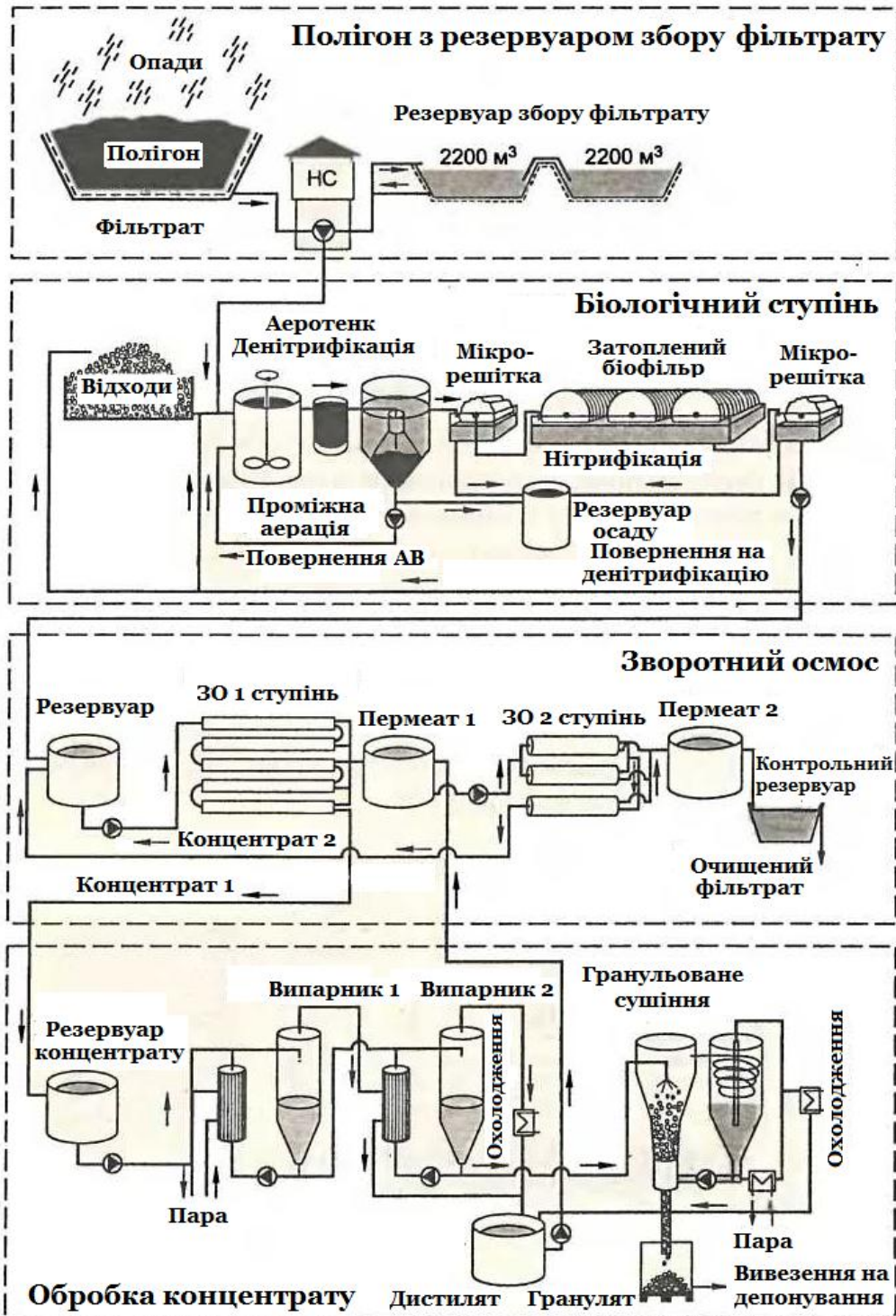


Рисунок 1.15 – Схема обробки фільтрату на полігоні «Мехерних»

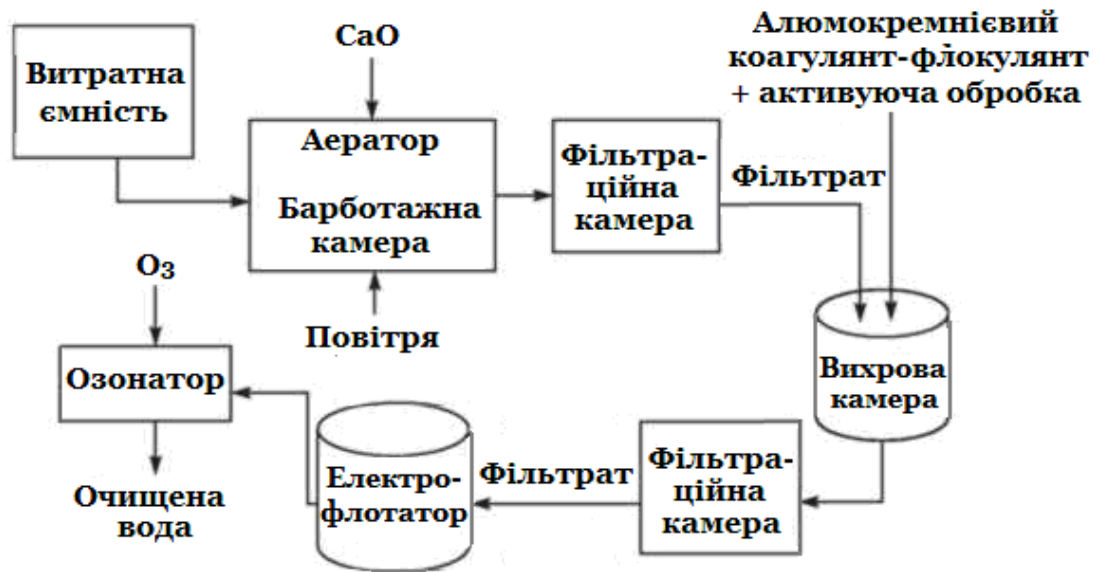


Рисунок 1.16 – Технологічна схема комплексного очищення фільтрату полігону ТПВ з використанням кавітації

Гібридна технологія, схема якої наведена на рис. 1.17, поєднує зворотноосмотичне знесолення з уніполярною електрохімічною активацією в проточному електролізері [161].

Суть електрохімічної активації полягає в тому, що сильно мінералізовані розчини, до яких відносяться дренажні води полігонів ТПВ, у результаті уніполярної електрохімічної обробки переходять до метастабільного стану. Цей стан характеризується виникненням дисипативних структур, які сформовані в області об'ємного заряду біля поверхні електродів як вільних, так і у вигляді гідратних оболонок іонів, молекул, радикалів, атомів. Вода, що обробляється, набуває властивостей каталізатора самих різних хімічних реакцій, у тому числі біохімічних, оскільки сприяє зміні активаційних енергетичних бар'єрів між взаємодіючими компонентами. Це сприяє окисненню заліза (II) до заліза (III), осадженню $\text{Fe}(\text{OH})_3$ і гідроксидів важких металів із сорбцією на них органічних сполук, а також розкладання азот- і амоній вмісних органічних комплексів і вільного аміаку до неорганічної нітратної форми азоту – NO_3^- ,

ГДК на скидання яких значно нижча. До нестабільних сполук, які мають велику окиснювальну здатність, відносяться кисень, озон, хлорноватиста, хлориста, хлорновата, хлорна кислоти, оксиди хлора та проміжні сполуки самовільного розкладання названих речовин, саме завдяки окиснювальній здатності яких забезпечуються окиснення та знезараження дренажних вод полігонів ТПВ при електрохімічній обробці.

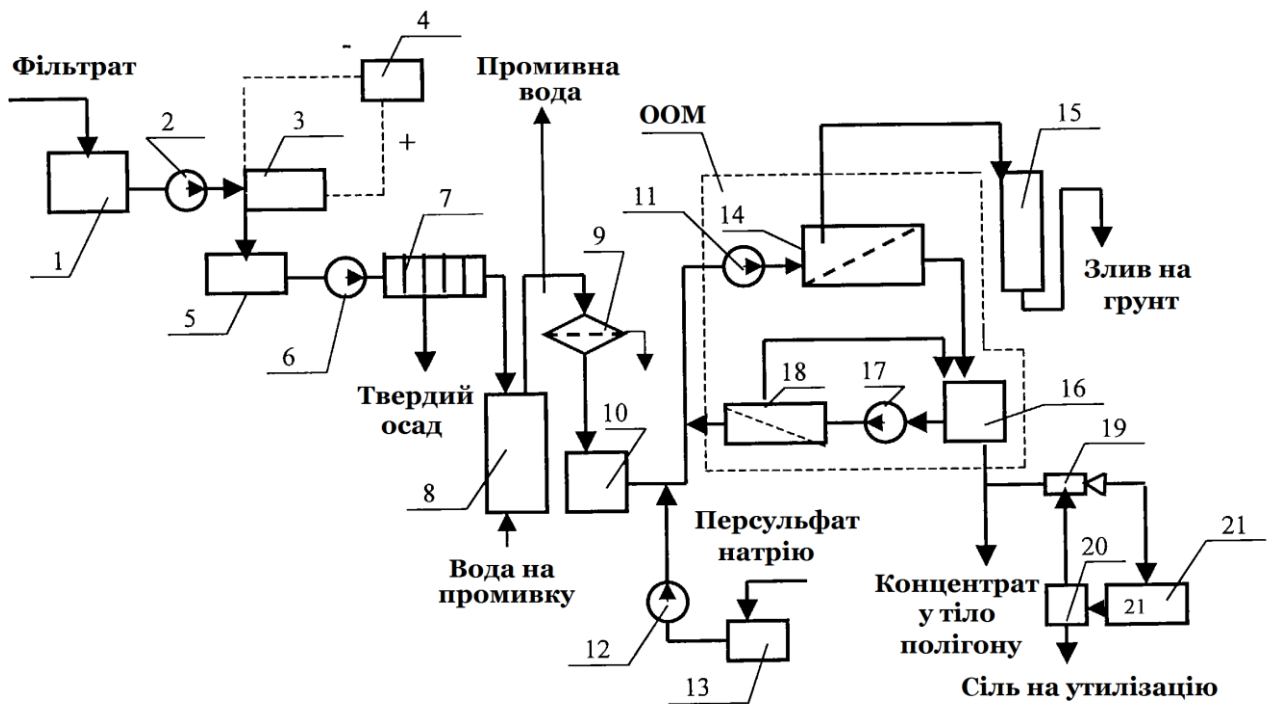


Рисунок 1.17 – Схема гібридної технології [161]

1 – відстійник; 2 – насос для подачі фільтрату; 3 – електролізер; 4 – випрямляч постійного струму; 5 – збірна ємність; 6 – насос; 7 – фільтр-прес; 8 – піщаний фільтр; 9 – патронний фільтр; 10 – збірна ємність; 11 – насос високого тиску; 12 – дозувальний насос; 13 – ємність для дехлорувального агента; 14 – зворотноосмотичний модуль 1 ступеня; 15 – адсорбер; 16 – збірна ємність концентрату; 17 – насос; 18 – зворотноосмотичний модуль 2 ступеня; 19 – струменевий насос; 20 – накопичувальна ємність-кристалізатор; 21 – тонкошаровий випарник з відкритою поверхнею випаровування

Після фільтрації на зворотноосмотичній установці пермеат доочищують від низькомолекулярних сполук на сорбенті для поліпшення органолептичних властивостей і зливають на рельєф місцевості. До 35 % концентрату, що утворюється при зворотноосмотичній обробці, повертається в тіло полігону, а 65% концентрату направляється на тонкошаровий випарник, розсіл з якого стікає до кристалізатора, де утворюється сіль, яку за мірою накопичення відвозять на утилізацію [161].

Проте слід зауважити, що фільтрування води в ґрунт при утилізації утворених стоків пов'язане з можливістю негативної дії на здоров'я людини та довкілля; одним із факторів такого впливу є наявність у стоках традиційно використовуваних для знезараження сполук хлору; це може негативно позначатись на екосистемі, що приймає очищені стоки [162].

До схеми очищення фільтратів полігонів ТПВ [161] були внесені деякі зміни. Така комплексна технологія очищення фільтраційних вод полігонів, схема якої наведена на рис. 1.18, дозволяє очищувати їх до вимог ПДК для вод рибогосподарського призначення [163].

Кожна стадія комплексної технології направлена на вирішення задач виділення домішкових сполук із багатокomпонентного водного розчину, яким є забруднений фільтрат полігону ТПВ.

На стадії механічного фільтрування знімається близько 20 % завислих речовин в основному з розміром частинок > 200 мкм.

Анаеробне зброджування дозволяє провести очищення дренажних вод полігонів ТПВ від органічних сполук. Ефективність процесу очищення тісно пов'язана зі складом дренажних вод ТПВ і змінюється від 24 % до 48 % відповідно для «старих» і «молодих» полігонів. Одночасно одержується біогаз. Для забезпечення очищення більш, ніж на 40 %, необхідно збільшити тривалість перебування вихідного фільтрату в анаеробному біореакторі до 2 і більше діб.

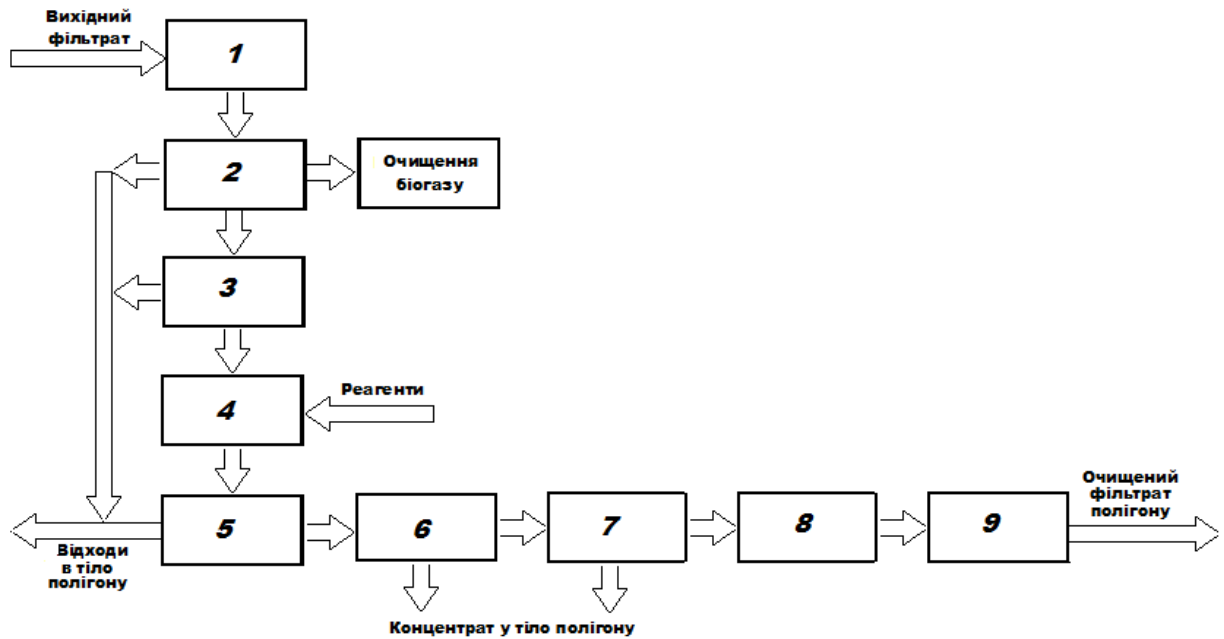


Рисунок 1.18 – Блок-схема установки очищення фільтраційних вод полігонів ТПВ [163]

1 – механічний фільтр; 2 – анаеробне зброджування; 3 – електрохімічне окиснення; 4 – реагентна обробка; 5 – відстоювання; 6 – напірна ультрафільтрація з напівволоконними елементами; 7 – зворотноосмотичне знесолення; 8 – доочищення сорбцією; 9 – дезинфекція ультрафіолетовим стерилізатором

Електрохімічне окиснення здійснюється в проточному електрофлотодеструкторі з наноконпозиційним анодом $Ti/MnO_2 \cdot SnO_2$. На цій стадії відбувається видалення частини колоїдних, емульгованих нафтопродуктів і завислих частинок, а також електрохімічне окиснення та деструкція органічних домішок, які важко розкладаються, та зниження вмісту амонійного азоту. Основна кількість завислих речовин видаляється на стадії відстоювання в присутності коагулянтів (до 98,5 %).

На стадії ультрафільтрації досягається необхідний показник якості по ряду показників, що контролюються: завислим речовинам, залізу, колоїдним частинкам, аніонним і неіоногенним ПАВ, нафтопродуктам, ХСК.

Знесолення фільтрату з підвищеною мінералізацією відбувається в дві стадії зворотного осмосу. І, нарешті, на стадії адсорбції з використанням сучасних високоефективних марок активованого вугілля фільтрат доочищується від низькомолекулярних органічних сполук.

Запропонована технологія відпрацьована на окремих стадіях технологічного циклу очищення на різних за складом дренажних водах полігонів ТБО (табл. 1.9) [164].

Таблиця 1.9. Дані по складу дренажних вод полігонів [164]

Показник	Полігон		
	1*	2*	3*
pH	7,68	7,54	7,47
ХСК, мгО/дм ³	920	6855	542
Хлориди, мг/дм ³	1040	4800	1496
Електропровідність, МСм/м	8	21	12

*Примітка: 1 – Хметьївський полігон (Московська обл., 2 – Дмитрівський полігон (Московська обл.), 3 – Марьїнський полігон (Володимирська обл.)

ВИСНОВОК

Полігони захоронення твердих побутових відходів на даний момент – найбільш поширений спосіб знищення ТПВ через його економічні переваги.

Протягом всього життєвого циклу полігону в його надрах утворюється так званий фільтрат, що містить різноманітні продукти біохімічних і хімічних реакцій захоронених там відходів. Величезне їх розмаїття може впливати або впливає на всі компоненти природного середовища, несучи загрозу здоров'ю людини та тварин.

Оптимальне знешкодження таких фільтратів для зменшення негативного впливу на навколишнє середовище є нелегкою проблемою. Багатоплановість хімічного складу фільтратів, який змінюється на кожному

етапі життєвого циклу полігону, високий вміст токсичних і біорезистентних компонентів, значна відмінність від промислових і муніципальних стічних вод, а також варіантність складу призводять до того, що дуже важко сформулювати загальні рекомендації.

Останніми роками серед багатьох методів очищення фільтратів полігонів ТПВ у світовій практиці їх очищення найбільш перспективною вважається зворотноосмотична технологія, яка забезпечує одночасне видалення органічних і неорганічних компонентів, бактерій, вірусів та інших забруднень. Проте проведений аналіз літературних даних показав, що багаторівневі комплексні схеми демонструють більшу ефективність порівняно з одноступеневими, досягаючи максимального ефекту очищення та нанесення мінімальної шкоди елементам екосистем в зоні знаходження полігонів.

РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Об'єкти досліджень

При проведенні досліджень використовували фільтрати київських полігонів ТПВ № 1 і № 5.

Полігон ТПВ № 5 розташований в Обухівському районі Київської області між селами Креничі, Підгірці та Великі Дмитровичі і призначений для захоронення твердих побутових та промислових відходів III та IV класів безпеки. Площа полігону – 63,7 га.

Перша черга полігону площею 18 га була введена в експлуатацію в 1986 р. Тут розміщено більше 9,1 млн. м³ відходів у стислому стані. Друга черга полігону була прийнята в експлуатацію в 1997 р. і вже вичерпує свою потужність. Її проектний об'єм – 10 млн. м³.

Дно полігона вкрите піском, глиною та полімерним екраном у два прошарки. Проте цей екран ненадійний через його старіння, яке відбулося внаслідок наявності агресивного середовища, високих температур і значного гідравлічного тиску.

На полігоні існує серйозна проблема, пов'язана з накопиченням великої кількості фільтрату, насиченого небезпечними речовинами, скидати який в очисні каналізаційні спорудження міста неприпустимо [141].

Полігон ТПВ № 1 розташований на території селища Пирогове в Голосіївському районі м. Києва. Площа полігону – 15,1 га. На сьогодні не експлуатується.

Полігон був відкритий у 1957 р. і на той час став єдиним на все місто звалищем побутового сміття, що будувалось без технічного обґрунтування,

нехтуючи екологічними та санітарними нормами. Глибока улоговина та гори, де його розмістили, пронизані потужними джерельними ключами.

Вдень і вночі більше 30 років поспіль безперервно звозили сюди відходи величезного міста, а перші два роки і промислові відходи. На звалищі захоронені тисячі тонн свинцю від акумуляторних батарей, сірчаної та інших кислот і, що особливо небезпечно, – радіоактивні елементи, адже під час чорнобильської аварії сюди звозили листя та інші небезпечні речі з зони і спалювали. Звалище начебто «рекультивовано» – засипано землею і приховано від очей, але там продовжують відбуватись процеси розпаду, наслідки яких передбачити неможливо.

Біля підніжжя гігантського смітника побудовані кілька відкритих розгерметизованих резервуарів, наповнених брудною рідиною. Але потужні джерела виносять темно-бурий фільтрат з тіла сміттєзвалища, і тече він повз бетонованих жолобів вниз до селища. Спеціальна комісія санепідслужби Києва, провівши обстеження Пироговського звалища, виявила факт потрапляння фільтраційних стічних вод в річку Віту, а далі – і в Дніпро [165].

Проби фільтратів полігонів відбирали:

- з котловану Київського полігону ТПВ № 5;
- з каналізаційної насосної станції полігону ТПВ № 1.

У табл. 2.1 наведений хімічний склад зазначених фільтратів.

Таблиця 2.1. Склад зразків фільтратів київських полігонів ТПВ № 5 і №

Показники	Визначено в фільтраті полігону ТПВ		Норми на скидання	
	№ 1	№ 5	[36]	[166]
1	3	2	4	5
Водневий показник (рН)	8,1	8,9	6,5–8,5	6,5–9,0
Na ⁺ , мг/дм ³	2 310	1 400	200	200
K ⁺ , мг/дм ³	2 018	1 100	—	—
Ca ²⁺ , мг/дм ³	230	100	—	—
Mg ²⁺ , мг/дм ³	180	88,0	—	—
N–NH ₄ , мг/дм ³	370	1 800	2,0	20,0

Продовж. табл. 2.1

1	2	3	4	5
Fe _{заг.} , мг/дм ³	5,3	4,5	0,3	2,0
Cl ⁻ , мг/дм ³	3 395	2 400	350	240
SO ₄ ²⁻ , мг/дм ³	980	48,0	500	380
F ⁻ , мг/дм ³	не визначали	10,2	—	—
NO ₃ ⁻ , мг/дм ³	300	540	45,0	45,0
NO ₂ ⁻ , мг/дм ³	не визначали	2,6	3,3	3,3
PO ₄ ³⁻ , мг/дм ³	те саме	10,0	3,5	8,0
Mn(II), мг/дм ³	0,34	0,43	0,1	0,68
Pb(II), мг/дм ³	0,04	0,30	0,03	0,1
Cd ²⁺ , мг/дм ³	< 0,001	0,13	0,01	0,05
Cu(II), мг/дм ³	0,03	0,08	0,1	0,3
Zn ²⁺ , мг/дм ³	0,12	0,54	1,0	0,9
Cs ⁺ , мг/дм ³	не визначали	94,0	—	—
Sr ²⁺ , мг/дм ³	те саме	0,64	7,0	26,0
Al(III), мг/дм ³	”	0,2	0,5	2,75
АПАР, мг/дм ³	”	2,5	0,5	20,0
ХСК, мгО/дм ³	2 038	5 010	15–30	500
Кольоровість, град	2 128	5 440	—	—
Загальна мінералізація, мг/дм ³	9 793	7 587	1 000	1 000

Примітки: – риска означає, що дані в нормативних документах щодо цієї речовини відсутні.

Розгорнуті аналізи зразків вихідних і оброблених фільтратів полігонів ТПВ виконувались у Науково-технічному центрі випробування води (НТЦВВ) Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України (ІКХХВ) за методиками [167–169].

Частину досліджень виконували на модельних розчинах хлоридів натрію, калію, кальцію, магнію й амонію, сульфату, нітрату, нітриту та двозаміщеного фосфату натрію. При виконанні зазначених аналізів були використані солі кваліфікації «х.ч.» і «ч.д.а.».

2.2. Методики досліджень

2.2.1. Методики домембранної обробки фільтрату полігону ТПВ

2.2.1.1. Методика обробки фільтрату полігону ТПВ сорбційними методами

Дослідження проводили на природних зразках алюмосилікатів з використанням просіяних фракцій 2–3 мм: бентонітової глини Черкаського родовища з вмістом монтрилоніту ~ 75 % і цеолітового туфу Сокирницького родовища з вмістом кліноптилоліту ~ 70 %, а також на активованому вугіллі Filtrasorb 300 (FT 300; виробник Chemviron Carbon, Бельгія) у динамічних умовах у колонці довжиною 2,1 м і діаметром 30 мм при швидкості потоку ~ 4 м/год.

2.2.1.2. Методика обробки фільтратів полігонів ТПВ окиснювальними методами

При обробці фільтратів полігонів ТПВ окиснювальними методами використовували:

- діоксид мангану марки Pyrolox (виробник компанія «American Minerals Inc.», Эль Пасо, Техас);
- пероксид водню 35%-ний медичний (виробник Польща);
- гіпохлорит кальцію (виробник Tianjin Kaifeng Chemical Co., Ltd., Китай).

Експерименти з прямого озонування здійснювали в зібраному в Україні з деталей виробництва Co Osmonics (Міннеаполіс, США) озонаторі OZY-6 з концентратором кисню OXY-6. Продуктивність озонатора за озоном становила 6–8 дм³/год при потоці кисню 4,7 дм³/хв. Гранична концентрація

кисню 95%, максимальна концентрація озону 5 % при потоці кисню 1,4 дм³/хв.

Озонування проводили без опромінення та з УФ-опромінюванням ультрафіолетовою лампою ДРБ-8.

2.2.1.3. Методика обробки фільтрату полігону ТПВ мікро-, ультра- та нанофільтрацією

Дослідження ефективності баромембранних методів у попередній підготовці здійснювали фронтальним фільтруванням на установці, представлений на рис. 2.1.

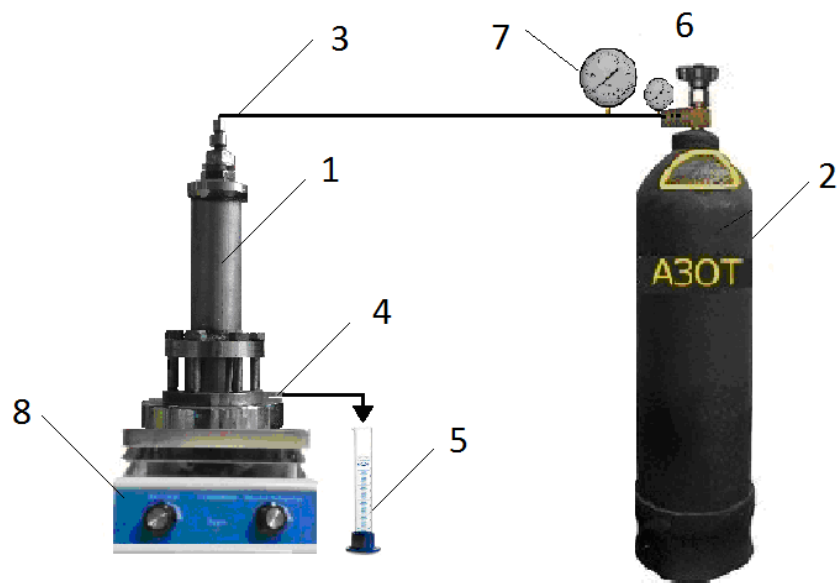


Рисунок 2.1 – Схема експериментальної баромембранної установки фронтального фільтрування: 1 – баромембранна комірка; 2 – балон зі стислим азотом; 3 – газопідвідна трубка; 4 – вихід пермеату; 5 – збірник пермеату; 6 – редуктор; 7 – манометр; 8 – магнітна мішалка

Установка складалася з баромембранної комірки 1, де тиск створювали стислим азотом, що надходив з балона 2 до комірки по газовідвідній трубці 3. Пермеат з комірки відводився за допомогою штуцера 4 до збірника пермеату 5. Тиск у системі регулювали та контролювали відповідно за допомогою редуктора 6 і манометра 7. Перемішування розчинів у комірці здійснювали за допомогою магнітної мішалки 8.

Баромембранна комірка (рис. 2.2), де в лабораторних умовах здійснювали вивчення робочих характеристик мембран, складалась з камер високого 1 та низького тиску 2, виготовлених з нержавіючої сталі. За підкладку 3 під мембрану 4 використовували пористу нержавіючу сталь товщиною 1,2 мм. У камері високого тиску на відстані 2 мм від мембрани був встановлений пристрій для перемішування розчину за допомогою магнітної мішалки 5, кутова швидкість якої становила 300 об/хв.

Місткість баромембранної комірки становила 420 см^3 , площа робочої поверхні мембрани – $12,57 \times 10^{-4} \text{ м}^2$, експерименти здійснювали при температурі 22–25 °С.

При проведенні експериментів з попереднього баромембранного очищення фільтратів полігонів ТПВ були використані мембрани марки ВЛАДИПОР (виробник ЗАТ НТЦ „Владипор”, м. Володимир, Росія) з такими характеристиками [170, с. 5, 7, 11]:

композитна мікрофільтраційна мембрана марки МФФК-4 на основі фторопласту 42Л на підкладці з нетканих матеріалів (поліпропілен, лавсан) із середнім розміром пор 0,6 мкм і загальною пористістю 80–85 %:

– призначення: мікроочищення агресивних середовищ, у тому числі і газів; мікроочищення спиртів, вуглеводнів, масел, кислот, лугів, органічних розчинників (крім кетонів, складних ефірів, амідних розчинників);

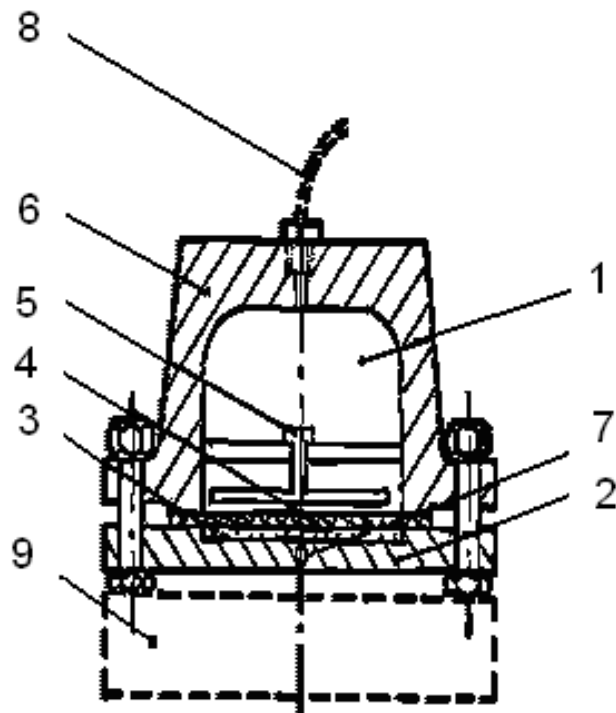


Рисунок 2.2 – Схема баромембранної комірки фронтального фільтрування: 1 – камера високого тиску; 2 – камера низького тиску; 3 – пориста підкладка; 4 – мембрана; 5 – перемішуючий пристрій; 6 – корпус; 7 – вихід пермеату; 8 – газопідвідна трубка; 9 – магнітна мішалка

– технологічні особливості: піддаються гофруванню, витримують стерилізацію автоклавуванням і γ -випромінюванням, при фільтрації водних розчинів необхідно обробляти аліфатичними спиртами або їх водними розчинами;

– мінімальна продуктивність по етиловому спирту при $P = 0,05$ МПа $1\ 600\ \text{дм}^3/(\text{м}^2 \times \text{год})$;

– мінімальний тиск проскакування бульбашки повітря по етиловому спирту $0,04 \pm 0,01$ МПа;

композитна ультрафільтраційна мембрана УПМ-20 на основі ароматичного полісульфонаміду «Сульфон-4Т» на підкладці (поліпропілен, тканий та нетканий лавсан):

- мінімальна продуктивність по дистильованій воді $60 \text{ дм}^3/(\text{м}^2 \times \text{год})$;
- мінімальна селективність по міоглобіну (17 000) 95 %;
- призначення: для концентрування та очищення ферментних розчинів, молочної сировини, біологічно активних речовин (вірусів, препаратів крові тощо); для комплектування спеціальних установок ультрафільтрації;
- технологічні особливості: підвищена термостійкість і агресивностійкість; нетоксичність; вибухобезпечність;
- умови експлуатації: робочий діапазон рН – від 2 до 12; максимальна температура по воді $100 \text{ }^\circ\text{C}$; робочий тиск 0,1 МПа;

композитна нанофільтраційна мембрана ОПМН-П на основі піперазину [171, с. 15] на поліамідній підкладці:

- мінімальна продуктивність по фільтрату при температурі $25 \text{ }^\circ\text{C}$ $80 \text{ дм}^3/(\text{м}^2 \times \text{год})$;
- селективність
 - по 0,2% MgSO_4 не менше 98,5 %;
 - по 0,15% NaCl не менше 70,0 %;
- призначення: для відокремлення органічних речовин і солей з полівалентними аніонами від моновалентних солей у водних розчинах; для пом'якшення води й очищення поверхневих вод від низькомолекулярних речовин; для концентрування й очищення сольових розчинів; для очищення та концентрування харчової та біологічної сировини; для комплектації побутових мембранних опріснювачів;
- технологічні особливості: одержання питної води високої якості; важкозгораємість; нетоксичність; безпечність у роботі;

– умови експлуатації: максимальна температура 45 °С; робочий діапазон рН – від 2 до 11; стійкість до хлору не менше 1 млн⁻¹; робочий тиск 1,6 МПа.

Перед проведенням вимірювань з метою виключення впливу усаджування порової структури полімерних мембран на результати експериментів їх попередньо опресовували продавлюванням дистильованої води під тиском до досягнення постійних значень питомої продуктивності.

При виконанні робіт, по'язаних із дослідженням баромембранних процесів, визначали транспортні характеристики мембран [172, с. 28]:

– об'ємний потік J_w

$$J_w = \frac{V}{S \cdot \tau} \quad , \quad (2.1)$$

де V – об'єм фільтрату, отриманого за одиницю часу τ з одиниці робочої поверхні мембрани S ;

– затримуючу здатність (селективність R) – здатність напівпроникної мембрани затримувати домішки, що містяться в воді:

$$R = \frac{C_0 - C_{\Pi}}{C_0} = 1 - \frac{C_{\Pi}}{C_0} \quad (2.2)$$

де: C_0 і C_{Π} – відповідно концентрація в розчині, що подається на мембрану, та проходить крізь неї.

2.2.1.4. Методика очищення фільтрату полігону ТПВ коагуляцією

У дослідах з коагуляційної обробки фільтратів полігонів ТПВ були використані такі реактиви:

– оксид кальцію CaO «ч» (виробник ООО «Флюгер», м. Дніпропетровськ, Україна);

– сульфат алюмінію гексадекагідрат $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ «ч» (виробник LASCHEMA, Чехія);

– дігідрокосульфат алюмінію з модулем основності 2,75 густиною $1,3 \text{ г/см}^3$ (виробник Пологівський хімічний з-д «Коагулянт» Запорізької обл., Україна);

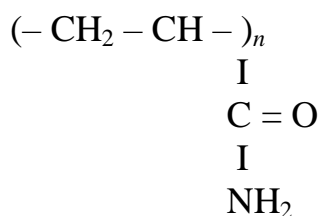
– сульфат заліза септагідрат $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ «ч» (виробник Co Kemira Oyj, Фінляндія);

– флокулянти:

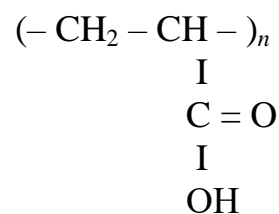
катионний Superflok C-573 (виробник фірма Cytac Industries, США) [173],

аніонні Magnaflok LT-27 і Magnaflok LT-31 (виробник Co Allied Colloids Ltd., Бредфорд, Англія) [174].

Структурні фрагменти флокулянтів:



катионного



аніонного

Зазначені флокулянти – розчинні в воді лінійні полімери, молекулярна маса яких коливається в межах 1 000–5 000 КДа, і які мають вигляд видовжених ланцюгів довжиною 0,4–0,8 мкм [175, с. 58].

Оптимальну дозу коагулянту – найменшу його дозу, що забезпечує необхідну кольоровість очищеної води, визначали методом пробної коагуляції [176, с. 576]. Пробне коагулювання виконується при встановленні режиму обробки стічної води та дає можливість підібрати відповідний вид і потрібну дозу коагулянту, а також витрати кислоти або лугу при необхідності регулювання рН води.

Коагулювання здійснювали в циліндрах ємністю 500 см^3 , кількість коагулянту, що додавали, перераховували на відповідний оксид. Значення рН середовища коректували додаванням сірчаної кислоти або гідроксиду натрію.

Вміст кожного з циліндрів перемішували шляхом десятикратного перекидання та ставили для відстоювання та спостереження. Після повного осідання пластівців з кожного циліндра відбирали пробу, де визначали ХСК, кольоровість і рН. На підставі проведених дослідів визначали дозу коагулянту.

2.2.1.5. Методика очищення фільтрату полігону ТПВ електрокоагуляцією

Дослідження з електрокоагуляції проводили в статичних умовах у прямокутній скляній комірці ємністю 120 см^3 з пластинчастими електродами з неіржавіючої маловуглецевої сталі марки Ст3 площею $0,3 \text{ дм}^2$, розташованими на відстані 20 мм (рис. 2.3).

У дослідах використовували лабораторний імпульсний стабілізований перетворювач напруги Lab Tools (виробник – компанія BVP Electronics, Україна); 60 В/15 А. Густина струму регулювали за допомогою амперметра постійного струму М109 (виробник компанія «Прибор – Стандарт», м. Москва, Росія).

Оскільки стічні води майже не містять кисню, при проведенні електрокоагуляції здійснювали примусову прокачку повітря.

2.2.1.6. Методика очищення фільтрату полігону ТПВ гальванокоагуляцією

Гальванокоагуляційне очищення фільтратів полігонів ТПВ здійснювали в гальванокоагуляторі барабанного типу ємністю 5 дм³, виготовленому в ІКХХВ. Схема гальванокоагулятора наведена на рис. 2.4.

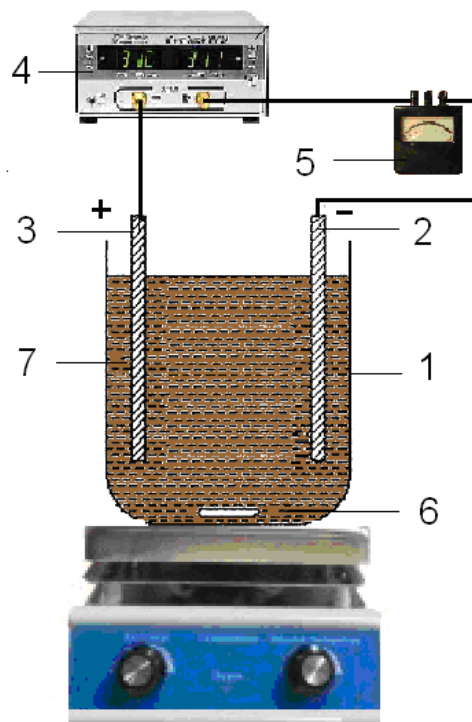


Рисунок 2.3 – Схема експериментальної установки для електрокоагуляції: 1 – електрокоагуляційна комірка; 2 – анод; 3 – катод; 4 – випрямляч; 5 – амперметр; 6 – магнітна мішалка; 7 – фільтрат полігону

Барабан гальванокоагулятора обертався з кутовою швидкістю 10 об/хв. Гальванопара складалась із залізної стружки та коксу при загальній масі загрузки 178 г. Перед проведенням експериментів стружку для активації

обробляли розчином 0,1 н соляної кислоти протягом 0,5 год. Об'єм фільтрату, що піддавався обробці, в усіх дослідах становив 1 дм³.

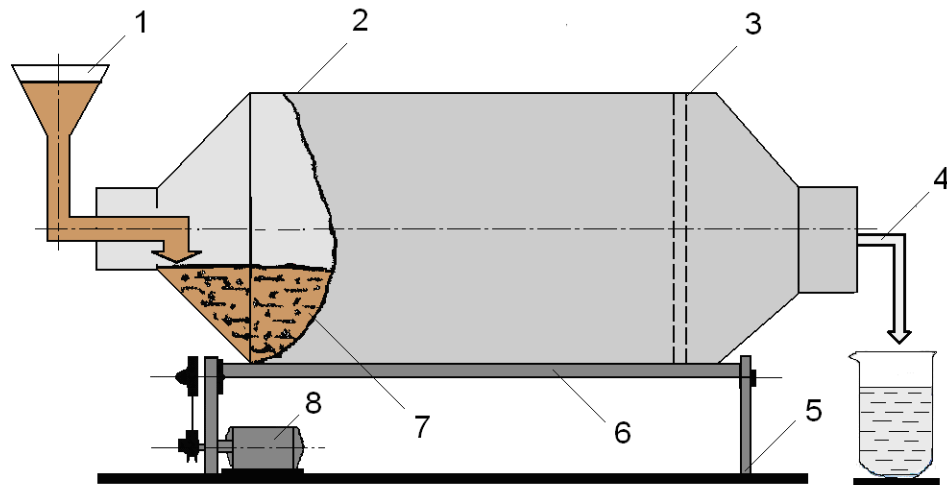


Рисунок 2.4 – Схема гальванокоагулятора барабанного типу: 1 – подача розчину; 2 – корпус апарата; 3 – ворушители; 4 – злив; 5 – станина апарата; 6 – валки; 7 – напівелементи гальванопари; 8 – електропривід

Знезалізнення фільтрату полігону після гальванокоагуляції здійснювали на баромембранній установці проточно-рециркуляційного типу (рис. 2.5) з керамічним мікрофільтром із $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (виробник Хустський керамічний завод, Україна).

Установка складалася із ємності для фільтрату, що очищувався (склянка-аспіратор), дозувального плунжерного насоса НД 40/25 (виробник компанія «НАСОСНІ ТЕХНОЛОГІЇ», м. Полтава, Україна), ресивера для згладжування пульсацій тиску, що створюються насосом, електроконтактного манометра, термостата, манометра МП 100, регулювального вентиля і мембранної комірки. Корпус мікрофільтра, ресивер, вентиль і трубопровід були виготовлені з нержавіючої сталі. Керамічний мікрофільтр герметично закріплювався в корпусі комірки за допомогою гумових прокладок.

При проведенні досліджень фільтрат, який очищувався, з ємності 1 за допомогою насоса 2 надходив до баромембранної комірки 6, де, протікаючи вздовж поверхні керамічного фільтра 7, фільтрувався крізь нього та виводився з мікрофільтра. Концентрат заповнював кільцевий зазор між корпусом і фільтром і подавався назад в ємність 1. Тиск контролювали за допомогою манометра 8. При необхідності підтримки постійної температури використовували термостат 5. Електроконтактний манометр 4 слугував для автоматичного включення та відключення насоса. рН фільтрату коректували сульфатною кислотою.

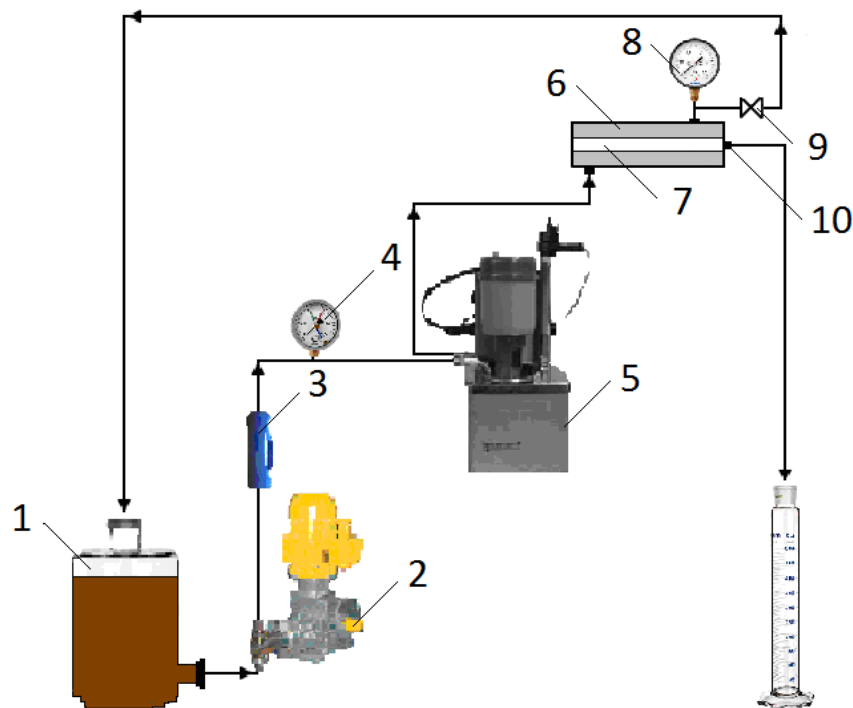


Рисунок 2.5 – Схема лабораторної баромембранної проточно-рециркуляційної установки: 1 – ємність для фільтрату; 2 – плунжерний насос; 3 – ресивер; 4 – електроконтактний манометр; 5 – термостат; 6 – мембранна комірка; 7 – мікрофільтр; 8 – зразковий манометр; 9 – регулювальний вентиль; 10 – вихід очищеного фільтрату

Керамічний фільтр мав зовнішній і внутрішній діаметри відповідно 12 і 6 мм, довжину – 120 мм. Розділовим шаром був зовнішній робочою площею 0,396 дм².

Структура керамічного мікрофільтра була досліджена методами електронної мікроскопії [177, с. 199–201] та ртутної порометрії [178, с. 84].

Методом ртутної порометрії було встановлено, що верхній і нижній шари фільтра мали відповідно відкриту пористість 42,5 і 44,6%, питому поверхню 1,75 і 0,172 м²/г, середній діаметр пор 0,72 і 5,5 мкм.

Електронно-мікроскопічні дослідження показали, що мікрофільтр мав двошарову будову гетерогенної структури з більш тонкопористим верхнім шаром (рис. 2.6).

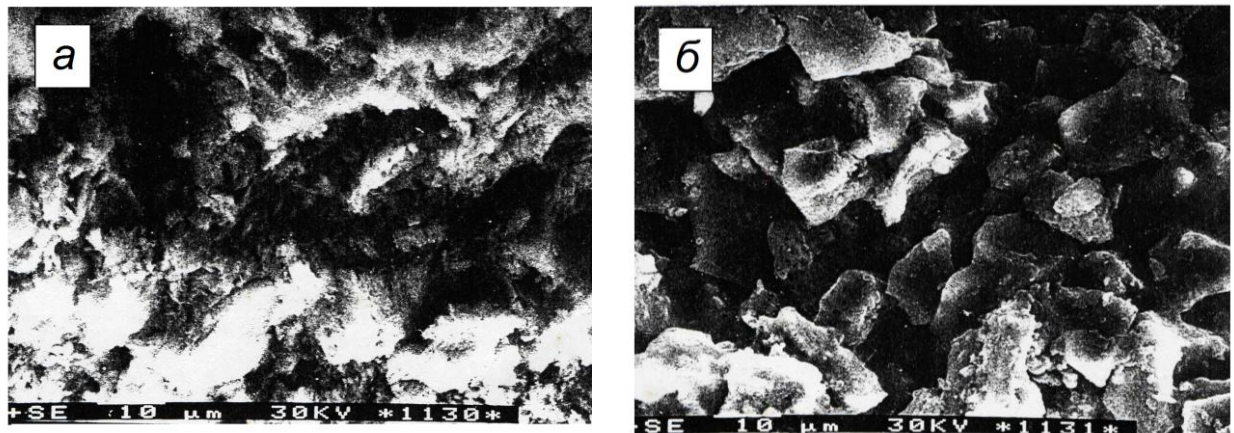


Рисунок 2.6 – Електронно-мікроскопічні знімки розділового (а) і підтримуючого (б) шарів керамічного мікрофільтра

2.2.2. Методики дослідження зворотноосмотичної обробки фільтрату полігону ТПВ

Лабораторні експерименти зі зворотноосмотичного очищення фільтратів полігонів ТПВ здійснювали фронтальним фільтруванням у баромембранній комірці (див. підрозділ 2.2.1.3).

В досліджах була використана **низьконапірна композитна мембрана HYDRANAUTICS марки ESPA-1** з поліамідним селективним шаром (виробник Co Nitto Denko, США) з такими характеристиками [179]:

– призначення: для знесолення солонуватих вод, для очищення та концентрування сольових розчинів і біопрепаратів; для комплектування побутових мембранних опріснювачів;

– технологічні особливості: висока продуктивність; довговічність; висока селективність; хімічна стійкість; вибухобезпечність;

– умови експлуатації: робочий тиск 4,14 МПа; мінімальна продуктивність по фільтрату при 25 °С 45,9 дм³/м²год; мінімальна розділова здатність 98 %; стійкість до Cl⁻ не менше 1 млн⁻¹; максимальні витрати вихідної води 3,6–17,0 м³/год; діапазон рН 3,0–10,0; максимальна робоча температура – 45 °С.

Питому продуктивність J_w і затримуючу здатність мембрани R розраховували за формулами відповідно (2.1) і (2.2).

Для перевірки ефективності зворотного осмосу низького тиску при очищенні фільтрату ПТПВ № 5 за умов полігону був виготовлений пілотний зворотноосмотичний блок з 6 мембранних елементів, з'єднаних паралельно-послідовно для забезпечення оптимальних гідродинамічних умови очищення.

При очищенні фільтрату полігону ТПВ були використані рулонні мембранні елементи:

– HYDRANAUTICS ESPA1-4040 (виробник Hydranautics A Nitto Group Co., США);

– DOW FILMTEC XLE-4040 (виробник DOW Chemical Co., США).

Технічні характеристики рулонного елемента HYDRANAUTICS ESPA1-4040 [180]:

– тип мембрани: поліамідна тонкоплівкова композитна;

– активна площа поверхні: 7,9 м²;

- продуктивність за пермеатом: 9.8 м³/добу;
- солезатримування: 99,3 % (99,0 % мінімум);
- максимальний робочий тиск: 4,16 МПа;
- стійкість до Cl⁻ не менше 1 млн⁻¹;
- рН діапазон (безперервна робота/коротка промивка): 2–10/1–12;
- максимальна каламутність води на очищення: 0,1 Nephelometric Turbidity Unit (NTU);
- максимальний показник ступеня забрудненості води механічними та колоїдними домішками (Silt Density Index): SDI 5;
- максимальна робоча температура: 45 °С;
- максимальний перепад тиску: 0,1 МПа.

Заявлена продуктивність є початковою (дані зняті через 30 хв роботи) у таких умовах: 1 500 ppm NaCl, 1,05 МПа, 25°С, 15% конверсія пермеату, інтервал рН 6,5–7,0.

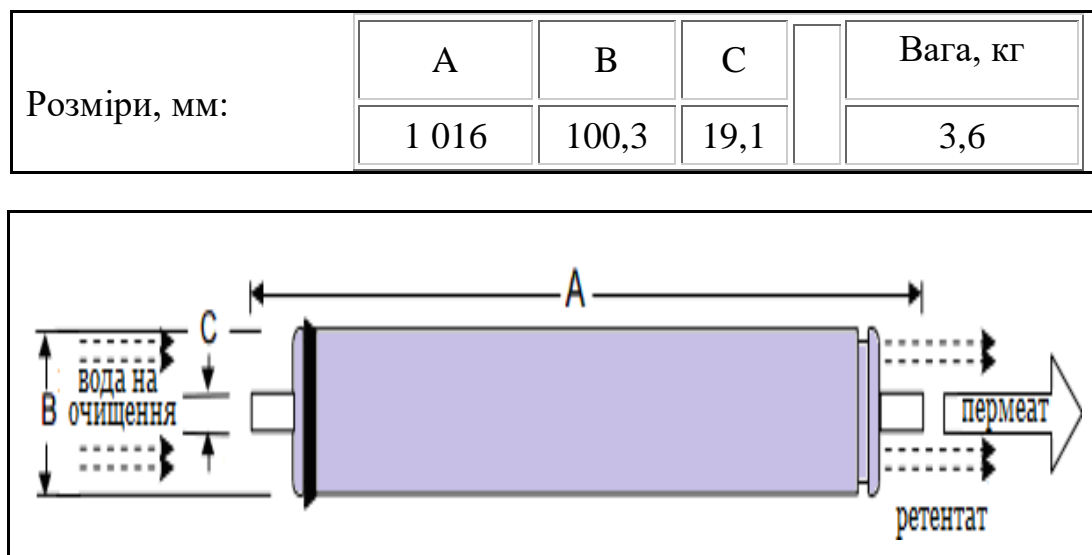


Рисунок 2.7 – Технічні розміри зворотноосмотичного рулонного елемента ESPA1-4040

Технічні характеристики рулонного елемента **DOW FILMTEC XLE-4040** [181]:

- тип мембрани: поліамідна тонкоплівкова композитна;
- активна площа поверхні: 8,1 м²;
- продуктивність за пермеатом: 9.8 м³/добу;
- стабілізоване затримування солей: 99,0 %;
- максимальна температура використання: 45 °С;
- максимальна температура використання при рівні кислотності вище рН 10: 35 °С;
- продуктивність: 3,2 м³/год;
- максимальний робочий тиск: 0,9 МПа;
- максимальний відсоток демінералізації води: 99,0 %;
- максимальний показник ступеня забрудненості води механічними та колоїдними домішками (Silt Density Index): SDI 5;
- стійкість до Cl⁻ не менше 1 млн⁻¹;
- рН діапазон (безперервна робота/коротка промивка): 2–11/1–13.

Витрати пермеату та селективність приведені для таких тестових умов: 500 мг/дм³ NaCl, 25 °С, 0,69 МПа і 15 % вихід по пермеату;

2.2.2.1. Визначення ефективності окиснення нітрит-іонів

Окиснення нітрит-іонів проводили розчином пероксиду водню.

У мірний стакан місткістю 250 см³ поміщали 200 см³ досліджуваного розчину нітриту натрію та додавали певну кількість 1,5% розчину пероксиду водню. Після перемішування розчин відбирали для визначення нітрит-іонів згідно з методикою [182, с. 135–137].

Ступінь перетворення α розраховували за формулою:

$$\alpha = \frac{C_0 - C_K}{C_B},$$

де C_0 і C_K – вихідна та кінцева концентрації нітрит-іонів.

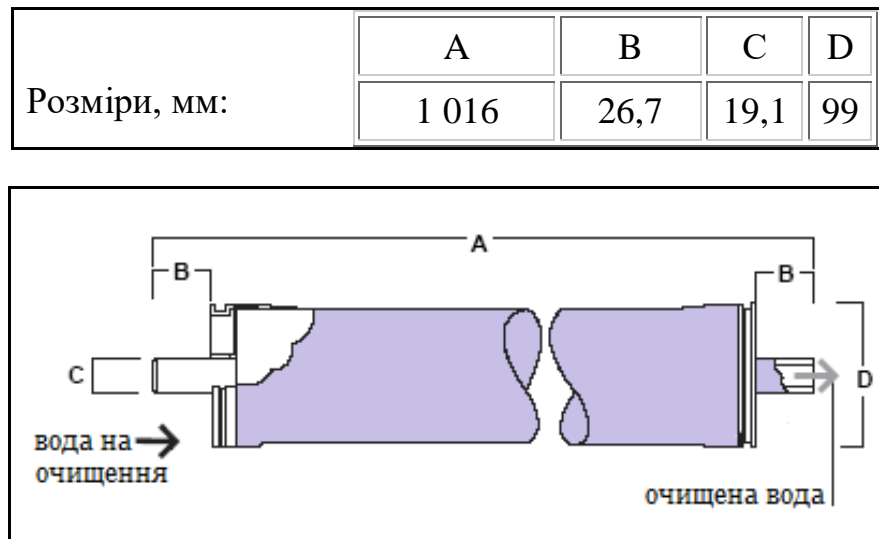


Рисунок 2.8 – Технічні розміри зворотноосмотичного рулонного елемента DOW FILMTEC XLE-4040

2.2.2.2. Методика визначення знаку заряду мембрани

Для з'ясування знаку заряду мембрани досліджували потенціал протікання – складову мембранного потенціалу, що являє собою різницю потенціалів, яка виникає по обидві сторони пористої мембрани при продавлюванні крізь неї дисперсійного середовища. Рухома рідина, захоплюючи за собою іони дифузного шару (протиіони), виявляється носієм конвективного поверхневого електричного струму, званого струмом протікання. В результаті перенесення зарядів по капіляру на його кінцях виникає різниця потенціалів, яка в свою чергу викликає зустрічний об'ємний потік іонів протилежного знака по всьому капіляру. Після встановлення стаціонарного стану потоки іонів стануть рівними, а різниця потенціалів прийме постійне значення, що дорівнює потенціалу протікання [183]. Саме потенціал протікання в основному характеризує знак [184, р. 125].

Дослідження потенціалу протікання мембрани ESPA-1 виконували згідно з методикою [185, с. 67–70] з використанням непроточної комірки оригінальної конструкції [186], яку демонструє рис. 2.9.

Комірка складалася з камер високого та низького тиску, виготовлених з органічного скла. Об'єм камери високого тиску дорівнював 52 см^3 , конверсія пермеату – 10 %. Між камерами герметично за допомогою фланців з нержавіючої сталі була затиснута мембрана з робочою поверхнею $3,1 \text{ см}^2$, яка була розміщена на основі з вініпластового диску товщиною 4 мм і з отворами діаметром 0,4 мм для відводу пермеату, що практично виключало вплив основи на вимірювану величину. По обидві сторони мембрани знаходилися хлорсрібні електроди, за допомогою яких високоомним мілівольтметром вимірювали потенціал протікання мембрани з точністю до $\pm 0,1 \text{ мВ}$.

Для усунення впливу концентраційної поляризації розчин над мембраною переміщували за допомогою магнітної мішалки. Тиск у комірці створювали стислим азотом, який надходив з балона. Регулювання тиску здійснювали рамповим редуктором РС-250-58.

Розчин у комірці відділяли від азоту гумовою прокладкою, що передавала тиск газу на розчин. Температуру протягом експерименту підтримували постійною ($25 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$), для чого комірку розміщували у гумовий футляр і витримували у термостаті U7 протягом 2 год. Вода, що проходила крізь мембрану з камери високого тиску, надходила в камеру низького тиску, звідки за допомогою штуцера відводилась для проведення аналізів.

2.2.2.3. Методика визначення ефективності дії фосфатного регенераційного розчину

Для визначення ефективності регенераційного розчину зразок забрудненої мембрани поміщали до зворотноосмотичної комірки, куди

заливали тестуючий розчин хлориду кальцію концентрацією 10 г/дм^3 за іонами Ca^{2+} і вимірювали затримуючу здатність мембрани та питому продуктивність при робочому тискові $4,0 \text{ МПа}$. Після цього тестуючий розчин у комірці замінювали промивним і промивали мембрану протягом 1 год при $P = 0,5 \text{ МПа}$. Потім промивний розчин видаляли, промивали мембрану та комірку дистильованою водою і знов заливали тестуючий розчин для визначення транспортних характеристик відмитої мембрани.

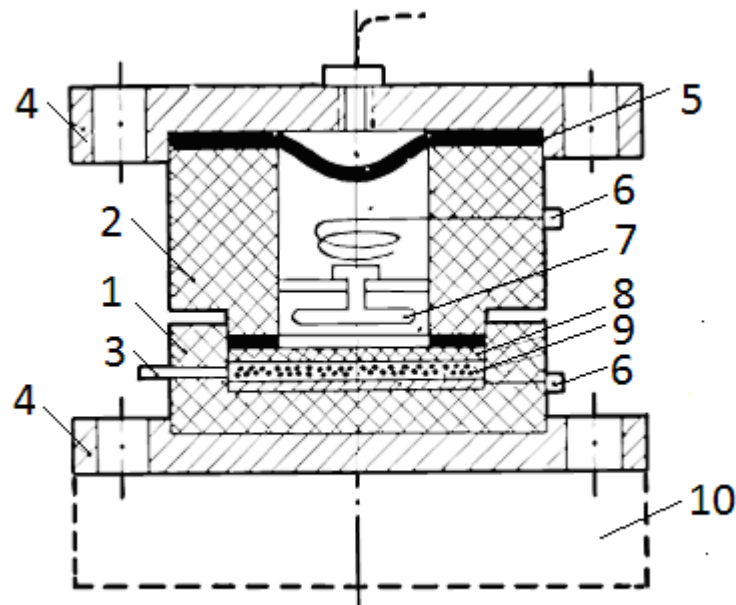


Рисунок 2.9 – Схема непроточної комірки для визначення потенціалу протікання: 1, 2 – камери з органічного скла відповідно низького та високого тисків; 3 – вихід пермеату; 4 – притискні фланці з нержавіючої сталі; 5 – гумова прокладка; 6 – хлорсрібні електроди; 7 – перемішувач; 8 – мембрана; 9 – підкладка; 10 – магнітна мішалка

2.2.3. Методика осадження струвіту

Осадження струвіту проводили в скляному реакторі місткістю 1 дм³ з використанням модельних розчинів хлориду амонію ($C_{NH_4^+} = 100\text{--}5000 \text{ мг/дм}^3$) за іонами NH_4^+ і фільтрате полігону ТПВ № 5.

Таблиця 2.2. Характеристика поверхнево-активних речовин, використаних у регенераційних розчинах [187, с. 276, 284, 294, 305]

ПАР	Хімічний склад	ККМ, г/дм ³
1	2	3
Додецилсульфат натрію	$C_{12}H_{25}SO_3Na$	2,073
Сульфонол	натрій алкілбензолсульфонати на основі гасу $C_nH_{2n+1}C_6H_4SO_3Na$, де $n = 12\text{--}18$	1,88
Етоній	{1,2-[<i>NN</i> -біс(диметил)- <i>N,N'</i> -біс(децилацетат)]-етиламоній дихлорид} $C_{30}H_{62}O_4N_2Cl_2$	1,87
ОП-10	моноалкілфеніловий ефір поліетиленгліколю на основі полімердистилату $C_nH_{2n+1}C_6H_4O(C_2H_4O)_m$, де $n = 8\text{--}10$, $m = 10\text{--}12$	0,15

Реагенти (оксид магнію й ортофосфатну кислоту) до амонійвмісних розчинів додавали при інтенсивному перемішуванні на магнітній мішалці. По закінченні реакції очищений розчин відфільтровували та визначали залишковий вміст іонів амонію.

2.2.4. Методика дослідження електродіалізного процесу

Досліди з електродіалізного знесолення-концентрування здійснювали з використанням лабораторного та дослідно-промислового зразків електродіалізатора-концентратора (ЕДК) прокладочного типу удосконаленої конструкції, що була розроблена в ІКХХВ [188, 189].

Схема лабораторного ЕДК наведена на рис. 2.10. Електродні та розсільні камери ЕДК виготовлені з листового поліметилметакрилату. Допоміжні та знесолювальна камери утворювалися за рахунок паронітових прокладок завтовшки 1 мм. Герметичність конструкції забезпечувалась металевими притискними пластинами та стяжними шпильками. Анод електродіалізатора-концентратора був виготовлений із графіту, катод – із сталі Ст3. Площа кожного дорівнювала 1 дм².

Схема експериментальної електродіалізної установки наведена на рис. 2.11.

З ємності з електродним розчином 1 насосом 2 електродний розчин прокачувався через анодну камеру електродіалізатора 3 і потрапляв до картриджного поліпропіленового фільтра 4, де очищувався від частинок графіту з аноду, що руйнувався під дією електричного струму та хлору, який виділявся в процесі роботи електродіалізатора. Після фільтрування електродний розчин проходив через катодну камеру, звідки повертався до ємності 1.

В ємності 5 знаходився вихідний розчин, який насосом 6 прокачувався через одну знесолювальну камеру та повертався до ємності 5. Розсільні камери електродіалізатора на початку процесу також були заповнені вихідним розчином.

Ємність 7 була призначена для допоміжного розчину. Насосом 8 він прокачувався через дві послідовно з'єднані допоміжні камери і повертався до ємності 7.

Розсоли, що утворювалися у камерах концентрування, виводилися до ємностей 9 за допомогою капілярів у верхній частині електродіалізатора.

Об'єми розчинів в експериментах були підібрані в залежності від лабораторних умов та конструкції електродіалізатора: електродний та допоміжний розчини прокачувались послідовно через дві камери, тому об'єм

кожного становив 2 дм^3 . Вихідний розчин проходив через одну камеру апарата, і його об'єм дорівнював 1 дм^3 .

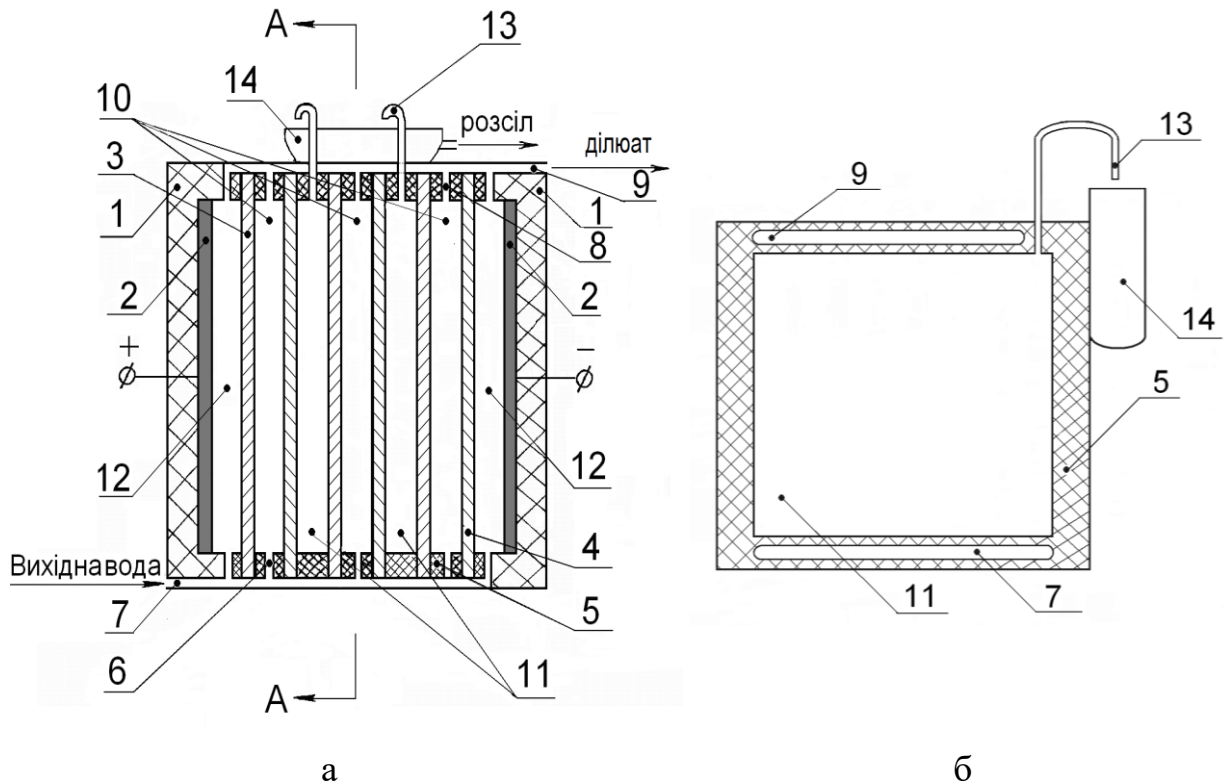


Рисунок 2.10 – Конструкція ЕДК удосконаленої конструкції: фронтальний розріз (а) і розріз А–А (б)

1 – притискні пластини, 2 – електроди, 3 – аніонообмінні мембрани (МА-40), 4 – катіонообмінні мембрани (МК-40), 5 – рамки-прокладки з отворами (6), що з'єднані з колектором подачі вихідної води (7), 8 – отвори, що з'єднані з колектором відводу знесоленої води (9), 10 – камери знесолення, 11 – камери концентрування, 12 – електродні камери, 13 – пристрій для відводу розсолу, 14 – зовнішній колектор

Циркуляцію розчинів забезпечували електричні бустерні насоси Aquafilter AFXPOMP (виробник – компанія Aquafilter Europe Ltd.) продуктивністю $1 \text{ дм}^3/\text{хв}$; максимальний тиск $0,8$, робочий – $0,4 \text{ МПа}$. Лінійна

швидкість подачі розчину в камери електродіалізатора становила $1 \text{ дм}^3/\text{хв}$.
Всі складові установки з'єднувались поліетиленовими трубками розміром $\frac{1}{4}$ дюйма.

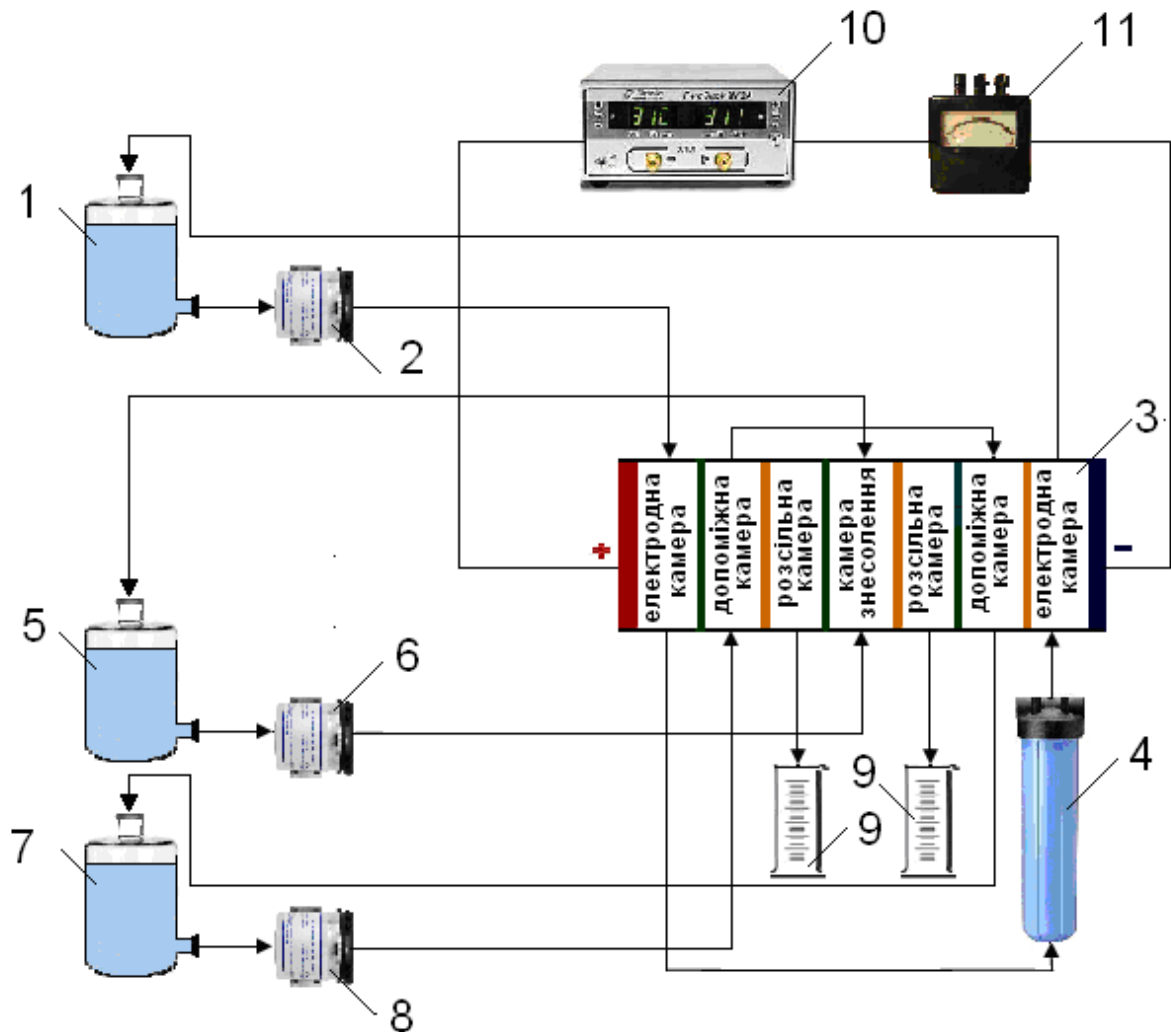


Рисунок 2.11 – Схема лабораторної електродіалізнаї установки: 1, 5, 7 – ємності для розчинів; 2, 6, 8 – насоси; 3 – електродіалізатор-концентратор; 4 – фільтр; 9 – ємності для відбору концентрату; 10 – випрямляч; 11 – амперметр

Електричний струм підтримувався за допомогою лабораторного імпульсного стабілізованого перетворювача напруги Lab Tools (виробник – компанія VVP Electronics, Україна); 60 В/15 А.

Моделльні, допоміжні й електродні розчини готували з хлориду натрію кваліфікації «х.ч.».

При проведенні електродіалізу використовували гетерогенні мембрани: катіонітові МК-40 й аніонітові МА-40 (виробник – ОХК «Щекіноазот»).

Мембрани МК-40 виготовлені на основі катіоніту КУ-2-8, мембрани МА-40 – на основі аніоніту ЕДЕ-10П [190]. Будова сильнокислотного катіоніту полімеризаційного типу КУ-2 представлена на рис. 2.12. Вміст дівінілбензолних ланок у сополімері коливається від 8 до 20 % [190].

Аніоніт ЕДЕ-10П – продукт сополіконденсації поліетиленполіаміну й епіхлоргідрину [191], який містить крім 20 % четвертинних амонієвих основ вторинні та третинні аміни [192, с. 19]. Будова слабоосновного аніоніту ЕДЕ-10П наведена на рис. 2.13.

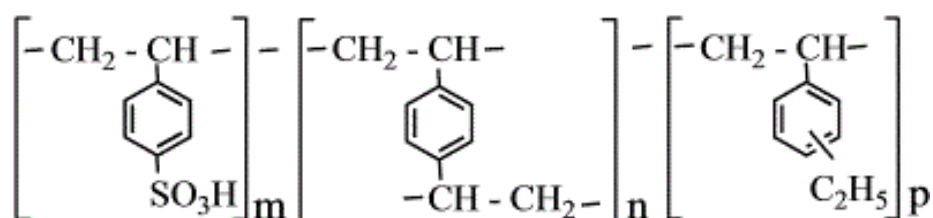


Рисунок 2.12 – Структурна формула катіоніту КУ-2-8

Зв'язуючим компонентом при виготовленні мембран МК-40 і МА-40 є поліетилен низького тиску. Мембрани армовані капроною тканиною [190].

Характеристики іонообмінних мембран МК-40 і МА-40 наведені в табл. 2.3.

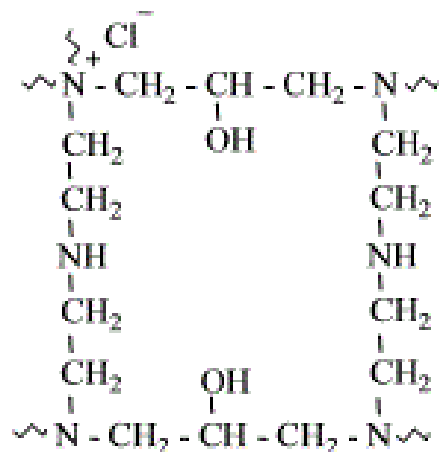


Рисунок 2.13 – Структурна формула аніоніту ЕДЕ-10П

Таблиця 2.3. Характеристики гетерогенних іонообмінних мембран МК-40 і МА-40

Показник	Марка мембрани	
	МК-40	МА-40
Функціональна група	-SO ₃ H	-NR ₃ ⁺ , =NH, =N-
Вміст іоніту, %	65	55
Міцність при розриві в набряклому стані, МПа, не менше	11,9	11,9
Відносне видовження при розриві, %, не менше	20	20
Зміна розмірів при набряканні, %:		
по довжині	8±2	8±2
по товщині	30±5	30±5
Вміст вологи, %, не більше	40±5	40±5
Повна обмінна ємність, мг-екв/г по 0,1 н НСІ (або NaOH)	2,6±0,3	3,8±0,4
Електричний опір в 0,6 н NaCl, не більше:		
поверхневий, Ом·см ²	12	12
питомий, Ом·см	220	240
Число переносу в 0,01 – 0,2 н NaCl, частки, не менше	0,98	0,94

*Примітка: відомості з джерел [190; 193 – 195, с. 49]

Перед проведенням експериментів мембрани піддавали знежиренню чотирьоххлористим вуглецем для видалення масляної плівки, після чого

мембрани протягом 6 год витримували в етиловому спирті, а потім – у розчині хлориду натрію: спочатку в насиченому і послідовно в розчинах концентрації 100 і 30 г/дм³, у кожному розчині по 24 год. Після сольової обробки мембрани дві доби відмочували в дистильованій воді. Надалі катіонітові мембрани обробляли послідовно 10%-ною соляною кислотою, дистильованою водою 10%-ним лугом з витримуванням по дві доби в кожному розчині, потім відмивали дистильованою водою до нейтральної реакції за фенолфталеїном. Аніонітові мембрани піддавали обробці 10%-ним лугом, дистильованою водою і 10%-ною соляною кислотою з наступним промиванням дистильованою водою до нейтральної реакції за метилоранжем. У кожному з цих розчинів тривалість витримування становила дві доби [196, с. 278].

Зберігали мембрани в дистильованій воді або в розчині, що використовували в наступному експерименті.

У процесі досліджень періодично фіксували значення напруги, температури розчинів й об'єму отриманих концентратів і відбирали проби ділюата та розсолів для визначення їх концентрацій за хлорид-іонами.

Вихід за струмом для розсолу (η_p) розраховували згідно з 1-им законом Фарадея як відношення фактичного масопереносу до теоретичного [197, с. 93; 198, с. 436]:

$$\eta_p = \frac{V_p \times (C_2 - C_1) \times F}{n \times i} \times 100\%,$$

де V_p – швидкість витікання розсолу, см³/с;

C_1 і C_2 – відповідно концентрації розсолу на вході та виході з камери концентрування, мг-екв/см³;

n – число пар мембран;

i – сила струму, А;

F – число Фарадея ~ 96500 Кл·моль⁻¹;

У лабораторних експериментах з вивчення роботи електродіалізатора спеціальної конструкції як імітати використовували розчини хлориду натрію з концентрацією 30 г/дм^3 , оскільки ретентат, що утворився при випробуванні дослідної комплексної установки продуктивністю $0,5 \text{ м}^3/\text{год}$ з очищення фільтрату полігону ТПВ № 5 м. Києва, мав приблизно такий само солевміст.

Глибоке концентрування фільтрату полігону здійснювали у дослідно-промисловому зразку електродіалізатора-концентратора удосконаленої конструкції [188, 189], виготовлений в ІКХХВ. Технологічні характеристики електродіалізатора-концентратора наведені в табл. 2.4.

Таблиця 2.4. Технологічні характеристики дослідно-промислового зразка електродіалізатора-концентратора

Продуктивність за ділюатом, $\text{дм}^3/\text{год}$	80–100
Продуктивність за глибококонцентрованим розсолем, $\text{дм}^3/\text{год}$	8–10
Густина струму, мА/см^2	8–10
Розмір однієї мембрани, мм	440 x 440
Кількість мембран, шт.	30
Габаритні розміри, мм	507×507×303

В електродіалізаторі-концентраторі були використані катіонообмінні мембрани МК-40 і аніонообмінні мембрани МА-40. Розділювальні рамки були виготовлені з пароніту та листового поліметилметакрилату завтовшки відповідно 1 і 6 мм.

До складу електродіалізного вузла входили випрямляч електричного струму, два насоси в нержавіючому виконанні (лінійна швидкість подачі розчину $60 \text{ дм}^3/\text{год}$), два баки з непластифікованого полівінілхлориду (вініпласту), контрольно-вимірювальні прилади та обв'язувальна арматура.

Концентрат після зворотноосмотичного знесолення подавався в один ряд камер знесолення електродіалізатора, в інший ряд камер знесолення подавався допоміжний розчин хлориду натрію з метою уникнення утворення нерозчинних солей, зокрема гіпсу, в камерах концентрування

електродіалізатора. Крім того, в камери концентрування не надходив вихідний фільтрат, що забезпечувало глибоке концентрування розсолу.

2.3. Методи аналізу складових фільтрату полігону ТПВ

2.3.1. Визначення вмісту полярних обмежено-летких органічних сполук у фільтраті полігону ТПВ хроматографічними методами

Для ідентифікації полярних обмежено-летких органічних сполук, які містяться в фільтраті полігону ТПВ, була застосована методика охарактеризування їх за молекулярно-масовим розподілом з використанням високоефективної рідинної хроматографії та хромато-мас-спектроскопії [199, 200] на приладах HPLC 5960 і GC/MS/5872 А.

Під час попередніх досліджень нелетких органічних сполук з метою їх виділення зі зразка фільтрату були використані пористі полімерні сорбенти: пропак Q, ХАД-2, ХАД-4, ХАД-7 і ХАД-8. У всіх випадках спостерігалась незворотна сорбція одних речовин і проскок інших. Ні один із указаних сорбентів не виявився придатним для видалення зазначених сполук із фільтрату, але отриманий результат свідчить про наявність у фільтраті полігону дуже полярних високомолекулярних сполук.

У зв'язку з цим були апробовані дві схеми дослідження фільтрату.

Перша схема дослідження.

Послідовно проведена екстракція 500 см³ фільтрату трьома порціями хлороформу по 300, 200 і 200 см³. Оскільки повного розшарування системи хлороформ-вода не спостерігали, всі три хлороформні екстракти мали структуровану піну через вміст синтетичних і природних поверхневоактивних речовин (ПАР). Екстракти з конічних колбочок послідовно були поміщені в ділильну воронку, хлороформ, який розшарувався (без структурованої піни) був відокремлений у круглодонну

колбу. Таким чином був отриманий хлороформний екстракт без структурованої піни (екстракт А). Для руйнування структурованої піни кожна конічна колбочка та ділильна воронка були промиті 50, 50, 50 і 50 см³ метанолу. Об'єднаний загальний метанольний екстракт структурованої піни, що утворилась при екстракції хлороформом, був зібраний окремо (екстракт Б). Обидва екстракти (А і Б) були випарені досуха.

Екстракт А був послідовно реекстрагований гексаном (перша фракція) та хлороформом (друга фракція). Екстракт Б був реекстрагований метанолом (третя фракція). Залишковий осад після метанолу був реекстрагований хлороформом і об'єднаний з хлороформним екстрактом А, і цей залишок був об'єднаний із другою фракцією.

Після видалення залишків органічних розчинників з фільтрату полігону органічні сполуки, що не екстрагувались хлороформом, були зкоагульовані концентрованою соляною кислотою марки х.ч. (50 см³), потім відцентрифуговані на центрифугі МРW-340 (Польща) і висушені в сушильній шафі при 105°C.

Таким чином, були отримані чотири фракції органічних сполук:

- перша гексанова – 0,0364 г/дм³;
- друга хлороформна – 0,0794 г/дм³;
- третя метанольна – 0,0822 г/дм³;
- четверта – коагуляція HCl – 0,6008 г/дм³;

у сумі 0,7988 г/дм³.

Вода, що залишилась після центрифугування, мала злегка рожево-солом'яний колір і сильно пінилася через наявність біологічно активних поверхнево-активних речовин. На аліквоті цієї практично безбарвної води виконувався подальший аналіз, а саме: 10 см³ цієї води випарували, і сухий залишок органічних і неорганічних сполук зважили; після зважування органічні сполуки цього залишку були спалені в муфельній печі, і сухий залишок неорганічних речовин знову зважили. За різницею сухих залишків і

з урахуванням об'єму фільтрату, взятого для аналізу, визначили концентрацію органічних речовин, яка становила $\sim 1,4$ г/дм³. Вони представляли собою сполуки, що залишились після екстрагування хлороформом і коагулювання хлоридною кислотою (п'ята фракція). Таким чином, загальна концентрація органічних сполук становила $\sim 2,2$ г/дм³.

При стоянні протягом двох місяців ця вода почала поступово набувати зеленувато-жовтого, потім рожевого, потім червонуватого та червоного та коричневого кольорів, і почав випадати осад високомолекулярних меланоїдинів (п'ята фракція).

Враховуючи спосіб підготовки фільтрату до аналізу, його природу та спектральні характеристики кожної виділеної фракції, можна зробити такі висновки відносно органічних сполук цієї стічної води:

– в першій фракції (гексановій) містяться амідини (гуанідин й інші похідні гомологічного ряду гуанідину), які розкладаються з утворенням ціанаміду, аміаку та синильної кислоти та ін.;

– у другій фракції – ПАР [синтетичні поверхнево-активні речовини (СПАР): іоногенні – катіонні (четвертинні амонійні основи), аніонні (сульфонол), неіоногенні (оксиетильовані алкілфеноли типу ОП-10 або продукти конденсації вищих спиртів з олігоетиленгліколями)], ксантіни та частково зелені й оранжеві меланоїдини [продукти конденсації моноцукоридів, дицукоридів, оліго- поліцукоридів, а також аміноцукоридів з азотистими сполуками (основами) типу амінів, амінокислот, пептидів, нуклеоїмідів, нуклеозидів, нуклеїнових кислот, білків з утворенням первинних продуктів конденсації, які зазнають подальшу конденсацію з утворенням циклічних продуктів в олігомерному або полімерному ланцюзі];

– у третій фракції містяться ті ж СПАР, що і в другій, а також переважно оранжеві, жовті та червоні меланоїдини, що порівняно з зеленими й оранжевими меланоїдинами, ймовірно, є сполуками більш високої молекулярної маси;

– до четвертої фракції входять коричневі та бурі меланоїдини – високомолекулярні сполуки, циклічну частину яких складають піримідинові та пуринові основи;

– до п'ятої фракції входять такі класи органічних сполук: моноцукориди, дицукориди, олігоцукориди, поліцукориди, аміноцукориди, O-, N- і S-глікозиди, нуклеозиди, нуклеїнові кислоти, амінокислоти, пептиди, білки й інші сполуки (біоПАР).

Друга схема дослідження.

До 250 см³ води було добавлено 250 см³ ізопропанолу, і відцентрифугований осад коричневих і бурих мелаїдинів висушений при 105°C у сушильній шафі. Визначено 0,7160 г/дм³ меланоїдинів, висолених ізопропанолом (четверта фракція). Потім органічні сполуки із води (після видалення меланоїдинів) тричі екстрагувалися хлороформом (130, 100 і 100 см³). Екстракти переносилися до ділильної воронки, і відокремлений хлороформний шар (без структурованої піни) збирався до окремої колби. Усі колби та ділильна воронка промивалися метанолом з метою руйнування структурованої піни. Обидва екстракти окремо піддавалися випаруванню на роторному випарнику. Таким чином, після реекстракції сухих залишків відповідно гексаном, метанолом і хлороформом були отримані аналогічні перші три фракції як і для першого зразку фільтрату.

Отже: перша фракція – 0,0444, друга фракція – 0,1660, третя фракція – 0,0240 г/дм³ (сума чотирьох фракцій – 0,9504 г/дм³). Аналогічно випадку першої стічної води була одержана п'ята фракція другого фільтрату, концентрація якої дорівнювала $\sim 1,05$ г/дм³, тобто сумарна масова концентрація нелетких органічних сполук другої стічної води – $\sim 2,0$ г/дм³. Ідентифікація органічних сполук фракцій цього зразка фільтрату відповідала такої першого зразку.

2.3.2. Визначення хімічного споживання кисню

Хімічне споживання кисню (ХСК) фільтратів полігонів ТПВ визначали діхроматним методом з використанням індикатору фероїну.

Припустима розбіжність результатів двох паралельних визначень – 10 % [201, с. 44–45].

2.3.3. Визначення кольоровості

Кольоровість вихідних й оброблених фільтратів полігонів ТПВ визначали колориметричним методом за діхромат-кобальтовою шкалою [201, с. 21–23] з використанням фотоелектроколориметра КФК–2МП з синім світлофільтром ($\lambda = 413$ нм, $l = 50$ мм) порівнянням кольору досліджуваного зразка з еталонною шкалою, що імітує забарвлення.

2.3.4. Визначення концентрації іонів натрію та калію

Визначення концентрації катіонів Na^+ і K^+ здійснювали атомно-абсорбційним методом [182, с. 245–246, 248–249] на спектрофотометрі С–115–М1 при довжині хвилі $\lambda = 589,3$ нм для іонів Na^+ і $\lambda = 766,5$ нм для іонів K^+ .

Для побудови калібрувального графіку у полум'я горілки (суміш пропан/повітря, температура 1840°C) по черзі вводили чотири стандартні розчини відповідного металу з концентраціями, що вкладаються в діапазон визначення, включаючи концентрацію, близьку до тієї, що визначається.

Метод застосовується для прямого визначення від 0,2 до 100 мг натрію та від 0,1 до 50 мг калію в 1 дм^3 води

2.3.5. Визначення концентрації іонів кальцію та магнію

Концентрацію іонів Ca^{2+} і Mg^{2+} визначали методом комплексометричного титрування проби трилоном Б з мурексидом для визначення концентрації іонів Ca^{2+} і з еріохромом чорним Т для визначення іонів Mg^{2+} [168, с. 47–51].

Чутливість методу 0,4–0,6 мг/дм³ за іонами Ca^{2+} і 1 мг/дм³ за іонами Mg^{2+} .

2.3.6. Визначення концентрації сульфат-іонів

Визначення вмісту іонів SO_4^{2-} здійснювали осадженням сульфат-іонів у процесі титрування аналізованої води розчином хлориду барію з індикатором нітхромазо [202, с. 141–143].

Межа визначення сульфат-іонів – 2 мг/дм³.

2.3.7. Визначення концентрації хлорид-іонів

Концентрацію хлорид-іонів визначали за методом Мора [182, с. 148–150], який ґрунтується на утворенні в нейтральному або слаболужному середовищі (рН 7–10) малорозчинного осаду хлориду срібла. Для встановлення кінця титрування за індикатор використовували розчин хромату калію, що утворює з іонами Ag^+ цегляно-червоний осад хромату срібла.

Метод застосовується для визначення хлоридів при їх вмісті, що перевищує 2 мг/дм³; без розбавлення можна титрувати проби з вмістом хлоридів до 400 мг/дм³. Точність визначення $\pm 1\text{--}3$ мг/дм³.

2.3.8. Визначення концентрації фторид-іонів⁻

Концентрацію іонів F^- у вихідних і очищених розчинах визначали потенціометричним методом, який ґрунтується на вимірюванні вмісту іонів фтору з використанням фторселективного електрода [203, с. 344–347] із кристалічного фториду лантану, що має високу електричну провідність [204, с. 389], на фоні цитратного буферного розчину з $pH = 6$ [205].

Чутливість методу становить 1 мкг/дм^3 [203, с. 347].

При визначенні використовували фторселективний електрод ЭЛИС–131F й іономер І–160МІ згідно з інструкціями [206, 207].

2.3.9. Визначення концентрації іонів амонію

Концентрацію іонів NH_4^+ визначали методом фотоколориметрії з реактивом Неслера, який ґрунтується на здатності вільного аміаку й іонів амонію утворювати з лужним розчином йодиду ртуті (І) забарвлені в жовтий колір сполуки йодиду меркурамонію [168, с. 74–78], за допомогою фотоелектроколориметра КФК–2МП ($\lambda = 425 \text{ нм}$, $l = 50 \text{ мм}$).

Межа визначення $0,05 \text{ мг } NH_4^+/\text{дм}^3$.

2.3.10. Визначення концентрації нітрат-іонів

Концентрацію нітрат-іонів визначали фотометричним методом, який ґрунтується на взаємодії нітрат-іонів з саліцилатом натрію у середовищі концентрованої сірчаної кислоти, утворюючи суміш 3-нітросаліцилової і 5-нітросаліцилової кислот, солі яких в лужному середовищі мають жовте забарвлення. Цим методом концентрацію нітрат-іонів можна визначити в межах від $0,1$ до 20 мг/дм^3 [182, с. 140–142].

При виконанні аналізів використовували фотоелектроколориметр КФК-2МП ($\lambda = 440$ нм, $l = 20$ мм).

2.3.11. Визначення концентрації нітрит-іонів

Концентрацію іонів NO_2^- визначали фотометруванням з реактивом Гриса [168, с. 80–82]. Метод ґрунтується на реакції сульфанілової кислоти з азотистою кислотою з утворенням відповідної діазосполуки, яка з α -нафтіламіном утворює азобарвник з пурпурним забарвленням.

Чутливість методу – $0,002$ мг/дм³.

При фотоколориметруванні використовували фотоелектроколориметр КФК-2МП ($\lambda = 540$ нм, $l = 10$ мм).

2.3.12. Визначення концентрації фосфат-іонів

Концентрацію фосфат-іонів визначали фотоколориметруванням розчинів з молібдатом амонію в кислому середовищі. В цих умовах утворюється жовта гетерополікислота, що під дією відновників перетворюється на інтенсивно забарвлену синю сполуку [168, с. 116–119].

Межа визначення фосфатів цим методом становить $0,01$ мг/дм³. Без розрідження проби можна знайти не більше, ніж $0,4$ мг/дм³ PO_4^{3-} .

Вимірювання оптичної густини розчинів здійснювали за допомогою фотоелектроколориметра КФК-2-2МП ($\lambda = 750$ нм, $l = 50$ мм).

Як відновник використовували хлорид олова (II).

2.3.13. Визначення загального вмісту заліза

Загальний вміст заліза визначали сульфосаліцилатним методом [208, с. 111–113].

Метод ґрунтується на здатності сульфосаліцилової кислота або її натрійової солі утворювати з солями заліза в слаболужному середовищі комплексні сполуки, забарвлені у жовтий колір.

Оптичну густина вимірювали за допомогою фотоелектроколориметра КФК–2–2МП ($\lambda = 400$ нм, $l = 30$ мм).

Чутливість методу 0,5 мкг у пробі.

Діапазон визначуваних концентрацій – 0,1–2,0 мг/дм³.

2.3.14. Вимірювання водневого показника

Водневий показник (рН) розчинів визначали за допомогою іономера І–160 М зі скляним електродом ЕС–10601 і вимірювальним електродом Есп–10103 згідно з інструкцією [209].

2.4. Оцінка достовірності експериментальних результатів

Достовірність одержаних експериментальних даних оцінювали, використовуючи статистичні методи обробки результатів. Для цього здійснювали n вимірювань однієї й тієї ж величини x за однакових умов і рахували абсолютну Δx та відносну ε похибку середнього арифметичного значення вимірюваної величини за формулами [210, с. 2–10]:

$$\Delta x = S_r \cdot t_p,$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta x}{\bar{x}} \cdot 100\%,$$

де S_r – вибіркове середньоквадратичне відхилення, t_p – критерій Стьюдента (для статистичної вірогідності $P = 0,95$), \bar{x} – середнє арифметичне значення величини, що визначається.

Відносне квадратичне відхилення S_r одержаних величин розраховували за формулою:

$$S_r = \frac{S}{\bar{x}},$$

де S – стандартне відхилення.

Розрахунок стандартного відхилення здійснювали за формулою:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}},$$

де x_i – поточне значення величини, що визначається; n – кількість визначень.

В разі, якщо $(x_i - \bar{x}) > 2S$, результат вимірювань відкидався і не приймався до розрахунку.

На підставі одержаних даних визначали інтервал довіри (μ):

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{t_p \cdot S}{\sqrt{n}},$$

де t_p – критерій Стьюдента при статистичній вірогідності $P = 0,95$.

ВИСНОВОК

Вибір способу знешкодження фільтратів київських полігонів захоронення ТБВ №№ 1 і 5 здійснювався із залученням таких методів

очищення стічних вод, як сорбція на глинистих мінералах і активованому вугіллі, окиснення діоксидом марганцю, пероксидом водню, гіпохлоритом кальцію й озонуванням без опромінення та з УФ-опроміненням, мікро-, ультра-, нанофільтрацією танізконапірним зворотним осмосом, коагулювання алюмо- та залізовмісними коагулянтами, електро- та гальванокоагуляцією, хімічним осадженням амонійних сполук і електродіалізом.

У процесі зворотноосмотичної обробки визначався потенціал течії мембрани за методикою, запатентованою в ІКХХВ. Експерименти з електродіалізу проводились в електродіалізаторі-концентраторі удосконаленої конструкції, також запатентованому в ІКХХВ.

Полярні обмежено-леткі органічні складові фільтрату полігону ТПВ № 5 були визначені за методикою, розробленою в ІКХХВ. Решта аналізів з визначення вмісту компонентів фільтрату до та після обробки була виконана за стандартними методиками.

РОЗДІЛ 3

ДОМЕМБРАННА ОБРОБКА ФІЛЬТРАЦІЙНИХ ВОД ПОЛІГОНІВ ТПВ

Фільтрати київських полігонів ТПВ № 1 і № 5, склад яких наведено у табл. 2.1, – високомінералізовані багатоконпонентні рідини, більшість показників яких у разі перевищує норми на скидання в водойми культурно-побутового призначення [36] або на міські очисні споруди [166]. Характерною ознакою зазначених фільтратів є вміст широкого спектра важких і кольорових металів, високий рівень ХСК і, насамперед, значний вміст іонів Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Cl^- , наявність яких обумовлює високу мінералізацію фільтратів, що на перший план висуває проблему їх знесолення. Склад цих фільтратів і значення їх рН дозволяють вважати їх стабілізованими [8; 26, с. 145–147].

Найбільш розповсюдженими на практиці методами знесолення води є дистиляція, іонний обмін, зворотний осмос і електродіаліз.

Іонний обмін використовують для вод з мінералізацією не більшою, ніж $3\ 000\ \text{мг/дм}^3$ [211, с. 260], при цьому пропорційно солевмісту вихідної води збільшуються об'єми іонітів і обладнання, а також витрати реагентів, тобто капітальні й експлуатаційні витрати. В залежності від якості вихідної води необхідна попередня підготовка, іноді досить складна. Відпрацьовані води як правило мають кислу реакцію та потребують нейтралізації. Пряме скидання таких відходів заборонено, тому звичайно використовують розбавлення іншими стоками [212, с. 172–178; 213, с. 94–100].

Знесолення із застосуванням дистиляційного методу також має суттєві недоліки [214, с. 8–9]:

– великі витрати електроенергії (до $18\ \text{кВтгод/м}^3$), які обумовлені роботою водонагрівача, парокompресора й ежектора та великою кількістю ступенів установки;

– відходи, що отримуються в процесі дистиляції, потребують захоронення;

– існує можливість забруднення водних об'єктів мінералізованими стоками в вигляді концентрованих осадів або розсолів.

Зворотний осмос (ЗО) і електродіаліз (ЕД) відносяться до мембранних методів знесолення води. Вони екологічні – обробка води за допомогою мембранних методів на відміну від іонного обміну практично не потребує використання реагентів, універсальні, дозволяючи видаляти з води більшість розчинених у ній забруднень, здатні ефективно й економічно знесолювати воду з високим солевмістом – до 35 г/дм³. Мембранні установки відрізняються компактністю, простотою конструкції й експлуатації [213, с. 100–101; 214, с. 29].

І перший, і другий методи потребують перед подачею на мембрани попередньої підготовки вихідної води з метою попередження забруднення мембран, особливо органічними сполуками. Зазначені сполуки концентруються на мембранній поверхні й утворюють гелеподібні шари, що призводить до різкого зниження питомої продуктивності, а часто і затримуючої здатності мембран [214, с. 107–108, 130]. Як приклад можна привести явища, що спостерігаються при експлуатації мембранної установки компанії PALL RONEM на Київському полігоні ТПВ № 5, де подача фільтрату на мембрани без попередньої підготовки потребує їх частой промивки та великої витрати промивних розчинів, а іноді і заміни мембран. Це також підтверджують результати випробувань дослідної установки, що була розроблена та виготовлена в ІКХХВ, за умов того ж полігону, коли зворотноосмотичне знесолення здійснювалося без попередньої підготовки. Рис. 3.1 демонструє, що при відсутності належної попередньої підготовки фільтрату продуктивність використаних зворотноосмотичних мембранних елементів швидко знижувалася вже при конверсії пермеату (k) 20–40%. Так, якщо продуктивність елемента ESPA1-4040 на початку дорівнювала

200 дм³/год, то при фільтруванні спостерігалось її швидке падіння – при $k = 60\%$ продуктивність зменшилась майже на третину, при $k = 75\%$ – у 2,5 рази; надалі зниження J_w відбувалося ще інтенсивніше.

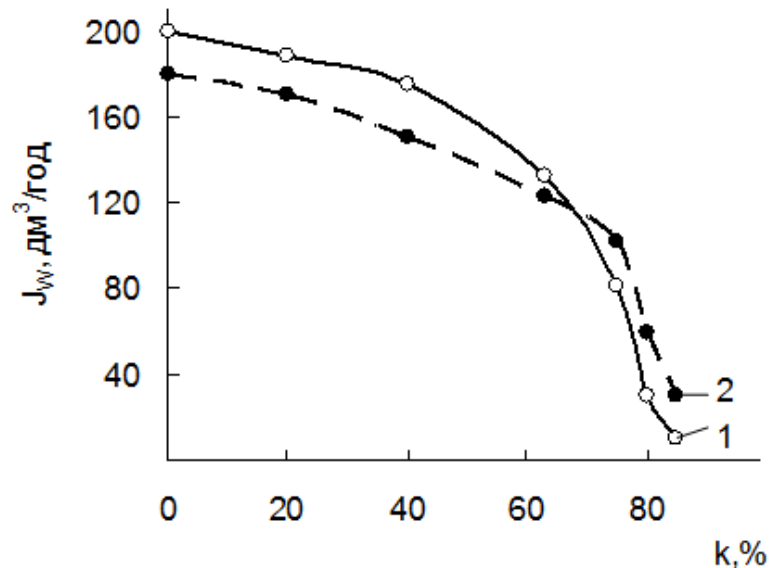


Рисунок 3.1 – Залежність продуктивності мембранних елементів Hydranautics ESPA1-4040 (1) і DOW FILMTEC XLE-4040 (2) від конверсійного співвідношення при очищенні фільтрату полігону ТПВ № 5 без попередньої підготовки

Коли мембрана починає забруднюватись, погіршується продуктивність системи. Для виправлення цієї ситуації оператор підвищуватиме робочий тиск, але це призводить до збільшення енергетичних витрат. Якщо ж максимальний робочий тиск досягнуто, але продуктивність все ще недостатня, мембрана потребує або очищення, або заміни. Очищення мембран вимагає вимикання частини системи, великої кількості хімікатів і часу оператора. У тих випадках, коли мембрана стає непридатною, її заміна різко збільшує вартість процесу [215]. При експлуатації мембранної установки належним чином мембрана може слугувати більше, ніж 5 років; за цей час на 15–35 % відшкодовуються витрати [216]. Проте така тривалість

служби мембран не може бути досягнута без попереднього очищення води, що направляється на баромембранну установку. За оцінкою фахівців, вартість домембранної обробки води може становити від 40 до 60 % загальних витрат на очищення [217].

Отже, успішність багатьох мембранних процесів залежить від адекватності домембранної підготовки вихідної води. З цією метою часто застосовують хлорування [218; 219], проте деякі мембрани, зокрема поліамідні, а саме вони на сьогодні використовуються найширше, нестійкі до впливу хлору, тому перед подачею на такі мембрани воду необхідно дехлорувати [218].

Для домембранної обробки також активно використовуються адсорбція на активованому вугіллі [218; 220; 221; 222, с.63] та реагентне коагулювання при переважному використанні вапна [220], проте в той же час підкреслюється, що застосування залізо- й алюмінієвмісних коагулянтів ефективніше, ніж вапнування [217; 221, с. 178–184]. Так, у роботах [86; 97; 121–124; 222] досліджена та показана ефективність в очищенні фільтратів полігонів ТПВ таких коагулянтів, як $Al_2(SO_4)_3$, $FeSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$ і $FeCl_3$.

Існують рекомендації щодо використання перед ЗО мікрофільтрації [121]. Відомі випадки ефективного застосування ультрафільтрації, за допомогою якої видаляються осадотворюючі для зворотноосмотичних мембран високомолекулярні речовини та тонкі колоїди з розмірами частинок, які перевершують розмір пор ультрафільтраційних мембран [121; 218; 225–229; 230, с. 103–117], проте питання стабільності роботи самих мікро- й ультрафільтраційних мембран залишається відкритим.

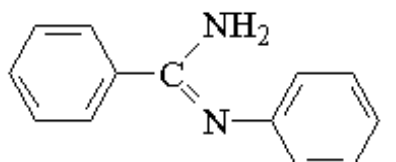
Вибір методу домембранного очищення залежить від вмісту та типу забруднень в оброблюваній воді [230, с. 96–97].

3.1. Органічні забруднювачі фільтрату полігону ТПВ № 5

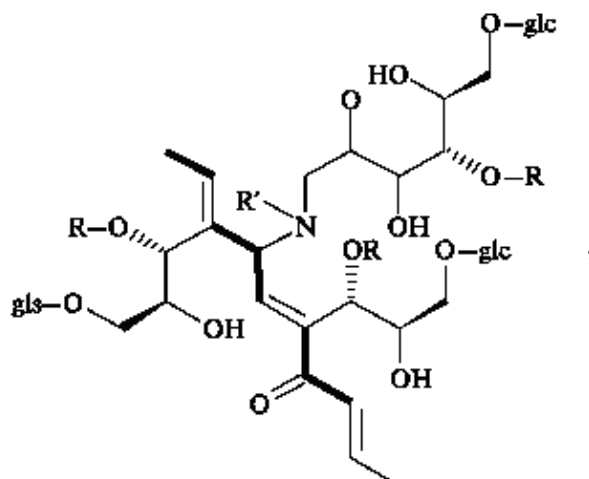
Серед органічних сполук у фільтраті полігону ТПВ № 5 методом газової хромато-мас-спектроскопії були виявлені піперидин, гідразин, морфолін і сполуки їх заміщення [231], а також карбонові кислоти й їх ефіри [232].

Методами високоефективної рідинної хроматографії та хромато-мас-спектроскопії були ідентифіковані обмежено леткі сполуки, що входять до складу фільтрату полігону ТПВ [232]:

– амідини (гуанидин і інші похідні гомологічного ряду гуанидину)



– зелені, помаранчеві, жовті, червоні та бурі меланоїдіни



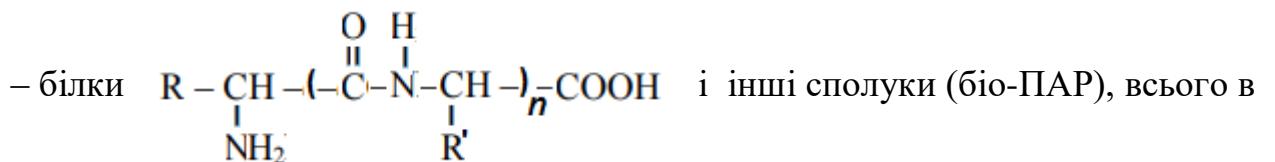
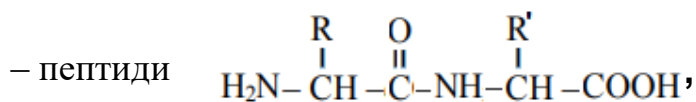
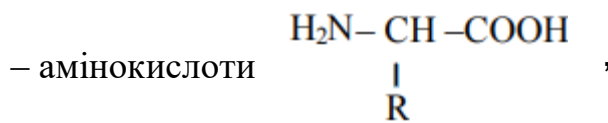
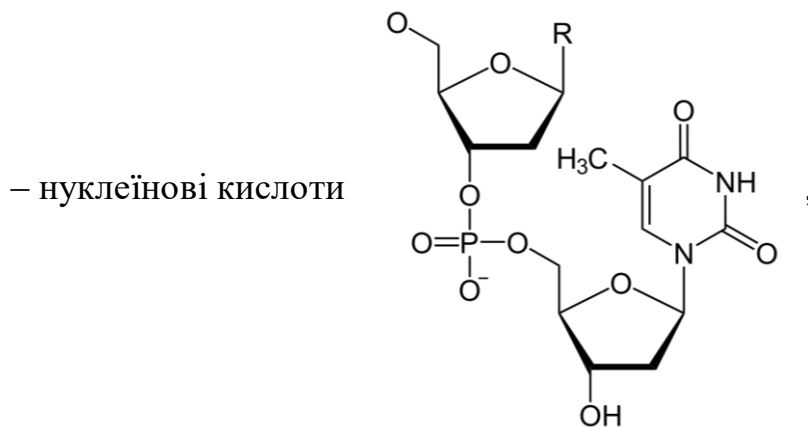
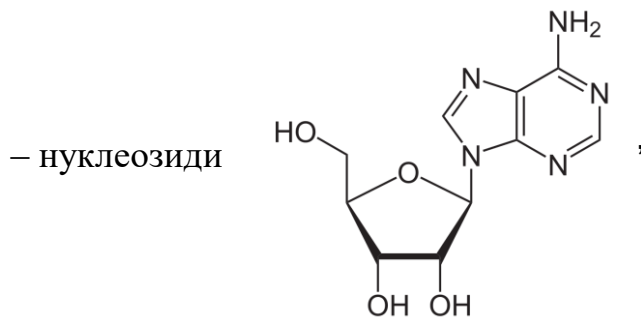
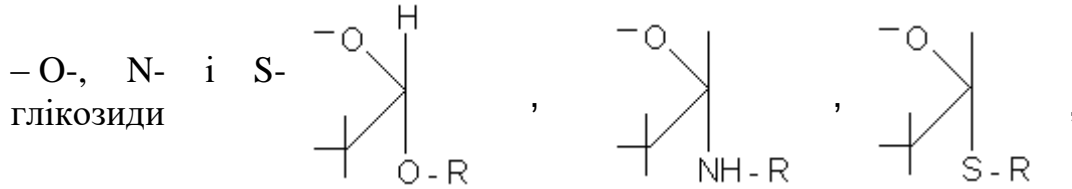
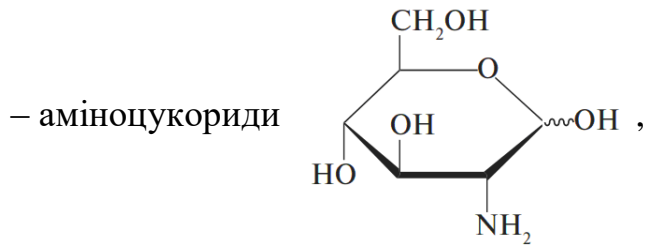
СПАР:

– катіонні (солі четвертинних амонійних $[R_4N]^+X^-$,
основ

– аніонні $C_nH_{2n+1}C_6H_4SO_3Na$,
(сульфонол)

– неіоногенні (оксіетильовані $C_9H_{19}C_6H_4O(C_2H_4O)_{10}OH$,
алкілфеноли типу ОП–10)

– моно-, ди-, оліго- і $(C_6H_{10}O_5)_n$,
поліцукориди



кількості $\sim 2,2 \text{ г/дм}^3$. Більшу частину ($\sim 64 \%$) цих сполук складають меланоїдини – азотовмісні поліконденсати, продукти складної окиснювально-відновлювальної взаємодії речовин, які мають вільні карбоксильні або

глікозидні гідроксильні групи, з аміносполуками, аміаком або простими пептидами, так званої цукрово-амінної реакції [233, с. 19; 234, с. 205; 235, с. 152–153; 236, с. 8–9] молекулярної маси від 1 000 до 100 000 Да [232]. Меланоїдіни містять гідроксильні, карбонільні та карбоксильні групи, кратні й ефірні зв'язки [237]. Саме наявність меланоїдинів зумовлює кольоровість фільтрату полігону.

Для видалення такого складного набору органічних речовин були випробувані окиснювальні, сорбційні, баромембранні та коагуляційні методи. Ступінь очищення оцінювали за рівнем ХСК – одному з найпоширеніших показників ступеня забрудненості стічних вод [208, с. 73].

3.2. Використання окиснювальних методів в очищенні фільтрату полігону

Фільтрат полігону ТПВ № 5 містить $\sim 5 \text{ мг/дм}^3$ іонів Fe (III) (див. табл. 2.1), що при наявності в системі пероксиду водню (система Раффа) можна створити умови для вільнорадикального окиснення органічних сполук [239]. Проте, введення до фільтрату пероксиду водню навіть у поєднанні з УФ-опромінуванням з метою продукування гідроксильних радикалів виявилось малоефективним (табл. 3.1) [231].

Трохи більший ефект по відношенню до вилучення органічних речовин виявили озонування та обробка гіпохлоритом кальцію, який у водному середовищі діє як активний окиснювач.

У першому випадку кольоровість оброблюваної води знизилась на 70, у другому – на 90 %, проте зниження ХСК не перевищувало відповідно 7 і 10 % (див. табл. 3.1) [231]. Очевидно, це обумовлено специфікою дії окиснювачів на меланоїдіни, коли їх вплив не носить деструктивного характеру, не зачіпаючи основного скелету, тоді як знебарвлення є результатом окиснення бічних функціональних груп (гідроксильних,

карбонільних і карбоксильних) і порушення системи супряжених зв'язків аналогічно тому, як це відбувається в випадку окиснення гумінових речовин [240, с. 58–67].

Таблиця 3.1. Результати обробки фільтрату полігону ТПВ № 5 методами окиснення (ХСК вихідного фільтрату 3 010 мгО/дм³, кольоровість – 3 072 град)

Окиснювач	ХСК, мгО/дм ³	Кольоровість, град
Пероксид водню в поєднанні з УФ-опромінюванням	2 998	3 014
Озонування (30 хв [*]) без опромінення	2 900	480
з УФ-опроміненням	2 450	406
Гіпохлорит кальцію	2 710	305
Діоксид мангану	2 453	1 846

*Примітка: збільшення тривалості озонування зменшило величину ХСК лише до 2 000 мгО/дм³

При обробці гіпохлоритом кальцію фільтрату полігону ТПВ № 1 загальна картина була аналогічна описаній, проте якщо ХСК зменшилось на 7%, знебарвлення відбулось не більше, ніж на 70 % [232]. Така відмінність, очевидно, обумовлена більшою стійкістю до окиснення цього фільтрату, оскільки полігон не діє вже більше 20 років [155], внаслідок чого фільтрат протягом досить тривалого часу піддавався впливу багаточисельних факторів, що привело до стабілізації його складу.

Використання діоксиду мангану, що діє одночасно як окиснювач і як каталізатор окиснення, виявилось ефективнішим і дозволило знизити ХСК на 18,5 і кольоровість на 39,9 % (див. табл. 3.1) [231].

3.3. Використання сорбційних методів

Такі відомі сорбенти, як монтморилоніт і клиноптилоліт, дозволили знизити ХСК менше, ніж на 10 %; різниця між ефективністю зазначених сорбентів не перевищувала похибки досліду (табл. 3.2) [231].

Таблиця 3.2. Результати обробки фільтрату полігону ТПВ № 5 сорбційними методами (ХСК вихідного фільтрату 3 010 мгО/дм³, кольоровість – 3 072 град)

Сорбент	Доза сорбенту, г	ХСК, мгО/дм ³	Кольоровість, град
Монтморилоніт	1 270	2 754	2 778
Клиноптилоліт	1 315	2 712	2 740
Активоване вугілля: перші порції через 2 год	0,635	759 2 414	129 2 452

Адсорбція на активованому вугіллі часто використовується для запобігання утворення осаду на поверхні мембран завдяки зниженню вмісту розчинних органічних речовин [218; 230, с. 96–97].

При пропусканні досліджуваного фільтрату через колонку з активованим вугіллям був досягнутий значно кращий, ніж попередні, результат – зниження ХСК на 74,8 і знебарвлення на 95,8 %. Проте менше, ніж через дві години від початку експерименту через велику кількість різноманітних домішок у фільтраті адсорбційна ємність вугілля вичерпалась, і ступінь очищення за ХСК знизився до 19,8 % (див. табл. 3.2) [231].

3.4. Баромембранні методи в попередній підготовці фільтрату полігону

Для оцінки ефективності баромембранного попереднього очищення фільтрату полігону ТПВ був використаний метод, розроблений на основі

аналізу рівнянь Дарсі та Хагена-Пуазейля для фільтрування при постійному тиску [241, с. 89–94, 125–130]. Метод застосовують при визначенні механізму мікрофільтрації [242, с. 174–175], ультрафільтрації [243, с. 100–111] і також при описанні зворотноосмотичних процесів [241, с. 98–99].

Згідно із зазначеним методом, при фільтруванні через пористу перегородку води, що містить завислі, розчинені органічні або високомолекулярні сполуки, можливі чотири випадки фільтрування [241, с. 89–90, 96–97]:

– фільтрування із закупорюванням кожної пори однією частинкою (фільтрування з повним закупорюванням пор), яке на практиці зустрічається дуже нечасто;

– фільтрування з поступовим закупорюванням кожної пори багатьма частинками;

– фільтрування проміжного виду;

– фільтрування з утворенням осаду на поверхні фільтра.

Першому випадку відповідає рівняння:

$$J_{\tau} = J_0 - k_1 q, \quad (3.1)$$

другий, третій і четвертий випадки відповідно описуються рівняннями:

$$\tau/q = 1/J_0 + k_2 \tau/2, \quad (3.2)$$

$$1/J_{\tau} = 1/J_0 + k_3 \tau/2, \quad (3.3)$$

$$\tau/q = 1/J_0 + k_4 q/2, \quad (3.4)$$

де J_{τ} і J_0 – значення об'ємного потоку відповідно в будь-який проміжок часу та на початку процесу;

τ – тривалість експерименту;

q – об'єм фільтрату, що пройшов через одиницю площі за час τ ;

$k_1 - k_4$ – відповідні константи, що називаються постійними фільтрування. Вони характеризують інтенсивність зменшення швидкості фільтрування зі збільшенням кількості профільтрованої води та визначаються як тангенс кута нахилу відповідної прямої до осі абсцис [241, с.90, 96].

За результатами експериментів проводиться графічна обробка їх даних з метою отримання прямих ліній у координатах, підібраних таким чином, щоб відображалася залежність тільки між двома змінними, тоді як інші параметри за цих умов залишалися б постійними. Це дозволяє вирішувати питання про механізм фільтрування. Так, якщо була б отримана пряма в координатах $J_\tau - q$, мало б місце фільтрування із закупорюванням кожної пори однією частинкою (рівняння 3.1), $\tau/q - \tau$ – фільтрування з поступовим закупорюванням кожної пори багатьма частинками (рівняння 3.2), $1/J_\tau - \tau$ – фільтрування проміжного виду (рівняння 3.3), $\tau/q - q$ – фільтрування з утворенням осаду на поверхні фільтра (рівняння 3.4).

Інтенсивність зростання загального опору при збільшенні кількості відібраного фільтрату зменшується з переходом від фільтрування з закупорюванням кожної пори однією частинкою до фільтрування з поступовим закупорюванням кожної пори багатьма частинками, потім до фільтрування проміжного типу і, зрештою, до фільтрування з утворенням осаду на поверхні мембрани. В першому випадку інтенсивність зростання загального опору зі збільшенням кількості відібраного фільтрату пропорційна квадрату загального опору, в другому – опору в ступені $3/2$, у третьому – пропорційна опору, в четвертому вона лишається постійною. Отже, найбільш небажаний тип фільтрування – з закупорюванням кожної пори однією частинкою, найкращий – із утворенням осаду на поверхні мембрани [241, с. 95–96].

Графічна обробка даних з кінетики мікрофільтраційного очищення фільтрату полігону ТПВ № 5 показала, що протягом ~ 1 год пори мембрани спочатку поступово закупорювалися, на що вказує відповідність даних з

фільтрування рівнянню (3.2) (рис. 3.2, пряма 1). При цьому спостерігалось зниження питомої продуктивності в 4 рази – від $81,2 \cdot 10^3$ до $19,6 \cdot 10^3 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$. Надалі фільтрування здійснювалося згідно з рівнянням (3.4), тобто з відкладенням осаду на мікрофільтрі, пори якого вже забиті забруднюючими частинками (рис. 3.2, пряма 1') [232].

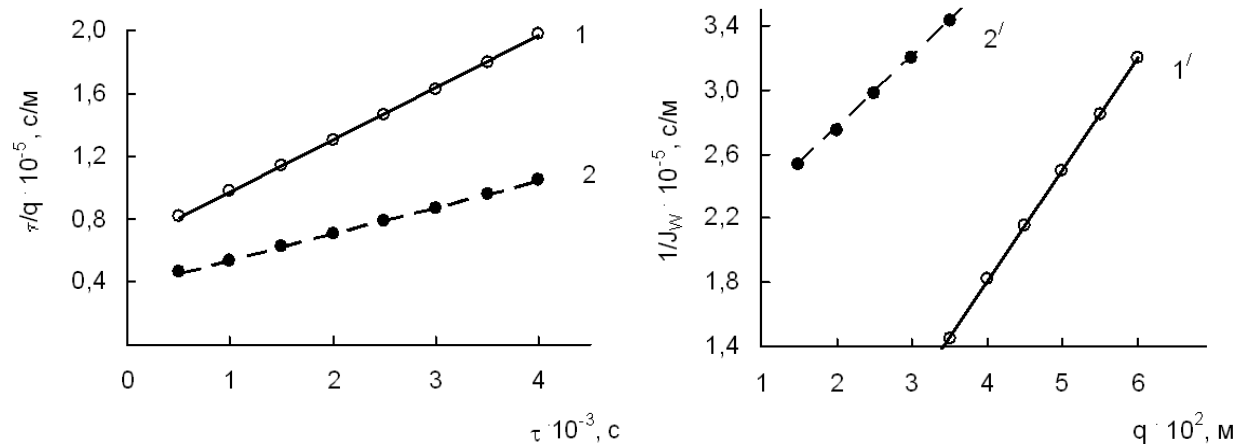


Рисунок 3.2 – Кінетичні дані з мікро- (1, 1') й ультрафільтрації (2, 2') фільтрату полігону ТПВ № 5 в координатах рівнянь (3.2) і (3.4); мікрофільтрацію здійснювали при $\Delta P = 0,1 \text{ МПа}$, ультрафільтрацію – при $\Delta P = 0,5 \text{ МПа}$

Як і в випадку мікрофільтраційного очищення, при ультрафільтраційній обробці відбувалася зміна механізму фільтрування від поступового закупорювання пор (рис. 3.2, пряма 2) до відкладення осаду забруднювачів на поверхні мембрани (рис. 3.3, пряма 2') із тією лише різницею, що в першому випадку забруднення мембрани відбувалося скоріше, на що вказує крутіший нахил прямих 1, 1', ніж прямих 2, 2' (рис. 3.2) [244].

Одержані дані вказують на недоцільність використання мікро- або ультрафільтрації з метою попереднього очищення фільтрату полігонів ТПВ,

оскільки частинки забруднювача в порах мембран створюють значний опір фільтруванню.

Перспективними могли б виявитись нанофільтраційні мембрани, що з успіхом застосовуються замість коагуляції для видалення високомолекулярних і колоїдних речовин та зниження кольоровості [245; 246]. Проте нанофільтраційна обробка фільтрату полігону ТПВ № 5 показала (рис. 3.3), що хоч стадія забивання пор осадотворюючими частинками в даному випадку була відсутня і процес відразу контролювався рівнянням (3.4), тобто найкращим з можливих варіантів з точки зору зростання загального опору [244], питома продуктивність зазнавала значного зниження, і мембрана вже менш, ніж через 6 год роботи потребувала регенерації.

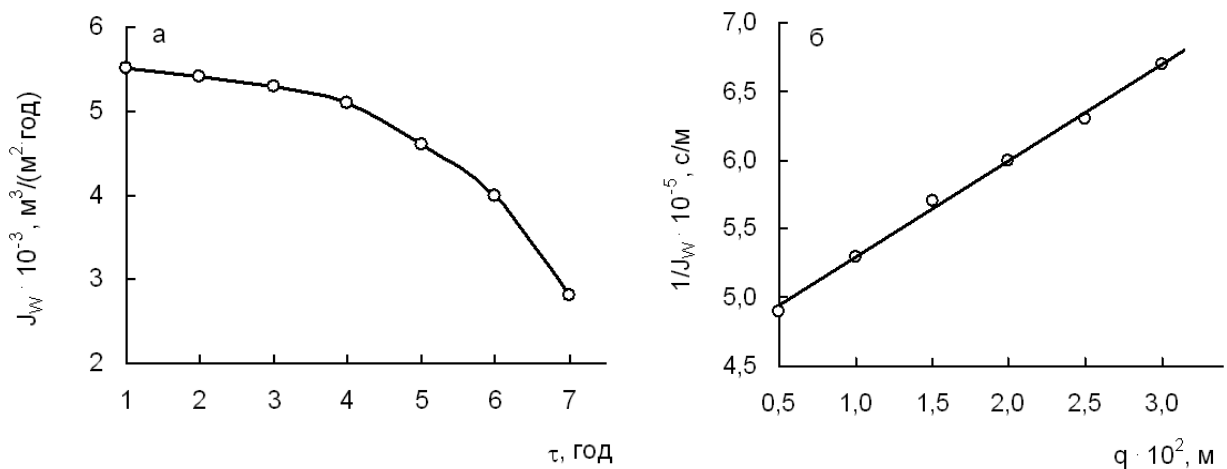


Рисунок 3.3 – Зміни питомої продуктивності нанофільтраційної мембрани з часом при обробці фільтрату полігону ТПВ № 5 (а); б – ті ж дані в координатах рівняння (3.4)

Крім продуктивності, погіршувалися і затримуючі характеристики мембрани (рис. 3.4) [247].

Отже, одержані дані показали, що нанофільтраційні мембрани, також, як і мікро- й ультрафільтраційні, недоцільно використовувати для очищення

фільтратів полігонів ТПВ перед зворотноосмотичним модулем, оскільки вони теж потребують попереднього очищення фільтрату, що надходить на нанофільтраційний модуль.

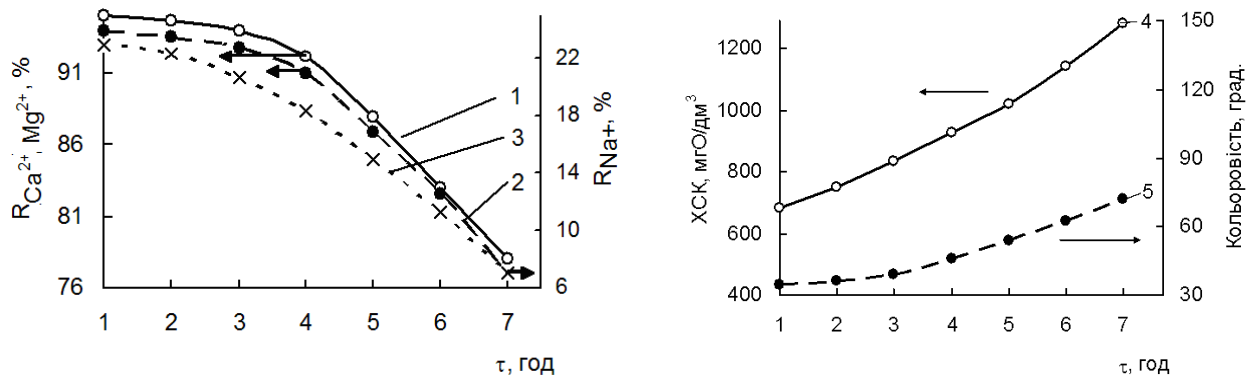


Рисунок 3.4 – Зміни затримуючих характеристик нанофільтраційної мембрани з часом при обробці фільтрату полігону ТПВ № 5 за іонами Mg²⁺ (1), Ca²⁺ (2), Na⁺ (3), ХСК (4) і кольоровістю (5)

3.5. Попереднє очищення фільтрату полігону коагуляцією

Коагуляція часто є першим ступенем у попередній підготовці стічних вод [218; 220; 223], у тому числі і фільтратів полігонів ТПВ [26, с. 158–159; 86; 87; 224; 248, р. 6.22–6.24; 249, р. 259–265; 250]. З цією метою використовують вапно, сульфати та хлориди заліза або сульфат алюмінію. Коагуляція – порівняно простий і недорогий спосіб зниження каламутності, видалення завислих частинок, органічних речовин і фосфатів. Для вибору найбільш ефективного коагулянту в кожному конкретному випадку необхідно провести порівняльну оцінку їх дії.

Концентрація водневих іонів у воді, що очищується, вважається одним з факторів, які визначають процес коагуляції [251, с. 79–81]. Важливість рН середовища фільтратів полігонів ТПВ при коагуляції підкреслюється в роботі

[97]. Автори [248, р. 6.22–6.24; 249, Р. 259–265] стверджують, що при коагуляції стічних вод рН є найбільш важливою змінною.

ХСК і кольоровість фільтрату полігону ТПВ № 5 без додавання коагулянтів залишалися практично постійними в інтервалі рН від 4 до 10 і дорівнювали відповідно 3 010 мгО/дм³ і 3 022 град.; за межами цих значень спостерігались дві області зниження зазначених показників (рис. 3.5) – при рН 1 ХСК = 2 494 мгО/дм³, кольоровість – 1 317 град., при рН 12 ХСК = 2 388 мгО/дм³, кольоровість – 2 216 град. [231].

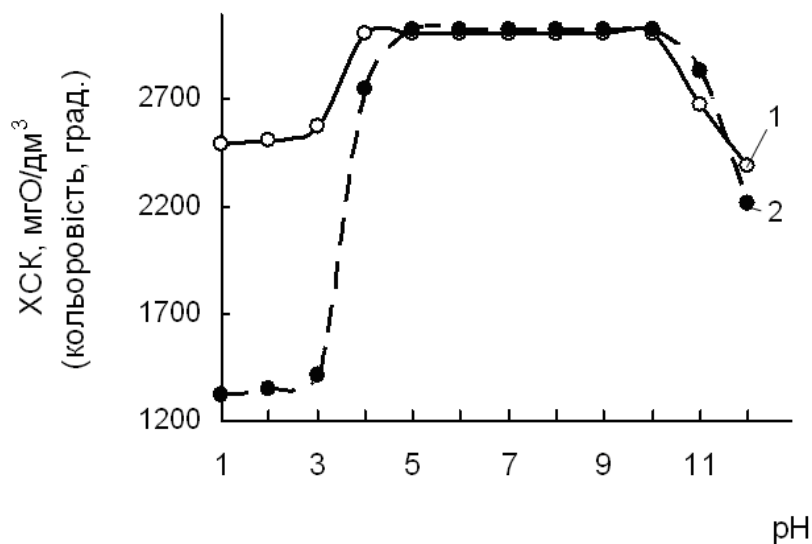


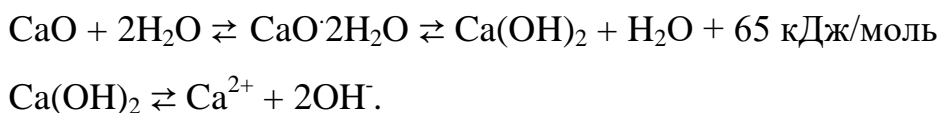
Рисунок 3.5 – ХСК (1) і кольоровість (2) фільтрату полігону ТПВ № 5 залежно від рН середовища

Зазначені зміни в кислотній області викликані досягненням ізоелектричної точки меланоїдинів, яка знаходиться при значеннях рН поблизу нуля [252, с. 139–142]. У цій області рН меланоїдини частково коагулювали внаслідок нейтралізації заряду та втрати їх макромолекулами та міцелами стійкості й об'єднувалися у крупніші агрегати. В лужному діапазоні рН відбувалась коагуляція меланоїдинів гідроксидами кальцію та магнію, що осаджуються саме в цій області [253, с. 239], утворюючись з

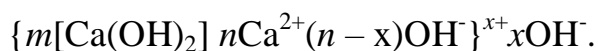
іонів кальцію та магнію, вміст яких у фільтраті становив відповідно 100 і 88 мг/дм³ (див. табл. 2.1).

При обробці фільтрату полігону ТПВ № 5 вапняним молоком ХСК знизилася до 1 766 мгО/дм³, кольоровість – до 956 град. (рис. 3.6) [231].

У процесі очищення фільтрату полігону ТПВ вапном спостерігалася відчутне підвищення рН середовища за рахунок двоступеневого гідролізу вапна та дисоціації гідроксиду кальцію, що утворився, згідно з реакціями [254; 255]:



При гасінні вапна отримується суспензія гідроксиду кальцію з частинками колоїдних розмірів від 20 до 500 нм. З кристалів $\text{Ca}(\text{OH})_2$ формується ядро міцели; молекули $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на поверхні ядра дисоціюють на іони Ca^{2+} та OH^- , навколо ядра адсорбуються споріднені з $\text{Ca}(\text{OH})_2$ потенціаловизначальні катіони Ca^{2+} , які притягують компенсуючі гідроксид-іони OH^- , і за адсорбційним шаром утворюється дифузійний шар з протиіонів OH^- . Будова міцели може бути представленою таким чином [255]:



Утворена міцела є носієм позитивного заряду, за рахунок якого і здійснюється її взаємодія з меланоїдінами, які в розчинах існують у вигляді негативно заряджених полііонів [252, с. 142].

Обробка вапняним молоком фільтрату полігону дозволила видалити деяку кількість органічних забруднювачів, проте для досягнення такого результату була витрачена значна кількість реагенту (див. рис. 3.6), що узгоджується з даними роботи [96]. Крім того, підвищене значення рН середовища після обробки вимагатиме добавлення значної кількості кислоти

для коригування рН до значень 4–6 перед подачею обробленого таким чином фільтрату на мембрани з метою попередження випадіння осадів карбонатів кальцію та магнію (так званий рН-контроль [218, с. 259; 256]), що зумовить збільшення капітальних і експлуатаційних витрат.

При коагуляційному очищенні найбільшого поширення набули сульфати та хлориди алюмінію та заліза, а також їх суміші в різних співвідношеннях [257, с. 58].

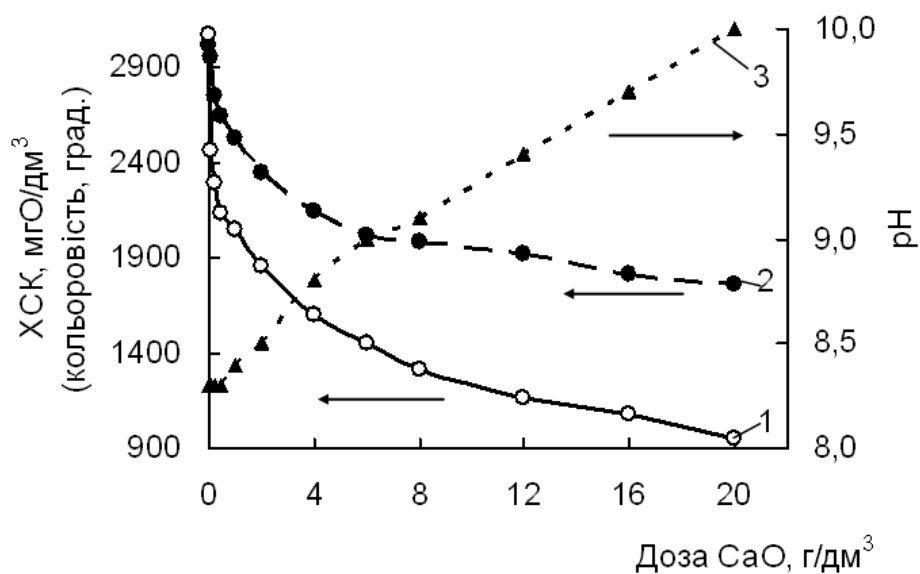


Рисунок 3.6 – Вплив дози оксиду кальцію на ХСК (1), кольоровість (2) і рН середовища після коагуляції (3) фільтрату полігону ТПВ № 5

На рис. 3.7–3.9 представлені результати дослідження впливу рН середовища на видалення органічних домішок з фільтратів полігонів ТПВ № 1 і № 5 коагулюванням з використанням сульфату заліза (ІІІ) (СЗ), сульфату алюмінію (СА) й дігідрокосульфату алюмінію (ДГОСА) при дозі 100 мг/дм³ у розрахунку на відповідний оксид [232].

У всіх трьох випадках на кривих відмічається вузький мінімум, хоч прийнято вважати, що залізовмісні коагулянти мало чутливі до змін рН [251, с. 215; 258, с. 64–65].

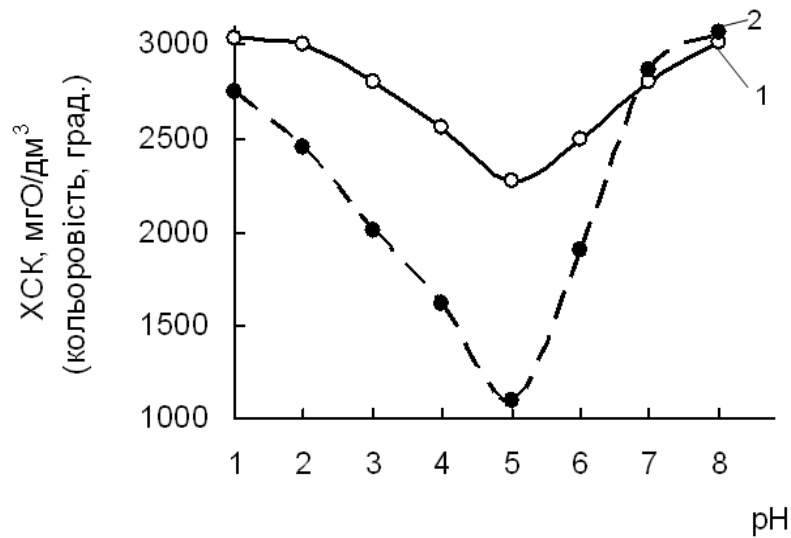


Рисунок 3.7 – Вплив рН середовища на ХСК (1) і кольоровість (2) фільтрату полігону ТПВ № 5 при обробці сульфатом заліза

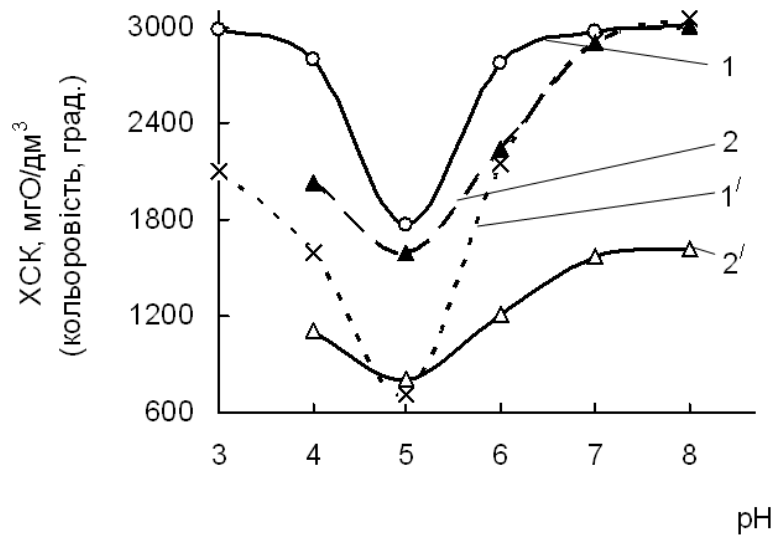


Рисунок 3.8 – Вплив рН середовища на ХСК (1, 2) і кольоровість (1', 2') фільтрату полігону ТПВ № 5 при обробці сульфатом алюмінію (1, 1') і дігідроксосульфатом алюмінію (2, 2')

Збіг значень рН, при яких процес коагуляції фільтрату полігону ТПВ № 5 залізо- й алюмінійвмісними коагулянтами відбувається найбільш ефективно, на перший погляд викликає запитання, оскільки відомо, що

найефективніше очищення коагуляцією від речовин, які обумовлюють кольоровість води, досягається у вузькій області рН, яка для солей алюмінію становить 4,2–6,2, для солей заліза – 3,5–5, що відповідає найкращим умовам формування високозаряджених позитивних гідроксокомплексів [251, с. 80–86; 257, с. 68].

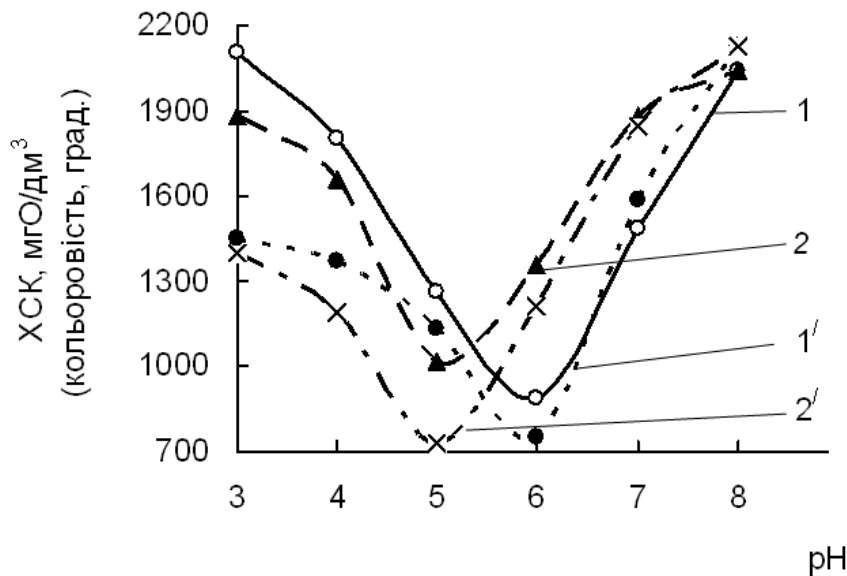


Рисунок 3.9 – Вплив рН середовища на ХСК (1, 2) і кольоровість (1', 2') при обробці фільтрату полігону ТПВ № 1 сульфатом заліза (1, 1') і дігідроксосульфатом алюмінію (2, 2')

Таке співпадіння може визначатись двома моментами. З одного боку, меланоїдини, що присутні в фільтраті, в розчинах при $\text{pH} > 3$ існують у вигляді полііонів, негативний заряд яких знижується при віддаленні від рН 5 із наближенням до ізоелектричної точки, що знаходиться при значеннях рН, близьких до нуля [252, с. 139–142], погіршуючи тим самим здатність адсорбуватися на позитивно заряджених гідроксокомплексах алюмінію та заліза, тоді як з підвищенням рН до 8 відбувається пригнічення кислотної дисоціації меланоїдинів [там само, с. 142]. З іншого боку, цьому може сприяти сольовий склад очищеної води, що містить $\sim 5\,000\text{ мг/дм}^3$ хлоридів і сульфатів натрію, калію, кальцію та магнію (див. табл. 2.1).

При коагулюванні фільтрату полігону ТПВ № 1 оптимальні значення рН для СЗ і ДГОСА не співпали, що, очевидно, пояснюється іншим сольовим складом цього фільтрату (табл. 2.1), а також перетвореннями, які відбулись із органічними сполуками фільтрату полігону ТПВ № 1 внаслідок їх взаємодії між собою та з речовинами оточуючого середовища за час, що пройшов від моменту закриття полігону.

Дані, наведені на рис. 3.7–3.9, показують, що при дозі коагулянту 100 мг/дм^3 у розрахунку на відповідний оксид при оптимальних значеннях рН найбільш ефективними виявились алюмінійвмісні коагулянти, з яких більш висока коагулююча здатність притаманна ДГОСА.

Доза коагулянту, як і рН середовища, є одним з найважливіших технологічних параметрів очищення води коагуляцією. Її оптимальна величина, зокрема, залежить від кількості полютантів, кольоровості, іонного складу, значення рН й інших фізико-хімічних властивостей очищуваної води [257, с. 228].

На сьогодні поки немає формул для однозначного визначення дози коагулянту, яка б враховувала різноманіття властивостей дисперсної системи, тому її визначають методом пробного коагулювання [там само, с. 228–229].

Дослідження залежності коагулюючої здатності СЗ від доданої дози показало, що при введенні СЗ до 200 мг/дм^3 спостерігалось різке зниження ХСК і кольоровості фільтрату полігону ТПВ № 5 (рис. 3.10). Подальше збільшення кількості СЗ сприяло деякому зростанню цих показників, що може бути пов'язано із вичерпанням запасу лужності.

Наведені на рис. 3.11 залежності видалення органічних домішок фільтрату полігону ТПВ № 5 від кількості доданих СА і ДГОСА показали, що як і в випадку із застосуванням СЗ (рис. 3.10), до певної кількості коагулянту відбувалося помітне зменшення ХСК і кольоровості. Але якщо надалі для СА аналогічно випадку СЗ теж спостерігалось деяке збільшення зазначених показників (рис. 3.11, криві 1, 1'), то в випадку ДГОСА досягнуті значення

ХСК і кольоровості лишались практично постійними (рис. 3.11, криві 2, 2'), оскільки цей коагулянт потребує значно меншого лужного резерву [257, с. 142–147]. При оптимальній дозі в 120 мг/дм^3 зазначений коагулянт дозволив досягти майже 50%-ого очищення за ХСК і 80%-ого знебарвлення.

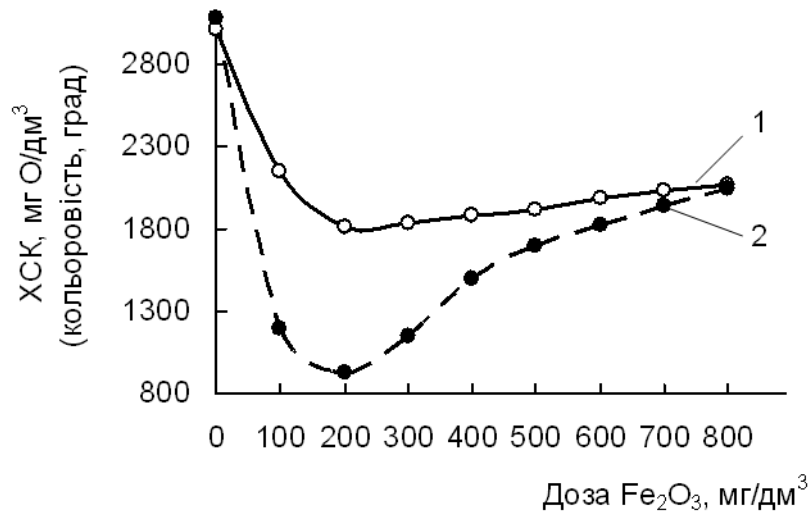


Рисунок 3.10 – Вплив дози сульфату заліза на ХСК (1) і кольоровість (2) фільтрату полігону ТПВ № 5

Зміни ХСК і кольоровості зі збільшенням доз СЗ і ДГОСА при коагуляційному очищенні фільтрату полігону ТПВ № 1 аналогічні змінам, які відбувались при обробці фільтрату полігону ТПВ № 5 (рис. 3.12).

У табл. 3.3 [232] наведені порівняльні характеристики ефективності коагулянтів, які застосовані в експериментах. Ці дані показують, що, по-перше, кращі показники з очищення від органічної складової фільтратів полігонів ТПВ має ДГОСА. По-друге, для досягнення аналогічних результатів необхідна кількість оксиду кальцію, що на порядок перевищує кількість інших випробуваних коагулянтів. Крім того, видалення органічної складової з фільтрату полігону ТПВ № 1 здійснюється глибше, ніж з

фільтрату полігону ТПВ № 5, що, вірогідно, пов'язане з більшим ступенем поліконденсації меланоїдинів.

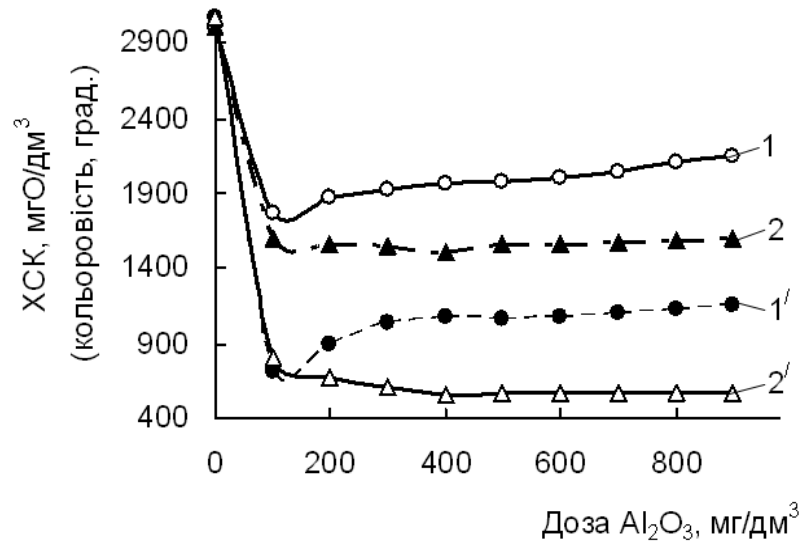


Рисунок 3.11 — Вплив дози сульфату алюмінію (1, 1') і дігидросульфату алюмінію (2, 2') на ХСК (1, 2) і кольоровість (1', 2') фільтрату полігону ТПВ № 5

Порівняння отриманих даних з даними інших авторів (табл. 3.4) показує, наскільки оптимальні умови та глибина очищення від органічних домішок залежать від складу очищуваного фільтрату, і, таким чином, підтверджує, що відповідні дослідження необхідні в кожному конкретному випадку.

Для інтенсифікації процесу коагуляції звичайно виявляється ефективним фракційне, або дробне, коагулювання. В цьому випадку утворюються полідисперсні агрегати коагулята, а також збільшується період утворення позитивно заряджених поліядерних аквагідросокомплексів, за рахунок чого інтенсифікується процес.

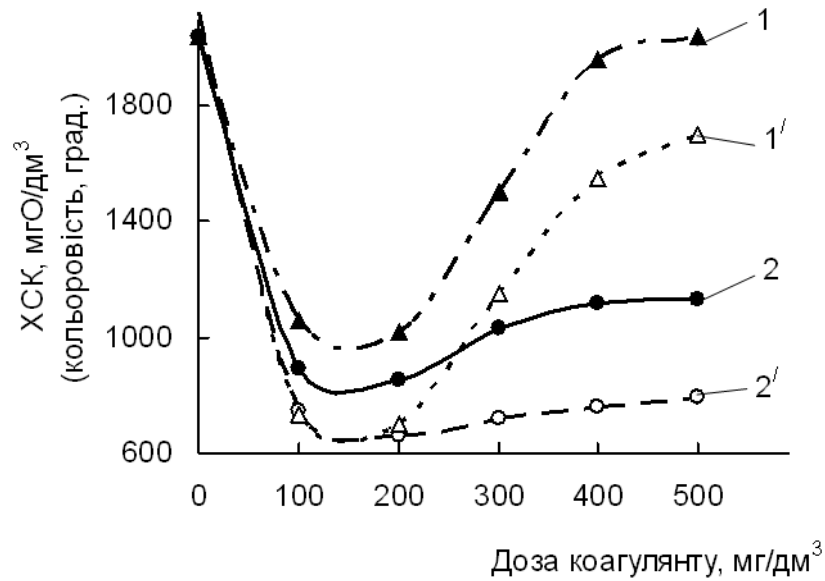


Рисунок 3.12 – Вплив дози сульфату заліза (1, 1') і дігидроксосульфату алюмінію (2, 2') на ХСК (1, 2) і кольоровість (1', 2') фільтрату полігону ТПВ № 1

Таблиця 3.3. Оптимальні дози коагулянтів при обробці фільтратів полігонів ТПВ № 1 і № 5 (вихідні значення ХСК і кольоровості фільтрату полігону ТПВ № 5 відповідно 3 010 і 3 072, фільтрату полігону ТПВ № 1 – 2 038 мгО/дм³ і 2 128 град.)

Коагулянт	Оптимальна доза, мг/дм³	ХСК, мгО/дм³	Ступінь очищення, %	Кольоровість, град.	Ступінь знебарвлення, %
фільтрат полігону ТПВ № 5					
СаО	20 000	1 766	41,3	956	68,9
СЗ	200	1 810	39,4	924	69,9
СА	150	1 720	42,9	852	72,3
ДГОСА	120	1 536	49,0	608	80,2
фільтрат полігону ТПВ № 1					
ДГОСА	150	780	61,7	610	71,3
СЗ	150	920	54,6	626	70,2

Таблиця 3.4. Порівняння отриманих результатів коагуляційної обробки фільтратів полігонів ТПВ № 1 і № 5 з літературними даними

ХСК фільтрату полігону, мгО/дм ³	Коагулянт	Умови очищення		Ступінь очищення за ХСК, %	Джерело
		рН	доза коагулянту, мг/дм ³		
залізовмісні коагулянти					
3 010	СЗ	5,0	501	39	Полігон ТПВ № 5
2 038	СЗ	6,0	376	54	Полігон ТПВ № 1
2 400	СЗ	12,0	1 500	69	[86]
2 305	FeCl ₃	~ 7	3 000	28	[87]
45 000	FeCl ₃	10,0	1 200	28	[224]
5 420	FeCl ₃	8,5	1 000	37	[259]
2 400	FeCl ₃	6,0	2 200	66	[260]
алюмінійвмісні коагулянти					
3 010	СА	5,0	503	43	Полігон ТПВ № 5
2 400	СА	12,0	2 500	60	[86]
2 305	СА	~ 7	9 000	33	[87]
45 000	СА	10,0	718	18	[224]

Досить ефективним вважається використання змішаних коагулянтів – сумішей солей алюмінію та заліза, оскільки останні гідролізуються більшою мірою і стають центрами коагуляції, в результаті якої утворюються щільні, великі та досить міцні пластівці. З метою збільшення швидкості утворення пластівців рекомендується також застосовувати композиції «коагулянт + флокулянт» – флокулянти знижують в'язкість води та сприяють укрупненню частинок, і, таким чином, й їх коагуляції [257, с. 234–238].

При очищенні фільтрату полігону ТПВ № 5 застосування фракційної коагуляції, змішаного коагулянту – ДГОСА та СЗ в співвідношеннях 1:1 і 1:2, композицій ДГОСА з аніонними флокулянтами LT–27 і LT–31 і катіонним флокулянтом С–573 у кількості від 0,01 до 10 мг/дм³ не привело до суттєвого покращення результатів. Очевидно, очищення від меланоїдинів коагуляцією ДГОСА відбулось досить повно, але крім меланоїдинів і деяких інших

органічних речовин, які вилучаються коагуляцією, залишаються більш низькомолекулярні сполуки, що вже не піддаються видаленню коагулянтами. Так, нашими дослідженнями встановлено наявність у досліджуваному фільтраті пиперидину, гідразину, морфоліну та сполук їх заміщення, карбонових кислот і їх ефірів [232]. Наявність останніх підтверджують також інші літературні джерела [26, с 152–153; 261; 1, с. 78]. Крім того, з інших даних відомо, що в фільтратах полігонів виявлені аліфатичні [1, с. 78; 126] й ароматичні [1, с. 78] вуглеводні, хлорпохідні вуглеводнів [там само], аліфатичні [1, с. 78; 126] й ароматичні [1, с. 78] кетони, спирти [1, с. 78; 126], альдегіди [126], тетрагідрофуран [1, с. 78], сірковуглець, етилмеркаптан, діметилдісульфід [126]. До речі, їх присутністю може бути пояснено більш глибоке знебарвлення фільтрату після коагуляції, ніж зниження ХСК (див. табл. 3.3).

На підставі отриманих даних з коагуляційного очищення фільтратів полігонів ТПВ як коагулянт був обраний ДГОСА, і за умов полігону ТПВ № 5 проведена пробна коагуляція дозою ДГОСА 120 мг/дм³ (у перерахунку на Al₂O₃) при рН 5. ХСК фільтрату після проведення коагуляції становило 1 890 мгО/дм³ (ступінь очищення 37,2 %), кольоровість дорівнювала 872 град. діхромат-кобальтової шкали (знебарвлення 71,6 %).

Після коагуляційної обробки фільтрат надійшов на зворотноосмотичний вузол низького тиску. Перевірені лабораторією Київського міського управління водопровідно-каналізаційного господарства показники (табл. 3.5) дозволяють направляти отриманий пермеат на міські водоочисні споруди.

3.6. Електрокоагуляція в очищенні фільтратів полігонів ТПВ

Електрокоагуляція (ЕК) – процес, при якому для здійснення коагуляції замість додавання до очищуваної води мінеральних солей з катіонами, що

гідролізуються, здійснюється введення іонів металів, переважно алюмінію та заліза, отриманих електрохімічним шляхом [197, с. 65–70; 251, с. 276–277; 257, с. 238–243; 258, с. 70–71; 262, с. 75–79; 263, с. 142–144; 264–266].

Таблиця 3.5. Показники фільтрату до та після очищення коагуляцією дігідроксосульфатом алюмінію і низьконапірним зворотним осмосом за умов полігону ТПВ № 5

Показник	Фільтрат		Вимоги нормативного документу [166]
	до очищення	після очищення*	
pH	8,9	6,3	6,5–9,0
Сухий залишок, мг/дм ³	8 030	732	< 10 000
Cl ⁻ , мг/дм ³	2 400	129	240
SO ₄ ⁻ , мг/дм ³	48	62,7	380
Fe _{заг.} , мг/дм ³	4,5	0,49	2,0
Al(III), мг/дм ³	0,2	відсутній	2,75
Cd ²⁺ , мг/дм ³	0,13	те саме	0,05
Zn ²⁺ , мг/дм ³	0,54	”	1,75
Pb (II), мг/дм ³	0,30	”	0,79
ХСК, мгО/дм ³	3 405	14,8	500

Примітки: * аналіз фільтрату після очищення виконаний у лабораторії Київського міського управління водопровідно-каналізаційного господарства

Очищення стічних вод ЕК практикується протягом більшої частини 20-го століття з обмеженим успіхом і популярністю. Останніми роками ця технологія все частіше використовується при очищенні різноманітних стічних вод [267–272], у тому числі і фільтратів полігонів ТПВ [273].

Звичайно при очищенні стічних вод віддають перевагу залізним анодам [197, с. 67; 262, с 75; 253, с. 142–143; 274, с. 63–64], чому сприяє, по-перше, їх дешевизна порівняно з алюмінієвими [265], по-друге, менші витрати електроенергії на розчинення 1г заліза [266] і, по-третє, нешкідливість іонів, продукованих залізними анодами [275], тоді як іони Al(III) мають значну токсичність [276–279].

На сьогодні прийнято, що ЕК відбувається в декілька послідовних стадій [264–266; 272; 280, р. 203–205].

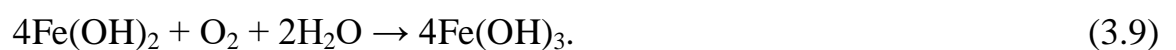
Головною лімітуючою стадією є утворення катіонів металів у результаті електрохімічного розчинення анодів; на залізних/сталевих анодах відбувається реакція:



при цьому частина катіонів Fe^{2+} окиснюється під дією розчиненого в воді кисню біля анода до Fe^{3+} :



Друга стадія ЕК зводиться до гідролізу електрогенерованих катіонів, утворення нерозчинних гідроксидів з подальшим формуванням з них пластівців коагулянту. Відповідні хімічні реакції відбуваються в міжелектродному просторі в кілька етапів:



У результаті надходження до води необхідної кількості катіонів заліза за рахунок реакцій (3.5–3.9) виникає та ж ситуація, що і при обробці води залізовмісними коагулянтами.

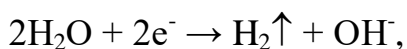
Одним з факторів, які визначають процес коагуляції, є доза коагулянту [251, с. 153, 160; 257, с. 228]. При ЕК кількість утвореного коагулянту визначатиметься кількістю іонів заліза, що генерує анод, тобто анодною

густиною струму (i_a) та тривалістю перебування очищуваної води в електрокоагуляторі (τ) [197, с. 65–68; 264; 274, с. 70–71].

При ЕК фільтрату полігону ТПВ № 5 з підвищенням i_a спочатку відбувалося зниження ХСК, і при $i_a = 5 \text{ А/дм}^2$ це зниження становило 51,7 %. Покращення очищення фільтрату можна пояснити збільшенням кількості гідроксидів, які утворюються при розчиненні аноду. Проте при подальшому підвищенні i_a спостерігалось зростання ХСК, яке при $i_a = 10 \text{ А/дм}^2$ склало 38,5 % (рис. 3.13, крива 1) [281].

Отриманий результат можна пояснити декількома причинами.

По-перше, з підвищенням i_a зростала інтенсивність не тільки розчинення аноду, але й реакції катодного відновлення молекул води [282, с. 252–253]:



що викликало підвищення рН у прикатодній області. Завдяки цьому відбувалося збільшення в утворених гідроксидах частки гідроксиду Fe (II), який має меншу сорбційну ємність порівняно з гідроксидом Fe (III) [283]. Аналогічна залежність спостерігалася авторами роботи [284].

По-друге, погіршення обробки пов'язано з посиленням при підвищенні густини струму поляризаційних явищ [197, с. 67–68].

І, нарешті, при збільшенні густини струму посилюється пасивація електродів: анод пасивується утвореними на його поверхні тонкими оксидними плівками в результаті сорбції кисню й інших компонентів, які в свою чергу сорбують частинки водних домішок; на катоді утворюються в основному карбонатні відкладення. Як результат блокування електродів гальмуються окиснювально-відновлювальні реакції, що відбуваються на електродах [265; 285], і збільшується електричний опір в електрокоагуляторі,

що призводить до зростання напруги та витратам енергії на побічні процеси [197, с. 67–68].

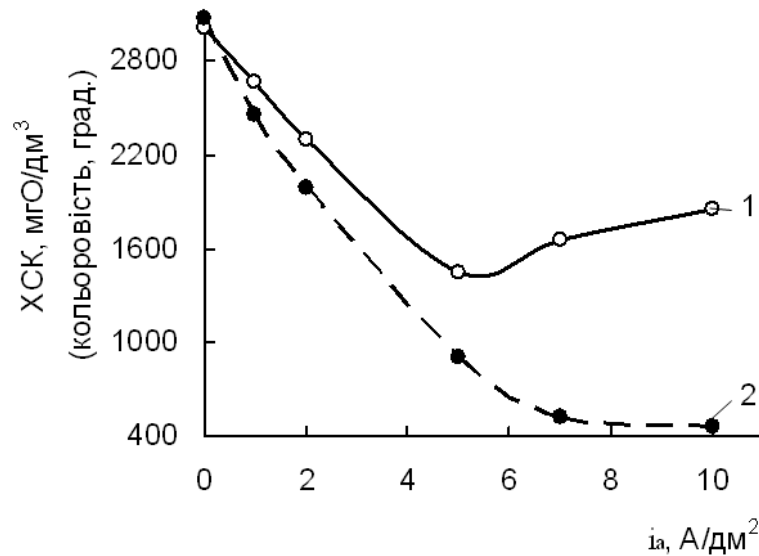


Рисунок 3.13 – Залежність ХСК (1) і кольоровості (2) від густини струму при ЕК фільтрату полігону ТПВ № 5. $\tau = 10$ хв, $\text{pH}_0 8,3$

Кольоровість фільтрату при $i_a = 5$ А/дм² зазнала різкого зниження – на 70,7 %; у подальшому це зниження було не так помітно виражене, і при $i_a = 10$ А/дм² знебарвлення становило 85,0 % (рис. 3.13, крива 2) [281].

При ЕК фільтрату полігону ТПВ № 1 підвищення анодної густини струму від 1 до 5 А/дм² викликало зниження ХСК на 63,2 %. Надалі, як і при ЕК фільтрату полігону ТПВ № 5, спостерігалось деяке підвищення його значень (рис. 3.14, крива 1). Для кольоровості також, як і в першому випадку, відбувалося тільки зниження (рис. 3.14, крива 2), яке дорівнювало 78,1 % [281].

Більш високий ступінь очищення фільтрату полігону ТПВ № 1 від органічних поллютантів, очевидно, пов'язаний з глибшою поліконденсацією, що зазнали меланоїдіни (сполуки, що обумовлюють кольоровість фільтрату, див. розділ 3.1) у цьому випадку, і, таким чином, з більшою здатністю

високомолекулярних аналогів до коагуляційного осадження, ніж низькомолекулярних.

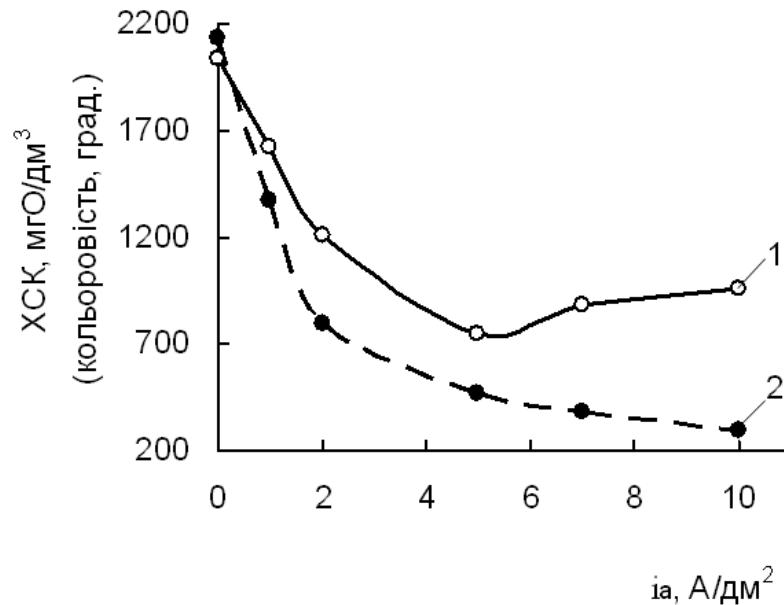


Рисунок 3.14 – Залежність ХСК (1) і кольоровості (2) від густини струму при ЕК фільтрату полігону ТПВ № 1. $\tau = 10$ хв, $pH_0 8,1$

Дані, наведені на рис. 3.13 і 3.14, дозволяють зробити висновок, що вилучення органічних сполук відбувалось повніше при $i_a = 5$ А/ДМ².

З економічної точки зору оптимальна густина струму для конкретного процесу може бути визначена із залежності електроенергії, що споживається на видалення 1 % забруднень (W) [286]. З рис. 3.15 випливає, що з досягненням анодної густини струму ~ 5 А/ДМ² зростання W різко пришвидшувалось, тому економічно доцільно процес ЕК здійснювати при густині струму, що не перевищує зазначеної. Слід також відмітити, що W при обробці фільтрату полігону ТПВ № 1 була на 20–40 % нижчою, ніж для такої полігону ТПВ № 5, при цьому чим вищою була густина струму, тим ця різниця була більш помітною [281].

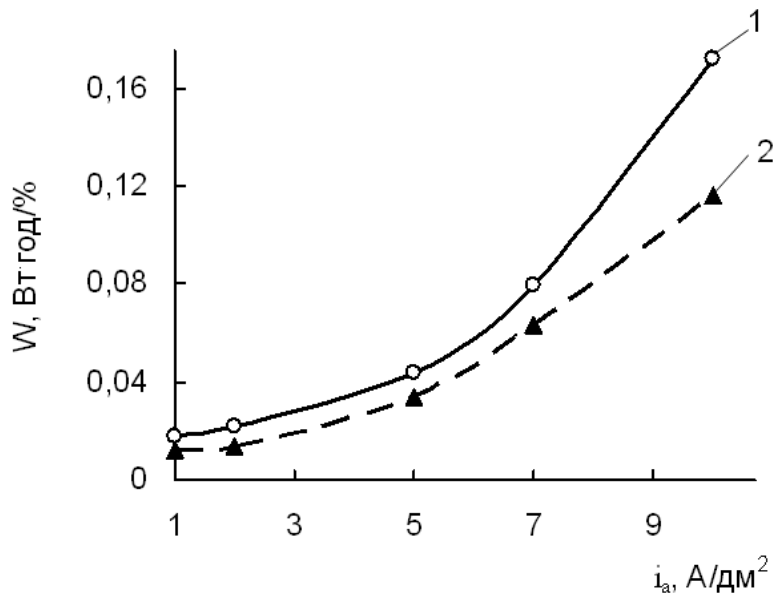


Рисунок 3.15 – Залежність електроенергії, що споживається на видалення 1 % забруднень, від анодної густини струму при ЕК фільтратів полігонів ТПВ № 5 (1) і № 1 (2). $\tau = 10$ хв, pH_0 фільтрату полігону ТПВ № 5 – 8,3, полігону ТПВ № 1 – 8,1

Другим після анодної густини струму фактором, який визначає кількість утвореного при ЕК коагулянту, є тривалість перебування очищеної води в електрокоагуляторі.

При обробці фільтрату полігону ТПВ № 5 протягом 10 хв ХСК знизилось від 3 010 до 1 452 мгО/дм³, проте подальше збільшення τ до 15 хв поліпшило очищення всього лише на 3,6 %, до 30 хв – на 5,0 % (рис. 3.16, крива 1), тобто ХСК після 10 хв ЕК залишалось практично постійним, особливо якщо врахувати, що припустима розбіжність результатів двох визначень ХСК становить 10 % [201]. Зміни кольоровості в проміжку τ 15–30 хв були виражені більш помітно та становили 36,3 % (рис. 3.16, крива 1') [281].

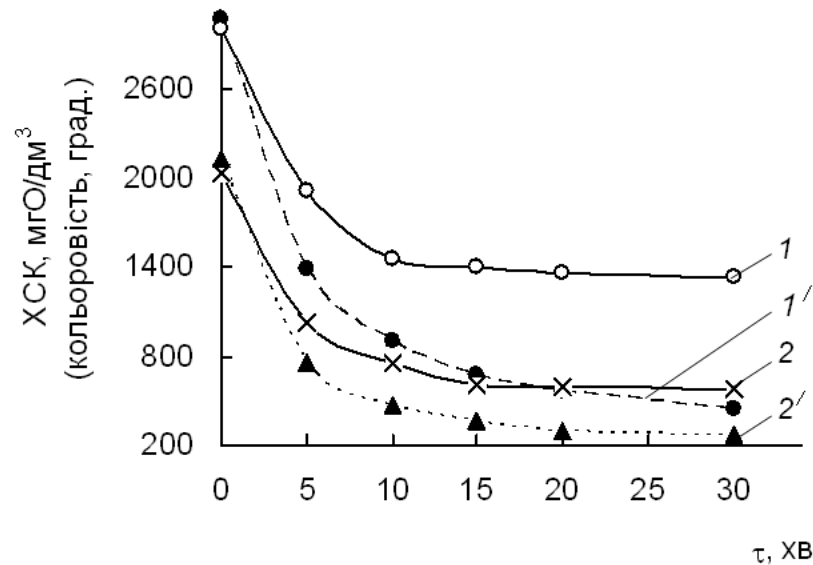


Рисунок 3.16 – Вплив тривалості ЕК на ХСК (1, 2) і кольоровість (1', 2') фільтратів полігонів ТПВ № 5 (1, 1') і № 1 (2, 2'). $i_a = 5 \text{ А/дм}^2$, pH_0 фільтрату полігону ТПВ № 5 – 8,3, полігону ТПВ № 1 – 8,1

Під час ЕК фільтрату полігону ТПВ № 1 спостерігалась аналогічна картина: в перші 10 хв ХСК знизилось від 2 038 до 751 мгО/дм³, кольоровість – від 2 128 до 466 град., тоді як у проміжку $\tau = 15\text{--}30$ хв перший показник знизився всього на 3,2, другий – на 25,6 % (рис. 3.16, криві 2, 2').

Таким чином, проведення ЕК фільтратів полігонів ТПВ № 1 і № 5 довше 10–15 хв не доцільне.

Як було показано в випадку очищення фільтратів полігонів ТПВ коагуляцією (див. підрозділ 3.5), значний вплив на ступінь очищення мало значення рН, при якому відбувався процес (pH_0). У випадку ЕК ряд дослідників такої залежності не виявили [287–289]. Проте у роботі [290] було встановлено, що при рН 4 ХСК зменшувалося принаймні на 20 % краще, ніж при рН 8, а автори [291] показали, що в межах значень рН 5,5–7,5 чим нижчим був рН, тим краще знижувалося ХСК і тим нижчими були енергетичні витрати.

Дослідження впливу рН на показник ХСК при ЕК фільтратів полігонів ТПВ № 1 і № 5 показали, що в цьому випадку зазначена залежність мала місце: при обробці фільтрату полігону ТПВ № 5 проведення процесу при власному значенні вихідного рН фільтрату (pH_0), що дорівнювало 8,3, дозволило знизити ХСК на 51,8, при pH_0 7,0 – на 59,1, при pH_0 6,0 – на 61,2 і при pH_0 5,0 – на 62,0 % (рис. 3.17, крива 1).

У випадку полігону ТПВ № 1 при обробці фільтрату при власному значенні pH_0 8,1 ХСК знизилося на 63,2 %, при pH_0 7,0 – на 80,9 %, при pH_0 6,0 – на 87,8 % і при pH_0 5,0 – на 90,1 % (рис. 3.18, крива 2). Аналогічні зміни зазнала кольоровість фільтратів (рис. 3.17, криві 1', 2') [281].

Дані рис. 3.17, крива 1'', показують, що pH_K при ЕК фільтрату полігону ТПВ перевищував pH_0 в усьому дослідженому діапазоні [там само], хоч теоретично внаслідок електролітичного розкладання води рН кислої стічної води під час ЕК повинен збільшуватись підлужуванням за рахунок катодної реакції:



і зменшуватись для лужної підкисленням за рахунок анодної реакції [197, с. 66; 264; 274, с. 37; 292]:



тобто по закінченні процесу рН обробленої води повинен бути відносно нейтральним.

У ряді робіт [197, с. 66; 264; 270; 274, с. 37; 293, с. 102] також спостерігалось збільшення рН під час електрокоагуляції, що можна пояснити більшою активністю катода [264]. Краще видалення органічної складової фільтратів полігонів ТПВ № 1 і № 5 при більш низьких pH_B здійснювалось

саме під впливом підвищення водневого показника оброблюваної води до нейтральних значень, що можна пояснити кількома причинами. Тільки при pH_0 5,0 і 5,5 реакція середовища підвищувалась до практично нейтральних значень (відповідно до 6,9 і 7,3). У всіх інших випадках цей показник наприкінці процесу досягав лужних значень (від 8,3 до 9,2), коли формуються більш окристалізовані фази оксигідратів заліза з меншою питомою поверхнею, і, як наслідок, з меншою здатністю до адсорбції [264]. Крім того, в кислому середовищі залізо представлене сполуками [265]:

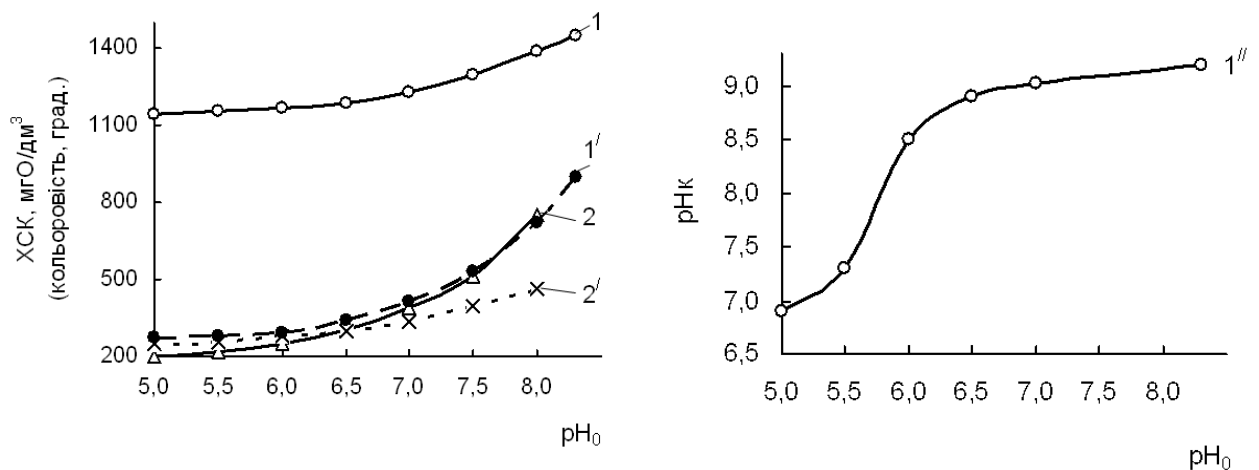
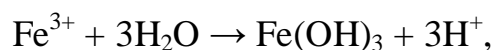
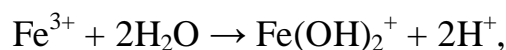
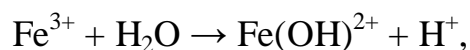


Рисунок 3.17 – Вплив pH_0 на XСК (1, 2) і кольоровість (1', 2') фільтратів полігонів ТПВ № 5 (1, 1') і № 1 (2, 2'), а також на кінцеве значення рН (pH_K) (1'') при обробці електрокоагуляцією. $\tau = 10$ хв, $i_a = 5$ А/дм²



тоді як основна складова органічних домішок досліджуваного фільтрату – меланоїдини – в водних розчинах існують у вигляді негативно заряджених

полііонів [252, с. 139–149]. Навпаки, в лужному середовищі присутні іони $[\text{Fe}(\text{OH})_4]^-$ [265], що погіршувало умови коагулювання внаслідок електростатичного відштовхування.

Залежності, що наведені на рис. 3.13, 3.14, 3.16 і 3.17, показали, що ЕК сприяє більшому знебарвленню фільтратів, ніж зниженню ХСК. Різницю в змінах ХСК і кольоровості можна пояснити, якщо врахувати, що кольоровість може зменшуватись не тільки за рахунок усунення частини забарвлених поліюгантів. Згідно з теорією кольоровості органічних сполук, їх забарвленість залежить від просторової будови, від змін у хромофорних групах молекул, від рН середовища, як, наприклад, це відбувається в випадку кислотно-лужних індикаторів [294, с. 72–78; 295, с. 72–78; 296, с. 19–21]. Тобто в результаті різноманітних перетворень, які відбуваються під час ЕК, з первісно забарвлених речовин цілком можуть утворитись речовини незабарвлені, проте в той же час у фільтраті вони присутні.

Порівняння результатів досліджень ефективності очищення фільтратів полігонів ТПВ № 1 і № 5 від органічних сполук показало, що оптимальними умовами ЕК у даному випадку можна вважати $i_a = 5 \text{ А/дм}^2$, $\tau = 10\text{--}15 \text{ хв}$ і рН₀ 5–6. У табл. 3.6 представлені результати ЕК зразка фільтрату полігону ТПВ № 5 в зазначених умовах у порівнянні з результатами реагентної коагуляції (РК).

Таблиця 3.6. Показники фільтрату полігону ТПВ № 5 до та після очищення ЕК і РК

Показники	Фільтрат		
	вихідний	після обробки	
		ЕК	РК
1	2	3	4
Водневий показник (рН)	8,3	6,9	5,0
ХСК, мгО/дм ³	3 010	1 144	1 810
Кольоровість, град.	3 072	249	924
Na ⁺ , мг/дм ³	1 400	1 403	1 397
K ⁺ , мг/дм ³	1 100	1 098	1 095

Продовж. табл. 3.6

1	2	3	4
Cs^+ , мг/дм ³	44,6	45	44,7
Ca^{2+} , мг/дм ³	100	82	98,1
Mg^{2+} , мг/дм ³	88	72	86,2
Sr^{2+} , мг/дм ³	0,64	0,51	0,65
NH_4^+ , мг/дм ³	1 510	1 010	1 500
$\text{Fe}_{\text{заг.}}$ /дм ³	4,5	< 0,01	< 0,01
Al(III) , мг/дм ³	0,2	< 0,01	< 0,01
Cu(II) , мг/дм ³	0,18	< 0,01	0,15
Ni(II) , мг/дм ³	0,11	< 0,01	7,4
Zn^{2+} мг/дм ³	0,51	< 0,01	0,48
Cd^{2+} мг/дм ³	0,13	< 0,01	0,11
Pb(II) , мг/дм ³	0,30	< 0,01	0,27
$\text{Mn}_{\text{заг.}}$ /дм ³	0,06	< 0,01	0,05
$\text{Cr}_{\text{заг.}}$ /дм ³	0,78	< 0,01	< 0,01
Cl^- , мг/дм ³	2 400	2 040	2 402
SO_4^{2-} , мг/дм ³	48	42	410

З даних табл. 3.6 випливає, що очищення від органічних поллютантів у випадку реагентної коагуляції сульфатом заліза (доза 200 мг/дм³) менш ефективне – при оптимальній дозі коагулянту ступінь очищення за ХСК становила лише 39,9 %, кольоровість знизилась на 69,9 %, тоді як під час ЕК зниження цих показників дорівнювало відповідно 62,0 і 88,0 %.

ЕК складний процес, з безліччю механізмів, діючих при видаленні з очищуваної води забруднювачів синергетично. Вища ефективність видалення органічних і високомолекулярних речовин при ЕК обумовлена декількома причинами.

По-перше, свого часу було встановлено, що оксигідрат заліза має найвищу сорбційну здатність протягом 30–60 с з моменту утворення [297]. Під час ЕК коагулянт отримують *in situ* електрохімічним окисненням відповідного матеріалу анода, отже електрогенерований коагулянт працює в момент утворення, і, таким чином, має вищу сорбційну активність порівняно з коагулянтом, одержаним хімічним шляхом [273; 283].

По-друге, за рахунок електродних реакцій 3.10 і 3.11 на катоді виділяються бульбашки водню, на аноді – кисню, внаслідок чого відбувається електрофлотація домішок стічних вод [264; 265; 267; 273; 280, с. 203–207].

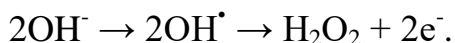
По-третє, відбуваються електродні окиснювально-відновлювальні реакції [267; 273; 285].

Процеси прямого анодного окиснення багатостадійні та здійснюються з утворенням проміжних продуктів. Молекули органічних речовин, адсорбуючись на аноді, віддають електрони з одночасною або попередньою гідратацією. При цьому може порушитись основний вуглець-вуглецевий ланцюг органічних речовин і забезпечитись глибокий ступінь мінералізації аж до води та CO_2 [197, с. 188–189; 282, с. 221–222; 287], при цьому аліфатичні бічні ланцюги окиснюються значно легше, ніж ароматичне ядро; первинні спиртові групи окиснюються до карбоксильних, вторинні спиртові – до кетонів [282, с. 222]. Анодне окиснення знижує хімічну стійкість органічних сполук і полегшує їх наступну деструкцію в ході об'ємних процесів [285; 293, с. 98].

На катоді імовірно електровідновлення функціональних груп органічних речовин і подвійних зв'язків [282, с. 214–216] з можливим утворенням нерозчинних сполук, які випадають в осад [293, с. 99].

І, нарешті, від ЕК невіддільне інтенсивне об'ємне окиснення [289], яке здійснюється протягом всього процесу ЕК, що було підтверджено із застосуванням ІЧ-спектроскопічного аналізу [298].

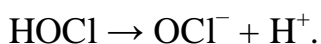
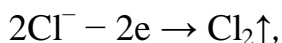
В об'ємних окиснювальних процесах значну роль відіграє кисень, який виділяється на аноді згідно з реакцією (3.11) [197, с. 360; 264; 265; 274, с. 47; 280; 282, с. 110; 285]. Крім того, вміст полютантів може знижуватись за рахунок утворення надзвичайно реакційно здатного пероксиду водню, що є продуктом окиснення гідроксил-радикалів OH^\bullet – продукту розрядки на аноді гідроксил-іонів, які утворюються внаслідок реакції 3.10 [264; 285; 299–304]:



При наявності в системі іонів Fe(II) можлива реакція Фентона [301, 303, 304].

Вірогідний також процес електрохімічної деструкції з каталітичним окисненням органічних домішок у присутності сполук заліза, мангану, хрому, кобальту, міді, нікелю [299], що присутні в оброблюваному фільтраті (табл. 3.6).

Очищений фільтрат містить значну кількість хлорид-іонів (див. табл. 3.6), при анодному окисненні яких генерується газоподібний хлор, який залежно від рН середовища гідролізується з утворенням хлорноватистої кислоти або утворює гіпохлорит-іони [264, 285]:



Хлор і продукти його гідролізу є сильними окисниками і можуть інтенсифікувати електрохімічну деструкцію органічних сполук [282, с. 141–142]. Крім того, хлор й інші окиснювачі руйнують гідрофільні органічні сполуки, що стабілізують дисперсні домішки води, тим самим полегшуючи перебіг коагуляції [251, с. 236–237].

Також можливе відновлення органічних сполук воднем, який виділяється на катоді, що завжди має місце при електролізі водних розчинів внаслідок розряду молекул води (реакція 3.10) [197, с. 97; 264; 265; 274, с. 47; 280, с. 203–207; 282, с. 108]. До того ж утворений згідно з реакцією (3.7) Fe(OH)₂ має відновлювальні властивості [305, с. 105–106].

Звертає на себе увагу різниця в залишковому вмісті заліза та інших металів – після проведення ЕК вони залишилися у слідовій кількості, тоді як

після коагуляції видалилися тільки алюміній, залізо та частково хром; вміст решти металів лише дещо зменшився (див. табл. 3.6).

Зниження вмісту металів може викликатись сорбцією більш активним електрогенерованим коагулянтом [283, 284], а також різницею в умовах перебігу зазначених процесів. Під час коагуляції при добавленні до очищуваної води кислотних коагулянтів, до яких відноситься $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, відбувається її підкислення [251, с. 77; 257, с. 68–69]. Так, при pH_0 фільтрату полігону ТПВ № 5 8,3 після коагуляції pH_K становив 5,0 (табл. 3.6). При pH 5 відбувається гідратуутворення тільки іонів $\text{Al}(\text{III})$, $\text{Fe}(\text{III})$ і $\text{Cr}(\text{III})$ [306, с. 160]. Кількість інших металів дещо зменшилася, очевидно, внаслідок їх співосадження з гідроксидом заліза.

При ЕК фільтрату полігону ТПВ № 5 спостерігалось підвищення pH (рис. 3.17). Обробку фільтрату здійснювали при pH_0 5,0; за $\tau = 10$ хв pH_K підвищився до значення 6,9 (див. табл. 3.6). У такому середовищі крім $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ і $\text{Cr}(\text{OH})_3$ утворюються гідроксиди міді, нікелю та цинку [там само], хром (VI) у хромат- або дихромат-іонах в такому середовищі відновлюються до хром (III) з утворенням гідроксиду хрому [307, с. 39]:



Крім того, катіони металів внаслідок електрофоретичного руху в електричному полі накопичуються в прикатодному просторі, де спостерігається зона підлужування згідно з реакцією (3.10) [197, с. 99; 264; 274, с. 62; 282, с. 140; 292], внаслідок чого відбулося практично повне видалення іонів важких і кольорових металів (табл. 3.6).

Завдяки високим значенням pH поблизу катода при ЕК зазвичай спостерігається пом'якшення води за рахунок видалення лужноземельних елементів у вигляді карбонатів і гідроксидів [197, с. 247; 293, с. 99–100]. Так, при ЕК фільтрату полігону ТПВ № 5 вміст іонів Ca^{2+} знизився на 18, Mg^{2+} на 15 %, дещо зменшилась кількість іонів Sr^{2+} (табл. 3.6). За рахунок сорбції

та/або окиснювально-відновлювальних процесів знизився вміст на 15 % хлоридів і на 12 % сульфатів (табл. 3.6).

Видалення з фільтрату частини хлоридів, сульфатів, кальцію та магнію сприятиме зменшенню навантаження на мембранні установки.

Обробка фільтратів полігонів ТПВ ускладнюється через наявність високого вмісту амонійних сполук. Під час ЕК з фільтратів залежно від густини струму та тривалості обробки зазвичай деяка їх кількість видаляється в вигляді аміаку внаслідок високої лужності поблизу катода та барботуванню фільтрату бульбашками водню [273]. Як можна побачити з даних табл. 3.6, під час ЕК фільтрату полігону ТПВ № 5 кількість іонів NH_4^+ знизилась на 33 %.

У табл. 3.7 наведені дані зі зниження ХСК і вмісту амонійних сполук з фільтратів полігонів ТПВ № 1 і № 5 електрокоагуляцією в порівнянні з відомими даними.

Таблиця 3.7. Порівняння отриманих результатів електрокоагуляційної обробки фільтратів полігонів ТПВ № 1 і № 5 з літературними даними

Показник	Умови ЕК		Ступінь очищення, %	Джерело
	i_a , А/дм ²	τ , хв		
ХСК				
3 010	5,0	10	52	полігон ТПВ № 5
2 038	5,0	10	63	полігон ТПВ № 1
амонійні сполуки				
1 510	5,0	10	33	полігон ТПВ № 5
2 240	3,5	30	8	[273]

Отримані результати демонструють значно ефективніше очищення фільтратів полігонів ТПВ ЕК порівняно з коагуляцією. До того ж слід додати, що оскільки фільтрати полігонів ТПВ, як правило, містять значну кількість хлоридів, при ЕК на аноді виділяється хлор з наступним розчиненням в об'ємі електроліту й утворенням бактерицидних агентів HClO і ClO^- , які забезпечують знезараження стічної води [293, с. 151]. Також наявність

значної кількості хлоридів підвищує електропровідність системи, зменшуючи витрати електроенергії на обробку [285; 293; 306, с. 51], та забезпечує депасивацію електродів, оскільки іони Cl^- із усіх іонів-активаторів мають найбільшу активуючу здатність [266; 274, с. 39; 90; 306, с. 51].

Як на недолік методу ЕК вказують на значні витрати електроенергії [262, с. 76]. Проте порівняння витрат на будівництво й експлуатацію станцій водопідготовки із застосуванням коагуляції як реагентного методу та ЕК, враховуючи реагенти, транспорт, електроенергію, утримання персоналу, будівлі та споруд, обладнання, поточний ремонт, амортизаційні відрахування, суму експлуатаційних витрат, капіталовкладення, показали, що ЕК в $\sim 3,9$ разів дешевше [293, с. 300–301].

До переваг методу можна віднести компактність установок, простоту їх обслуговування, можливість повної автоматизації [251, с. 145; 265; 273] та високу швидкість очищення [265]. Крім того, після ЕК відсутня необхідність нейтралізації очищеної води [273].

Існує також екологічний фактор – на відміну від коагуляції при ЕК очищена вода не збагачується аніонами SO_4^{2-} або Cl^- [266; 271], вміст яких у воді лімітується як при скиданні в водойми, так і при повторному використанні в системах виробництва та водопостачання.

3.7. Гальванокоагуляційна обробка фільтратів полігонів ТПВ

Незважаючи на суттєві переваги, електрокоагуляція висуває свої вимоги до технології обробки води: необхідність наявності електрообладнання (випрямлячі струму, електрощити, електроарматура), підготовка кваліфікованого персоналу, періодична заміна електродного блоку [293, с. 122–123].

Останнім часом здобуває популярність так званий гальванокоагуляційний (гальванохімічний) метод очищення стоків. Від інших

електрохімічних способів очищення стічних вод цей метод вигідно відрізняється простотою апаратурного оформлення, низькими енерго- та експлуатаційними витратами, незначними вимогами до кваліфікації обслуговуючого персоналу; при використанні цього методу не виділяються шкідливі речовини та небезпечні гази. Гальванокоагуляція (ГК) внесена до реєстру ЮНЕСКО як рекомендований екологічний метод очищення стічних вод [308–310; 311, с. 136; 312, с.347; 118].

ГК дозволяє практично без застосування хімічних реагентів успішно знижувати в оброблюваній воді вміст важких і кольорових металів [313–221], солей жорсткості [313], сульфідів [320], сульфатів [314], ціанідів [320], фторидів [322–324], фосфатів [314] і бікарбонатів [там само], очищати від радіоактивних відходів [318; 325; 326].

Більша частина повідомлень стосується гальванокоагуляційного очищення стічних вод від токсичних металів, проте з'явилась і деяка кількість робіт, присвячених видаленню органічних забруднювачів, а саме: фенолу [327], нітроароматичних сполук [318], барвників [там само; 328], нафтопродуктів з мастильно-охолоджувальних рідин [329] і із стічних вод тонкосукняних фабрик [314].

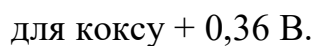
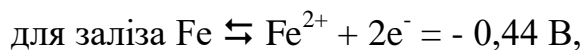
У рамках науково-дослідницької роботи «Розробка технології знешкодження стічної води звалищ у с. Пирогове та с. В. Дмитровичі» у 2002 р. нами були проведені дослідження можливостей гальванокоагуляції в очищенні фільтратів полігонів ТПВ від органічних речовин фільтратів.

Будучи електрохімічним процесом, ГК від ЕК відрізняється способом введення в очищуваний стік іонів відповідного металу – під час ЕК метал розчиняється внаслідок накладення на анод потенціалу від зовнішнього джерела живлення, при ГК розчинення відбувається за рахунок різниці потенціалів, що виникає при контакті струмопровідних матеріалів з різними значеннями електрохімічних потенціалів [197, с. 322–326; 311; 312; 314].

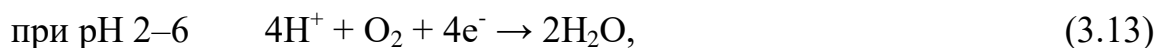
Процес ГК здійснюється в апаратах – гальванокоагуляторах, куди завантажуються суміш залізного або алюмінієвого скрапу з коксом (графітом, мідною стружкою). Механізми гальванохімічного очищення стічних вод визначаються процесами, що виникають під час контактування очищуваної води та повітря з гальванопарою (у досліджуваному випадку – сумішшю залізної стружки та коксу) без накладення електричного струму від зовнішнього джерела [313].

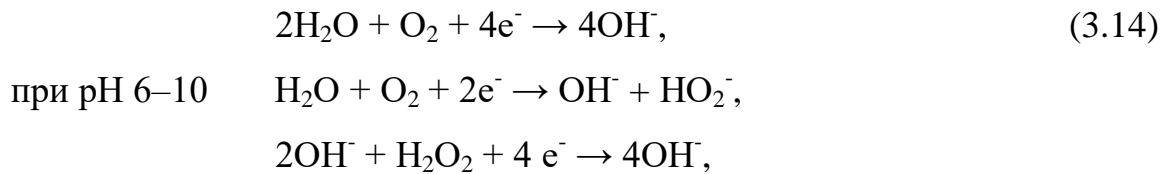
Основні фізико-хімічні процеси, що відбуваються при очищенні стоків методом гальванокоагуляції, висвітлені в роботах [310–314; 316; 321; 322; 330–332].

При зануренні металу до розчину електроліту між поверхнею металу та електролітом виникає певна різниця потенціалів, що пов'язано з утворенням подвійного електричного шару. Цей так званий рівноважний електродний потенціал залежить від природи металу і розчинника, температури електроліту, активності іонів металу. Стандартні електродні потенціали в водних розчинах при 25 °С для матеріалу завантаження гальванокоагулятора в досліджуваному випадку дорівнюють [308]:

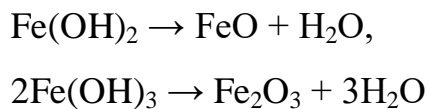


Із величин стаціонарних потенціалів залізного та коксового напівелементів гальванопари Fe : С впливає, що при завантаженні до гальванокоагулятора суміші залізної стружки та коксу на поверхні останнього в присутності кисню повітря відбуватиметься реакція відновлення останнього, що приводить до генерування гідроксильних іонів і пероксиду водню відповідно до реакцій:

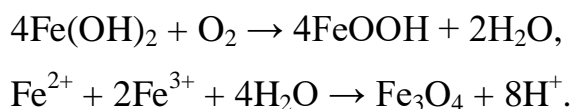




тоді як за рахунок різниці електрохімічних потенціалів залізо при змінному контакті з коксом поляризується анодно і в результаті корозійного процесу переходить до розчину відповідно до реакцій (3.5) і (3.6). В міру накопичення OH^- -іонів і підлужування оброблюваного стоку за реакціями (3.7) і (3.8) утворюються гідроксиди заліза (II) і (III). Останні, будучи нестійкими у водному середовищі, розкладаються за схемами:



і надалі у кислому та нейтральному середовищі утворюються мегаміт $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ і лепідокрокіт $\gamma\text{-FeOOH}$, у лужному – гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ і гетит $\alpha\text{-FeOOH}$:



Оксидні сполуки заліза, що утворюються внаслідок цих реакцій, мають велику поверхню та високу сорбційну здатність, і саме вони забезпечують очищення стоків від органічних забруднювачів.

Описані процеси потребують наявності значної кількості кисню, проте в промислових стоках розчинений кисень присутній у невеликій кількості. Під час гальванокоагуляції зазначена проблема вирішується самим улаштуванням гальванокоагулятора, коли при його обертанні завантаження поперемінно то занурюється в стічну воду, то піднімається над нею, і як результат забезпечуються окиснювальні процеси в основному об'ємі

гальванокоагулятора. Іншим позитивним ефектом від обертання гальванокоагулятора виявляється видалення рихлих коагуляційних структур гідроксидів і оксидів заліза, які утворюються на поверхні залізного напівелементу гальванопари.

Якщо при ЕК можна, змінюючи густину струму, регулювати кількість розчиненого заліза, то при ГК такої можливості немає. Лімітуючою стадією тут є генерація електричного струму, що виникає при розмиканні та замиканні контактів між напівелементами гальванопари, тому суттєвим фактором регулювання ефективності гальванокоагуляційного очищення є співвідношення завантажуваних складових гальванопари.

Вивчення впливу співвідношення залізо : кокс (Q) у проміжку від 1 : 2 (Q = 0,5) до 4 : 1 (Q = 4) на вміст органічних забруднювачів у фільтраті полігону ТПВ № 5 після гальванокоагуляційної обробки показало, що кількість гальваноконтактів, завдяки яким продукуються іони Fe^{2+} і Fe^{3+} , оптимальна при Q = 3 : 1–4 : 1 – зі збільшенням співвідношення Fe : C у завантаженні гальванокоагулятора кількість органічних сполук зменшувалась, і при Q = 3 : 1 ступінь очищення за ХСК становила 41,8, при Q = 4 : 1 – 42,2 % (рис. 3.18, крива 1), тобто подальше збільшення Q слід вважати недоцільним. Знебарвлення очищеного фільтрату становило при Q = 3 : 1 – 65,7, при Q = 4 : 1 – 64,4 % (рис. 3.18, крива 2) [333].

Дослідження ефективності видалення органічних забруднень від тривалості ГК показало, що помітне зниження ХСК фільтрату полігону ТПВ № 5 почало спостерігатись через 15 хв. Через 30 хв ХСК знизилось на 25,7%, через 40 – на 31,3, через 50 хв – на 37,3, через 60 хв – на 39,9 % (рис. 3.19, крива 1). З цих даних випливає, що подальше збільшення тривалості обробки цього фільтрату практично не покращує результат. Знебарвлення фільтрату продовжувало посилюватись, що можна пояснити не стільки зменшенням кількості органічних забруднювачів, скільки зміною їх будови в

результаті електрохімічних процесів. За 60 хв знебарвлення досягло 65,7 % (рис. 3.19, крива 1').

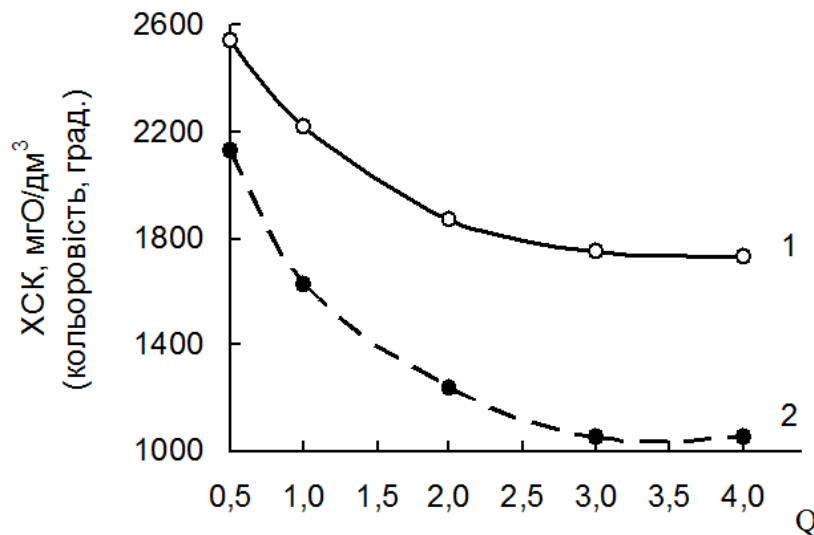


Рисунок 3.18 – Залежність ХСК (1) і кольоровості (2) фільтрату полігону ТПВ № 5 від співвідношення залізо : кокс у завантаженні гальванокоагулятора. $\tau = 60$ хв, $pH_0 8,3$

У випадку фільтрату полігону ТПВ № 1 зменшення ХСК здійснювалось інтенсивніше, і постійні значення цього показника встановились через 25–30 хв, досягнувши відповідно 50,0 і 52,4 % (рис. 3.20, крива 2). Зниження кольоровості відбулось на 65,0 % вже за 5 хв і через 15 хв – на 70,5 %, надалі практично не змінюючись (рис. 3.19, крива 2') [333].

Варіювання pH_0 при здійсненні ГК приводить до зміни фазового складу осаду, що в свою чергу повинно впливати на ступінь очищення фільтратів ТПВ. Результати проведення ГК фільтрату полігону ТПВ № 5 при різних вихідних значеннях рН наведені на рис. 3.20 [333].

Найвищий ступінь очищення фільтрату полігону ТПВ № 5 за ХСК спостерігався при $pH_0 5,0$ – 64,7 %. Зниження pH_0 до 4,0 і підвищення до значень 6,0–9,0 погіршувало цей результат (рис. 3.20, крива 1). В першому

випадку це пов'язано зі зміщенням потенціалу залізного анода, що сприяє його розчиненню з утворенням іонних форм заліза [125]; у другому – з наявністю меншої кількості поліаніонів основної органічної складової фільтратів – меланоїдинів внаслідок пригнічення їх дисоціації з підвищенням рН до 8 [252, с. 79–81].

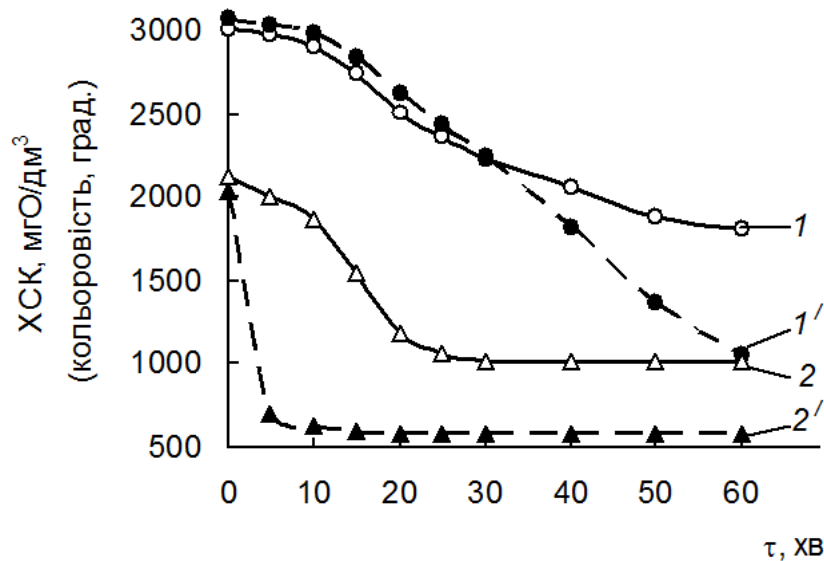


Рисунок 3.19 – Залежність ХСК (1, 2) і кольоровості (1', 2') фільтратів полігонів ТПВ № 5 (1, 1') і № 1 (2, 2') від тривалості гальванокоагуляції. $Q = 3 : 1$, pH_0 фільтрату полігону ТПВ № 5 – 8,3, полігону ТПВ № 1 – 8,1

Крива залежності кольоровості фільтрату полігону ТПВ від pH_0 практично повторила криву залежності ХСК від цього параметра (рис. 3.20, крива 2).

При обробці фільтрату полігону ТПВ № 5 коагуляцією сульфатом заліза максимальний ступінь очищення спостерігався також при $pH_0 = 5$ і становив 39,4 % [231]. Співставлення результатів очищення фільтрату від органічних поліютантів полігону коагуляцією та ГК показує, що остання в даному випадку ефективніша завдяки утворенню різних оксидних форм

сполук заліза з високою сорбційною здатністю [313] та протіканню об'ємних окиснювально-відновлювальних процесів [321].

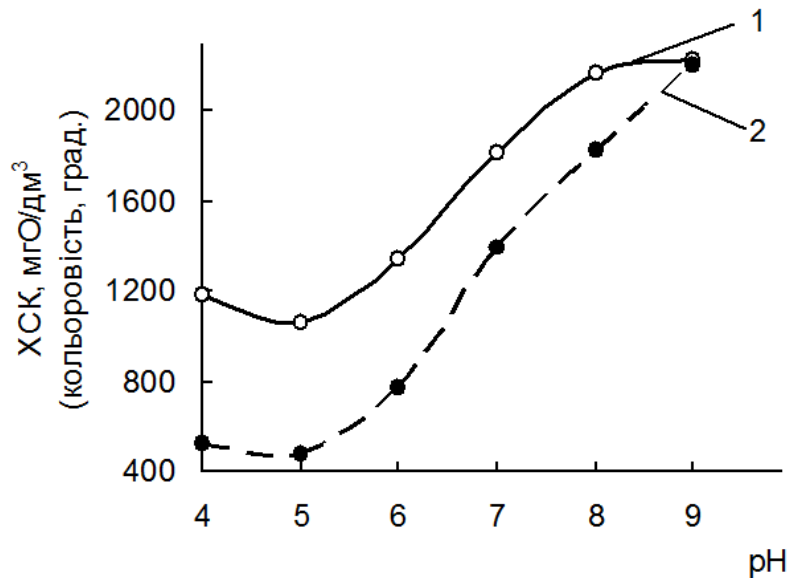


Рисунок 3.20 – Вплив pH_0 на ХСК (1) і кольоровість (2) фільтрату полігону ТПВ № 5 під час ГК. $Q = 3 : 1$, $\tau = 30$ хв; ХСК вихідного фільтрату $3\ 010$ мгО/дм³, кольоровість $3\ 072$ град.

Порівняння показників фільтрату полігону ТПВ № 5 після обробки ГК (табл. 3.8) і коагуляцією (табл. 3.6) показує, що відмінності в очищенні спостерігаються не тільки у вмісті органічних забруднювачів. Насамперед звертає на себе увагу, що концентрація кольорових і важких металів зменшується до слідової завдяки декільком процесам, які відбуваються одночасно: випадінню в осад гідроксидів металів у лужній області поблизу коксового катода [310; 311], сорбції катіонів металів на активних гідроксиді заліза (III) і гетиті [310; 321], катодному осадженню (цементації кольорових металів) [310; 311; 321], утворенню феритів типу $CuFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$, $ZnFe_2O_4$, зі структурою шпинелі при взаємодії Fe_2O_3 з оксидами інших металів [311, с. 18; 314; 315; 334]. Видалення хрому також здійснюється завдяки відновленню при контакті з залізною стружкою сполук заліза (III) до сполук

заліза (II), які сприяють відновленню хрому (VI) до хрому (III) з утворенням $\text{Cr}(\text{OH})_3$ відповідно до реакції 3.12 [314].

Таблиця 3.8. Показники фільтрату полігону ТПВ № 5 до та після обробки гальванокоагуляцією *

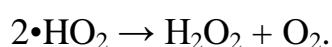
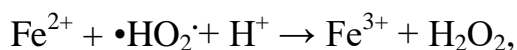
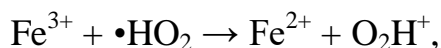
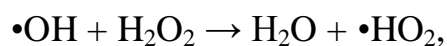
Показник	Склад фільтрату		Показник	Склад фільтрату	
	вихідний	після ГК		вихідний	після ГК
pH	8,3	7,1	SO_4^{2-} , мг/дм ³	410	42
ХСК, мгО/дм ³	3 010	1 063	F^- , мг/дм ³	7,2	Відсутні
Кольоровість, град.	3 072	481	$\text{Fe}_{\text{заг.}}$, мг/дм ³	4,5	29,3
Na^+ , мг/дм ³	1 440	1 410	$\text{Cu}(\text{II})$, мг/дм ³	0,18	< 0,01
K^+ , мг/дм ³	1 100	1 105	$\text{Ni}(\text{II})$, мг/дм ³	0,11	< 0,01
Cs^+ , мг/дм ³	44,6	44,9	Zn^{2+} , мг/дм ³	0,51	< 0,01
Ca^{2+} , мг/дм ³	100	38,4	$\text{Mn}_{\text{заг.}}$, мг/дм ³	0,06	< 0,01
Mg^{2+} , мг/дм ³	88,0	53,2	Cd^{2+} , мг/дм ³	0,13	< 0,01
Sr^{2+} , мг/дм ³	0,64	0,43	$\text{Pb}(\text{II})$, мг/дм ³	0,30	< 0,01
NH_4^+ , мг/дм ³	1 510	978	$\text{Cr}_{\text{заг.}}$, мг/дм ³	0,78	< 0,01
Cl^- , мг/дм ³	2 402	2 040			

Також у фільтраті зменшилася кількість аніонів внаслідок їх включення до колоїдних міцел заліза з утворенням нерозчинних оксигідроксокомплексів [310; 311; 335], сульфати та лужноземельні метали зв'язуються в нерозчинні сполуки типу $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ і $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [314]. Зменшення приблизно на третину вмісту іонів амонію може пов'язуватись з окиснювально-відновлювальними процесами або комплексоутворенням [322].

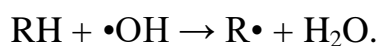
Під час ГК у реакційному середовищі присутня значна кількість іонів $\text{Fe}(\text{II})$ і $\text{Fe}(\text{III})$. При добавленні в оброблюваний фільтрат пероксиду водню створюватимуться умови для поєднання гальванокоагуляційного очищення фільтратів полігонів ТПВ з деструктивним – відбуватиметься утворення систем $\text{Fe}^{2+} - \text{H}_2\text{O}_2$ (реагент Фентона) і $\text{Fe}^{3+} - \text{H}_2\text{O}_2$ (система Раффа), де Fe^{2+} і Fe^{3+} є каталізаторами диспропорціонування пероксиду водню. Вихідна швидкість розпаду пероксиду водню в присутності іонів Fe^{2+} значно вища,

ніж у випадку іонів Fe^{3+} [336, с. 220], тому основна роль в цьому випадку належатиме системі $\text{Fe}^{2+} - \text{H}_2\text{O}_2$. Реагент Фентона є одним з самих сильних окиснювачів за рахунок дії утворюваних вільних радикалів, й одночасно найбільш екологічно чистим і відносно економічним порівняно з використанням, наприклад, озону та перманганату калію [там само].

Класичний фентонівський радикальний механізм включає реакції [336, с. 222–223;337–339]:



Радикал $\bullet\text{OH}$ характеризується підвищеним значенням вільної енергії (263 кДж/моль), внаслідок чого термодинамічно проявляє високі окиснювальні властивості по відношенню до органічних речовин. Він може окиснювати їх молекули, наприклад, за механізмом відщеплення атома водню з утворенням води по реакції [336, с. 222]:



На підставі класичної схеми Фентона були запропоновані три модифікованих процеси, так звані AOP's (посилені окиснювальні процеси), до яких відноситься й електро-фентонівський процес, де один або обидва реагенти отримують електрохімічним шляхом [339]. Застосування

зазначених процесів для очищення фільтратів полігонів ТПВ останнім часом інтенсивно досліджується [90; 110; 340–355].

Отже, згідно з сучасними уявленнями при наявності в гальванокоагуляторі пероксиду водню матиме місце електро-фентонівський процес. При цьому очищення від органічних сполук забезпечуватиметься хімічною окиснювально-відновлювальною деструкцією в гомогенних умовах і коагуляцією [90]. Вважається, що $\bullet\text{OH}$ -радикали відповідальні за окиснення, тоді як коагуляція здійснюється за рахунок утворення гідросокомплексів заліза [356], кількість яких збільшується згідно з рівнянням 3.17 [349].

Ефективність обробки при здійсненні процесу Фентона залежить у першу чергу від рН реакційного середовища та кількості Fe^{2+} і H_2O_2 [336, с. 223–225; 339; 349; 356; 357].

При обробці фільтрату полігону ТПВ № 5 поєднанням ГК з процесом Фентона найбільша ефективність видалення органічних сполук спостерігалась при рН ~ 5 (рис. 3.21). Це узгоджується з результатом, отриманим авторами роботи [90], за даними яких найбільша ефективність видалення органічних речовин реагентом Фентона спостерігалася в інтервалі рН 3–6.

Ступінь зниження ХСК порівняно з чистою ГК вдалося збільшити від 64,7 до 79,0 % [333]. З підвищенням рН₀ реакційного середовища спостерігалось зростання кінцевого значення ХСК фільтрату, і при рН₀ 9 ступінь зниження ХСК дорівнює 53,5 % (при проведенні чистої ГК це значення дорівнювало 25,8 %).

Зміни ХСК фільтрату полігону при обробці ГК (рис. 3.20, крива 1) і при обробці в умовах електро-фентонівського процесу (рис. 3.21, крива 1) при різних вихідних значеннях рН мають подібний характер. У даному випадку, очевидно, позначається співпадіння найкращих умов коагулювання органічних речовин фільтрату, обґрунтування яким було дано в підрозділі 3.5, з найвищою швидкістю розкладання пероксиду водню, яке

спостерігається в слабнокислому середовищі при рН 4,7 [358], і швидко зменшується при рН > 6 [336, с. 223–224], але утворення •ОН-радикалів не припиняється, тому в другому випадку зростання ХСК з підвищенням рН₀ відбувається більш плавно.

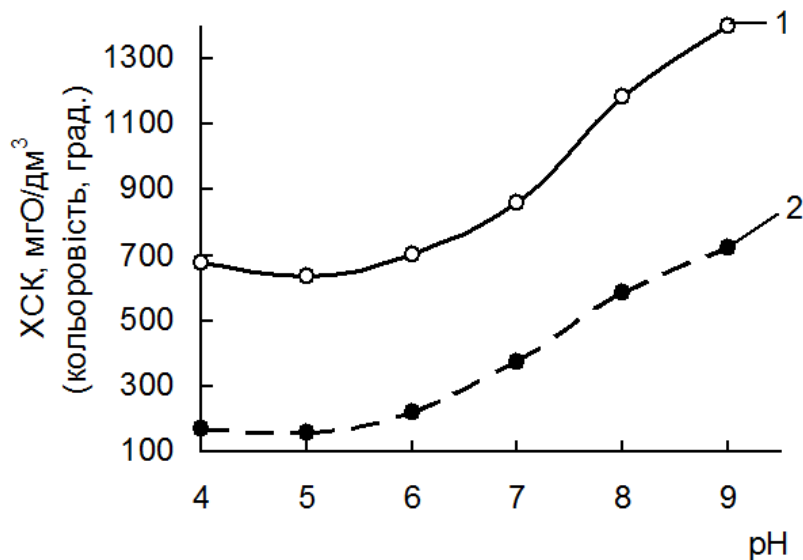


Рисунок 3.21 – Вплив рН₀ на ХСК (1) і кольоровість (2) фільтрату полігонц ТПВ № 5 під час обробки поєднанням ГК і процесу Фентона. Q = 3 : 1, τ = 30 хв, доза Н₂О₂ 0,15 моль/дм³; ХСК вихідного фільтрату 3 010 мгО/дм³, кольоровість 3 072 град.

Крива залежності кольоровості фільтрату від рН₀ симпатна кривій ХСК з тією лише різницею, що знебарвлення відбувалося значно глибше і становило 79 % при рН 5 (рис. 3.21, крива 2) – у гомогенних умовах редокс-процесу зниження кольоровості пов'язано не тільки з видаленням органічних речовин, але і з руйнуванням хромофорної групи й утворенням продуктів неповної деструкції [321].

Іншим фактором, який визначає процес поряд з рН, є кількість у системі пероксиду водню та Fe²⁺ [346; 347; 349; 353]. Концентрація Fe²⁺ задається умовами процесу гальванокоагуляції й її визначення ускладнено,

оскільки Fe^{2+} окиснюється до Fe^{3+} і обидва катіони значною мірою зв'язуються в гідроксиди й інші сполуки та випадають в осад.

На рис. 3.22 представлена залежність ефективності дії доданого пероксиду водню від його кількості при різних значеннях pH_0 .

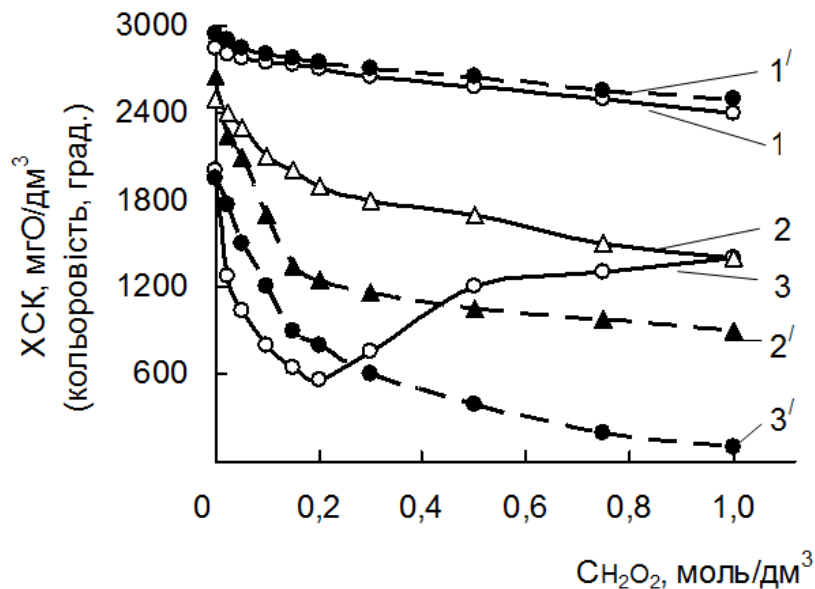


Рисунок 3.22 – Залежність зниження ХСК (1–3) і кольоровості (1'–3') фільтрату полігону ТПВ № 5 від дози пероксиду водню в системі при pH_0 8,3 (1, 1'), 7,0 (2, 2') і 5,0 (3, 3'). $Q = 3 : 1$, $\tau = 30$ хв; ХСК вихідного фільтрату 3 010 мгО/дм³, кольоровість 3 072 град.

Наведені дані показують, що при власному рН фільтрату полігону (8,3) зменшення ХСК практично не спостерігалось до додавання H_2O_2 у кількості 0,2 моль/дм³, але і при збільшенні дози H_2O_2 ефективність очищення від органічних сполук була незначною – при $\text{СН}_2\text{О}_2$ вона становила 15,5 % (рис. 3.23, крива 1). Знебарвлення за цих умов дорівнювало 18,6 % (рис. 3.22, крива 1').

Як і слід було очікувати, видалення органічних забруднювачів зі зростанням концентрації пероксиду водню в реакційному середовищі покращувалося, проте, очевидно, при такому значенні рН, по-перше, більша

частина продукованих іонів Fe^{2+} окиснюється до іонів Fe^{3+} , які мають значно менший каталітичний вплив на диспропорціонування H_2O_2 [336, с. 222] і, по-друге, іони заліза утворюють гідроксиди відповідно до реакцій (3,7–3.9). Очевидно, очищення в цьому випадку здійснювалося в основному за рахунок коагуляції.

При проведенні процесу при pH_0 7,0 на ділянці 0–0,2 моль/дм³ H_2O_2 спостерігалось різке, до 36,9 %, зниження ХСК і до 59,3 % знебарвлення фільтрату, але надалі зазначені зміни уповільнилися, і при $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1,0$ моль/дм³ зменшення ХСК дорівнювало 53,5, кольоровості – 70,7 % (рис. 3.22, криві 2, 2').

За цих умов, незважаючи на збільшення кількості пероксиду, зменшилась кількість каталізатора його розкладу – Fe^{2+} , і коагулювання поступово почало превалювати над окисненням. І хоч рівняння реакції (3.16) вказує, що іони Fe^{3+} , які утворюються згідно з рівнянням реакції (3.15), відновлюються до Fe^{2+} , останні не можуть бути каталізатором у системі Фентона, оскільки константа швидкості реакції (3.16) на кілька порядків нижча такої реакції (3.15) [339].

Зниження pH_0 до 5,0 суттєво змінило характер ГК (рис. 3.22, крива 3): до вмісту H_2O_2 0,2 моль/дм³ спостерігалась інтенсифікація очищення від органічних сполук, і при $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,2$ моль/дм³ ступінь очищення дорівнював 81,4 %. Збільшення ступеня видалення органічних забруднювачів порівняно з двома попередніми випадками пов'язано з меншою здатністю Fe^{2+} до окиснення в слабкокислом середовищі, і, таким чином, з наявністю значної кількості каталізатора диспропорціонування H_2O_2 . А оскільки рН гідратуутворення $\text{Fe}(\text{OH})_2$ знаходиться в області значень рН ~ 7 [306, с. 51], тут превалює процес окиснення.

Надалі ступінь зниження ХСК повільно погіршувався і при $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1,0$ моль/дм³ становив 53,5 %. Це зниження, ймовірно, пов'язано з явищем, яке спостерігалось неодноразово – збільшення дози H_2O_2 ефективно

тільки до певного порогового рівня. Важливо не тільки збільшення кількості компонентів у системі Фентона, а й молярне співвідношення $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$, яке не повинно перевищувати 1,5–3,0 [346; 347; 349; 353].

Збільшувати тривалість обробки понад 30 хв не має сенсу, оскільки після 20 хв від початку процес розкладення пероксиду водню загасає або зовсім припиняється [358]. До того ж після 30 хв вплив рН нівелюється [там само].

У випадку залежності кольоровості від дози H_2O_2 посилення знебарвлення спостерігалось у всьому діапазоні концентрацій пероксиду водню (рис. 3.22, криві 1'–3').

Проведені дослідження показали, що ефективність поєднання гальванокоагуляції з електро-фентонівським процесом значно вища, ніж чистої ГК. Проте крім більш високого ступеня видалення органічних забруднювачів, ГК має й інші незаперечні переваги, зокрема:

- простота апаратурного оформлення, можливість повністю механізувати й автоматизувати процес [311–313];

- економічність – енергія витрачається тільки на обертання гальванокоагулятора; використовується дешева сировина – залізна стружка; вартість обладнання, що серійно випускається в Україні Бердичівським заводом «Прогрес» (гальванокоагулятори з робочим об'ємом 0,5, 1,6 і 6,5 м³ [359]), у 3–5 разів нижча вартості зарубіжних аналогів [313];

- мікроструми, що утворюються в полі гальванопари, згубно діють на патогенну мікрофлору стічних вод, тим самим забезпечуючи їх глибоке знезараження [311].

У режимі, що дозволив здійснити найбільш ефективне очищення ($Q = 3 : 1$, $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,2$ моль/дм³, рН₀ 5, $\tau = 30$ хв) за умов полігону ТПВ № 5 було проведене пробне очищення фільтрату гальванокоагуляцією в періодичному режимі (робочий об'єм гальванокоагулятора 176 дм³). Отримані результати, які представлені в табл. 3.9, показали, що крім значного зменшення вмісту

органічних сполук, знизилася жорсткість води, практично повністю були видалені важкі та кольорові метали, майже на 35 % була зменшена кількість іонів амонію. Порівняння цих даних з результатами, отриманими авторами роботи [102], демонструє більшу ефективність обраних умов гальванокоагуляційної обробки фільтрату полігону ТПВ (табл. 3.10).

Таблиця 3.9. Показники фільтрату до та після обробки гальванокоагуляцією за умов полігону ТПВ № 5

Показник	Склад фільтрату		Показник	Склад фільтрату	
	вихідний	після ГК		вихідний	після ГК
pH	8,6	5,7	Cu(II), мг/дм ³	0,07	< 0,01
ХСК, мгО/дм ³	3 451	697	Ni(II), мг/дм ³	0,09	< 0,01
Кольоровість, град.	4 192	186	Pb(II), мг/дм ³	0,11	< 0,01
Ca ²⁺ , мг/дм ³	62,2	10,5	Zn ²⁺ , мг/дм ³	0,13	< 0,01
Mg ²⁺ , мг/дм ³	120	90,3	NH ₄ ⁺ , мг/дм ³	1 832	1 198
Mn(II), мг/дм ³	0,39	< 0,01	Fe _{зар.} , мг/дм ³	21,7	32,9

Таблиця 3.10. Порівняння отриманих результатів гальванокоагуляційної обробки фільтрату полігону ТПВ з літературними даними

Фільтрат	Гальвано-пара	Режим обробки	Показник		Ступінь очищення, %
			вихідного фільтрату	очищеного фільтрату	
Київського полігону ТПВ № 5	залізний скрап – кокс	Q = 3 : 1, CН ₂ O ₂ = 0,2 моль/дм ³ , рН ₀ = 5,0, τ = 30 хв	ХСК, мгО/дм ³		
			3 451	697	79,8
			кольоровість, град.		
			4 192	186	95,6
Пермського полігону ТПВ [102]	залізний скрап – сорбент Н*	Q = 4 : 1, рН ₀ = 8,2, τ = 1 год	ХСК, мгО/дм ³		
			680	230	66,2
			кольоровість, град.		
			300	40	86,7

*Примітка: недопал, що утворюється при спалюванні відходів целюлозно-паперового виробництва в котельних установках, режим роботи яких за основними параметрами (температура, окиснювальне середовище) близькі до умов активації деревного вугілля [102]

Одержані результати захищені патентами України [360–363]. Запропонований варіант комплексного очищення фільтрату полігону ТПВ з використанням вузла гальванокоагуляції [364], на який також отриманий патент України [365].

При гальванокоагуляційній обробці витрати заліза становлять 0,2–1,0 кг на 1 м³ очищених стоків залежно від рН, при цьому утворюється 0,4–1,5 кг залізовмісних відходів [307], які можуть бути використані в виробництві залізооксидного пігменту, що не поступається властивостями серійному [366; 367], а також можуть бути утилізовані при виготовленні магніточутливих сорбентів, збиранні розливів нафтопродуктів на водній поверхні, отриманні феритів і магнітної рідини, в виробництві будівельних матеріалів та в інших суміжних областях промисловості [321].

3.8. Знезалізнення фільтрату полігону ТПВ на керамічних мембранах

Під час коагуляції, ЕК або ГК використання за коагулянт сульфату заліза в першому випадку та залізних анодів в інших двох призводить до появи в обробленій воді деякої кількості залишкового заліза в іонній формі (див. табл. 3.8, 3.9). Звичайно, зворотний осмос здатний позбавити пермеат від нього, але гідроксид заліза, що утворюється внаслідок гідролізу, забруднює мембранну поверхню залізистими відкладеннями та стимулює утворення силікатних відкладень, які у відсутності гідроксиду заліза не мають місця. При використанні полімерних мембран головна небезпека в такому випадку криється в утворенні гідроксиду заліза в порах мембрани, що може призвести до їх розриву за рахунок збільшення об'єму гідроксиду [368, с. 65–67].

Як відомо, керамічні мембрани можуть використовуватись за таких жорстких умов, коли полімерні виявляються непридатними, проявляють механічну міцність, високу термічну, хімічну та біологічну стійкість,

передбачають можливість простого багаторазового регенерування та мають тривалий термін експлуатації [369; 370].

Для визначення можливості знезалізнення на керамічному мікрофільтрі фільтрату полігону ТПВ після коагуляційної обробки був використаний прийом утворення на поверхні мікрофільтра так званої динамічної мембрани, коли в присутності полівалентних катіонів при значеннях рН, які дорівнюють або перевищують рН їх гідратуутворення, на поверхні мікрофільтраційної підкладки відкладаються відповідні гідроксиди, модифікуючи тим самим мікрофільтр. Така модифікована мікрофільтраційна мембрана може виявитися здатною затримувати не лише самі полівалентні катіони (первинне затримування), але й деякі інші сполуки (вторинне затримування) [371–374].

На рис. 3.23 представлена залежність питомої продуктивності керамічної мембрани від тривалості фільтрування крізь неї обробленого гальванокоагуляцією фільтрату полігону ТПВ № 5 при різних значеннях рН [375].

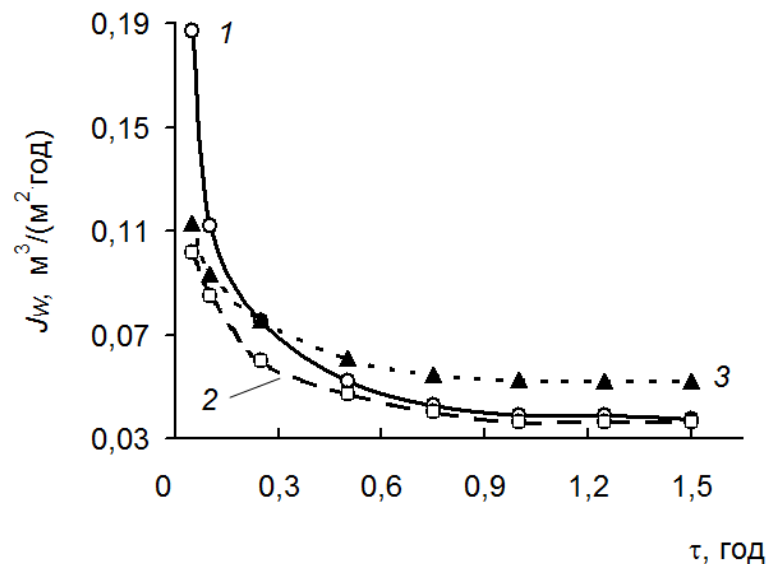


Рисунок 3.23 – Зміни питомої продуктивності керамічної мембрани при обробці фільтрату полігону ТПВ № 5 після очищення гальванокоагуляцією при рН₀ 6,65 (1) і рН₀ 4 (2, 3); $\Delta P = 0,5$ (1, 2) і 1,0 МПа (3)

В усіх 3-х випадках на початковому етапі фільтрування спостерігалось інтенсивне зниження питомої продуктивності (J_w). Через $\sim 0,5$ год зниження J_w уповільнилось, і через $\sim 1,0$ год питома продуктивність практично стабілізувалась. Відмічені зміни вказують на утворення модифікуючого шару з гідроксосполук заліза.

Залежно від співвідношення розмірів підкладки та мембраноутворюючих частинок останні можуть забивати пори підкладки і вже потім відкладатися на її поверхні, або можуть утворювати розділовий шар безпосередньо на поверхні [241, с. 89–90, 96–97]. Авторами роботи [371] методом електронної мікроскопії були досліджені частинки золю $\text{Fe}(\text{OH})_3$ і показано, що вони мають анізотропну форму, довжину 70 і товщину 10–20 нм. Отже, зниження J_w (рис. 3.23) може бути обумовлено як першим з описаних механізмів, так і другим – зазначені частинки при підході до керамічної підкладки торцевою стороною мають можливість проникати в її пори, тоді як при потраплянні своєю витягнутою стороною повинні відкладатись на її поверхні.

Розрахунки, виконані з залученням уявлень теорії конвективного фільтрування [241, с. 89–90, 96–97], показали, що кінетичні дані з фільтрування, наведені на рис. 3.23, в усіх трьох випадках задовільно укладаються на пряму, яка побудована в координатах рівняння (3.4) (рис. 3.24). Це показує, що частинки гідроксосполук заліза відкладались виключно на поверхні керамічної підкладки, тобто фільтрування відбувалось у найбільш економічному режимі з чотирьох можливих [241, с. 95–96].

Дані, наведені на рис. 3.23, показують, що сталі значення J_w модифікованих мембран відрізнялись – при фільтруванні при pH_0 6,7 J_w була вищою (рис. 3.23, крива 1), ніж при pH_0 4,0 (рис. 3.23, крива 2), і найвища питома продуктивність спостерігалась при збільшенні робочого тиску до 1 МПа (рис. 3.23, крива 3).

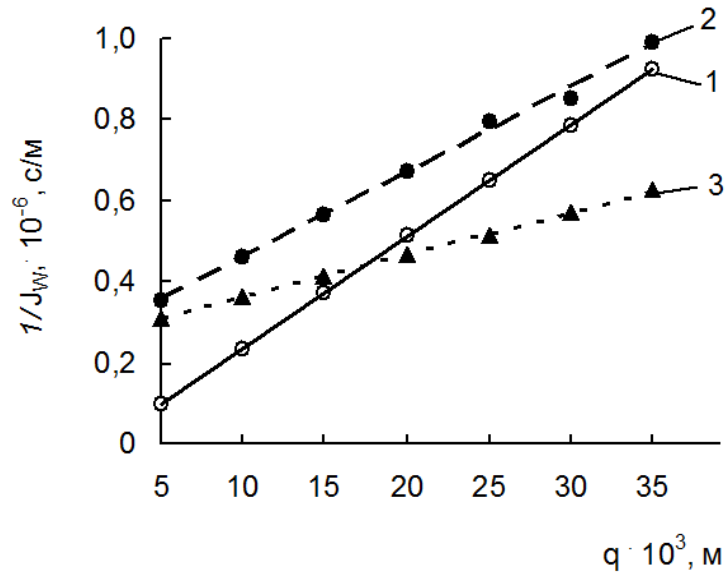


Рисунок 3.24 – Дані рис. 3.23 в координатах рівняння (3.4); умови фільтрування: pH_0 6,65 (1), pH_0 4 (2, 3), $\Delta P = 0,5$ (1, 2) і 1,0 МПа (3)

Константа k_4 рівняння (3.4) характеризує інтенсивність зниження продуктивності впродовж фільтрування [241, с. 90, 96] і, таким чином, швидкість утворення модифікуючого шару. Розраховані з тангенсів кутів нахилу відповідних прямих (рис. 3.24), константи k_4 для випадків 1, 2 і 3 дорівнюють відповідно $0,552 \cdot 10^8$, $0,424 \cdot 10^8$ і $0,212 \cdot 10^8$ м·с⁻².

Величина константи k_4 виражається рівнянням [241, с. 95]:

$$k_4 = \mu r_0 C_0 / P, \quad (3.18)$$

де μ – коефіцієнт динамічної в'язкості розчину,

r_0 – питомий опір модифікуючого шару,

C_0 – концентрація мембраноутворюючої добавки в вихідному розчині.

Як показує рівняння (3.18), k_4 залежить тільки від властивостей системи, що містить модифікатор, і робочого тиску, тобто в випадку, що

розглядається, при одному і тому ж тискові, але різних рН середовища модифікуючий шар матиме різну структуру.

Гідроліз іонів Fe^{3+} починається при рН 2,3 [306, с. 160], ізоелектрична точка гідроксиду заліза (III) відповідає значенню рН 6,5 [232]. При рН 4,0 система являла собою агрегативно стійкий гідрозоль з міцелами, що мали ядро із гідроксиду заліза, з яким адсорбційно зв'язані водневі катіони, що надають міцелі позитивного заряду [там само]. Формування модифікуючого шару відбувалося відносно повільно завдяки взаємному відштовхуванню однойменно заряджених міцел (рис. 3.24, пряма 2); при цьому утворився щільний модифікуючий шар з невеликою проникністю.

Сформований при рН 6,7 модифікуючий шар був утворений частинками в умовах їх коагуляції, коли вони мали високу швидкість осідання. Такий шар пухкий, крупнопористий, йому притаманна відносно велика проникність (рис. 3.23, крива 1), і швидкість його формування була високою (рис. 3.24, пряма 1).

Формування модифікуючого шару з підвищенням робочого тиску при інших рівних умовах відповідно до залежності (3.4) здійснювалося зі швидкістю, що обернено-пропорційна цьому тискові. Оскільки частинки гідроксиду заліза малостискувані, проникність утвореного шару зі збільшенням тиску зростала (рис. 3.23, крива 3), тоді як швидкість формування уповільнювалася (рис. 3.24, пряма 3).

Модифікування керамічного мікрофільтра в усіх трьох випадках дозволило завдяки первинному затримуванню практично позбавитись заліза в фільтраті (табл. 3.11) [375].

Модифікуючий шар, сформований при pH_0 6,7, майже не проявив вторинного затримування завдяки своїй крупнопористій структурі. Проте при pH_0 4,0 і $\Delta P = 0,5$ МПа сформувався щільний шар зі значно нижчою проникністю, здатний зменшити ХСК на 16,1 %, вміст іонів Ca^{2+} на 50,8, Na^+ на 20,0, Cl^- на 18,0 і SO_4^{2-} на 25,2 %. Подальше зниження рН до значення

~ 2,3 мало б покращити ці показники [372], але в досліджуваних умовах таке підкислення призводило до інтенсивного газовиділення, що супроводжувалося сильним піноутворенням і робило процес технологічно важкоздійсненим. З підвищенням робочого тиску при фільтруванні до 1,0 МПа ефективність вторинного затримування дещо погіршилась внаслідок більшої проникності модифікуючого шару.

Таблиця 3.11. Вміст заліза та деяких неорганічних і органічних речовин у фільтраті полігону ТПВ № 5 після гальванокоагуляції та фільтрування на модифікованому керамічному мікрофільтрі

Показник	Склад фільтрату полігону ТПВ № 5			
	після ГК	після фільтрування		
		при рН ₀ 6,7, ΔР=0,5 МПа	при рН ₀ 4,0,і ΔР=0,5 МПа	при рН ₀ 4,0, ΔР=1,0 МПа
Fe(III), мг/дм ³	29,3	відсутнє	відсутнє	відсутнє
Ca ²⁺ , мг/дм ³	38,4	37,3	18,9	25,8
Na ⁺ , мг/дм ³	1 410	1 406	1 128	1 299
Cl ⁻ , мг/дм ³	2 040	2 030	1 673	1 703
SO ₄ ²⁻ , мг/дм ³	42,0	41,4	31,4	37,8
ХСК, мгО/дм ³	1 063	1 022	892	1 082

Проведені дослідження показали ефективність незалізнення фільтрату полігону ТПВ після коагуляційної обробки на модифікованому гідроксосополуками заліза керамічному мікрофільтрі, а також можливість зниження вмісту інших неорганічних і органічних домішок при визначених значеннях рН і робочого тиску. В разі необхідності показники очищення фільтрату можуть бути значно поліпшені завдяки введенню до нього під час фільтрування невеликої кількості ($0,1 \cdot 10^{-3}$ г/дм³) полівінілового спирту [374].

ВИСНОВОК

Фільтрати київських полігонів ТПВ № 1 і № 5 – високомінералізовані багатокомпонентні рідини, більшість показників яких у разі перевищує норми на скидання в водойми культурно-побутового призначення або на міські споруди біологічного очищення. Їх характерною ознакою є високий рівень ХСК і мінералізації, що на перший план висуває проблему їх знесолення. Проте екологічні методи знесолення води – зворотний осмос і електродіаліз перед подачею на мембрани потребують попереднього очищення вихідної води від сполук органічної природи з метою попередження забруднення мембран.

Хроматографічними методами в фільтраті полігону було ідентифіковано складний набір обмежено летких сполук, загальний вміст яких становить $\sim 2,2$ г/дм³. Більшу частину цих поллютантів ($\sim 64\%$) складають меланоїдіни молекулярної маси від 1 000 до 100 000.

Для видалення зазначених органічних речовин були випробувані методи окиснення пероксидом водню без опромінення і з УФ-опроміненням, обробку гіпохлоритом кальцію, діоксидом мангану, сорбцію на монтморилоніті, кліноптилоліті та активованому вугіллі, мікро-, ультра- та нанофільтрацію, а також коагуляційні методи. Проведені дослідження показали, що найбільш придатними можна вважати останні.

У випадку використання коагуляції активність досліджених коагулянтів можна розташувати в ряд: дігідроксосульфат алюмінію > сульфат алюмінію > сульфат заліза > оксид кальцію. Були визначені оптимальні умови використання кожного із зазначених коагулянтів, при цьому за допомогою дігідроксосульфату алюмінію був досягнутий ступінь очищення за ХСК для полігону ТПВ № 5 – 49,0 і для полігону № 1 – 61,7%.

Електрокоагуляційна обробка з використанням сталених електродів при густині струму 5 А/дм² і вихідному значенні рН 5,0 протягом 10 хв

дозволила знизити ХСК фільтрату полігону ТПВ № 5 на 62,0 %, фільтрату полігону ТПВ № 1 – на 90,1 %. Крім того, зазначена обробка дала можливість знизити жорсткість фільтратів, вміст аніонів і амонійвмісних сполук і практично видалити іони важких і кольорових металів.

Вперше застосований для очищення фільтратів полігонів ТПВ метод гальванокоагуляції при використанні гальванопари залізо/кокс в поєднанні з каталітичним окисненням дозволив на 81,4 % знизити ХСК фільтрату при вихідному рН 5, тривалості процесу 30 хв, співвідношенні залізо : кокс = 3 : 1 і кількості пероксиду водню 0,2 моль/дм³.

В обраних під час лабораторних досліджень режимах найбільш ефективного очищення за умов полігону ТПВ № 5 була проведена пробна обробка фільтрату коагуляцією та гальванокоагуляцією. В першому випадку ступінь очищення за ХСК дорівнював 37,2 %, у другому – 79,8 %, до того ж в останньому випадку на 34,6 % були видалені сполуки амонію та зменшений загальний солевміст, що повинно знизити навантаження на мембрани. Крім всього іншого, незаперечною перевагою гальванокоагуляції є економічність і простота апаратурного оформлення процесу.

Залізовмісний шлам, що утворюється в процесі гальванокоагуляції, може бути використаний у виробництві залізооксидного пігменту, при виготовленні магнітносприйнятливих сорбентів, зборі розливів нафтопродуктів на водній поверхні, отриманні феритів і магнітної рідини, в виробництві будівельних матеріалів та в інших суміжних областях промисловості.

Одержані результати захищені патентами України. Запропоновано варіант комплексного очищення фільтрату полігонів ТПВ з використанням вузла гальванокоагуляції, на який також отриманий патент України.

РОЗДІЛ 4

НИЗКОНАПРНИЙ ЗВОРОТНИЙ ОСМОС В ОЧИЩЕННІ ФІЛЬТРАТИВ ПОЛІГОНІВ ТПВ

Вперше зворотний осмос (ЗО) при очищенні фільтратів полігонів ТПВ був застосований у 1984 році у Швейцарії [133; 376]. На даний момент зворотноосмотична технологія вже широко використовується в згаданій сфері в країнах Західної Європи, США й Японії [309; 377]. Це пояснюється тими незаперечними перевагами, які зворотний осмос має перед іншими процесами розділення (ректифікацією, екстракцією, адсорбцією та ін.). Його відрізняє простота конструкцій апаратів при малих габаритах і можливість масштабування, а також легкість поєднання з іншими технологічними процесами, нескладність експлуатації та контролю, надійність і висока ефективність, відсутність необхідності введення додаткових хімічних реагентів, якщо не враховувати невеликих витрат для коригування рН, інгібування солевідкладень і періодичної регенерації мембран. Масоперенесення крізь мембрану при ЗО, як правило, відбувається без хімічних і фазових перетворень і потребує витрат енергії тільки на прокачування розчину вздовж мембрани та продавлювання крізь неї розчинника (води). ЗО може застосовуватися для знесолення вод із солевмістом до 40 г/дм³, причому межі його використання постійно розширюються [309; 378, с. 100–101; 379, с. 15–20].

Робочий тиск при зворотноосмотичній обробці фільтратів полігонів ТПВ лежить в інтервалі від 3,6 до 6,0 МПа залежно від вмісту солей [61; 132; 134; 136; 380–386], проте зустрічаються технології, де використовується і більший тиск. Так, наприклад, корпорація PALL ROCHEM на першій стадії обробки фільтратів полігонів ТПВ застосовує тиск 8,0–12,0, на другій – 12,0–20,0 МПа [95; 309; 387].

Якість мембран постійно вдосконалюється, їх асортимент і використання розширюються [378, с. 100]. А оскільки економічність баромембранних процесів значною мірою залежить від тиску, при якому вони здійснюються, на сьогодні поряд з традиційними мембранами високого тиску з селективністю 99,2–99,7 %, які широко застосовують у схемах глибокої демінералізації, розроблені мембрани низького тиску з меншою, але достатньо високою селективністю, проте більшою продуктивністю. Такі мембрани мають композитну будову з яскраво вираженою анізотропністю – на великопористу армуючу підкладку послідовно наносяться ультрафільтраційна мембрана, як тонкопористий проміжний шар товщиною ~ 1 мкм, і ультратонкий (~ 0,03 мкм) селективний шар, покритий протекторним шаром. Така конструкція мембрани дозволила подолати перешкоду, що була обмеженням потоншення селективного шару, оскільки стійкими до механічних пошкоджень, хімічно стабільними і резистентними по відношенню до мікроорганізмів вважаються мембрани відносно великої товщини, що дає можливість експлуатувати й очищати їх за жорсткіших умов [388, с. 23].

Завдяки оптимізації конструкції та зменшенню товщини селективного шару низьконапірні мембрани працюють при 1–2 МПа [389]. Більш низький робочий тиск дозволяє використовувати установки меншої потужності, і, таким чином, дешевші насоси, що знижує вартість установок і процесу очищення в цілому. Такі провідні світові виробники, як FilmTec Corporation, Hydranautics і Toray Industries, Inc. мають у своєму активі низьконапірні мембрани [390].

Враховуючи всі аргументи на користь низьконапірних зворотноосмотичних мембран, за лабораторних умов була оцінена ефективність їх застосування при знесоленні фільтратів полігонів ТПВ.

Для досліджень була обрана тонкоплівкова композитна мембрана марки Hydranautics ESPA-1 (виробник Hydranautics a Nitto Group Company,

США – одна із основних світових фірм-виробників мембран [391, с. 18]), що з'явилась на ринку наприкінці 90-х років і з тих пір отримала визнання як лідер у галузі водоочищення завдяки оптимальному співвідношенню продуктивності, селективності та низької енергоємності процесів при її використанні [392; 393]. Більшість американських і європейських установок оснащені мембранами Hydranautics або Filmtec. Аналоги мембрани Hydranautics ESPA-1 – мембрани марок Filmtec BW30LE (Dow Chemical, США), Toray TMG20 (Toray Industries, Inc, Японія), General Electric AK-400 (General Electric, США) і Vontron ULP22 (Vontron Technology Co, Ltd, (Китай) [390].

4.1. Вплив визначальних чинників на затримуючу здатність і питому продуктивність мембрани ESPA-1

При використанні мембранних технологій у водоочищенні важливою проблемою є можливість одержання води заданої якості, тому велике значення при цьому крім вибору типу мембрани є обґрунтування необхідного режиму її експлуатації. Найважливішими технологічними параметрами при експлуатації зворотноосмотичних мембран є солезатримування, або селективність (R) і водопроникність, або питома продуктивність, тобто вихід очищеної води за одиницю часу на одиницю мембранної поверхні (J_w), які у свою чергу залежать від таких факторів, як трансмембранний тиск, концентрація солей у вихідній воді та температура.

Згідно з дослідженнями складу фільтратів київських полігонів ТПВ № 1 і № 5 (див. табл. 2.1), а також з даними [394–396] стосовно складу фільтратів Васильківського, Львівського та Сумського полігонів, основний вклад в їх загальну мінералізацію вносять іони Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Cl^- і SO_4^{2-} .

Вплив трансмембранного тиску (ΔP) на затримуючу здатність і питому продуктивність мембрани ESPA-1 по відношенню до зазначених іонів був досліджений в інтервалі значень $0,5 \div 2,5$ МПа (рис. 4.1) [397–400].

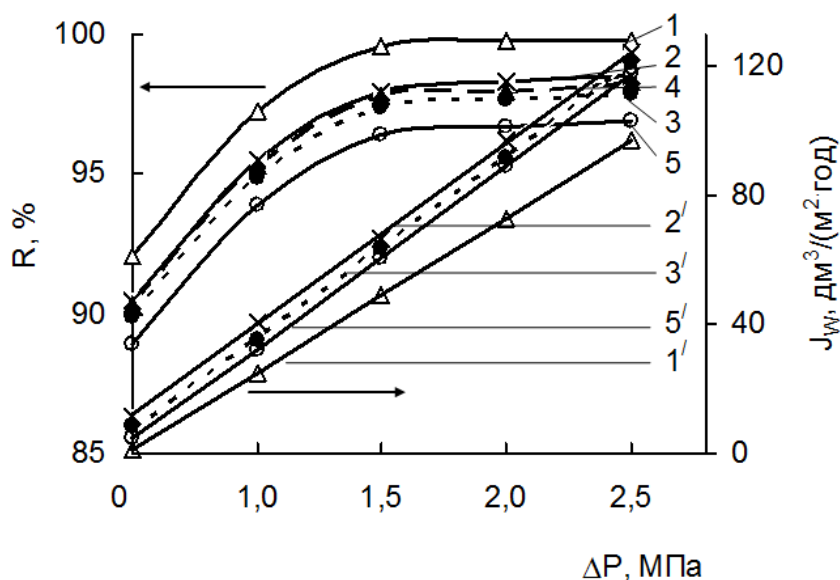


Рисунок 4.1 – Залежність затримуючої здатності (1–5) та питомої продуктивності (1'–5') мембрани ESPA-1 від трансмембранного тиску для іонів SO_4^{2-} (1, 1'), Na^+ (2, 2'), K^+ (3, 3'), Cl^- (4) і NH_4^+ (5, 5') при їх при вихідній концентрації (C_0) $2\ 000\ \text{мг/дм}^3$

Як у будь-якому масопереносному процесі, у зворотному осмосі витрати речовини, що переноситься, пропорційні рушійній силі та оберненопропорційні опору. Відповідно до цього, підвищення трансмембранного тиску при видаленні іонів Na^+ , K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} і NH_4^+ мембраною ESPA-1 збільшувало її питому продуктивність, і, як видно з рис. 4.1, збільшення J_w відбувалось за лінійною залежністю.

Лінійна залежність J_w від тиску притаманна високоселективним зворотноосмотичним мембранам, коли слушним є припущення, що розчинена речовина не проникає крізь мембрану та коли ще не досягнутий

тиск, при якому полімер мембрани починає ущільнюватись, що призводить до зменшення розміру пор і проявляється в відхиленні залежності $J_w - \Delta P$ від лінійної [401, р. 295–296; 402, с. 29; 35]:

$$J_w = k_w (\Delta P - \Delta \pi), \quad (4.1)$$

де k_w – коефіцієнт проникності води для даної мембрани, величина якого залежить від коефіцієнтів розчинності та дифузії води крізь мембрану і в першу чергу визначається природою матеріалу мембрани, її пористою структурою та товщиною селективного шару;

ΔP – перепад тиску;

$\Delta \pi$ – перепад осмотичного тиску на мембрані, що дорівнює

$$\pi = CR'/T, \quad (4.2)$$

де C – концентрація розчину;

T – його термодинамічна температура;

R' – універсальна газова постійна.

Отже, можна констатувати, що в межах використаних значень трансмембранного тиску усадочні явища на мембрані були відсутні.

У дослідженому діапазоні тиску з його підвищенням значення R мембрани в усіх випадках на початку збільшувались, але після досягнення $\Delta P = 1,5$ МПа вони надалі залишались практично постійними (див. рис. 4.1).

Зростання значень R пояснюється зменшенням практично незалежного від тиску потоку розчиненої речовини (J_p)

$$J_p = k_p (C_0 - C_{II}), \quad (4.3)$$

де k_p – коефіцієнт проникності розчиненої речовини для даної мембрани, величина якого залежить від коефіцієнтів розчинності та дифузії розчиненої речовини крізь мембрану, порівняно з потоком пермеату, що збільшується зі зростанням трансмембранного тиску відповідно до рівняння (4.1).

Враховуючи, що $C_{II} = J_p/J_w$, рівняння (2.2) можна представити у вигляді:

$$R = 1 - \frac{J_p}{J_w^2}. \quad (4.4)$$

У граничному випадку при $\Delta P \rightarrow \infty$ досягається максимальне значення R [401, р. 295–296; 402, с. 29; 403].

Одержані дані показують, що за робочий тиск раціональним буде обрати 1,5–2,0 МПа, оскільки знесолення при меншому тискові здійснюватиметься з низькою продуктивністю, тоді як подальше його збільшення не сприятиме суттєвому підвищенню R мембрани, а лише призведе до необґрунтованих витрат енергії, що економічно недоцільно.

Іншим фактором, що визначає параметри R і J_w мембрани, є вихідний вміст речовини, по відношенню до якої здійснюється очищення. На рис. 4.2 наведені результати дослідження залежності цих характеристик для іонів Na^+ , K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} і NH_4^+ .

Дані, наведені на рис. 4.2, показали, що в усіх досліджених випадках на кривих залежності $R - C_0$ спостерігалися дві ділянки – в області середніх концентрацій R утримувалась практично постійною, але з подальшим підвищенням C_0 затримування іонів мембраною різко знижувалось. Це свідчить на користь того, що перенесення іонів через мембрану ESPA-1 відбувається за капілярно-фільтраційною моделлю селективної проникності [402, 404], згідно з якою затримування іонів зворотноосмотичною мембраною відбувається за рахунок гідратації її поверхні з утворенням шару

зв'язаної води, що нездатна розчиняти електроліти. Присутні у вихідній воді іони неспроможні проникати крізь мембрану за умови, що діаметр пори з урахуванням гідратної оболонки менший, ніж розмір іонів з первинною та вторинною гідратними оболонками.

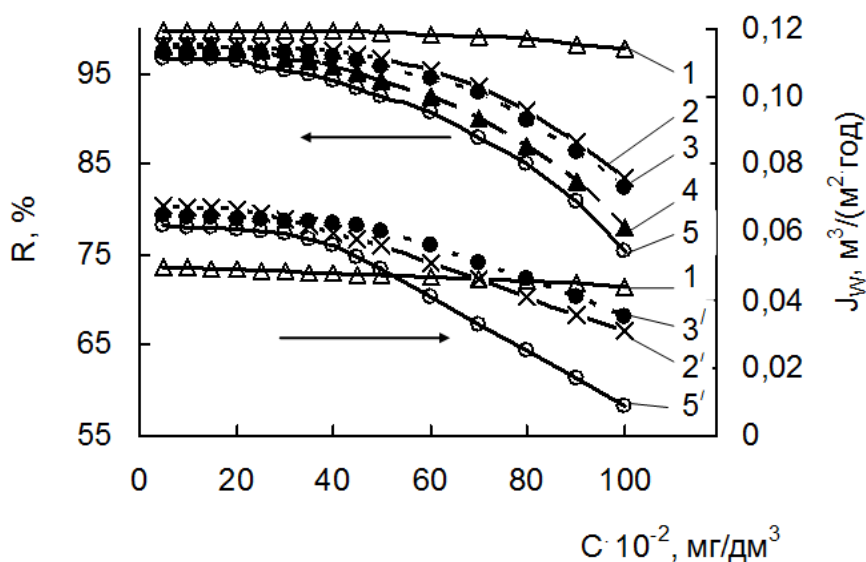


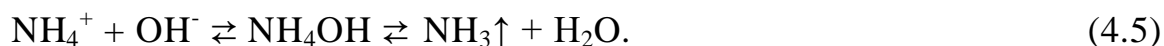
Рисунок 4.2 – Залежність затримуючої здатності (1–5) та питомої продуктивності (1'–5') мембрани ESPA-1 від вихідного вмісту іонів SO_4^{2-} (1, 1'), Na^+ (2, 2'), K^+ (3, 3'), Cl^- (4) і NH_4^+ (5, 5') при $\Delta P = 1,5$ МПа

До тих пір, поки осмотичний тиск розчинів середньої концентрації залишається постійним у порівнянні з робочим, а частина вільної води також практично не зменшується, селективність залишається майже незмінною. У міру зростання концентрації вільна вода в об'ємі розчину спочатку переходить до вторинних гідратних оболонок іонів, потім – до первинних, при цьому розмір гідратованого іона зменшується; одночасно потоншується шар зв'язаної води через конкуренцію між іонами та полярними групами матеріалу мембрани на користь іонів. Крім того, пропорційно C_0 згідно з рівнянням (4.2) зростає осмотичний тиск, що відповідно до рівняння (4.4)

призводить до зниження R . Усі ці чинники сприяють інтенсивній втраті затримуючої здатності мембрани.

Для питомої продуктивності на кривих залежності $J_w - C_0$ (рис. 4.2) також спостерігалися дві ділянки: питома продуктивність мембрани в області відносно невисоких концентрацій зазнавала незначних змін при майже незмінному осмотичному тиску, проте зі зростанням C_0 відповідно до рівняння (4.2) осмотичний тиск ставав співставимим з робочим, і згідно з рівнянням (4.1) спостерігалася значне зниження J_w мембрани.

Крім залежності від ΔP і C_0 , у випадку зворотноосмотичного видалення іонів NH_4^+ можна очікувати впливу на ці характеристики рН розчинів, які фільтруються, оскільки відомо, що існує рівновага, яка описується рівнянням реакції:



При значеннях рН > 7 рівновага зсувається праворуч, і чим вище значення рН, тим різкіше цей процес проявляється [168, с. 78].

Визначення залежності робочих характеристик мембрани від рН при видаленні іонів NH_4^+ у діапазоні значень $4 \div 10$ виявило, що при рН > 7 затримування починало знижуватись порівняно від $R = 98,3 \%$ при рН 7 до $88,5 \%$ при рН 9 і до $36,2 \%$ при рН 10 (рис. 4.3) [400].

Для установленної залежності спостерігається кореляція з даними по співвідношенню в розчині кількості іонів NH_4^+ і вільного аміаку (рис. 4.4) – при рН $4 \div 7$ кількість аміаку дуже мала на фоні кількості іонів амонію. При рН 8 у розчині міститься вже приблизно на порядок більше аміаку, що набагато краще проходить крізь зворотноосмотичну мембрану та розчиняється в пермеаті відповідно до реакції (4.5). Надалі кількість аміаку збільшується інтенсивніше, і це підтверджує зростання рН пермеату за рахунок збагачення його аміаком (див. рис. 4.4).

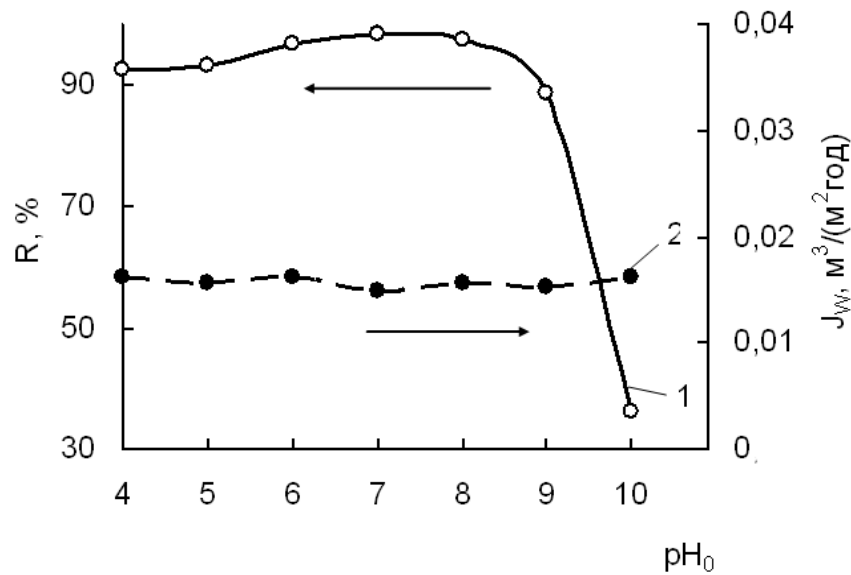


Рисунок 4.3 – Залежність затримуючої здатності за іонами NH_4^+ (1) і питомої продуктивності (2) мембрани ESPA-1 від рН вихідного розчину з концент-рацією $1\,000\text{ мг/дм}^3$ при $\Delta P = 1,5\text{ МПа}$

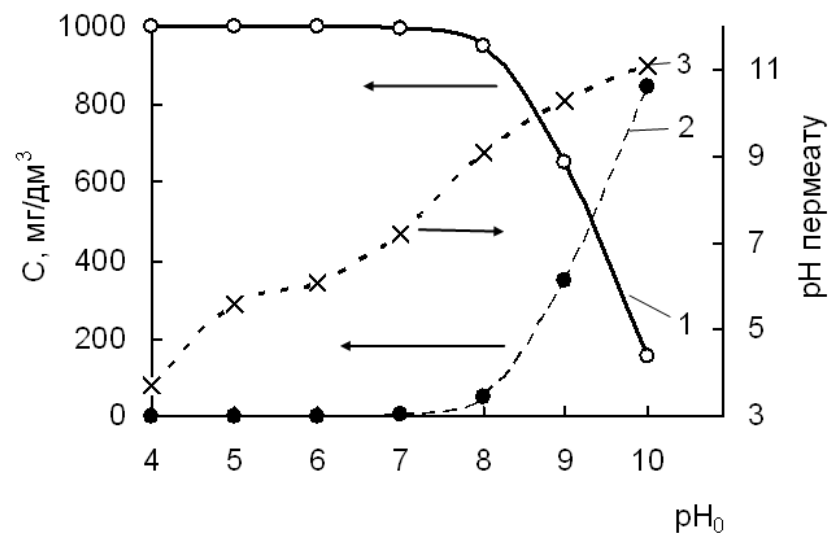


Рисунок 4.4 – Вміст іонів NH_4^+ (1) і вільного аміаку (2) залежно від рН розчину концентрацією $1\,000\text{ мг/дм}^3$ за даними [168, с. 78], а також рН пермеату (3)

Питома продуктивність мембрани з підвищенням вихідних значень рН майже не зазнала змін і лежала у межах $0,015 \div 0,016\text{ м}^3/(\text{м}^2 \times \text{год})$ (див.

рис. 4.3). Деяке її зростання може бути пов'язане, очевидно, зі зменшенням концентрації іонів NH_4^+ у вихідних розчинах.

Отже, проведені дослідження дозволили встановити, що видалення іонів NH_4^+ низьконапірним зворотним осмосом при рН вихідної води > 8 стає неефективним.

На відміну від іонів Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Cl^- і SO_4^{2-} , фільтрати полігонів ТПВ містять іони Ca^{2+} , Mg^{2+} і NO_3^- у значно менших кількостях (див. табл. 2.1, а також дані [394–396]). Цей випадок відповідає зворотноосмотичному фільтруванню розчинів, коли їх вихідні концентрації відносно невеликі. Дані табл. 4.1 показують, що за цих умов затримуюча здатність за іонами Ca^{2+} , Mg^{2+} і NO_3^- залишалась практично постійною; питома продуктивність мембрани також не зазнавала помітних змін [397; 405].

Таблиця 4.1. Залежність значень R і J_w мембрани ESPA-1 від вихідного вмісту іонів іони Ca^{2+} , Mg^{2+} і NO_3^-

Показник		C_0 , мг/дм ³					
		50	10	25	50	75	100
Ca^{2+}	R, %	99,8	99,8	99,8	99,8	99,8	99,8
	J_w , м ³ /(м ² x ГОД)	0,0637	0,0637	0,0636	0,0634	0,0633	0,0632
Mg^{2+}	R, %	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,8
	J_w , м ³ /(м ² x ГОД)	0,0667	0,0667	0,0667	0,0665	0,0664	0,0660
NO_3^-	R, %	95,7	96,0	96,4	96,4	96,4	96,4
	J_w , м ³ /(м ² x ГОД)	0,0740	0,0732	0,0722	0,0721	0,0721	0,0720

Іони NO_2^- , HPO_4^{2-} і F містяться у фільтратах полігонів ТПВ в незначній кількості (табл. 2.1, дані [394–396]). В цьому випадку на кривих $R - C_0$ спостерігалися ділянки, де зі збільшенням C_0 значення R підвищувались (рис. 4.5) [406–408].

Існує декілька точок зору відносно відміченої поведінки показника R в області невеликих концентрацій. Так, Ю. І. Дитнерський [404, с. 84–90] пояснює таку залежність наявністю у полімері мембрани іонообмінних

властивостей, що дозволяє певній кількості іонів проникати в шар зв'язаної води та під впливом градієнту тиску разом зі зв'язаною водою проходити до пермеату. Зростання C_0 приводить до зменшення вкладу цього ефекту в процес мембранного розділення. Проте на думку Р. Г. Кочарова [402, с. 38] це пов'язано з наявністю у мембрани невеликого негативного заряду, за рахунок якого при наднизьких концентраціях може проявитись здатність мембрани пропускати позитивно заряджені іони. При цьому вони захоплюють за собою протііони, долаючи їх опір цьому процесу.

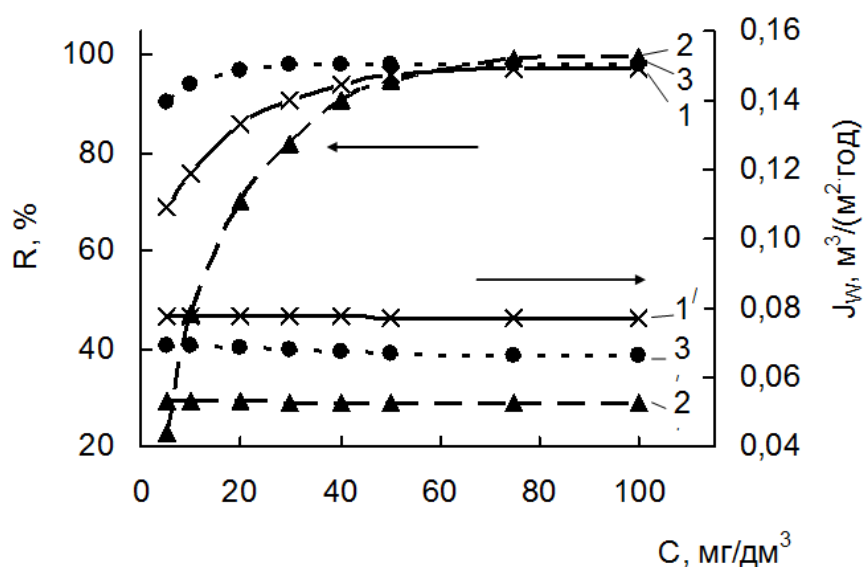
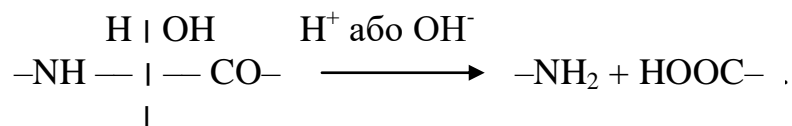


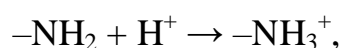
Рисунок 4.5 – Залежність затримуючої здатності (1–3) та питомої продуктивності (1'–3') мембрани ESPA-1 від вихідного вмісту іонів NO_2^- (1, 1'), HPO_4^{2-} (2, 2') і F^- (3, 3') при $\Delta P = 1,5$ МПа

Імовірно, саме заряд мембрани в зазначених умовах відіграє основну роль. Поліамідні тонкоплівкові мембрани мають хоч і невеликий, але певний заряд поверхні, наявність якого обумовлена хімічною природою її матеріалу (рис. 4.6).

Заряд поліамідної мембрани обумовлений чутливістю амідної групи до гідролізу під каталітичною дією кислот і лугів: при гідролізі амідного зв'язку утворюються аміно- та карбоксильна групи [413, с. 66; 414, с. 260; 415]:



і під впливом рН вихідних розчинів він змінюється. При значенні рН нижче ізоелектричної точки (точки нульового заряду) мембрана заряджена позитивно за рахунок протонізації аміно-груп:



тоді як при рН вище ізоелектричної точки мембрана заряджена негативно під впливом депротонізації карбоксильних груп в її поверхневому шарі [411, р. 1–2]:

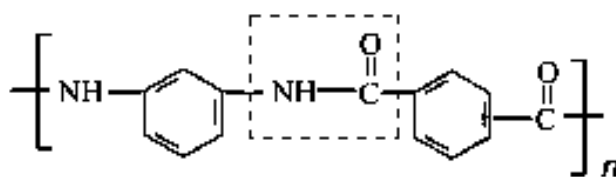
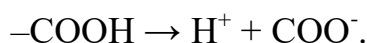


Рисунок 4.6 – Структурна формула типового ароматичного поліаміду, що застосовується для виготовлення зворотноосмотичних мембран [401, р. 55; 409; 410, р. 11; 411, р. 1–2; 412]

Це підтвердили дослідження потенціалу течії мембрани ESPA-1 [416] (рис. 4.7). Ступінь дисоціації амінних і карбоксильних груп може бути

неповним, і величина поверхневого заряду мембрани визначається густиною відповідних груп на її поверхні [411, р. 1–2].

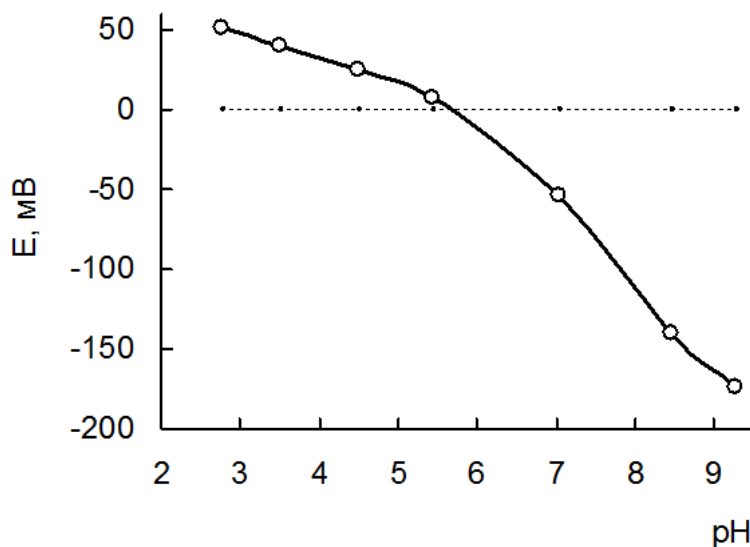


Рисунок 4.7 – Залежність потенціалу течії мембрани ESPA-1 від рН у розчині КСІ концентрацією 0,02 моль/дм³ при $\Delta P = 1,5$ МПа

Фіксований заряд на поверхні мембрани компенсується утворенням поблизу її поверхні шаром протиіонів, внаслідок чого на межі розділу мембрана – розчин виникає так званий доннанівський потенціал, наслідком чого є зниження концентрації коіонів усередині мембрани. А оскільки коіони умовою електронейтральності пов'язані з протиіонами, зменшується загальний потік дифузії електроліту. Зниження концентрації розчину повинно приводити до зменшення густини фіксованого заряду, і, отже, до погіршення затримуючої здатності мембрани. Зі збільшенням концентрації розчину вплив доннанівського потенціалу стає менш ефективним [388, с. 38–45; 401, р. 267–269].

Ці дані вказують та те, що зарядовий механізм також має місце в масопереносі через мембрану ESPA-1.

J_w мембрани при фільтруванні розчинів, які містять іони NO_2^- , HPO_4^{2-} і F^- , залишалась практично постійною (див. рис. 4.5), що пояснюється

насамперед відсутністю помітного впливу концентрації розчинів на рушійну силу процесу.

Як можна помітити із співставлення значень R при фільтруванні різних іонів (див. рис. 4.2, 4.5 і табл. 4.1), природа іону також впливала на цю мембранну характеристику. По досягненні стабільних значень затримуючої здатності вони можуть бути розташовані в порядку зменшення: $R_{\text{PO}_4^{3-}} = 99,9$, $R_{\text{Mg}^{2+}} = 99,9$, $R_{\text{Ca}^{2+}} = 99,8$, $R_{\text{SO}_4^{2-}} = 99,8$, $R_{\text{F}} = 98,5$, $R_{\text{Na}^+} = 98,2$, $R_{\text{NO}_2^-} = 98,1$, $R_{\text{Cl}^-} = 98,0$, $R_{\text{K}^+} = 97,4$, $R_{\text{NH}_4^+} = 96,8\%$, $R_{\text{NO}_3^-} = 96,4\%$, тоді як відповідно до капілярно-фільтраційної моделі механізму селективної проникності, чим вище гідратуєча здатність іону, тим сильніше зв'язані з ним молекули води та товстіша його гідратна оболонка, що ускладнює проникнення іону в шар зв'язаної води в порах мембрани. Енергетичною характеристикою взаємодії іону з водою та кількісною мірою міцності зв'язку іон-вода є теплота його гідратації (ΔH) [402, с. 72–73; 404, с. 87–88]. Згідно з даними [417, с. 167; 418, с. 21], теплоти гідратації перелічених іонів становлять: $\Delta H_{\text{PO}_4^{3-}} = 2\,301$, $\Delta H_{\text{Mg}^{2+}} = 1\,955$, $\Delta H_{\text{Ca}^{2+}} = 1\,616$, $\Delta H_{\text{SO}_4^{2-}} = 1\,109$, $\Delta H_{\text{F}} = 485$, $\Delta H_{\text{Na}^+} = 422$, $\Delta H_{\text{NO}_2^-} = 414$, $\Delta H_{\text{Cl}^-} = 351$, $\Delta H_{\text{K}^+} = 339$, $\Delta H_{\text{NH}_4^+} = 326$, $\Delta H_{\text{NO}_3^-} = 309$ кДж/моль, тобто іони за ефективністю проходження через мембрану ESPA-1 розташовувалися в ряд, який збігається з рядом зменшення енергії гідратації.

Ще одним фактором, здатним впливати на технологічні характеристики мембрани, є температура. З її підвищенням зростає потік води (питома продуктивність) відповідно до рівняння

$$J_w = \frac{\Delta P}{\eta \cdot R_m},$$

де η – в'язкість розчинів,

R_m – гідравлічний опір мембрани [265; 266].

Одночасно посилюються дифузійні явища, що через k_w – коефіцієнт проникності води, величина якого залежить від коефіцієнтів розчинності та дифузії води крізь мембрану [401, р. 232–239; 402, с. 30–33; 403], також впливатиме на J_w згідно з рівнянням (4.1). У табл. 4.2 наведені коефіцієнти температурної корекції для J_w поліамідних мембран [267]. Взагалі, прийнято вважати, що продуктивність мембрани при постійному тиску збільшується приблизно на 3% при підвищенні температури на один градус [там само].

Таблиця 4.2. Коефіцієнти температурної корекції для питомої продуктивності поліамідних мембран

Температура, °C	4	10	16	21	25	27	32
Коефіцієнт температурної корекції	0,48	0,60	0,73	0,88	1,00	1,06	1,26

Солепроникність мембран зі збільшенням температури також зростає відповідно до рівняння (4.3), до якого входить коефіцієнт проникності розчиненої речовини k_p , величина якого залежить від коефіцієнтів розчинності та дифузії розчиненої речовини крізь мембрану. При цьому співвідношення між потоками солі та води, що проникають крізь мембрану, приблизно постійні при різних температурах. Тому вважають, що затримуюча здатність мембрани практично не залежить від температури [там само].

Все сказане справедливе для температурного інтервалу від 20 до 40 °C. При більш високій температурі порушується впорядкованість у розташуванні води в порах мембрани та зменшується товщина шару зв'язаної води, що виражається в зростанні константи k_p рівняння (4.3). Одночасно спостерігаються ефекти, пов'язані з дегідратацією іонів [402, с 32]. Більш того, з підвищенням температури зростає швидкість гідролізу полімеру мембрани, що скорочує тривалість її придатності. До того ж використання

теплообмінників ускладнює та робить дорожчим процес. Отже, зворотноосмотичне знесолення доцільно здійснювати при 20–25 °С [268, с. 330–324].

4.2. Визначення робочих параметрів зворотноосмотичного процесу очищення фільтратів полігонів ТПВ

Реальні показники зворотного осмосу не еквівалентні характеристикам мембрани, що були оцінені в модельних експериментах внаслідок явища концентраційної поляризації [401, р. 416–422], коли поблизу поверхні мембрани формується пограничний шар, де концентрація розчиненої речовини більша, ніж у вихідному розчині [172, с. 53–56; 401, р. 416–422; 402, с. 36–47; 403; 404, с. 59–63]. Тому однією з найважливіших є залежність робочих характеристик R і J_w мембрани від конверсійного співвідношення (конверсії пермеату k) – відношення витрати очищеної води до витрат води, поданої на мембрану, оскільки дослідження цього показника дозволяє уточнити межі застосування мембрани, тобто оптимізувати зворотноосмотичний процес, забезпечуючи належну якість пермеату.

Для іонів, залежності зворотноосмотичного фільтрування яких досліджувались, ГДК на скидання на міські очисні споруди регламентовані тільки на вміст натрію, амонію, сульфатів, хлоридів, нітратів, нітритів і фосфатів [166]. На рис. 4.8–4.14 представлені зміни R і J_w мембрани ESPA-1 під час зворотноосмотичного фільтрування залежно від конверсійного співвідношення при різних вихідних концентраціях зазначених компонентів.

Залежності $R - k$ і $J_w - k$ при високих і середніх C_0 (рис. 4.8–4.12) [397; 398; 400] демонстрували спочатку незначну залежність R і J_w від кількості відібраного пермеату, але при збільшенні C_0 і k спостерігалось помітне погіршення цих показників, пов'язане з посиленням концентраційних явищ і дегідратацією іонів.

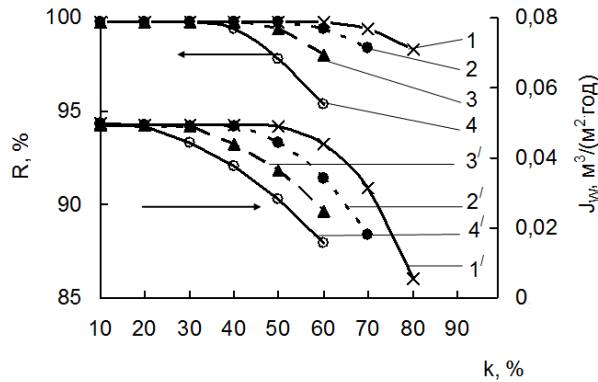


Рисунок 4.8 – Залежність R (1–4) і J_w (1'–4') мембрани ESPA-1 від k при зворотноосмотичному фільтруванні розчинів з вмістом іонів SO_4^{2-} 4 000 (1, 1'), 5 000 (2, 2'), 6 000 (3, 3') і 7 000 mg/dm^3 (4, 4') при $\Delta P = 1,5$ МПа

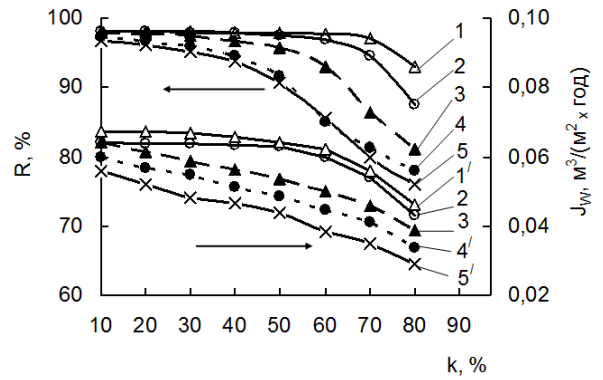


Рисунок 4.9 – Залежність R (1–5) і J_w (1'–5') мембрани ESPA-1 від k при зворотноосмотичному фільтруванні розчинів з вмістом іонів Na^+ 1 500 (1, 1'), 2 000 (2, 2'), 3 000 (3, 3'), 4 000 (4, 4') і 5 000 (5, 5') mg/dm^3 при $\Delta P = 1,5$ МПа

У випадку невеликих C_0 [405; 419] (рис. 4.13 і 4.14) зі збільшенням k відбувалось дуже незначне поступове зниження J_w внаслідок відносно невеликих змін концентрації, тоді як R на початку зростала, причому чим меншою була C_0 , тим це зростання було помітнішим.

Надалі встановлювались практично постійні значення R. Така залежність характерна при зворотноосмотичному фільтруванні електролітів при $C < 10^{-3}$ моль/ dm^3 , що було показано та обґрунтовано в роботах Ю. І. Дитнерського зі співробітниками [402, с. 35–38; 404, с. 84–87] і підтверджується даними рис. 4.5. Зі збільшенням k концентрації ретентату підвищувались до середніх, і R починала зберігати сталі значення.

У табл. 4.3 наведений вміст у пермеаті іонів, зворотноосмотичне фільтрування яких досліджувалось, залежно від конверсійного співвідношення та вихідної концентрації.

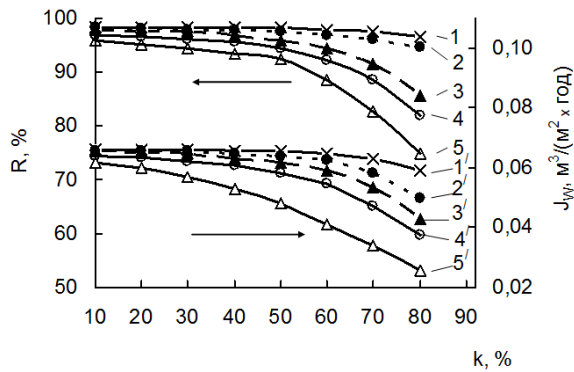


Рисунок 4.10 – Залежність R (1–5) і J_w (1'–5') мембрани ESPA-1 від k при зворотноосмотичному фільтруванні розчинів з вмістом іонів Cl^- концентрацією 1 000 (1, 1'), 1 500 (2, 2'), 2 000 (3, 3'), 3 000 (4, 4') і 4 000 (5, 5') mg/dm^3 при $\Delta P = 1,5$ МПа

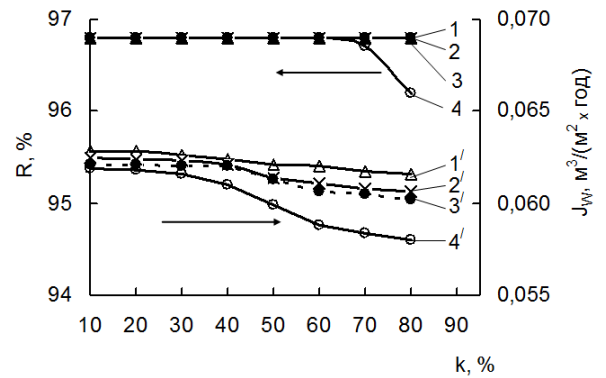


Рис.унок 4.11 – Залежність R (1–4) і J_w (1'–4') мембрани ESPA-1 від k при зворотноосмотичному фільтруванні розчинів з вмістом іонів NH_4^+ концентрацією 200 (1, 1'), 300 (2, 2'), 400 (3, 3') і 500 (4, 4') mg/dm^3 при $\Delta P = 1,5$ МПа

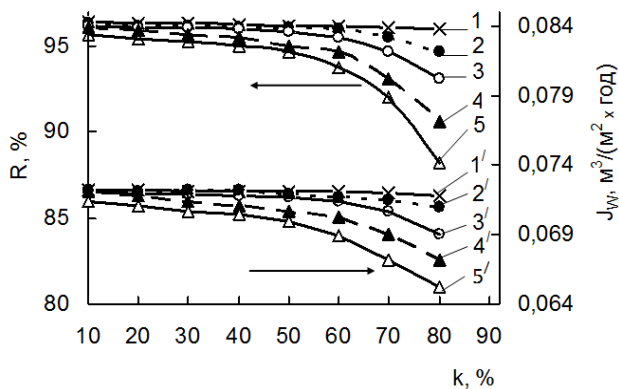


Рисунок 4.12 – Залежність R (1–5) і J_w (1'–5') мембрани ESPA-1 від k при зворотноосмотичному фільтруванні розчинів з вмістом іонів NO_3^- концентрацією 300 (1, 1'), 400 (2, 2'), 500 (3, 3'), 700 (4, 4') і 1 000 (5, 5') mg/dm^3 при $\Delta P = 1,5$ МПа

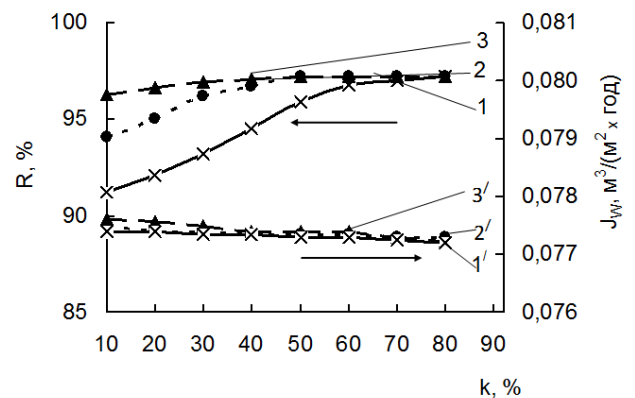


Рисунок 4.13 – Залежність R (1–3) і J_w (1'–3') мембрани ESPA-1 від k при зворотноосмотичному фільтруванні розчинів з вмістом іонів NO_2^- концентрацією 30 (1, 1'), 40 (2, 2') і 50 (3, 3') mg/dm^3 при $\Delta P = 1,5$ МПа

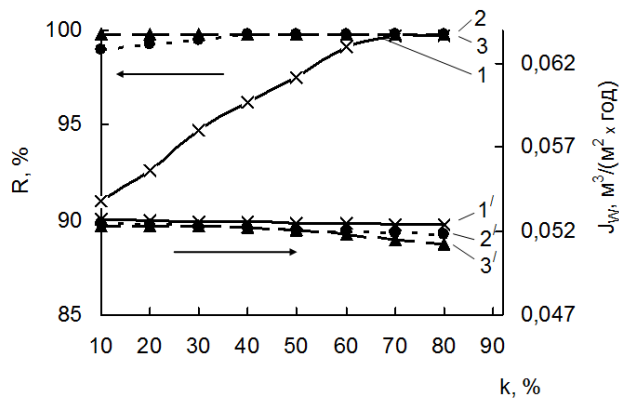


Рисунок 4.14 – Залежність R (1–4) і J_w (1'–4') мембрани ESPA-1 від k при зворотноосмотичному фільтруванні розчинів з вмістом іонів HPO_4^{2-} концентрацією 40 (1, 1'), 75 (2, 2') і 100 (3, 3') мг/дм^3 при $\Delta P = 1,5 \text{ МПа}$

Таблиця 4.3. Концентрація пермеату залежно від конверсійного співвідношення та вихідного вмісту іонів (ГДК згідно з [166])

C_0 , мг/дм^3	k, %							
	10	20	30	40	50	60	70	80
1	2	3	4	5	6	7	8	9
SO_4^{2-} (ГДК 380,0 мг/дм^3)								
4 000	8,0	8,9	10,1	11,4	13,2	16,0	59,9	226
5 000	10,0	11,1	12,5	14,3	16,7	59,4	200	*
6 000	12,1	13,3	15,0	17,4	59,7	240	*	*
7 000	14,2	15,6	17,5	60,0	419	639	*	*
Na^+ (ГДК 200,0 мг/дм^3)								
1 500	30,0	33,3	37,3	42,6	52,0	65,1	84,8	146
2 000	40,0	44,4	49,8	62,4	72,6	98,7	162,0	351
3 000	66	73,2	89,6	111	163	254	510	1 389
4 000	100	124	164	226	353	646	1 387	2 586
5 000	165	216	310	444	766	1 443	2 187	3 367
Cl^- (ГДК 240,0 мг/дм^3)								
1 000	18,0	20,0	22,5	25,6	29,8	43,6	61,7	108
1 500	27,0	31,6	39,2	46,8	61,9	94,7	140	257
2 000	44,0	53,2	62,2	109	166	273	556	1 845
3 000	96,0	110	142	191	260	406	713	1 699
4 000	168	217	277	365	562	876	1 820	3 000
NH_4^+ (ГДК 25,7 мг/дм^3)								
200	6,4	7,1	8,0	9,0	10,5	12,5	15,6	20,5
300	9,6	10,6	11,9	13,6	15,8	18,8	23,4	30,8
400	12,8	14,2	15,9	18,9	21,0	25,1	31,1	41,2
500	16,0	17,7	19,9	22,6	26,3	31,3	38,8	53,0
NO_3^- (ГДК 45,0 мг/дм^3)								
300	10,8	12,0	13,4	15,2	17,7	21,1	26,1	34,6
400	14,4	15,9	17,9	20,3	23,6	28,1	34,9	46,1

Продовж. табл. 4.3

1	2	3	4	5	6	7	8	9
500	18,0	19,9	22,3	25,4	29,5	35,2	43,7	57,7
700	25,5	27,9	31,3	35,6	41,3	49,2	61,1	80,8
1 000	36,0	39,9	44,7	50,8	59,0	70,3	81,6	108
NO_2^- (ГДК 3,3 мг/дм ³)								
30	2,6	2,6	2,5	2,3	2,0	1,8	2,1	2,6
40	2,2	2,2	1,9	1,9	1,8	2,2	2,7	3,6
50	1,9	1,9	1,9	2,2	2,3	2,7	3,4	4,5
60	2,2	1,9	2,1	2,4	2,7	3,3	4,1	5,4
70	2,2	2,2	2,4	2,8	3,2	3,8	4,8	6,3
80	2,2	2,5	2,7	3,2	3,6	4,4	5,6	7,2
PO_4^{3-} (ГДК 8,0 мг/дм ³)								
20	6,0	6,1	6,1	5,9	5,5	5,9	3,5	2,5
40	3,6	3,3	2,7	2,3	1,7	0,7	0,3	0,3
75	0,8	0,7	0,2	0,2	0,2	0,3	0,4	0,5
100	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,4	0,5	0,7

Примітка: під час зворотноосмотичного фільтрування сульфатів при $C_0 = 5\ 000$ мг/дм³ і $k = 80\%$, при $C_0 = 6\ 000$ і $7\ 000$ мг/дм³ і $k = 70$ і 80% J_w упала практично до нуля внаслідок значного підвищення концентрації ретентату та збільшення через це його осмотичного тиску та в'язкості

На підставі даних табл. 4.3 здійснені розрахунки очікуваного вмісту основних складових фільтрату полігону ТПВ № 5 у пермеаті зворотного осмосу низького тиску (табл. 4.4). Лімітуючим компонентом у даному випадку виявляються хлориди, вміст яких становить $2\ 400$ мг/дм³ (див. табл. 4.4). Їх видалення на мембрані ESPA-1 до регламентованої норми (240 мг/дм³) можливе до $k = 50\text{--}55\%$ (див. табл. 4.3). Усі інші компоненти присутні в пермеаті до ГДК на скидання до високих ступенів конверсії, тому розрахунки проведені для $k = 50\%$.

У табл. 4.4 також наведені результати зворотноосмотичного очищення того ж фільтрату за умов полігону на дослідній установці, яка була виготовлена в ІКХХВ. Порівняння розрахованого солемісту пермеату з отриманим за реальних умов показало, що їх показники відносно близькі. Більш високий ступінь знесолення в останньому випадку можна пояснити тим, що за умов полігону вихідний фільтрат був підданий оброблений

коагуляцією і на мембранний модуль надійшов з дещо зменшеним солевмістом.

Таблиця 4.4. Розраховані дані з очищення фільтрату полігону ТПВ № 5 низьконапірним ЗО при $k = 50\%$ і $\Delta P = 1,5$ МПа в порівнянні з показниками пермеату після очищення фільтрату на дослідній установці продуктивністю $0,5 \text{ м}^3/\text{год}$ за умов полігону

Показники, мг/дм ³	Вміст поліютантів, мг/дм ³			Норми на скидання, мг/дм ³	
	у вихідному фільтраті ¹	у пермеаті		до системи каналізації м. Києва [166]	до водних об'єктів [36]
		за розрахунком	одержаному за умов полігону		
Na ⁺	1 400	52,1	44,0	200	200
K ⁺	1 100	41,3	33,0	—*	—*
Ca ²⁺	100	0,5	< 0,6	те саме	те саме
Mg ²⁺	88,0	< 1,0	< 1,0	те саме	те саме
N-NH ₄ ⁺	1 000	36,0	32,0	20,0	2,0
SO ₄ ²⁻	48,0	< 2,0	< 2,0	380	500
Cl ⁻	2 400	192	105	240	350
NO ₃ ⁻	540	23,0	< 0,1	45,0	45,0

Примітки: * показник не регламентований.

В обох випадках пермеат після зворотноосмотичного знесолення може бути скинутим не тільки на міські очисні споруди біологічного очищення, але і в водойми за всіма розглянутими показниками, крім вмісту іонів NH₄⁺, невисока затримуюча здатність яких зворотноосмотичними мембранами пов'язана з їх відносно низькою гідратуючою здатністю – як відомо, ступінь гідратації іонів залежить як від величини заряду, так і від їх розміру. Чим вище заряд і менше розміри іону, т.е. чим вища питома густина заряду, і тим сильніше виражена його гідратуюча здатність. Радіус іону NH₄⁺ (0,168 нм) значно менший, ніж, наприклад, іону Na⁺ (0,098 нм), тому і RNa⁺ > RNH₄⁺.

З огляду на відносно невелику затримуючу здатність мембрани ESPA-1 за іонами NH₄⁺ – 96,8–96,4 % (див. рис. 4.3) і низьку ГДК на їх скидання,

очевидно, що амонійні сполуки бажано видалити з фільтрату до стадії зворотного осмосу.

Отже, при знесоленні фільтрату полігону ТПВ № 5 низьконапірним зворотним осмосом був отриманий цілком позитивний результат.

Порівняння результатів досліджень, наведених в табл. 4.3, з вмістом основних неорганічних складових фільтратів декількох полігонів ТПВ України (табл. 4.5), дозволяє зробити висновки відносно можливості застосування низьконапірного зворотного осмосу для очищення не тільки фільтрату полігону ТПВ № 5, але й фільтратів інших «старих» і стабілізованих полігонів.

Таблиця 4.5. Основні неорганічні складові деяких фільтратів полігонів ТПВ України

Показники, мг/дм ³	Фільтрат полігону				
	№ 1 м. Києва		м. Васильків [394]	м. Львів [395]	м. Суми [396]
	вихідний	пермеат			
Na ⁺	2 310	68,9	5 210	4 200	6 640
K ⁺	2 018	56,6	3 620	2 400	5 700
Ca ²⁺	230	0,5	495	193	605
Mg ²⁺	180	0,2	205	450	380
N-NH ₄ ⁺	370	16,1	1 496	324	2 459
SO ₄ ²⁻	980	2,0	6 522	551	22
Cl ⁻	3 395	237	753	4 751	10 000
NO ₃ ⁻	300	14,3	2,0	9,6	114,1
NO ₂ ⁻	не визначали	не визначали	2,9	0,6	16,6

Компоненти, що присутні у невеликій кількості, а саме: фосфат-, нітрат- і нітрит-іони, можуть бути видалені до рівня ГДК на скидання на міські очисні споруди біологічного очищення при наявності у тій кількості, в якій вони містяться в фільтратах, до найвищих ступенів відбору пермеату, тому їх концентрація в фільтратах не є лімітуючою. Якщо С₀ нітритів виявиться більшою від такої, що дозволяє одержати пермеат з вмістом

нітритів \leq ГДК на скидання, останні можна легко окиснити пероксидом водню до нітратів (рис. 4.15), ГДК на скидання яких значно вища.

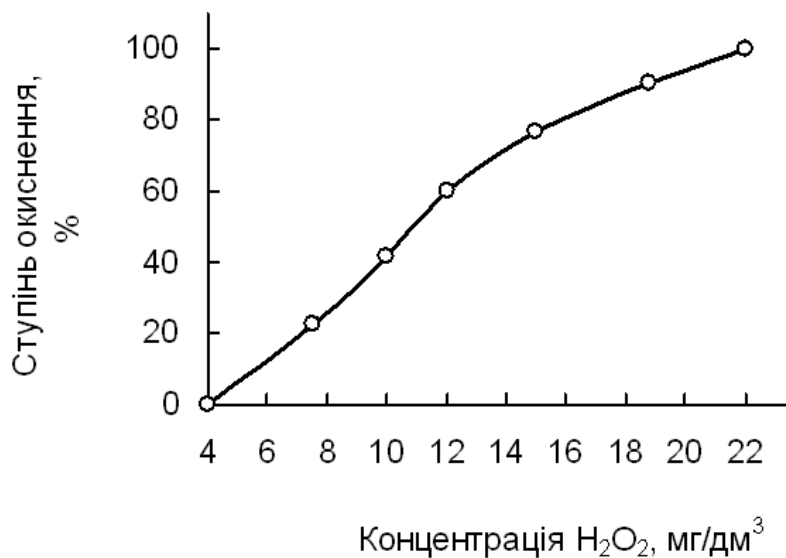


Рисунок 4.15 – Залежність ступеня окиснення іонів NO_2^- до іонів NO_3^- від концентрації введеного пероксиду водню при вихідному вмісті іонів NO_2^- 50 мг/дм³

Можливість видалення до норм на скидання складових фільтратів з більш високою концентрацією потребує розгляду в випадку кожного полігону окремо з урахуванням вмісту конкретного політванту.

У фільтраті полігону ТПВ № 1 вміст амонійних сполук відносно невеликий (див. табл. 4.5), і попереднє видалення амонійного азоту не потрібне. У цьому випадку вміст іонів SO_4^{2-} і Na^+ дозволяє здійснювати зворотноосмотичне знесолення до високих значень конверсійного співвідношення, проте концентрація хлоридів тут значно вища, ніж у фільтраті полігону ТПВ № 5. Проведений розрахунок показав, що тільки до $k \leq 35\%$ можливе одержання пермеату з вмістом хлоридів до їх ГДК на скидання, а вміст у пермеаті амонійного азоту вказує на необхідність його скидання на міські очисні споруди (див. табл. 4.3 і 4.5).

Склад фільтратів трьох останніх полігонів через завищений вміст того або іншого компонента не дозволяє досягти їх ГДК на скидання і тому потребує при знесоленні застосування більш селективних мембран високого тиску. Проте автори роботи [420] математичною обробкою експериментальних результатів за допомогою програми ROSA (Reverse Osmosis System Analysis) показали, що використання одноступеневої системи знесолення з мембранами високого тиску майже в 1,4 рази дорожче, ніж двоступеневого знесолення з мембранами низького тиску.

Можна припустити, що нанофільтраційне зниження солевмісту на першій стадії було б ще економічнішим, ніж зворотноосмотичне. Однак при одночасній присутності в розчинах одно- та двовалентних іонів зі зростанням концентрації розчину відбувається суттєве зниження затримування одновалентних іонів, як, наприклад, це спостерігалось для іонів Na^+ і SO_4^{2-} (рис. 4.16) [397], і що неодноразово відмічалось іншими авторами [421–427].

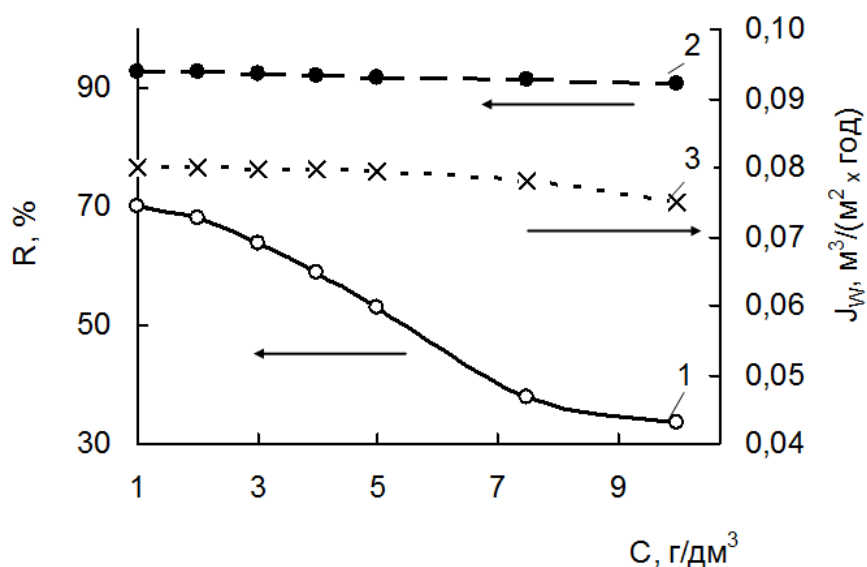


Рисунок 4.16 – Залежність затримуючої здатності мембрани ОПМН-П за іонами Na^+ (1) і SO_4^{2-} (2), а також її питомої продуктивності (3) від вихідного вмісту іонів Na^+ при вихідному вмісті іонів SO_4^{2-} 6,5 г/дм³ і $\Delta P = 1,5$ МПа

Це явище пов'язано з тим, що ступінь затримування нанофільтраційних мембран багато в чому визначається доннанівською рівновагою, на яку суттєвий вплив має заряд їх поверхні [421–425], тому затримування збільшується зі зростанням валентності іонів.

Якщо розчин містить двовалентні катіони й аніони, їх затримування максимальне, тобто селективність мембрани близька до 100%. При наявності в розчині суміші дво- і одновалентних катіонів при одновалентних аніонах, двовалентні катіони ефективно затримуються мембраною, тоді як одновалентні аніони затримуються в значно меншому ступені та проходять крізь неї до пермеату. Для того, щоб відновити електронейтральність розчину з обох сторін мембрани, потік одновалентних катіонів крізь мембрану до пермеату збільшується.

Підвищення концентрації двовалентних катіонів призводить до зростання ступеня переходу одновалентних аніонів у пермеат і, відповідно, збільшення там і одновалентних катіонів. Як результат, при певній концентрації двовалентних катіонів може відбутись перехід від їх позитивної до негативної селективності. Відтак, незважаючи на більшу економічність нанофільтрації завдяки вищій питомій продуктивності нанофільтраційних мембран (див. рис. 4.3 і 4.16), на першій стадії має застосовуватись зворотний осмос низького тиску. Винятком можуть бути випадки завеликого вмісту регламентованого на скидання двовалентного іону, як, наприклад це має місце для полігону м. Василькова, де вміст сульфатів становить $6\,522\text{ мг/дм}^3$ [394]. Нанофільтраційна обробка в даному випадку згідно з даними, наведеними на рис. 4.16, при вмісті іонів Na^+ $5\,210$ (див. табл. 4.5) дозволить отримати пермеат із вмістом сульфатів ~ 530 й іонів Na^+ $\sim 2\,600\text{ мг/дм}^3$, що не повинно викликати ускладнень при подальшому зворотноосмотичному фільтруванні на другому ступені (див. табл. 4.3).

Таким чином, згідно з результатами здійснених досліджень, низьконапірний зворотний осмос цілком може застосовуватись при

знесоленні фільтратів «старих» і стабілізованих полігонів ТПВ. У тих випадках, коли вміст одного або декількох складових міститься в фільтраті в кількості, що не дозволяє досягти ГДК на скидання, слушно використати другу стадію низьконапірного зворотного осмосу або в деяких випадках нанофільтрацію. Особливо важливим є той факт, що при цьому не обов'язково повинні використовуватись мембрани марки Hydranautics ESPA-1 – при порівнянні основних характеристик мембранних елементів провідних світових виробників: Nitto Denko/Hydranautics, Dow/Filmtec, GE Water/Desal, Toray/TM, Koch/Fluid Systems і Saehan/CSM, автори [390; 391, с. 18–22] прийшли до висновку, що однотипні мембранні елементи від різних виробників мають, за рідкісним винятком, досить близькі характеристики. Цей факт, а також відповідність більшості типів елементів міжнародним стандартам робить їх взаємозамінними при виборі того або іншого виробника.

Про ефективність очищення фільтрату з використанням комплексу запропонованих методів, а саме: гальванокоагуляції в поєднанні з каталітичним окисненням і зворотного осмосу низького тиску можна судити за результатами високоефективної рідинної хроматографії і хромато-мас-спектроскопії, що представлені у табл. 4.6.

4.3. Регенерація зворотноосмотичних поліамідних мембран

При зворотноосмотичній обробці вихідного фільтрату польгону ТПВ № 5 з часом спостерігалось різке падіння питомої продуктивності (рис. 4.17, крива 1).

Таке безперервне зниження продуктивності свідчить про накопичення відкладень на поверхні мембрани [172, с. 58; 401, р. 447]. Попереднє очищення фільтрату гальванокоагуляцією значно поліщило умови проведення зворотного осмосу: зниження J_w відбувалося набагато

повільніше (рис. 4.17, крива 2) – за 8 год вона зменшилась на 38,7 %, тоді як за той же час у першому випадку – на 71,9 %.

Таблиця 4.6. Ефективність очищення фільтрату полігону ТПВ від нелетких органічних сполук за результатами високоефективної рідинної хроматографії і хромато-мас-спектроскопії

Зразок	Фракції ММР органічних сполук					Інтенсивність детектору
	1	2	3	4	5	
Вихідний фільтрат	100 000	45 000 – 25 000	20 000	12 000 – 5 800	5 800 – 1 000	900
Гальванокоагуляція	100 000	—	—	12 400 – 5 000	5 000 – 1 000	525
Гальванокоагуляція + каталітичне окиснення	—	—	—	12 400 – 5 000	5 000 – 1 000	270
ЗО, 10 % відбору	—	—	—	12 400 – 1 000	—	7
ЗО, 60 % відбору	—	—	—	12 400 – 1 000	—	12

Примітка: 1 фракція – амідини; 2 фракція – СПАР + ксантини и частково зелені й помаранчеві меланоїдини; 3 фракція – СПАР + помаранчеві, жовті та червоні меланоїдини; 4 фракція – коричневі та бурі меланоїдини; 5 фракція – сахариди, аміносахариді, глікозиді, нуклеотиді, нуклеозиді, нуклеїнові кислоти, амінокислоті, пептиді, білки й інші сполуки (біоПАР)

Це підтверджують дані з мембранного фільтрування, подані в координатах рівняння (3.4), що відповідає випадку утворення осаду на мембрані (рис. 4.18).

При очищенні вихідного фільтрату протягом перших 4-х год процес підпорядковувався зазначеній закономірності, надалі об'ємний потік різко знижувався під впливом стиснення утвореного осаду (див. рис. 4.18, крива 1). На відміну від цього випадку на прямій, яка характеризує зворотноосмотичне очищення фільтрату, попередньо обробленого ГК, відсутня ділянка різкого зниження об'ємного потоку. Це означає, що утворений шар відкладень не

досягав значної товщини і тому не піддавався стисненню (див. рис. 4.18, пряма 2).

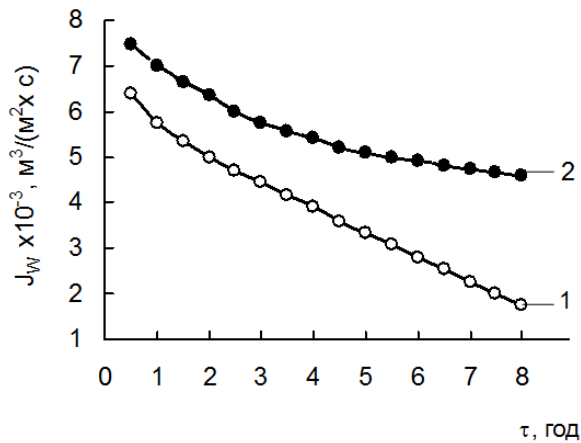


Рисунок 4.17 – Залежність питомої продуктивності мембрани ESPA-1 від тривалості зворотньо-осмотичного очищення вихідного фільтрату (1) і фільтрату після гальванокоагуляційної передобробки (2)

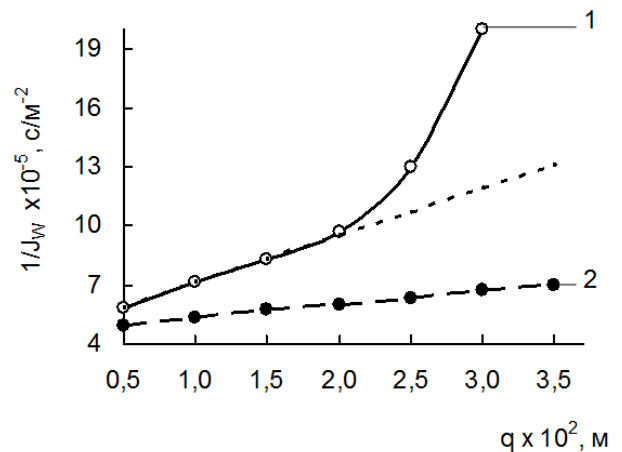


Рисунок 4.18 – Зміни питомої продуктивності мембрани ESPA-1 в координатах рівняння (3.4) при зворотньоосмотичному очищенні зразків фільтрату полігону № 5: вихідного (1) і попередньо обробленого гальванокоагуляцією

Нахил прямих, який характеризує швидкість відкладення осаду і кількісно виражається значенням констант k_4 рівняння (3.4), показує, що в другому випадку відкладення осаду на мембранній поверхні відбувалося зі значно меншою швидкістю – константа k_4 становила $0,67 \times 10^7$ порівняно з $2,47 \times 10^7 \text{ с м}^{-2}$ для вихідного фільтрату. Проте як би не поліпшила процес зворотньоосмотичного очищення попередня обробка фільтрату, осадоутворення все одно спостерігалось.

Досвід показує, що застосування навіть найефективніших систем попереднього очищення не забезпечує повного запобігання відкладення осадів. Для періодичного звільнення поверхні мембран від відкладень і відновлення їх продуктивності призначена регенерація, яка є невід'ємним

елементом при здійсненні будь-якого мембранного процесу [391, с. 128–134; 402, с. 47–54]. Звичайно регенерацію здійснюють по досягненні 10–15 % зниження продуктивності, оскільки при більшому її зниження характеристики мембрани незворотно погіршуються [391, с. 170–175]. У кінцевому підсумку, ефективність регенерації визначає термін служби мембран, і, таким чином, й економічність проведення процесу.

Методи регенерації мембран можуть бути розділені на чотири групи [428, 429]:

– механічні за допомогою м'яких губчастих куль, які перемішуються вздовж мембрани потоком вихідного розчину [429];

– гідродинамічні, коли регенерація здійснюється зворотним током пермеату або ретентату [430–434], подачею в проточні камери бульбашок повітря [433, 435–441] або вуглекислого газу [442, 443], проте за допомогою цих методів удається видалити тільки слабо зв'язані з мембраною осади [428];

– фізичні, коли регенерація відбувається за рахунок накладення різного роду фізичних полів – магнітного [444, 445], ультразвукового [446–449] й електричного [449–453]; фізичні методи наразі можна розглядати як гіпотетичні, що не вийшли за рамки лабораторних досліджень [447];

– хімічні, які на практиці використовуються найбільш широко. Їх часто називають промиванням, яке зводиться до періодичного заповнення міжмембранних каналів хімічними реагентами з метою розчинення утворених відкладень [391, с. 166–169; 428]. Вибір реагентів для промивання є важливою частиною загальної технології мембранного процесу на конкретному об'єкті.

Промивні розчини прийнято готувати на пермеаті, що виробляється зворотноосмотичною установкою. Змив розчину з внутрішньої поверхні установки також здійснюється пермеатом [391, с. 168–169; 403].

У рамках проекту «Розробка промислових розчинів для промивки мембран установки очисних споруд РОСНЕМ на полігоні № 5» були проведені дослідження ефективності низки реагентів для очищення поліамідних зворотноосмотичних мембран від забруднень, які відкладаються на їх поверхні в процесі обробки фільтратів полігонів ТПВ. Для експериментів були використані відпрацьовані поліамідні мембрани зі зворотноосмотичної установки РОСНЕМ на полігоні ТПВ № 5 з такими вихідними характеристиками: питомою продуктивністю $\sim 0,0075 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \times \text{год})$ і затримуючою здатністю за іонами Ca^{2+} 97 %, які після припинення використання мембран знизились відповідно до $0,0025 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \times \text{год})$, тобто більше, ніж на 66 %, і до 37,9 %.

На сьогодні добір складу промивних розчинів в основному залишається емпіричним, оскільки більшість чинників, які діють у реальних процесах утворення та руйнування осадів, дуже важко врахувати внаслідок складних

взаємозв'язків між ними в нерівноважних умовах перебігу процесів на поверхні мембран [172, с. 72].

За відправний був обраний склад промивного розчину для регенерації поліамідних композитних мембран від органічних відкладень, заліза, силікатів і сульфату кальцію, що містить 0,2 кг триполіфосфату натрію, 0,08 кг етилендіамінтетраоцтової кислоти (трилон Б) та воду до 10 дм^3 з коригуванням рН гідроксидом натрію [454]. Цей вибір ґрунтувався на таких міркуваннях:

– фосфати лужних металів виконують роль пептизуючих і дефлокулюючих реагентів, сприяють пом'якшенню води та видаленню солей жорсткості, руйнуючи структуру відкладень і переводячи їх частинки до розчину [187, с. 331; 391, с. 70; 455];

– трилон Б – широко використовуваний при регенерації мембран комплексуючий реагент (ліганд) [23, с. 70; 71; 75], який посилює ефект впливу фосфатів [187, с. 271; 391, с. 69; 455];

– проведення промивок при рН ~ 9 рекомендовано при наявності в очищуваній воді значної кількості органічних речовин [428; 455]. Враховуючи, що поліамідні мембрани здатні зберігати свої робочі характеристики в інтервалі значень рН 3–10 [133; 172; 403 с. 73], цю умову можна вважати прийнятною.

При обробці фосфатним промивним розчином забрудненої мембрани її питома продуктивність підвищилась лише на 13,8 %, тоді як затримування іонів Ca^{2+} практично не змінилось і дорівнювало 39,0 % (рис. 4.19, криві 1, 1') [416].

Як відомо, поверхнево-активні речовини (ПАР) сприяють змочуванню поверхні, що очищується, внаслідок чого частинки забруднювача переходять до об'єму розчину. Одночасно відбувається стабілізація частинок, яка запобігає їх злипанню та повторному осадженню на мембранну поверхню [187, с. 11]. Для поліпшення регенеруючої дії фосфатного промивного розчину були використані аніонні поверхнево-активні речовини з аліфатичним і ароматичним вуглецевим ланцюгом – відповідно додецилсульфат натрію (NaДДС) і сульфонол, катіоноактивна (етоній) і неіоногенна (ОП-10), які вводили до розчинів у кількості, що дорівнювала критичній концентрації міцелоутворення (ККМ), а також у кількості нижче та вище ККМ з метою виявлення впливу міцелоутворення на регенеруючі властивості розчинів.

Як показано на рис. 4.19, криві 2, 2', при збільшенні в промивному розчині кількості NaДДС спостерігалось відчутне покращення як J_w , так і R мембрани при вмісті ПАР, що приблизно дорівнював його ККМ (2,073 г/дм³ [187, с. 276]) – затримуюча здатність мембрани відновилась на 57,3, питома продуктивність – на 63,6 %. Очевидно, при $C_{\text{NaДДС}} > \text{ККМ}$ відбувалась

солюбілізація забруднень – мимовільний перехід до розчину нерозчинних або малорозчинних речовин під дією ПАР.

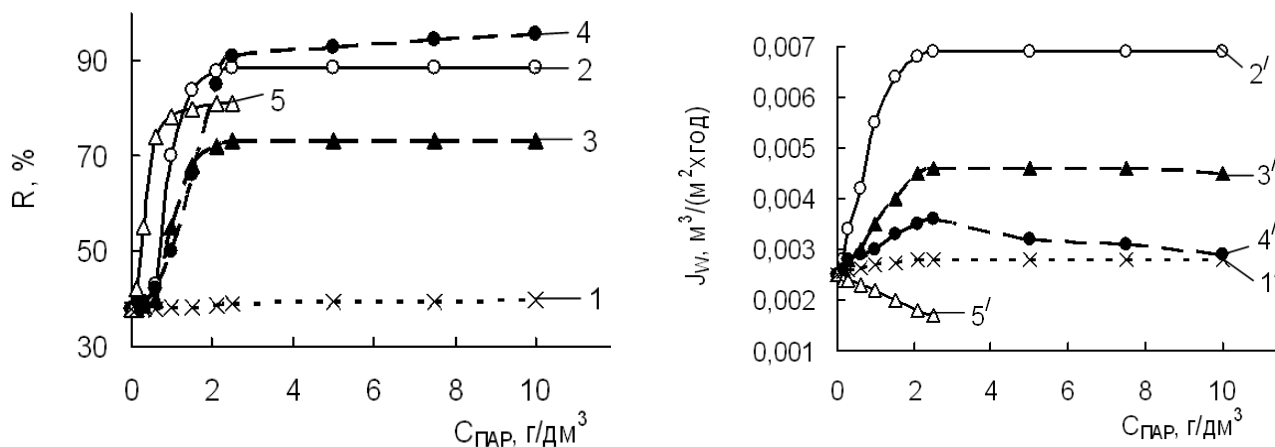


Рисунок 4.19 – Залежність затримуючої здатності за іонами Ca^{2+} (1–5) і питомої продуктивності (1'–5') поліамідної мембрани від кількості введеного до промивного розчину NaДДС (2, 2'), сульфонулу (3, 3'), етонію (4, 4') і ОП-10 (5, 5'); 1, 1' – характеристики мембрани, обробленої промивним розчином, який не містив ПАР

Регенеруюча дія промивного розчину із сульфонулом носила аналогічний характер – відбувалось покращення мембранних характеристик в області ККМ (1,88 г/дм^3 [187, с. 284]) (див. рис. 4.19, криві 3, 3'). Проте ефект відновлення виявився значно нижчим – R зростає лише на 48,2, J_w – на 45,7 %. Слід припустити, що ароматичне ядро в молекулі сульфонулу створювало стеричні перешкоди підходу його молекул до частинок забруднень.

При використанні етонію до його вмісту \approx ККМ (1,87 г/дм^3 [187, с. 294]) спостерігалось інтенсивне збільшення $R_{\text{Ca}^{2+}}$, яке уповільнювалось, але не припинялося і надалі; ефект у межах досліджених концентрацій перевищував дію NaДДС і становив 60,4 % (див. рис. 4.19, крива 4). Поліпшення очищення мембранної поверхні в присутності катіонної ПАР

порівняно з дією аніонної пояснюється, очевидно, електростатичною взаємодією заряду забрудника та ПАР – основна складова обмежено летких органічних сполук фільтрату – меланоїдини при $pH > 3$ присутні в розчинах у вигляді поліаніонів за рахунок іонізації карбоксильних груп і пригнічення такої амінних груп [252, с. 139–142]. Ефект посилювався при концентраціях ПАР $>$ ККМ дією солюбілізації.

Питома продуктивність мембрани при $C_{\text{ЕТОНИЮ}} < \text{ККМ}$ хоч і не набагато, всього на 30,6 %, збільшилася, але з подальшим підвищенням вмісту етонію в розчині до $C_{\text{ЕТОНИЮ}} \geq \text{ККМ}$ знизилася практично до вихідного значення (див. рис. 4.19, крива 4'). У цьому випадку різнойменність заряду ПАР і мембранної поверхні, яка при $pH > 5,72$ (рис. 4.7) заряджена негативно, сприяє адсорбції етонію на її поверхні, перешкоджаючи потоку очищеної води. Як результат, покращується затримуюча здатність мембрани й одночасно погіршується її питома продуктивність.

При введенні до промивного розчину ОП-10 спостерігалось зростання затримуючої здатності мембрани та зниження її питомої продуктивності навіть порівняно із забрудненою мембраною (рис. 4.19, криві 5, 5'). Одержаний результат підтверджує дані роботи [456] відносно набрякання поліамідних мембран в розчинах, які містять неіоногенні ПАР.

Відомо, що кращій дії регенераційних розчинів сприяє введення до їх складу органічних розчинників, зокрема нижчих спиртів [172, с. 73; 391, с. 68–69; 455], при цьому вміст спирту іноді може перевищувати 50 % [455]. Щодо збереженості мембрани за цих умов, то по відношенню до розчинників поліаміди вважають стійкими полімерами [457, с. 495–508]. Добавка до промивного розчину з вмістом NaДДС ізопропілового спирту (ІПС) забезпечила відновлення робочих характеристик мембрани при його вмісті, що дорівнював ~ 12 %, майже до вихідного рівня (рис. 4.20) – R мембрани становила 96,4 %, $J_w = 0,0074 \text{ м}^2/(\text{м}^3 \cdot \text{год})$. Такий вплив додавання ІПС можна пояснити підвищенням гідрофільності мембрани.

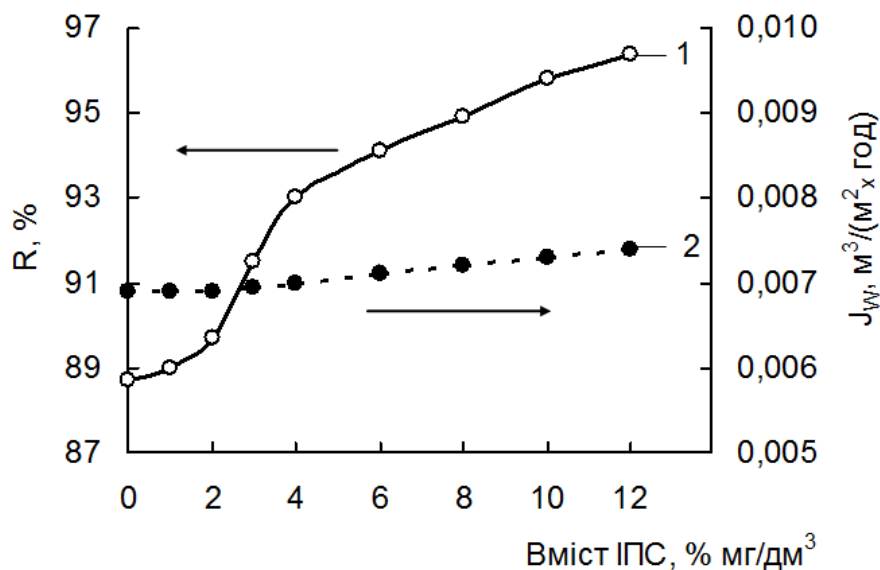


Рисунок 4.20 – Залежність $R_{Ca^{2+}}$ (1) і J_w (2) поліамідної мембрани від концентрації введеного до промивного розчину крім NaДДС ізопропилового спирту

Для перевірки ефективності промивного розчину для регенерації мембран від органічних забруднень розчин в об'ємі 200 дм³ був використаний для промивання мембран установки очисних споруд РОСНЕМ ПТПВ № 5 у с. Підгірці Київської обл. протягом 90 хв відповідно до прийнятої на установці технології.

Після випробувань один із модулів установки був відкритий і проведена оцінка ефективності очищення мембран, стан яких після регенерації був оцінений як хороший. Розроблений розчин був рекомендований ВАТ «Київспецтранс» для регенерації мембран в експлуатаційних умовах на установці очисних споруд РОСНЕМ.

Склад розробленого промивного розчину захищений патентом України 76544 [458].

ВИСНОВОК

На сьогодні зворотний осмос широко використовується при очищенні фільтратів полігонів ТПВ завдяки незаперечним його перевагам перед іншими процесами розділення. Робочий тиск при зворотноосмотичній обробці фільтратів полігонів ТПВ лежить в інтервалі від 3,6 до 6,0 МПа залежно від вмісту солей, проте іноді використовується і більш високий тиск – до 20,0 МПа. Але економічність зворотноосмотичних процесів значною мірою залежить від тиску, при якому вони здійснюються: чим менший тиск, тим нижчі енергетичні витрати та простіше технологічне обладнання.

Показана доцільність використання низьконапірного зворотного осмосу в очищенні фільтратів полігонів ТПВ на прикладі композитної поліамідної мембрани ESPA-1: очищення від компонентів, які вносять основний вклад до складу фільтратів київських полігонів № 1 і № 5, а також деяких інших полігонів ТПВ України, а саме іонів Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Cl^- і SO_4^{2-} до регламентованих норм найбільш ефективно здійснювати під тиском 1,5–2,0 МПа.

На підставі цих досліджень здійснені розрахунки очікуваного вмісту основних складових фільтрату полігону ТПВ № 5 у пермеаті зворотного осмосу і показано, що отриманий пермеат за всіма показниками, крім амонійного азоту, може бути скинутий у водойми. Розрахований солевміст практично співпав із солевмістом пермеату, отриманого за умов полігону на дослідній установці.

Порівняння одержаних результатів за складом пермеату низьконапірного зворотного осмосу з вмістом основних неорганічних складових фільтратів декількох полігонів ТПВ України дозволило зробити прогнози відносно можливості застосування низьконапірного зворотного осмосу для очищенні не тільки фільтрату полігону ТПВ № 5, але й фільтратів інших полігонів. Розрахунок показав, що в випадку фільтрату полігону ТПВ

№ 1 можливе одержання пермеату, що відповідає ГДК, яка дозволяє його скидання на міські очисні споруди.

Коли склад фільтратів полігонів через значний вміст того або іншого компоненту не дозволяє досягти їх ГДК на скидання, можливі два випадки: або застосувати другу стадію зворотного осмосу низького тиску, що майже в 1,4 рази дешевше, ніж використання одноступеневої системи знесолення з мембранами високого тиску, або при зavelикому вмісті двовалентних іонів на першій стадії використати нанофільтраційну мембрану.

У випадку амонійних сполук їх видалення низьконапірним зворотним осмосом при рН вихідної води > 8 стає неефективним, тому амонійні сполуки належить видаляти з фільтратів до стадії зворотного осмосу.

Результати досліджень показали, що процес зворотноосмотичного знесолення низьконапірної зворотноосмотичної мембрани ESPA-1 контролюється сумісною дією капілярно-фільтраційного механізму мембранної проникності, на що вказують сталі значення її затримуючої здатності, розташовані в порядку зменшення в ряд, який співпадає з рядом зменшення теплот гідратації відповідних іонів, а також якоюсь мірою і зарядовим механізмом.

На прикладі відпрацьованих поліамідних мембран зі зворотноосмотичної установки ROСHEM на полігоні ТПВ № 5 досліджена ефективність низки сполук як компонентів промивного розчину для очищення поліамідних зворотноосмотичних мембран від забруднень, які відкладаються на їх поверхні в процесі обробки фільтратів полігонів ТПВ: фосфатно-трилоновий розчин з добавкою додецилсульфату натрію й ізопропілового спирту забезпечує повернення робочих характеристик мембрани майже до вихідного рівня.

Проведений комплекс досліджень дозволив розробити технологічний регламент з освоєння виробництва запропонованого промивного розчину та провести його експлуатаційні випробування при промиванні мембран

установки очисних споруд РОСНЕМ полігону № 5. Розроблений розчин був рекомендований ВАТ «Київспецтранс» для регенерації мембран в експлуатаційних умовах на установці очисних споруд РОСНЕМ.

Склад розробленого промивного розчину захищений патентом України.

Згідно з результатами здійснених досліджень, низьконапірний зворотний осмос можна вважати цілком придатним для знесолення фільтратів полігонів ТПВ.

РОЗДІЛ 5

ВИДАЛЕННЯ АМОНІЙНИХ СПОЛУК ІЗ ФІЛЬТРАТІВ ПОЛІГОНІВ ТПВ

Вивчення можливостей зворотного осмосу низького тиску стосовно видалення амонійних сполук із стічних вод показало, що для досягнення регламентованих норм скидання на міські споруди біологічного очищення (20,0 мг/дм³ за амонійним азотом [36]) ЗО ефективний тільки до вмісту іонів NH₄⁺ ~ 400 мг/дм³ [416]. Проте в балансі полігонів ТПВ, де вони утворюються за рахунок процесів біохімічної деградації білкових речовин і дезамінування амінокислот [25], на амонійний азот припадає значна частина [1, с. 85]. Так, за даними [459] в фільтратах "молодих" і "старих" полігонів вміст амонійного азоту становить відповідно 790–2915 і ~ 370 мг/дм³. За нашими даними в фільтраті полігону ТПВ № 5 міститься близько 1,5 г/дм³ іонів NH₄⁺, проте їх кількість може доходити до 5 г/дм³ [333; 364; 460]. Отже, в випадку, коли вміст амонійних сполук у фільтратах полігонів ТПВ перевищує 400 мг/дм³, зворотному осмосу має передувати процес, здатний істотно знизити вміст іонів NH₄⁺.

Утворення в фільтратах полігонів ТПВ сполук амонію, включених до ряду основних показників при оцінці ступеня очищення стічних вод [45], є значною екологічною проблемою. Крім порушення балансу поживних речовин і стимулювання евтрофікації внаслідок перенесення їх з фільтратами поверхневим стоком і інфільтрації у підземні водоносні горизонти та міграції разом з підземним потоком, наявність сполук амонію сприяє збільшенню витрат хлору при хлоруванні на водоочисних спорудах і викликає збільшення поглинання розчиненого кисню. Навіть амонієвмісні води, що надходять до міської каналізаційної системи, повинні задовольняти певним вимогам для запобігання змін параметрів технологічного процесу біологічного очищення стічних вод, оскільки азот – компонент матеріалу клітин мікроорганізмів [10, с. 46–47; 461, с. 161–162; 462, с. 131; 463, с. 71–73].

Проблема очищення стічних вод від іонів амонію вирішується біологічною нітрифікацією, окисненням та іонним обміном, проте більшість з цих методів має низку недоліків, що обмежує область їх застосування.

Так, біологічне очищення передбачає двофазове проведення цього процесу: аеробного окиснення амонійного азоту до нітрату через проміжний продукт – нітрит, й анаеробного їх відновлення до газоподібного азоту. Однак нітрифікуючі бактерії досить чутливі до зовнішніх умов, відрізняються незначним приростом і легко витісняються іншими бактеріями. До того ж метод потребує громіздкого обладнання та характеризується низькою продуктивністю, тому при незначних об'ємах стічних вод його застосування недоцільне [461, с. 408–410; 462, с. 396–396; 463, с. 424–431].

Окиснення амонійних сполук звичайно здійснюють за рахунок озонування або хлорування. При озонуванні відбувається повне окиснення амонію до нітратів. При обробці води хлором утворюються хлораміни. Хлорування з наступним фільтруванням через активне вугілля дозволяє видалити амонійний азот на 80–100 %, проте спосіб вартісний і економічно вигідний тільки при вмісті азоту не більше, ніж 3–5 мг/дм³. Взагалі метод окиснення застосовують для очищення стічних вод з невисоким вмістом амонію. Крім того, використання озону та хлору пов'язане з великими витратами та підвищеною небезпекою, а передозування хлору призводить до того, що майже весь хлор, який уводиться, відновлюється до хлорид-іонів, підвищуючи вміст розчинених солей в очищеній воді [461, с. 411; 462, с. 367; 463, с. 222; 464, с. 425; 15].

Іонний обмін на синтетичних і природних іонообмінних матеріалах дозволяє здійснювати ефективне очищення від сполук амонію [461, с. 413; 462, с. 397]. Найбільший інтерес викликає іонний обмін на природних цеолітах – кліноптилолітах, при цьому регенераційні розчини, що містять іони NH_4^+ і Cl^- , утилізують як рідке добриво [464, с. 424–425; 465, с. 48; 466–

471]. Недоліком цього методу є втрата механічної міцності зерен кліноптилоліту вже після декількох циклів фільтрування та регенерації, що потребує його заміни [464, с. 424–425].

Іноді використовують віддувку аміаку повітрям, але спосіб вилучення амонійного азоту аерацією потребує підлужування до рН 9,5–11,5 і малоефективний при низьких температурах [464, с. 424; 465, с. 48; 472]. До того ж аерація аміаку призводить до забруднення атмосфери [464, с. 424].

На сьогодні проявляється підвищений інтерес до видалення амонійних сполук із стічних вод [473–493], у тому числі і з фільтратів полігонів ТПВ [71, 494], осадженням його в вигляді струвіту – гексагідрату магнійамонійфосфату.

Однією з причин такої зацікавленості є той факт, що струвіт може використовуватися в сільському господарстві як добриво, яке містить цінні поживні речовини – азот, фосфор і магній одночасно. Він практично не розчиняється в воді при нейтральних і лужних рН, тому його застосування не повинно підвищувати рівень нутрієнтів у природних водах. У силу своєї нерозчинності струвіт має пролонговану дію – поживні речовини вивільняються з набагато меншою швидкістю, ніж при використанні інших добрив. Рослина ж, відчуваючи дефіцит поживних речовин, генерує лимонну кислоту, що сприяє розчиненню струвіту. Важливою перевагою цього добрива також є той факт, що при його осадженні захоплюється домішок, у тому числі важких металів, який за кількістю на два – три порядки менший, ніж містять інші комерційні добрива [475; 476; 478, р. 7; 485]. Але через високу вартість отримання з сировини – оксиду магнію, ортофосфатної кислоти й аміаку, струвіт широко промисловістю не випускається.

Незважаючи на те, що реакція утворення струвіту неодноразово досліджувалася, відзначаються істотні розбіжності з приводу оптимального рН його осадження та співвідношення компонентів реакції (NH_4^+ : PO_4^{3-} :

Mg²⁺). Також не менш неоднозначний і вибір джерела іонів Mg²⁺, що є лімітуючим елементом у даному процесі.

За джерело іонів Mg²⁺ був обраний оксид магнію. Цей вибір обумовлений такими міркуваннями. При використанні хлориду [71; 482, р. 8, 486; 487; 488 р. 7; 494] і сульфату магнію [71; 492; 493] води, що оброблені з їх застосуванням, мають високий солевміст. Використання MgO мінімізує підвищення мінералізації після осадження завдяки відсутності додаткової кількості аніонів. І хоч за відомостями [476] використання MgO дозволяє видалити іони NH₄⁺ на 48–58 %, тоді як використання MgCl₂ – більш, ніж на 95 %, автори [482, р. 15–16; 483] показали, що низька розчинність MgO не перешкоджає швидкості утворення струвіту, і при цьому вміст амонійного азоту може бути знижено на 98–99 %.

Також слід додати, що утворення струвіту супроводжується зниженням рН системи [484], і використання MgO, як джерела магнію, сприяє зв'язуванню іонів Н⁺. Крім того, оксид магнію значно дешевший хлориду магнію.

За джерело фосфатів була обрана ортофосфатна кислота з урахуванням відсутності в цьому випадку додаткової кількості катіонів.

З метою визначення операційних параметрів осадження струвіту з використанням оксиду магнію були здійснені лабораторні експерименти з визначення залежності зв'язування іонів NH₄⁺ від вихідного значення рН при проведенні реакції, тривалості осадження та співвідношення компонентів реакції.

5.1. Вплив вихідного значення рН реакційного середовища на видалення іонів NH₄⁺

Відносно одного з основних параметрів, які впливають на осадження струвіту – вихідного значення рН, у роботах різних авторів є значні

розбіжності. Так, наводяться значення рН 8,0–9,0 [483], 8,5 [477], 8,5–9,0 [71], 8,1–9,4 [478, р. 27–28], 8,5–9,5 [487], 9,0 [479; 486; 493], 8,9–9,25 [481], 9,5–10,3 [489]. Називаються й більш низькі значення – 7,5–9,0 [474], 6,0–8,0 [480] і навіть 5,3 [476].

Результати, представлені в табл. 5.1 [495], показують, що при використанні оксиду магнію в усіх випадках протягом реакції спостерігалось підвищення рН за рахунок гідратації MgO. Також з табл. 5.1 випливає, що зі збільшенням вихідного рН реакційного середовища (pH_0) в межах значень 4,51÷6,29 кількість іонів NH_4^+ , зв'язаних у струвіт (Q_C), зростала. Це обумовлено погіршенням розчинності струвіту (S_C), яка була досліджена авторами роботи [476].

Таблиця 5.1. Вплив pH_0 на pH_K і частину зв'язаних у струвіт іонів NH_4^+ при їх вихідному вмісті 1 000 мг/дм³, стехіометричному співвідношенні реагентів і тривалості процесу 30 хв*

pH_0	Вміст, %		S_C , мг/дм ³	pH_K	Вміст, %		S_C , мг/дм ³	Q, %
	NH_4^+	NH_3			NH_4^+	NH_3		
4,51	100	практично відсутній	4 000	6,69	100	практично відсутній	271	60,0
5,28	100	те саме	1300	6,70	100	те саме	264	61,0
5,61	100	”	846	6,83	100	”	239	71,0
5,76	100	”	715	6,97	99,5	0,5	179	85,0
5,95	100	”	577	7,26	99,2	0,8	125	93,0
6,29	100	”	410	8,43	88,0	12,0	практично нерозчинний	95,2
6,45	100	”	343	8,73	75,0	25,0	те саме	94,8
6,71	100	”	264	9,00	65,2	34,8	”	92,5
6,83	100	”	239	9,15	59,1	45,9	”	90,2
7,06	99,4	0,6	168	9,30	48,5	51,5	”	76,8
7,27	99,0	1,0	129	9,33	45,5	54,5	”	53,0

*Примітка: вміст різних форм амонію та розчинність струвіту залежно від рН приведені за даними роботи [476]

Надалі кінцеве значення рН зросло настільки, що почало суттєво впливати на трансформацію іонів NH_4^+ у газоподібний NH_3 (див. табл. 5.1) відповідно до рівноважної реакції (4.5) [478, р 27–28; 484; 486]. Так, при рН_к 9 реакційна суміш містила вже 34,8 % аміаку (табл. 5.1), що призвело до зменшення кількості зв'язаного в струвіт амонію.

Отже, згідно з отриманими результатами найбільший вихід струвіту спостерігався в інтервалі вихідних значень рН 6,2÷6,5, що найкраще узгоджується з даними авторів роботи [480].

5.2. Кінетичні закономірності реакції зв'язування іонів амонію в струвіт

Досліди з визначення терміну, необхідного для досягнення відносно стабільних значень Q_c у розчині з вихідною концентрацією NH_4^+ 1 000 мг/дм³ показали, що це відбувалось через ~ 60 хв від початку реакції. При цьому ступінь видалення іонів NH_4^+ становила 65 % (рис. 5.1). Значення рН реакційного середовища за 60 хв змінювались від 6,29 до 8,45 (табл. 5.2).

Таблиця 5.2. Зміна вмісту різних форм фосфатів і кількості іонів Mg^{2+} протягом реакції зв'язування іонів NH_4^+ у струвіт

τ, хв	рН реакційної суміші	Вміст, % [476, р. 38–39]			Вміст іонів Mg^{2+} , мг/дм ³
		H_2PO_4^-	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	
1	2	3	4	5	6
0	6,29	43,0	57,0	практично відсутній	0
1	6,90	14,2	85,8	те саме	0,1
2	7,07	7,6	92,4	”	0,5
5	7,50	4,9	95,1	”	0,7
10	7,83	2,1	97,9	”	1,5
15	8,01	1,9	98,1	”	2,2
1	2	3	4	5	6
20	8,19	1,4	98,6	”	3,2

Продовж. табл. 5.2

1	2	3	4	5	6
30	8,34	практично відсутній	100	”	6,8
60	8,45	те саме	100	”	26,4

Примітка: вміст іонів NH_4^+ у вихідному розчині $1\ 000\ \text{мг/дм}^3$, співвідношення реагентів стехіометричне.

Отримані результати дають змогу встановити закономірності перебігу процесу зв'язування іонів NH_4^+ в обраному режимі.

Реакція утворення струвіту може бути виражена такими рівняннями [494]:



У табл. 5.2 наведено дані роботи [476] щодо форм існування фосфат-іонів при відповідних значеннях рН реакційного середовища. Ці дані показують, що в тому інтервалі рН, в якому відбувалася досліджувана реакція (6,2÷6,5), іони PO_4^{3-} практично були відсутні як при рН₀, так і при рН_к. Кількість іонів H_2PO_4^- через 1 хв після початку реакції становила лише 14,2 % від загальної кількості фосфатів, надалі вона швидко зменшувалась з підвищенням рН, через 20 хв становила лише 1,4 % і через ~ 30 хв іони H_2PO_4^- були практично відсутні. Отже, можна зробити висновок, що реакція (5.1) практично не відбувалася, внесок реакції (5.3) був досить незначний, і процес здійснювався головним чином у відповідності з рівнянням (5.2).

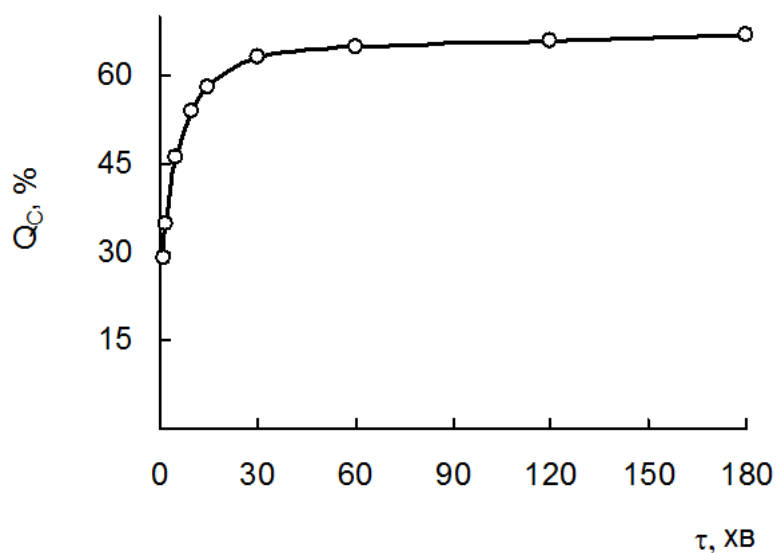
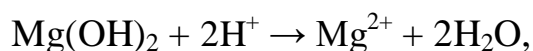
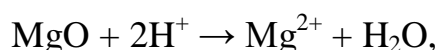


Рисунок 5.1 – Залежність зв'язування іонів NH_4^+ від тривалості процесу при їх вихідному вмісті $1\,000\text{ мг/дм}^3$, стехіометричному співвідношенні реагентів і $\text{pH}_0\ 6,29$

Обраний за джерело іонів Mg^{2+} оксид магнію слаборозчинний у воді – його розчинність становить лише $0,062\text{ мг/дм}^3$ [47, с. 289]. Але, як показують дані, наведені в табл. 5.2, реакція в усіх випадках супроводжувалась підвищенням pH , що відбувалось за рахунок гідратації MgO [496, с. 292]:



Розчинність гідроксиду магнію дещо вища і дорівнює $2\text{ мг/100}^\circ\text{г}$ розчину при $18\text{ }^\circ\text{C}$ [496, с. 289]. Крім того, обидві сполуки мають основні властивості та взаємодіють з кислотами:



останні ж є продуктом реакції (5.2). У результаті кількість іонів Mg^{2+} зростала, і через 60 хв у реакційному середовищі утворилось $> 26 \text{ мг/дм}^3$ іонів Mg^{2+} (див. табл. 5.2), що в 1,9 разів перевищувала їх стехіометрично необхідну кількість. Це означає, що перехід магнію в іонізований стан не був лімітуючою стадією при утворенні струвіту з обраних реагентів. Таким чином, мала місце гетерофазна реакція – реагували речовини, що знаходились у різних фазах, але реакція між ними була гомогенною [497, с. 277].

Графічним методом [497, с. 261–262; 498, с. 19–20] був визначений порядок реакції. Експериментальні дані задовільно вкладались на пряму в координатах $1/C^2 - \tau$ (C – концентрація іонів NH_4^+ у певний проміжок часу τ), що відповідає кінетичному рівнянню реакції 3-го порядку (рис. 5.2).

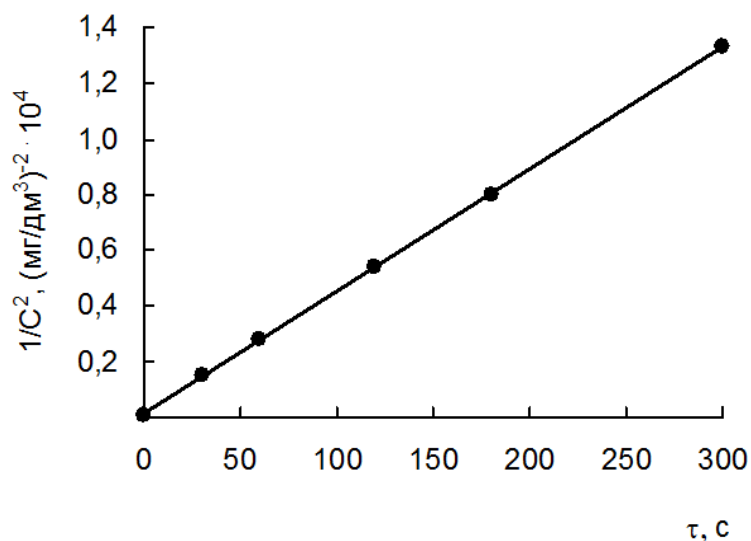


Рисунок 5.2 – Залежність концентрації іонів NH_4^+ від тривалості процесу при вихідному вмісті амонійних іонів $1\ 000 \text{ мг/дм}^3$ і $pH_0\ 6,3$ у координатах рівняння реакції 3-го порядку

Слід зазначити, що отриманий результат відрізняється від результатів інших авторів. Порядок реакції утворення струвіту в роботах [474] і [481] визначений як 1, у [482, р.30–31] і [492] – як 2. Проте автори

[474, 481, 482] досліджували ріст кристалів струвіту, а цей процес визначається іншим механізмом, який описується іншим кінетичним рівнянням.

У роботі [492] за джерело Mg^{2+} також використовувався оксид магнію, однак, по-перше, процес здійснювався при вихідному рН 8,5. У такому випадку рН реакційного середовища повинен підвищуватися за рахунок гідратації MgO (реакція 5.4). По-друге, за джерело фосфатів був застосований триполифосфат натрію $Na_5P_3O_{10}$. Водні розчини цієї сполуки мають рН ~ 10 [499, с. 442]. Якщо при рН $\sim 8,5$ вже 12 % NH_4^+ існує в формі NH_3 , то надалі вміст NH_3 швидко збільшується (табл. 5.1), що, очевидно, не може не позначитися на перебігу процесу. До того ж триполифосфат натрію досить стійка сполука, гідроліз якої до ортофосфату відбувається повільно [499, с. 442; 500, с. 111–112]. Передбачається двостадійний механізм гідролізу: перша стадія – відщеплення кінцевої групи і утворення іонів піро- й ортофосфату:



Швидкість цієї реакції підпорядковується рівнянню реакції першого порядку. Друга стадія – руйнування пірофосфатного аніону. Обидві стадії протікають незалежно одна від одної. Одночасне руйнування двох триполифосфатних аніонів повинно описуватися рівнянням реакції другого порядку [501, с. 78–79]. Оскільки це процес повільний, тому він є лімітуючим при утворенні струвіту в умовах дослідження [492]. Можливо, авторами [492] визначений порядок саме цієї реакції.

При вихідному рН 6,33 і стехіометричному співвідношенні реагентів ($NH_4^+ : PO_4^{3-} : Mg^{2+} = 1 : 1 : 1$) був розглянутий перебіг реакції залежно від вихідної концентрації іонів NH_4^+ . Результати досліджень показали, що при C_0 від 250 до 5 000 мг/дм³ амонійні сполуки зв'язувались у струвіт на 60–

65 %, при цьому відносно стабільні значення кількості зв'язаних іонів NH_4^+ встановлювались через ~ 60 хв від початку реакції (рис. 5.3, криві 2–7).

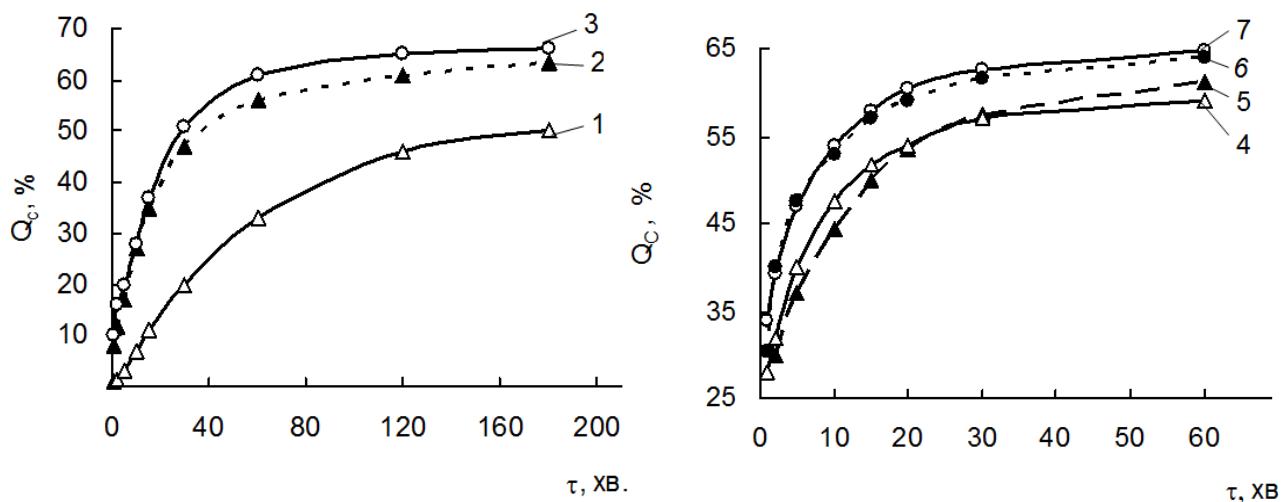


Рисунок 5.3 – Залежність зв'язування іонів NH_4^+ від їх вихідної концентрації: 1 – 100, 2 – 250, 3 – 500, 4 – 1 500, 5 – 2 000, 6 – 3 000, 7 – 5 000 мг/дм^3 іонів NH_4^+ , співвідношення $\text{NH}_4^+ : \text{PO}_4^{3-} : \text{Mg}^{2+} = 1 : 1$, pH_0 6,33

У той же час з розчину з вмістом іонів NH_4^+ 100 мг/дм^3 навіть за 180 хв було видалено їх всього лише 50 % (рис. 5.3, крива 1) [495]. Іншими авторами також відзначалося, що низькоконцентровані за амонієм води піддаються менш повному очищенню [483; 487].

Поясненням цьому слугує той факт, що повноту осадження визначає розчинність сполуки, що осаджується. Так, якщо струв'т осаджувався в обраному інтервалі рН (6,29–6,45), то до кінця реакції значення рН піднялось до 8,45–8,73 (табл. 5.1). За цих умов струв'т практично нерозчинний [476, р. 39]. Проте в природі не існує абсолютно нерозчинних речовин – усі речовини більшою чи меншою мірою розчинні, тому осадження не може бути абсолютно повним [502, с. 155]. Звідси чим менша вихідна концентрація речовини, що осаджується, тим вище у відсотковому відношенні до неї буде залишкова кількість цієї речовини, що й спостерігається на практиці.

5.3. Вплив співвідношення $\text{NH}_4^+ : \text{PO}_4^{3-} : \text{Mg}^{2+}$ на видалення амонійних сполук

Як і вихідне значення рН, при проведенні осадження струвіту співвідношення компонентів реакції є визначальним параметром. Оптимальним звичайно називають стехіометричне співвідношення [486; 493; 494] і лише в одній роботі [487] передбачається 2–3-х кратна доза реагентів.

Проведені дослідження показали, що зі збільшенням кількості осаджувачів від $\text{NH}_4^+ : \text{PO}_4^{3-} : \text{Mg}^{2+} = 1 : 1 : 1$ до $\text{NH}_4^+ : \text{PO}_4^{3-} : \text{Mg}^{2+} = 1 : 1,5 : 1,5$ кількість зв'язаних іонів амонію зростала в порівнянні зі стехіометричним співвідношенням компонентів реакції (рис. 5.4, криві 1–5) – якщо при співвідношенні $\text{NH}_4^+ : \text{PO}_4^{3-} : \text{Mg}^{2+} = 1 : 1 : 1$ і вихідному вмісті іонів NH_4^+ $2\,000\text{ мг/дм}^3$ зв'язувалося у струвіт $59,5\%$ іонів NH_4^+ (рис. 5.3, крива 5), то при співвідношенні $\text{NH}_4^+ : \text{PO}_4^{3-} : \text{Mg}^{2+} = 1 : 1,5 : 1,5$ ця кількість становила $99,3\%$ (рис. 5.4, крива 5). При подальшому збільшенні кількості осаджувачів зростання Q не спостерігалось (рис. 5.4, криві 6–8) [495].

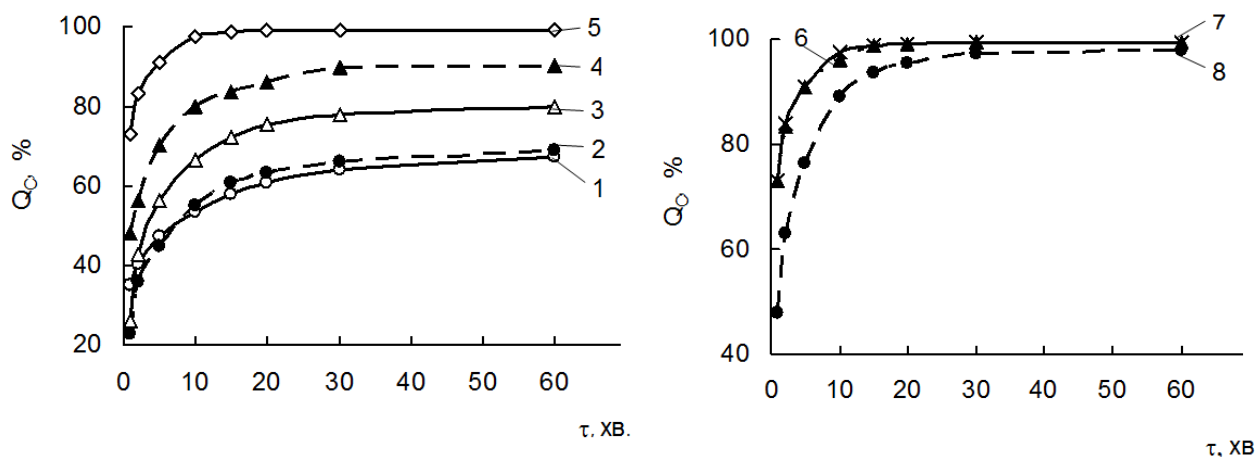


Рисунок 5.4 – Залежність кількості зв'язаних іонів NH_4^+ від співвідношення $\text{NH}_4^+ : \text{PO}_4^{3-} : \text{Mg}^{2+}$: 1 – 1 : 1,1 : 1,1; 2 – 1 : 1,2 : 1,2; 3 – 1 : 1,3 : 1,3; 4 – 1 : 1,4 : 1,4; 5 – 1 : 1,5 : 1,5; 6 – 1 : 1,6 : 1,6; 7 – 1 : 1,7 : 1,7; 8 – 1 : 2 : 2. $C_0 \text{ NH}_4^+ 2\,000\text{ мг/дм}^3$, рН 6,33

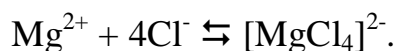
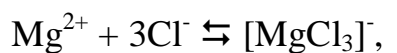
Така залежність визначається добутком розчинності (ДР) малорозчинного електроліту, який є величиною постійною при сталих температурі, тиску та розчиннику [502, с.145; 503, с. 82–83]. У даному випадку добуток розчинності може бути виражений таким чином:

$$\text{ДР}_{\text{NH}_4\text{MgPO}_4} = [\text{Mg}^{2+}] \cdot f_{\text{Mg}^{2+}} \cdot [\text{NH}_4^+] \cdot f_{\text{NH}_4^+} \cdot [\text{PO}_4^{3-}] \cdot f_{\text{PO}_4^{3-}},$$

де f – коефіцієнт активності, відношення активності складової електроліту до його концентрації; він відображає всі явища, що мають місце в системі, які викликають зміни рухливості іонів.

Звідси випливає, що з підвищенням концентрації іонів Mg^{2+} і PO_4^{3-} , яка викликана додаванням надлишку осаджувача, повинна зменшитися концентрація іонів NH_4^+ у розчині, тобто збільшиться повнота осадження. Проте зі збільшенням кількості осаджувача зростає іонна сила розчину. Це посилює міжіонне тяжіння та зменшує коефіцієнт активності. Оскільки ДР – величина постійна, то зі збільшенням іонної сили розчину концентрація малорозчинного електроліту підвищується, тобто збільшується його розчинність – спостерігається так званий сольовий ефект.

Відповідно до цих закономірностей, коли співвідношення $\text{NH}_4^+ : \text{PO}_4^{3-} : \text{Mg}^{2+}$ перевищує 1,5, у випадку осадження струвіту в обраних умовах, очевидно, сольовий ефект починає конкурувати з ефектом зниження розчинності при добавленні однойменних іонів, і покращення видалення іонів NH_4^+ не спостерігалось (рис. 5.4, криві 6–8). Таким чином, збільшення кількості осаджувачів понад $\text{NH}_4^+ : \text{PO}_4^{3-} : \text{Mg}^{2+} = 1 : 1,5 : 1,5$ виявилось недоцільним. До речі, внаслідок можливості погіршення осадження навіть при добавленні однойменних іонів на практиці ніколи не застосовують більше, ніж полуторний надлишок осаджувача. Крім того, при великому надлишку NH_4Cl осадження струвіту може припинитися внаслідок утворення комплексних іонів [503, с. 195]:



Зі збільшенням співвідношення $\text{NH}_4^+ : \text{PO}_4^{3-} : \text{Mg}^{2+}$ до 1 : 1,5 : 1,5 реакція осадження струвіту значно прискорювалась, на що вказує зростання константи швидкості реакції (k') (рис. 5.5). При цьому термін, за який встановлювався максимально можливий за конкретних умов Q_C , становив < 30 хв (рис. 5.4) на відміну від осадження, що проводилось при стехіометричному співвідношенні компонентів реакції, коли він дорівнював ~ 1 год (рис. 5.1).

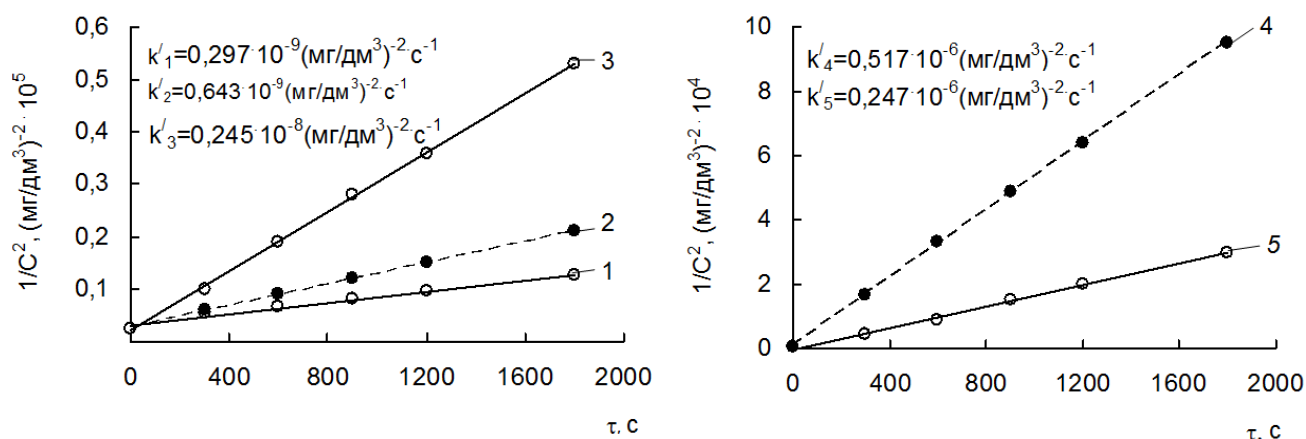


Рисунок 5.5 – Залежність концентрації реагуючих речовин від тривалості процесу при різних співвідношеннях $\text{NH}_4^+ : \text{PO}_4^{3-} : \text{Mg}^{2+}$ у координатах рівняння реакції 3-го порядку: 1 – 1 : 1 : 1; 2 – 1 : 1,1 : 1,1; 3 – 1 : 1,3 : 1,3; 4 – 1 : 1,5 : 1,5; 5 – 1 : 1,7 : 1,7. $C_B \text{NH}_4^+ 2\ 000 \text{ мг/дм}^3$, рН 6,33

Наведені в табл. 5.3 результати показують, що допустима кількість іонів NH_4^+ на скидання на міські споруди біологічного очищення (20 мг/дм^3 [36], або 26 мг/дм^3 за іонами NH_4^+) досягалася лише при кількості осаджувача, що перевищувала вміст іонів NH_4^+ у 1,5 і 1,6 разів, причому в

першому випадку це відбувалось через 15 хв від початку реакції, в другому – через 20 хв.

Таблиця 5.3. Залежність залишкового вмісту іонів NH_4^+ від кількості осаджувача ($\text{PO}_4^{3-} + \text{Mg}^{2+}$)

τ, хв.	Відношення кількості осаджувачів до кількості іонів NH_4^+								
	1 : 1	1 : 1,1	1 : 1,2	1 : 1,3	1 : 1,4	1 : 1,5	1 : 1,6	1 : 1,7	1 : 2
	залишковий вміст іонів NH_4^+ , мг/дм ³								
1	1440	1300	1540	1480	1040	540	1080	960	1040
2	1360	1190	1414	1140	870	333	750	680	740
5	1230	1050	1100	870	600	180	212	400	470
10	1050	930	900	670	398	34,3	80,0	210	220
15	966	840	780	559	328	26,0	40,0	128	142
20	944	780	734	490	276	16,0	26,0	88,0	100
30	890	720	680	440	208	14,0	17,8	52,0	56,0
60	810	650	510	330	192	13,5	16,5	45,4	54,4

Примітка: вміст іонів NH_4^+ у вихідному розчині 2 000 мг/дм³, рН₀ 6,3

5.4. Видалення амонійних сполук з фільтратів полігонів ТПВ зв'язуванням у струв'ят

В обраному режимі реагентній обробці були піддані фільтрати київських полігонів № 1 і № 5.

Результати, наведені в табл. 5.4, показують, що вже через 5 хв обробки в фільтраті полігону № 5 залишилось < 400 мг/дм³ іонів NH_4^+ . Таку кількість цього поллютанту зворотний осмос низького тиску згідно з нашими дослідженнями [495] здатний видалити до норм на скидання на міські очисні споруди при конверсії пермеату до 70%.

Надалі кількість іонів NH_4^+ продовжувала зменшуватися, і через 30 хв вона дорівнювала 106 мг/дм³. Таким чином, за 30 хв з фільтрату полігону № 5 було видалено 93,9 % амонійних сполук. Одночасно на ~ 15% знизився рівень ХСК обробленого фільтрату.

Фільтрат полігону № 1 містить значно меншу кількість іонів амонію (табл. 5.4), яка цілком може бути видалена зворотним осмосом низького тиску до необхідного рівня [416]. Проте для уникнення їх накопичення в ретентаті зворотного осмосу бажано також здійснити осадження струвіту. Результати, які наведені в табл. 5.4, показують, що сполуки амонію в цьому випадку видалились з фільтрату на 95,7 %. Крім того, на ~ 17% знизився рівень ХСК.

Таблиця 5.4. Показники фільтратів полігонів ТПВ № 5 і № 1 у процесі очищення від амонійних сполук зв'язуванням їх у струвіт

Показник	τ , хв.					
	0	5	10	15	20	30
ПТПВ № 5						
Вміст іонів NH_4^+ , мг/дм ³	1750	397	236	179	144	106
ХСК, мгО/дм ³	3060	2750	2620	2600	2590	2580
ПТПВ № 1						
Вміст іонів NH_4^+ , мг/дм ³	370	77	46	35	27	21
ХСК, мгО/дм ³	2038	1790	1730	1710	1700	1680

Деяко гірші результати видалення іонів NH_4^+ з фільтратів полігонів ТПВ порівняно з результатами, що були отримані на модельних розчинах, можуть бути пояснені присутністю в фільтратах значної кількості розчинених солей, завдяки чому збільшувалася іонна сила системи. Внаслідок цього знижувалася активність кожного іону, що згідно з ДР повинно призводити до зростання розчинності струвіту та, відповідно, до погіршення очищення фільтратів від амонійних сполук.

Одержані результати дозволили обрати режим видалення амонійних сполук осадженням їх у вигляді струвіту з використанням оксиду магнію та фосфатної кислоти:

- вихідне рН реакційного середовища в межах значень 6,2÷6,5;
- співвідношення $\text{NH}_4^+ : \text{PO}_4^{3-} : \text{Mg}^{2+} = 1 : 1,5 : 1,5$;
- тривалість осадження 15–20 хв.

Проведені експерименти лягли в основу розробленого та запатентованого способу очищення амонієвмісних стічних вод [460; 504], який дозволяє проводити доочищення фільтрату полігонів ТПВ з високим вмістом амонійних сполук на відміну від розробленої раніше схеми [364, 365] без двох мембранних модулів – нанофільтраційного та зворотноосмотичного, а тільки одного зворотноосмотичного.

Осад струвіту згідно з розробленим способом очищення амонієвмісних стічних вод [504] піддається відстоюванню та зневодненню на фільтр-пресі та надалі відповідно до існуючої технології промивається водою та висушується при температурі 105–110 °С – у цьому температурному інтервалі термолізу струвіту не спостерігається. Отриманий струвіт передбачається використовувати як цінне мінеральне добриво, що одночасно містить три поживних елементи – азот, фосфор і магній [505, с. 1085–1089].

Фільтрат полігону ТПВ № 5 містить від 1300 до 5000 мг/дм³ амонію [333; 364; 460], тобто можна вважати, що в середньому ~ 3000 мг/дм³. Якщо врахувати, що осадженням у струвіт видаляється до 90% амонію, то з кожного куб. дм фільтрату можна видалити його ~ 2,7 г, або ~ 13 г струвіту. Очисна установка, діюча на полігоні, здатна очищувати 200 м³/добу фільтрату [506]. Таким чином, є можливість одержувати щодобово більше 2,5 кг цінного комплексного добрива.

Враховуючи багатокomпонентний склад фільтратів полігонів ТПВ, слід припустити, що при їх обробці осаджувачем, який містить оксид магнію та ортофосфатну кислоту, осадження струвіту не буде єдиною реакцією в цих умовах. Оскільки при заданих рН фосфат-іони присутні в основному в вигляді гідрофосфат-іонів (табл. 5.2), можливе осадження гідрофосфатів

кальцію, магнію та гідроксилапатиту. Ці сполуки також використовують як фосфатні добрива [60, с. 212–221].

Реакція осадження струвіту може бути використана не тільки для видалення іонів амонію при домембранному очищенні фільтратів звалищ ТПВ, але і для виділення струвіту з ретентатів, які утворюються при зворотноосмотичному доочищенні зазначених стічних вод.

ВИСНОВОК

Ґрунтовне дослідження видалення іонів NH_4^+ зв'язуванням їх у струвіт дозволило встановити що:

– оксид магнію та ортофосфатна кислота, обрані як осаджувачі, проявили ефективність у досліджуваній реакції. Крім того, оксид магнію значно дешевший хлориду магнію, який найчастіше використовують у цьому процесі, до того ж використання оксиду магнію й ортофосфатної кислоти мінімізує підвищення мінералізації після осадження;

– в усіх випадках при реакції осадження струвіту обраними реагентами спостерігалось підвищення рН реакційного середовища за рахунок гідратації оксиду магнію, що сприяє зв'язуванню іонів H^+ , які утворюються при перебігу реакції;

– вихід струвіту в межах вихідних значень рН реакційного середовища 4,51÷6,29 зростав завдяки погіршенню його розчинності. Найбільший вихід струвіту спостерігався в інтервалі вихідних значень рН 6,2–6,5, але надалі кінцеве значення рН зростало настільки, що значна частина іонів NH_4^+ трансформувалась у газоподібний NH_3 , і це призводило до зменшення кількості зв'язаного в струвіт амонію;

– встановлено, що реакція утворення струвіту з використанням оксиду магнію й ортофосфатної кислоти підпорядковується рівнянню реакції 3-го

порядку. Це дало можливість науково обґрунтувати режим видалення струвіту з фільтратів полігонів ТПВ;

– зі збільшенням співвідношення осаджувачів до 1,5-ного надлишку кількість зв'язаних іонів NH_4^+ зростала до 99,3 %, але надалі зростання виходу струвіту не спостерігалось внаслідок підвищення концентрації розчинів, що посилює міжіонне тяжіння. Води з відносно низькою концентрацією амонію ($< 100 \text{ мг/дм}^3$) піддавалась менш повному очищенню. Навіть 1,5–2-х кратний надлишок осаджувачів не дозволив досягти регламентованої норми на скидання амонійвмісних вод на міські споруди біологічного очищення;

– реагентна обробка фільтратів київських полігонів № 1 і № 5 підтвердила ефективність обраного методу видалення амонійних сполук. З фільтрату полігону № 5 видалилося 93,9 % амонійних сполук, з фільтрату полігону № 1 – 95,7 %. Крім того, в першому випадку на ~ 15 % знизився рівень хімічного споживання кисню обробленого фільтрату і на ~ 17 % – у другому;

– одержані результати дозволили обрати режим видалення амонійних сполук осадженням їх у вигляді струвіту з використанням оксиду магнію та фосфатної кислоти:

вихідне значення рН реакційного середовища в межах $6,2 \div 6,5$;

співвідношення $\text{NH}_4^+ : \text{PO}_4^{3-} : \text{Mg}^{2+} = 1 : 1,5 : 1,5$;

тривалість осадження 15–20 хв;

– реакція осадження струвіту може бути використана не тільки для видалення іонів амонію при очищенні фільтратів звалищ ТПВ, але і для виділення струвіту з ретентатів, які утворюються при зворотноосмотичному доочищенні зазначених стічних вод;

– видалений струвіт передбачається використовувати як цінне мінеральне добриво, що одночасно містить три поживних елементи – азот,

фосфор і магній. Гідрофосфати кальцію і магнію та гідроксилапатит, які можуть співсаджуватися зі струвітом, також є фосфатними добривами.

РОЗДІЛ 6

ЕЛЕКТРОДІАЛІЗНЕ КОНЦЕНТРУВАННЯ РЕТЕНТАТУ
ЗВОРОТНООСМОТИЧНОГО ЗНЕСОЛЕННЯ ФІЛЬТРАТУ ПОЛІГОНУ ТПВ

Зворотний осмос відноситься до ефективних способів глибокого очищення забруднених вод, але в той же час для деяких областей водоочищення не менше значення, ніж якість пермеату, має ступінь концентрування домішок у ретентаті.

Концентрування домішок зворотним осмосом має межі, пов'язані зі зростанням осмотичного тиску розчину, що концентрується, і, отже, зі зниженням рушійної сили процесу, яка в першому наближенні є різницею прикладеного до розчину тиску й осмотичного тиску розчину (див. рівняння 4.1). Якщо врахувати, що навіть для розчинів типу I–I осмотичний тиск становить не менше 5–6 МПа вже при їх концентрації 1 моль/дм³, а робочий тиск у зворотноосмотичних апаратах звичайно не перевищує 7–10 МПа, то зрозуміло, що межа зворотноосмотичного концентрування розчинів електролітів близька до 60–80 г/дм³. На практиці ретентати зворотноосмотичних установок можуть мати ще менший солеміст, оскільки поряд із задачею концентрування не менше значення має задача підтримування високої продуктивності процесу. Просте збільшення робочого тиску в зворотноосмотичному апараті для отримання розсолів із солемістом 200–300 г/дм³ призводить до його значень 15–20 МПа навіть у випадку простих електролітів типу I–I, тоді як у випадку електролітів з багатозарядними катіонами – до 25–30 МПа. Такий робочий тиск потребує розробки спеціальної апаратури і, отже, значно збільшує вартість очищення [213, с. 103; 508, с. 57; 509, с. 19; 510].

Сучасним напрямком захисту довкілля від техногенного впливу вважається впровадження систем переробки відходів виробництва у вторинні

матеріальні ресурси [511, с 10–15]. Технологія знесолення води буде в тому випадку досконалою, якщо будуть ефективно взаємно пов'язані обидві функції – знесолююча та природоохоронна, коли утворені концентрати будуть нейтралізуватися або перероблятися. Хоча у концентратах, утворених у процесі зворотного осмосу, вміст речовин, від яких здійснювалося очищення, значно перевищує вихідний, він недостатній для подальшої ефективної переробки. Прикладом може служити сольовий склад ретентату, що утворився при випробуванні дослідної комплексної установки продуктивністю 0,5 м³/год з очищення фільтрату полігону ТПВ № 5 м. Києва, солевміст якого становив ~ 30 г/дм³ [512].

У промисловості при обробці розбавлених промстоків для їх концентрування звичайно застосовують упарювання [513, с. 19–21]. Відповідно до цього нами була розроблена та запатентована технологічна схема, де переробку ретентату передбачалось здійснювати за допомогою апарата із занурювальним пальником [365; 512]. Однак, незважаючи на розповсюдженість зазначеного методу концентрування розчинів, він має і суттєві недоліки [514, с. 244–247]:

- утворення накипу аж до заростання сопел занурювальних пальників солями, що кристалізуються;
- великий винос з парогазовою сумішшю крапель розчину, що випарюється;
- при горінні можливі сильні удари та вибухи.

Концентрування розчинів – одна з основних властивостей електродіалісної техніки. Як метод опріснення електродіаліз був відомий давно, проте тільки зараз він починає широко використовуватись у технологічних схемах завдяки саме можливості глибокого концентрування, що сприяє поширенню цього методу та робить його одним з найбільш перспективних напрямків в області мембранних технологій [515, с. 83–84; 516].

З появою можливості здійснення в промислових масштабах електродіалізного концентрування розчинів, яке дозволяє отримувати мінералізовані стічні води з вмістом солей $100\text{--}300\text{ г/дм}^3$, перевагу набуло поєднання процесу попереднього електродіалізного концентрування водних розчинів з подальшим упарюванням. Такий інтегральний процес дозволяє переробляти та повертати у виробництво вартісні реагенти та вилучати шкідливі компоненти, що викликають забруднення навколишнього середовища, з меншими економічними витратами, ніж упарювання вихідних розчинів [515, с. 85–86; 517, с. 91–92; 518–520].

Електродіалізатори, що випускаються промисловістю, з багатьох причин малопридатні для цілей значного концентрування. Камери концентрування в таких апаратах прокачуються вихідним розчином, як і камери знесолення, що призводить до значного зниження концентрації одержуваного розсолу.

У процесі роботи типових електродіалізаторів значно підвищується струм витоку з камер концентрування в розсольний колектор у зв'язку зі збільшенням концентрації розсолу [521, с. 84], і за 8–10 год безперервної роботи апарата мембрани розігріваються на ділянках, які не омиваються розчином, що призводить до оплавлення мембранного пакету. Це, в свою чергу, унеможлиблює подальшу роботу апарата.

Для уникнення згаданих вище недоліків у даній роботі для глибокого концентрування ретентату зворотноосмотичного знесолення використовувався електродіалізатор-концентратор (ЕДК) удосконаленої конструкції (рис. 2.10), розроблений у ІКХХВ [521].

Запропоноване удосконалення конструкції ЕДК передбачає наявність пристрою для відведення розсолу з кожної камери концентрування окремо. Це забезпечує роз'єднання камер концентрування з колектором і перешкоджає виникненню струму витоку з камер концентрування в розсольний колектор, ліквідуючи таким чином розігрівання й оплавлення

мембран і рамок-прокладок. Запобігання руйнуванню мембран сприяє більш тривалій роботі електродіалітичних установок, що практично обмежена тільки тривалістю служби іонообмінних мембран. За даними [523, с. 31] середній термін служби іонообмінних мембран із щорічною заміною 5 % становить 3 роки.

Процес концентрування-знесолення в ЕДК удосконаленої конструкції ілюструє рис. 6.1.

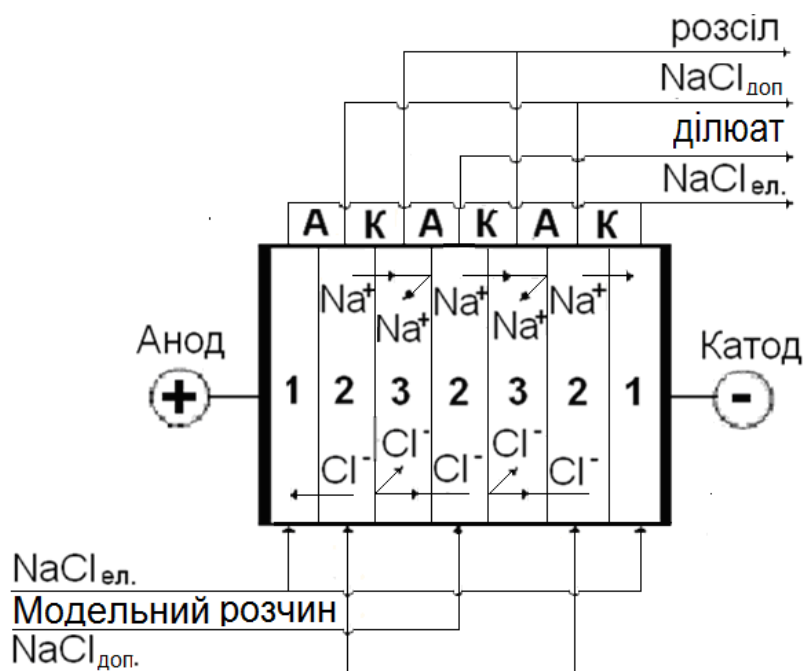


Рисунок 6.1 – Схема роботи ЕДК при концентруванні-знесоленні розчинів NaCl:

А – аніонітова мембрана; **К** – катіонітова мембрана; **1** – електродні камери; **2** – камери знесолення; **3** – камери концентрування

Модельний розчин надходив через колектор у камери знесолення ЕДК (2). Камери концентрування (3) також заповнювалися модельним розчином. Одночасно для створення електропровідності системи в електродні камери (1) окремо подавали розчин NaCl з такою ж концентрацією. Під дією постійного електричного струму гідратовані іони мігрували через

іонообмінні мембрани з камер знесолення в камери концентрування. Знесолений розчин (ділюат) за допомогою колектора відводився з камер знесолення. Розсіл з камер концентрування надходив за допомогою тонких полімерних трубок у зовнішній колектор [530].

6.1. Вивчення ефективності процесу глибокого концентрування імітатів фільтрату полігону ТПВ в ЕДК удосконаленої конструкції

Для визначення ефективності процесу електродіалізу при переробці ретентатів зворотного осмосу, що одержуються при очищенні фільтратів полігону ТПВ, була розглянута залежність концентрування розчину NaCl в ЕДК від густини струму. При приготуванні імітату його концентрація дорівнювала 30 г/дм^3 , оскільки загальний солевміст ретентату наближений саме до такого солевмісту.

З літературних джерел відомий орієнтовний проміжок значень густини струму при проведенні електродіалізу – від $0,5$ до $13,0 \text{ А/дм}^2$. Найнижчі значення розраховані на концентрації вихідних розчинів до 5 г/дм^3 , найвищі – до 150 г/дм^3 [195, с. 82; 327, с. 436–438; 513, с. 83; 515, с. 251–254; 524–529]. У досліджуваному випадку нижня межа густини струму визначатиметься ефективністю процесу знесолення-концентрування, верхня – конструктивними особливостями електродіалізатора, оскільки при високих її значеннях посилюються концентраційні явища й, як наслідок, можливий надмірний розігрів оброблюваних розчинів. Крім того, на аноді може збільшитись кількість утворюваного хлору. Такі умови спричинятимуть руйнування іонообмінних мембран.

Вивчення впливу густини струму на перебіг електродіалізного процесу в ЕДК проведено при значеннях цього параметру від $1,5$ до $3,5 \text{ А/дм}^2$. Були розглянуті залежності від густини струму таких показників процесу: глибини концентрування (C_p/C_0), ступеня знесолення (C_0/C_3), об'ємів утворених

розсолів, напруги на електродах, температури в камерах, виходу за струмом і необхідних енерговитрат.

Результати, наведені на рис. 6.2 [530], показують, що при підтриманні постійної $i = 1,5 \text{ А/дм}^2$ стаціонарний режим установився через ~ 4 год (рис. 6.2, крива 1), солеміст розсолу досягнув $151,0 \text{ г/дм}^3$. При підвищенні густини струму до 2 та $2,5 \text{ А/дм}^2$ стаціонарний режим зі зростанням рушійної сили процесу досягався за 3,0 год, при цьому були одержані більш концентровані розсоли (рис. 6.2, криві 2, 3). Проте подальше підвищення густини струму до 3,0 і $3,5 \text{ А/дм}^2$ внаслідок посилення концентраційних явищ на мембранах через значне збільшення різниці між солемістом у розсольній і знесольовальній камерах призвело до погіршення концентрування (рис. 6.2, криві 4, 5).

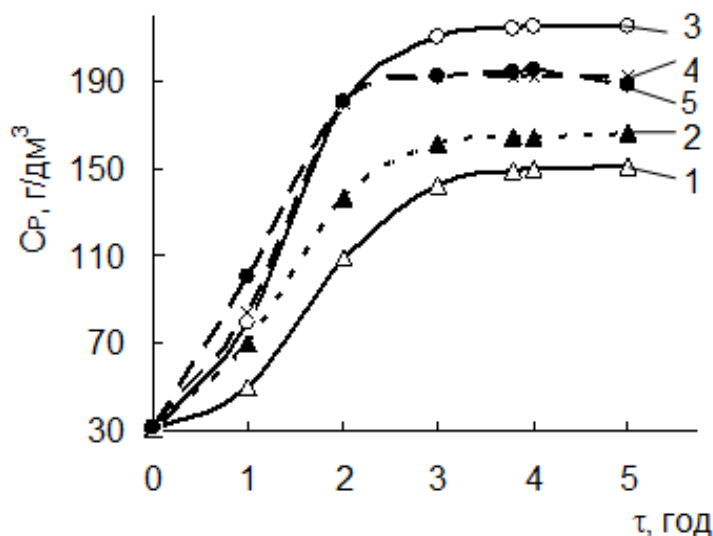


Рисунок 6.2 – Концентрування розчину хлориду натрію ($C = 30 \text{ г/дм}^3$) в ЕДК при густині струму: 1 – 1,5; 2 – 2,0; 3 – 2,5; 4 – 3,0; 5 – 3,5 А/дм^2

Співставлення показників концентрування розчинів з вмістом $30,0 \text{ г/дм}^3 \text{ NaCl}$ в ЕДК удосконаленої конструкції при різних значеннях

густини струму показує, що доцільним виявляється здійснення процесу при $i = 2,5 \text{ А/дм}^2$:

На користь обраної густини струму вказують і величини енерговитрат на перенесення 1 кг солі (E_B) – при $i = 2,5$ вони не на багато вищі, ніж при $i = 1,5$ і $2,0 \text{ А/дм}^2$, але при $i > 2,5 \text{ А/дм}^2$ енерговитрати суттєво зростають (рис. 6.3). Також при $i = 2,5 \text{ А/дм}^2$ глибина концентрування найвища (табл. 6.1).

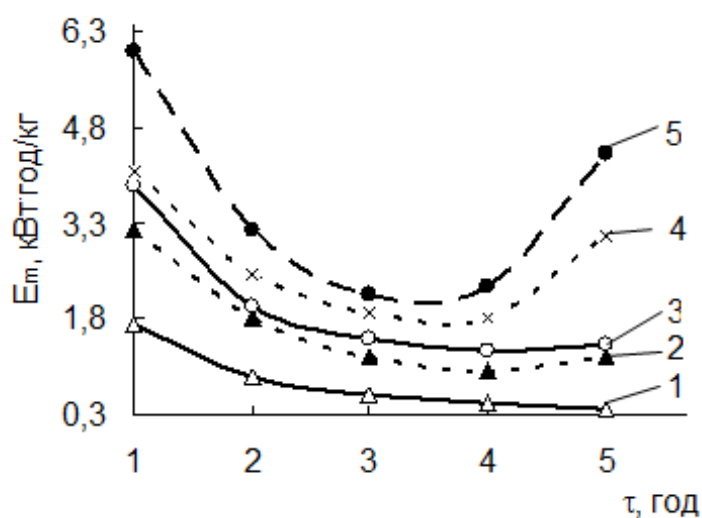


Рисунок 6.3 – Енерговитрати на 1 кг перенесеної солі при концентруванні розчину хлориду натрію ($C = 30 \text{ г/дм}^3$) в ЕДК при густині струму: 1 – 1,5; 2 – 2,0; 3 – 2,5; 4 – 3,0; 5 – 3,5 А/дм²

Таблиця 6.1. Залежність глибини концентрування розчинів хлориду натрію ($C = 30 \text{ г/дм}^3$) в ЕДК від густини струму

i , А/дм ²	$\tau = 1$ год	$\tau = 2$ год	$\tau = 3$ год	$\tau = 4$ год	$\tau = 5$ год
	C_p/C_0				
1	2	3	4	5	6
1,5	1,6	3,5	4,6	4,8	4,9
2,0	2,2	4,3	5,1	5,2	5,3
2,5	2,70	6,0	7,0	7,2	7,2
3,0	2,7	5,7	6,0	6,0	6,0

Продовжю табл. 6.1

1	2	3	4	5	6
3,5	3,1	5,6	6,0	6,1	5,0
3,5	1,3	1,7	2,2	3,2	5,3

Під час електродіалізного концентрування напруга на електродах при $i = 2,5 \text{ А/дм}^2$ практично не зазнавала змін і утримувалась в межах 7–10 В, температура в камерах була практично постійною (табл. 6.2).

Таблиця 6.2. Залежність напруги на електродах і температури в камерах під час концентрування розчинів хлориду натрію ($C = 30 \text{ г/дм}^3$) в ЕДК від густини струму

$i, \text{ А/дм}^2$	0	$\tau = 1 \text{ год}$	$\tau = 2 \text{ год}$	$\tau = 3 \text{ год}$	$\tau = 4 \text{ год}$	$\tau = 5 \text{ год}$
	U, В					
1,5	—	4	4	4	4	4
2,0	—	6	6	6	7	10
2,5	—	7	7	8	9	10
3,0	—	8	8	10	12	26
3,5	—	10	10	11	14	34
$t \text{ }^\circ\text{C}$						
1,5	19,0	19,5	20,5	20,5	20,5	21,0
2,0	20,0	20,5	21,0	21,0	21,0	21,5
2,5	20,5	21,0	21,5	21,5	21,5	22,0
3,0	20,0	21,0	21,0	22,0	22,0	22,5
3,5	18,5	21,0	21,5	21,5	22,0	24,5

При обраній густини струму ($i = 2,5 \text{ А/дм}^2$) за 5 год був одержаний ділюат, який містив 9 г/дм^3 солі (рис. 6.4)

Таким чином, здійснення електродіалізного концентрування розчину NaCl ($C = 30 \text{ г/дм}^3$) в ЕДК спеціальної конструкції дозволило одержати ділюат з концентрацією в 3,3 рази нижчою, ніж вихідний розчин, і розсіл із солемістом $215,0 \text{ г/дм}^3$ в об'ємі 7,7 % від об'єму вихідного розчину.

Робота електродіалізних апаратів у режимі концентрування має свої особливості, пов'язані з наявністю електроосмотичного ефекту, суть якого

полягає в тому, що при значній різниці концентрацій солей у розсільному та діалізатному трактах концентрування відбувається зі значними втратами опрісненої води, що переходить у тракт концентрування. Тому в техніці концентрування в кожному окремому випадку намагаються підбирати оптимальне співвідношення солевмісту між трактами знесолення та концентрування (критерій знесолення C_D/C_P).

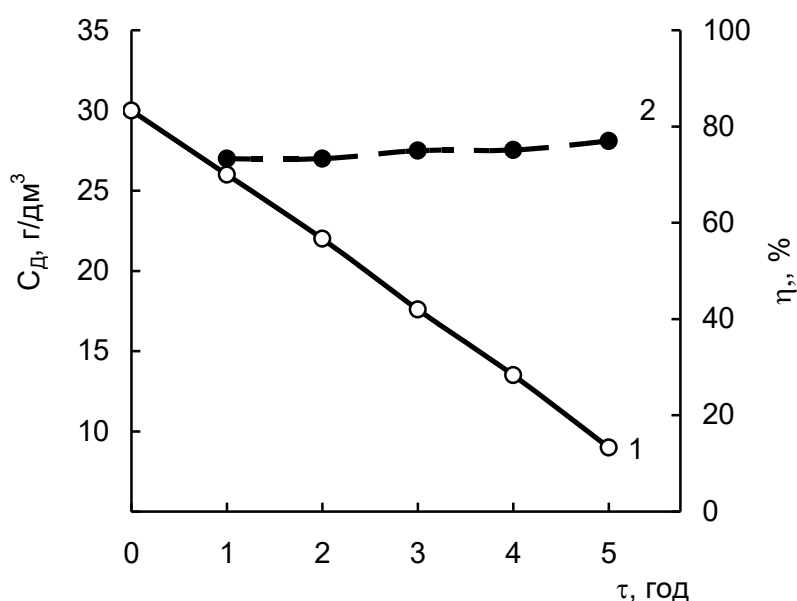


Рисунок 6.4 – Знесолення розчину хлориду натрію ($C_0 = 30$ г/дм³) в ЕДК (1) і вихід за струмом (2) при густині струму $2,5$ А/дм²

При проведенні електродіалізу концентрованих розчинів в типових електродіалізаторах солевміст тракту знесолення рідко перевищує 1/11 солевмісту тракту концентрування [515, с. 407]. При застосуванні ЕДК удосконаленої конструкції при $i = 2,5$ А/дм² було досягнуто співвідношення $C_D/C_P \approx 1/24$.

Вихід за струмом (η) при обраній густині струму коливався в межах 73 – 77 % (рис. 6.4). Для порівняння, під час електродіалізної обробки розчинів

зі значно меншим солемістом ($1,6$ і $4,0$ г/дм³) η становив $56,1$ і $63,8$ % [531; 532]. Цю відмінність можна пояснити різницею вихідних концентрацій: при здійсненні процесу з високою C_0 дифузійний перенос несуттєво впливає на перебіг електродіалізу, тоді як при знесоленні розчинів з $C_0 \approx 3$ г/дм³ внесок дифузійного переносу із камер концентрування в камери знесолення більш значний [516].

На підставі аналізу багаторічного досвіду експлуатації промислових електродіалізних установок встановлено, що на видалення 1 кг солі необхідно до 2 кВтгод електроенергії [515, с. 308]. Енерговитрати на електродіалізне перенесення 1 кг солі (E_m) при $i = 2,5$ А/дм³ в електродіалізаторі удосконаленої конструкції дорівнювали $1,4$ кВтгод (див. рис. 6.3). Це значення E_m близьке до приведенного у роботі [524], де автор наводить результати електродіалізної обробки морської води з солемістом $30,3$ г/дм³ в однопоточному апараті вдосконаленої конструкції, коли були одержані розсіл та діалізат із солемістом відповідно $181,2$ і $9,3$ г/дм³. А взагалі енерговитрати на проведення електродіалізу залежать від фізико-хімічних властивостей розчинів, умов проведення електродіалізу та конструкцій апаратів [516].

Великі витрати електроенергії при електродіалізі вважаються одним з його недоліків, проте зниження вартості процесу може бути досягнуто за рахунок регенерації або утилізації одержуваних компонентів [195, с. 80].

6.2. Електродіалізне концентрування ретентату зворотноосмотичного знесолення фільтрату полігону ТПВ № 5 м. Києва

6.2.1. Концентрування ретентату зворотноосмотичного знесолення фільтрату полігону за лабораторних умов

Проведені на імітатах ретентату зворотноосмотичної обробки фільтрату полігону ТПВ експерименти з дослідження електродіалізного концентрування в ЕДК удосконаленої конструкції показали, що найбільш ефективною густиною струму виявилась $i = 2,5 \text{ А/дм}^2$.

Для визначення ефективності роботи ЕДК при електродіалізному концентруванні ретентату зворотноосмотичної обробки фільтрату полігону ТПВ ретентат, склад якого представлений у табл. 6.3, був підданий електродіалізному концентруванню за лабораторних умов [530].

Таблиця 6.3. Основний сольовий склад зразка фільтрату полігону ТПВ № 5 на різних стадіях обробки

Показник, мг/дм ³	Вихідний	Після ГК	Після осадження струвіту	Пермеат	Ретентат
Na ⁺	1 560	1 560	2 450	138	8 160
K ⁺	1 020	1 020	1 020	57	3 400
Ca ²⁺	62	24	24	0,2	80
Mg ²⁺	40	32	32	0,4	110
NH ₄ ⁺	1 240	720	22	0,9	70
Cl ⁻	3 480	3 360	3 360	240	11 190
SO ₄ ²⁻	92	2 060	2 060	35	6 860
HCO ₃ ⁻	1 590	≤ 5	≤ 5	≤ 5	≤ 5
Загальний солевміст	9 084	8 776	8 968	471,5	29 870

Оскільки фільтрат полігону звичайно містить значну кількість органічних сполук, які суттєво погіршують роботу зворотноосмотичних

мембран [244], була доведена необхідність попереднього видалення їх гальванокоагуляцією (див. підрозділ 3.7). Одночасно з видаленням органічних сполук у фільтраті зменшився вміст іонів кальцію, магнію й амонію (табл. 6.3). Також при підкисленні фільтрату сірчаною кислотою перед проведенням гальванокоагуляції практично повністю видалились гідрокарбонат-іони, однак збільшилась концентрація сульфатів [333].

Було встановлено (див. підрозділ 4.1), що зворотноосмотична обробка ефективна по відношенню до амонійних сполук тільки до їх вмісту в оброблюваній воді до $\sim 400 \text{ мг/дм}^3$ [407], у зв'язку із чим перед зворотним осмосом передбачено здійснення реагентного видалення іонів NH_4^+ [495]. Зазначена обробка дозволила значно знизити вміст іонів NH_4^+ у фільтраті полігону [там само] (табл. 6.3).

При обробці вод такого складу одним з найбільш вразливих місць є утворення осаду сульфатів і карбонатів кальцію та магнію в камерах типових електродіалізаторів. Причиною утворення таких осадів є підвищення концентрації іонів у примембранних шарах внаслідок вибіркового переносу протиіонів через іонообмінні мембрани. Добуток концентрацій іонів у примембранних шарах може досягти величин, які перевищують добуток розчинності відповідних важкорозчинних сполук. Поява осаду можлива як у камері концентрування, так і в камері знесолення, при цьому осад може відкладатись і на катіонообмінній, і на аніонообмінній мембранах. Однак, частіше осад утворюється в камері концентрування, оскільки саме тут, у «приймаючих» шарах поблизу мембран досягається максимальна концентрація іонів, які утворюють важкорозчинні сполуки. Утворення осаду зменшує ефективну поверхню мембрани та погіршує умови конвективної доставки та відводу іонів. Це призводить до збільшення локальної густини струму та прискорення процесу осадоутворення. Таким чином, з появою центрів кристалізації на поверхні мембран, осад прискорює процес свого росту. Маючи невелику електропровідність, утворені осади підвищують опір

іонообмінних мембран і апарату в цілому. Наслідком цього є збільшення витрат електроенергії на одиницю готового продукту, локальний розігрів і навіть оплавлення мембран, яке призводить до порушення герметичності камер і змішування потоків рідини. З іншого боку, осадки зменшують переріз камер і збільшують витрати електроенергії на перекачку розчинів крізь апарат [327, с. 439; 515, с. 32–36; 521, с. 74]. Так, наприклад, при роботі типового ЕДК протягом 1,5 місяців селективність мембран знизилась від 0,94–0,96 до 0,71–0,77, що викликало збільшення енерговитрат на 25–30 % [521, с. 83].

Для запобігання утворенню сольових відкладень на мембранах вода, що надходить до електродіалізатора, потребує надійної попередньої підготовки – рекомендується не допускати присутності в ній загальної жорсткості, що перевищує 40 мг-екв/дм³ [327, с. 439; 515, с. 35–36].

З метою унеможливлення осадотворення на мембранах співробітниками ІКХХВ було запропоновано використовувати камери знесолення та концентрування двох типів, розташованих через одну, обладнаних окремими колекторами як для подачі вихідних розчинів, так і для відводу знесолоного електроліту та концентрату [533].

Конструктивне виконання ЕДК унеможливорює взаємодію катіонів солей жорсткості й аніонів SO_4^{2-} з утворенням малорозчинних осадів на поверхні іонітових мембран у камерах концентрування. Одержання в камерах концентрування розсолів тільки розчинних солей забезпечує відсутність осадотворення на мембранах. Ефективна робота такого ЕДК не вимагає попереднього очищення вихідної води від солей жорсткості.

Процес електродіалізного концентрування-знесолення в ЕДК ретентату зворотного осмосу після знесолення фільтрату полігону № 5 ілюструє рис. 6.5. Зазначений ретентат надходив до камери знесолення (4) ЕДК. Одночасно для створення електропровідності до електродних камер (1) і камер знесолення (2 і 6) подавався допоміжний розчин хлориду натрію

близької до ретентату концентрації. Під дією електричного поля з камери знесолення ретентату (4) його аніони мігрували до камери концентрування (3), куди також надходили катіони Na^+ з камери (2). До камери концентрування (5) мігрували катіони ретентату з камери (4) і аніони Cl^- з камери знесолення (6).

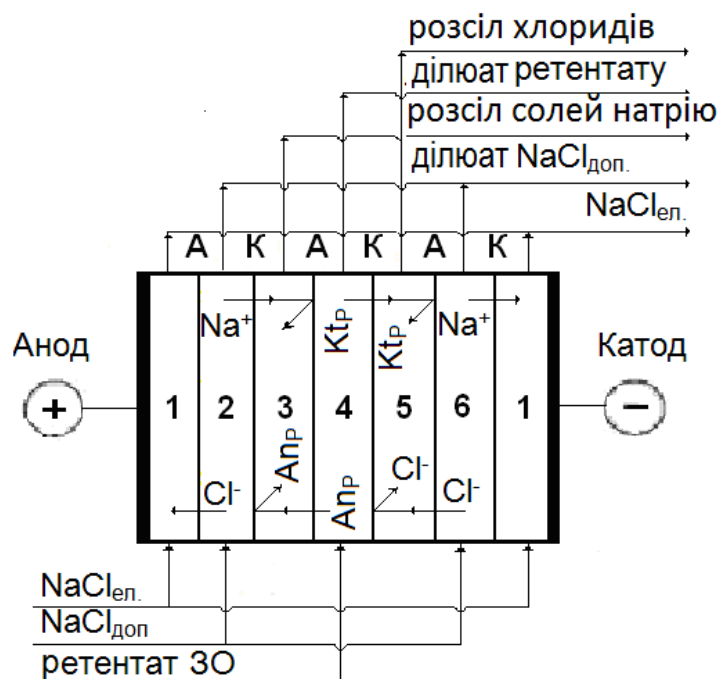


Рисунок 6.5 – Схема роботи ЕДК при концентруванні-знесоленні ретентату зворотноосмотичної обробки фільтрату полігону ТПВ № 5:

А – аніонітова мембрана; **К** – катіонітова мембрана; **К_{тр}** – катіони ретентату; **А_{пр}** – аніони ретентату; **1** – електродні камери; **2** – камера знесолення допоміжного розчину NaCl ; **3** – камера концентрування солей Na^+ ; **4** – камера знесолення ретентату зворотного осмосу; **5** – камера концентрування хлоридів

Наведені в табл. 6.4 результати показують, що за 5 год роботи ЕДК при $i = 2,5 \text{ А/дм}^2$ був отриманий ділюат із загальним солевмістом $9,1 \text{ г/дм}^3$ та два розсоли, один з яких містив в основному хлориди катіонів, які були

присутні в ретентаті ($C_P = 210,2 \text{ г/дм}^3$), інший – натрієві солі аніонів ретентату ($C_P = 172,2 \text{ г/дм}^3$), виключаючи таким чином можливість осадоутворення.

Таблиця 6.4. Склад розсолів і ділюату, отриманих при електродіалітному концентруванні-знесоленні ретентату зворотньоосмотичної обробки фільтрату полігону ТПВ № 5 за лабораторних умов

Показник, мг/дм^3	Вміст, мг/дм^3			
	ретентат	розсіл		ділюат
		з камери концентрування однозарядних аніонів	з камери концентрування однозарядних катіонів	
Na^+	8 160	62 050	62 900	2 470
K^+	3 400	25 590	152	950
NH_4^+	70	530	0,13	18
Ca^{2+}	80	230	0,07	44
Mg^{2+}	110	360	0,15	58
Cl^-	11 190	121 380	85 090	2 500
SO_4^{2-}	6 860	20,1	16 320	3 300
Загальний солевміст	29 870	210 160	172 232	9 130

Протягом експерименту підтримувалась напруга на електродах 7–12 В, температура – в межах 20,5–22,0 °С [530].

6.2.2. Результати випробування дослідно-промислового зразка ЕДК удосконаленої конструкції на полігоні ТПВ № 5 м. Києва

На основі результатів лабораторних експериментів було обрано робочі параметри процесу електродіалізу при випробуванні дослідно-промислового зразка ЕДК удосконаленої конструкції за умов полігону ТПВ № 5. Склад вихідного фільтрату наведений в табл. 6.5.

Таблиця 6.5. Основний склад зразка фільтрату полігону ТПВ № 5 і результати його електродіалізного концентрування на дослідно-промисловому ЕДК удосконаленої конструкції

Показник, мг/дм ³	Вміст, мг/дм ³		
	вихідний фільтрат	розсіл	
		з камери концентрування однозарядних аніонів	з камери концентрування однозарядних катіонів
Na ⁺	1 950	27 500	62 430
K ⁺	1 700	24 730	80
Ca ²⁺	180	1 000	7,8
Mg ²⁺	113	720	5,1
NH ₄ ⁺	1 550	22 550	72
Cl ⁻	6 800	111 100	87 910
SO ₄ ²⁻	86	3,8	345
HCO ₃ ⁻	1 660	73	14 400
Мінералізація, мг/дм ³	14 039	187 677	165 250

Результати випробувань показали (табл. 6.5), що за допомогою ЕДК спеціальної конструкції при $i = 2,5 \text{ А/дм}^2$ були отримані два типа розсолів, один з яких із солевмістом $187,7 \text{ г/дм}^3$ містив катіони з фільтрату в основному у вигляді хлоридів (присутність домішок сульфатів і гідрокарбонатів можна пояснити неідеальною селективністю іонітових мембран), до складу іншого з концентрацією $165,3 \text{ г/дм}^3$ входили переважно хлориди, сульфати та гідрокарбонати натрію (наявність незначної кількості інших катіонів, крім натрію, також є наслідком не 100%-ної селективності іонітових мембран).

Протягом 5 год роботи електродіалізатора напруга на ньому підтримувалась у межах 7–12 В, температура не піднімалась вище 23–25 °С. Утворення осадів сульфатів і карбонатів кальцію та магнію у камерах і на мембранах не було відмічено.

ВИСНОВОК

Істотним недоліком зворотного осмосу – одного з основних методів, які на сьогодні застосовуються при очищенні фільтратів полігонів ТПВ, є утворення в процесі знесолення значних об'ємів концентрату, де вміст речовин, від яких здійснюється очищення, значно перевищує вихідний, але він недостатній для подальшої переробки. З метою подолання цієї перешкоди була досліджена можливість глибокого концентрування модельного розчину хлориду натрію та фільтрату Київського полігону ТПВ № 5 у електродіалізаторі-концентраторі удосконаленої конструкції, що була розроблена в ІКХХВ. Завдяки особливостям конструкції зазначений електродіалізатор-концентратор дозволяє уникнути розігрівання й оплавлення мембран і рамок-прокладок у процесі електродіалізу, а також сольових відкладень на мембранах при здійсненні високого концентрування солей.

На імітатах зразків фільтрату полігону ТПВ № 5 м. Києва досліджені основні закономірності роботи розробленого електродіалізатора. Показано, що при концентруванні імітатів з концентрацією $30,0 \text{ г/дм}^3$ (близької до концентрації ретентату зворотноосмотичного знесолення фільтрату полігону) з підвищенням густини струму від $1,5$ до $2,5 \text{ А/дм}^3$ солеміст розсолів збільшився від $151,5$ до $215,0 \text{ г/дм}^3$, однак при $i > 2,5 \text{ А/дм}^3$ спостерігалось посилення впливу концентраційних явищ, і, як наслідок, при $i = 3,0$ і $3,5 \text{ А/дм}^3$ солеміст розсолів був менший, ніж при $i = 2,5 \text{ А/дм}^3$ (відповідно $192,3$ і $188,5 \text{ А/дм}^3$).

Концентруванням зворотноосмотичного ретентату фільтрату полігону ТПВ № 5 на лабораторному зразку розробленого ЕДК завдяки його спеціальній конструкції були отримані два типи розсолів, один з яких ($C_p = 187,7 \text{ г/дм}^3$) містив в основному хлориди катіонів ретентату, інший ($C_p = 165,3 \text{ г/дм}^3$) – переважно натрієві солі аніонів ретентату, виключаючи

таким чином можливість осадоутворення. Протягом експерименту підтримувалась напруга 7–12 В, температура – в межах 20,5–22,0 °С.

Результати випробування дослідно-промислового зразка ЕДК спеціальної конструкції за умов полігону ТПВ № 5 підтвердили його ефективність при концентруванні фільтрату полігону – при густині струму 2,5 А/дм² за 5 год було отримано два розсоли: один з вмістом 190,0 г/дм³ в основному хлоридних солей катіонів, які були присутні в фільтраті, інший – з вмістом 165,3 г/дм³ переважно натрієвих солей аніонів фільтрату. Солевміст ділюату приблизно відповідав солевмісту вихідного фільтрату. Напруга на установці підтримувалась у межах 7–12 В, температура не піднімалась вище 23–25 °С. Осадоутворення в камерах і на мембранах не було відмічено.

Вперше застосована електродіалізна обробка фільтрату полігону ТПВ показала, що електродіалізатор-концентратор спеціальної конструкції доцільно використовувати для глибокого концентрування ретентатів зворотного осмосу, що сприятиме ефективності їх подальшої переробки. Відсутність осадоутворення на мембранах спрощує технологію попереднього очищення стічних вод полігонів ТПВ.

РОЗДІЛ 7

ВАРІАНТИ КОМПЛЕКСНОЇ ПЕРЕРОБКИ ФІЛЬТРАЦІЙНИХ ВОД ПОЛІГОНІВ ТПВ

Характеристики фільтраційних вод полігонів ТПВ дуже різноманітні, оскільки залежать від тривалості експлуатації полігону, морфологічного складу відходів, які там захоронюються, й обсягу надходження поверхневих і ґрунтових вод. Відповідно і способи очищення зазначених фільтратів також дуже різноманітні, про що свідчать літературні дані [1, с. 52–61; 14; 57; 61; 64; 77; 81–84; 104–108; 113; 115; 117; 118, с. 37; 122–126; 131–133; 135–139; 142–149; 534; 535].

Проведені дослідження дозволяють розробляти технологічні схеми установок для комплексної переробки фільтраційних вод полігонів ТПВ, які базуються на гнучкому блочному принципі, що дає можливість варіювання кількістю та порядком розташування блоків залежно від складу вихідної води. Запропоновані схеми ґрунтуються на використанні двох мембранних методів – ЗО і ЕД. Усі інші методи й обладнання, що тим або іншим чином забезпечують вирішення поставлених завдань, можуть доповнювати зазначені блоки з урахуванням складу конкретних фільтраційних вод. При цьому значна увага приділяється не тільки очищенню фільтратів, але й використанню в якості вторинної сировини виділених з них компонентів.

Зазначені задачі вирішуються декількома способами, на які отримані патенти України [361; 362; 365; 504; 533].

Отже, передбачені схеми можуть включати такі блоки:

1. Блок механічного очищення на піщаному фільтрі із зворотною промивкою. Призначений для затримування завислих забруднюючих домішок [327, с. 179–181]. Блок може бути укомплектований, наприклад, самопромивним піщаним фільтром DS [537], або піщаним фільтром безперервної дії CSF-250 [538].

2. Блок гальванокоагуляції. Дозволяє знизити на 70–80 % вміст органічних домішок (за ХСК) у фільтраті полігону, практично повністю видалити іони кольорових металів, алюмінію, свинцю, нітритів та сульфідів, зменшити вміст іонів кальцію, магнію, хлоридів, сульфатів, фосфатів і аніонних ПАР, а також забезпечити глибоке знезараження [333; 361; 362].

Блок доповнює мікрофільтраційна установка з керамічними трубками, де за рахунок утворення модифікуючого шару з гідроксосполук заліза практично видаляється залізо з очищеного фільтрату полігону, а також дещо знижується вміст іонів кальцію, магнію, натрію, калію, хлоридів, сульфатів і органічних речовин [375].

Шлам після гальванокоагуляції може бути використаний у виробництві залізооксидного пігменту, що не поступається властивостями серійному [366; 367; 539, с. 62–76].

3. Блок реагентного видалення амонію. Дозволяє зменшити його вміст більше, ніж на 90 %, і на 15–17 % – вміст органічних сполук [495; 504].

Продуктом осадження амонію є цінне мінеральне добриво – струвіт [507, с. 212–221].

4. Адсорбційний блок. Його необхідність викликана наявністю в фільтраті полігонів відносно низькомолекулярних органічних речовин, які не видаляються коагуляцією та зворотним осмосом [1, с. 81–85; 26, с. 152–153; 30; 126; 261; 540, с. 7–8].

Для завершальної обробки води після фізико-хімічного очищення часто використовують адсорбцію на активованому вугіллі, що забезпечує 100 % очищення води від забруднень більшості класів органічних сполук [126]. Проте головним недоліком методу є відносно висока вартість і обмежена ємність активованого вугілля, яка швидко вичерпується. Тому час від часу сорбент необхідно замінювати на новий або регенерувати відпрацьований. Найпоширеніший метод – термічна регенерація – екологічно небезпечна та високовартісна технологічна операція [541]. Тому доцільніше використати

або адсорбцію на активному антрациті (аканті) [542], адсорбційна ємність якого в 5–6 разів перевищує ємність вугіль фабричних марок [543], або біосорбційну технологію [544].

5. Блок знезараження УФ-опромінюванням. Використання УФ-знезараження привабливе тим, що не потребує введення додаткових хімічних реагентів, діє майже миттєво не тільки на бактеріальну флору, але і на бактеріальні спори, не виявляє токсичної дії на водні організми та не призводить до утворення шкідливих для здоров'я сполук. Вода, що пройшла через установку, може відразу надходити безпосередньо у водойму [462, с. 278–279].

Знезараження очищених фільтраційних вод полігону ТПВ може бути здійснено з використанням установки знезараження води "Промінь" (ТУУ 29.2-05417348-013:2011) [545].

6. Блок мікрофільтрації. Призначений для тонкого механічного очищення від завислих частинок розміром $< 0,05$ мкм з метою захисту мембранних елементів перед подачею очищеного фільтрату на мембранний блок.

Корпорацією PALL ROCHEM з цією метою застосовуються картриджні фільтри [181], проте такі фільтри є глибинними, тобто фільтрування здійснюється всередині їх матриці, і тому регенерація виявляється практично неможливою [242, с. 165–171].

У цьому випадку більш доцільне використання керамічних мікрофільтрів, для яких властиві можливість простої регенерації та тривалий термін експлуатації [370].

7. Блок низьконапірного зворотного осмосу. Призначений для знесолення очищеного від органічних і амонійних сполук фільтрату полігону [397; 398; 400; 407; 408; 504].

8. Блок електродіалізу із застосуванням ЕДК [533]. Може бути використаний як для знесолення фільтрату полігону, так і для глибокого

концентрування ретентату зворотного осмосу з метою його подальшої переробки.

При концентруванні фільтрату полігону в ЕДК [533] утворюються два типи розсолів: розсіл 1 із вмістом переважно хлориду та сульфату натрію та розсіл 2, де присутні хлориди катіонів фільтрату [530]. Розділення хлоридів і сульфатів розсолу передбачено здійснювати кристалізацією.

9. Блок кристалізації. Передбачає використання протиточного кристалізатора безперервної дії, де відбувається багаторазове розчинення та кристалізація. Це дає можливість отримувати більший ступінь розділення, чому сприяє і той факт, що флегма, яка утворюється при плавленні кристалогідратів, вимиває маточний розчин, захоплений кристалами, і, беручи участь у теплообміні, створює умови часткової рекристалізації. У таких умовах у тверду фазу виділяється 90–95 % сульфату натрію [521, с. 137–138; 546], який може бути використаний, наприклад, при виробництві кальцинованої соди [547, с. 177–178] та скла [548, с. 18].

Маточний розчин придатний для одержання хлору електролізом хлориду натрію. Одночасно з хлором утворюються каустична сода та водень [549, с. 47].

10. Блок електролізного одержання гіпохлоритів. Застосування в цьому блоці непроточної установки, що знайшла найбільш широке розповсюдження [550], завдяки спрощеній бездіафрагменній технології дозволяє отримувати гіпохлорит з хлориду натрію низької якості [551]. Таким чином, домішки сульфату натрію, що містяться в маточному розчині, не заважатимуть його електрохімічній переробці на гіпохлорит [там само], який може бути використаний і безпосередньо на полігоні. Багаточисельні наукові розробки та літературні джерела підтверджують дієвість електролізного гіпохлориту як антисептика й окиснювача, що за ефективністю аналогічний хлору, але не токсичний при низьких концентраціях [там само].

Застосування перелічених процесів в очищенні досліджених фільтраційних вод київських полігонів № 1 і № 5 розглядаються нижче (у схемах наведені тільки основні вузли).

Полігон ТПВ № 5 м. Києва розташований у с. Підгірці Обухівського району. Загальна площа полігону 63,7 га. Експлуатується з серпня 1986 р. [552]. Склад фільтраційних вод полігону наведений у табл. 7.1.

Таблиця 7.1. Хімічний склад фільтрату полігону ТПВ № 5 м. Києва

Показники	Вміст	Показники	Вміст
pH	8,1	S ²⁻ , мг/дм ³	0,05
Ca ²⁺ , мг/дм ³	180	Mn(II), мг/дм ³	0,36
Mg ²⁺ , мг/дм ³	113	Cr(III), мг/дм ³	0,85
Na ⁺ , мг/дм ³	1 950	Ni(II), мг/дм ³	0,08
K ⁺ , мг/дм ³	1 700	Pb(II), мг/дм ³	0,04
NH ₄ ⁺ , мг/дм ³	1 750	Cd ²⁺ , мг/дм ³	0,0008
Fe _{заг.} , мг/дм ³	7,0	Cu(II), мг/дм ³	0,18
HCO ₃ ⁻ , мг/дм ³	3 914	Zn ²⁺ , мг/дм ³	0,5
SO ₄ ²⁻ , мг/дм ³	48	Sr ²⁺ , мг/дм ³	0,64
Cl ⁻ , мг/дм ³	3 443	Al ³⁺ , мг/дм ³	0,2
NO ₃ ⁻ , мг/дм ³	10,1	АПАР, мг/дм ³	2,5
NO ₂ ⁻ , мг/дм ³	2,6	Кольоровість, град.	3 680
HPO ₂ ²⁻ , мг/дм ³	18,5	ХСК, мгО/дм ³	3 060
F, мг/дм ³	14,3	Загальна мінералізація, мг/дм ³	13 150

З даних табл. 7.1 випливає, що загальний солевміст фільтрату даного полігону перевищує норми ГДК з цього показника на скидання як у водойми господарсько-побутового призначення [36], так і в систему міської каналізації [166] більше, ніж у 10 разів, отже фільтрат потребує знесолення.

При такому солевмісті знесолення може бути здійснено як зворотним осмосом, так і електродіалізом.

Як зворотний осмос, так і електродіаліз потребують видалення **механічних домішок**, а оскільки перевищення норм ГДК з ХСК також досить значне, то й **органічних речовин**. При наявності великої кількості

амонійних сполук бажано зменшити їх вміст, оскільки низьконапірні зворотноосмотичні мембрани мало ефективні в цьому випадку.

При знесоленні фільтрату полігону на **зворотноосмотичному блоці** (60%-ва конверсія пермеату) тільки вміст амонійних сполук у пермеаті не дозволяє його скидання до водойм, і, таким чином, він повинен бути відправлений до міських очисних споруд (табл. 7.2), що в світовій практиці вважається припустимим [12]. Ретентат, що утворився, надходить до **електродіалізного блока**, де за 3 год при густині струму $2,5 \text{ A/дм}^3$ утворюються два концентровані розсоли – розсіл 1 із вмістом переважно солей одновалентних катіонів і розсіл 2, який містить хлориди присутніх у фільтраті катіонів. Сульфати від хлоридів у розсолі першого типу пропонується відокремлювати **кристалізацією**, маточний розчин використовують для отримання хлору та каустичної соди. З розсолу другого типу передбачається отримання в **електролізному блоці** гіпохлориту. Діалізат, що утворився, подається до **зворотноосмотичного блока**, і схема очищення фільтрату полігону ТПВ № 5 із застосування зворотноосмотичного знесолення може бути представлена схемою на рис. 7.1–А.

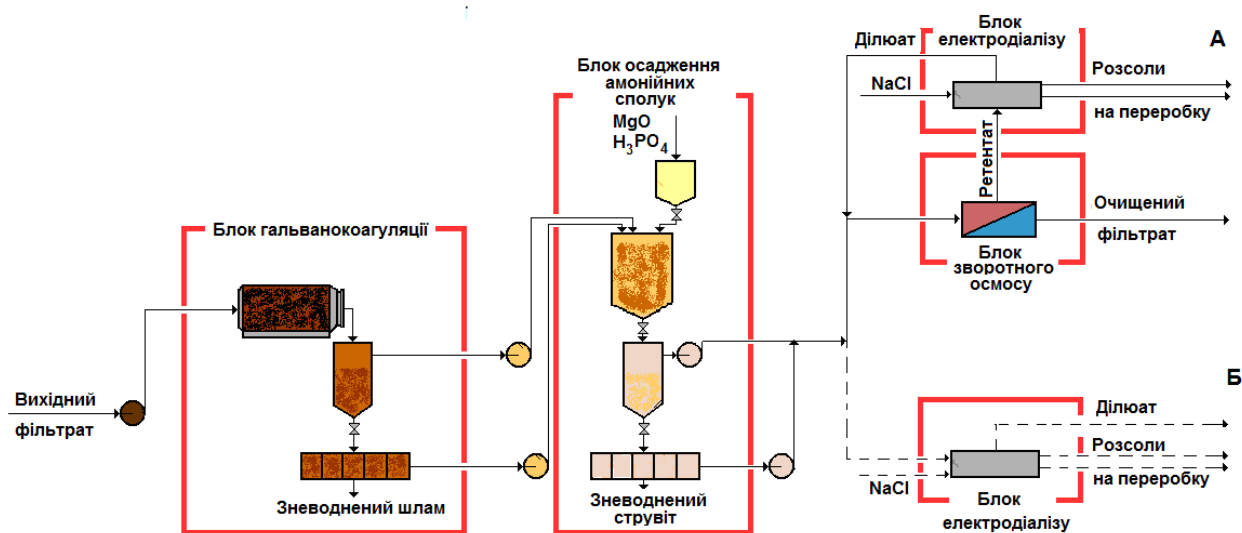


Рисунок 7.1 – Принципові блок-схеми комплексної переробки фільтрату Київського полігону ТПВ № 5

Таблиця 7.2. Результати знесолення фільтраційних вод Київського полігону ТПВ № 5

Показники	Склад фільтрату після відповідної обробки							Норми на скидання	
	ГК	NH ₄ ⁺	ЗО		ЕД			*	**
			пермеат	ретентат	ділюат	розсіл 1	розсіл 2		
pH	5,7	8,4	7,5	8,4	6,5	6,5	6,6	6,5–8,5	6,5–9,0
Ca ²⁺ , мг/дм ³	68,4	68,4	0,4	172	37,1	0,05	1 464	***	***
Mg ²⁺ , мг/дм ³	68,1	68,1	0,1	168	36,7	0,11	1 406	те саме	те саме
Na ⁺ , мг/дм ³	1 950	1 950	110	4 710	1 057	66 359	41 370	200	”
K ⁺ , мг/дм ³	1 700	1 700	105	4 090	918	1 156	34 748	***	”
NH ₄ ⁺ , мг/дм ³	1 170	70,9	3,7	172	38,5	1,6	1 508	2,0	20
HCO ₃ ⁻ , мг/дм ³	1 419	1 419	4,9	197	768	27 227	1 828	***	***
SO ₄ ²⁻ , мг/дм ³	1 800	1 800	18,9	399	975	35 782	31,5	500	380
Cl ⁻ , мг/дм ³	3 443	2 820	228	5 450	1 525	61 324	103 979	350	240
NO ₃ ⁻ , мг/дм ³	13,6	13,6	0,6	24,4	3,2	535	0,2	45,0	45,0
ХСК, мгО/дм ³	690	580	1,9	****	17	****	****	15–30	500
Загальна мінералізація, мг/дм ³	11 009	9 921	553	15 382	5 359	192 385	186 335	1 000	1 000

Примітки:

* у водойми господарсько-побутового призначення [36];

** у систему міської каналізації [166];

*** не регламентується;

**** показник не визначався.

У ІКХХВ була виготовлена експериментальна установка продуктивністю 0,5 м³/год, і на основі результатів її роботи рішенням спільного засідання науково-технічних рад Держжитлокомунгоспу України та Київської міської адміністрації було рекомендовано здійснити заходи по створенню першої промислової установки продуктивністю до 10 м³/год для знешкодження фільтрату, що накопичений на полігоні № 5.

Однак, при тому солемісті, який має фільтрат після гальванокоагуляції та видалення амонійних сполук, можливий і інший варіант його обробки. Після **домембранного очищення**, аналогічного першому випадку, **електродіалазне знесолення** при густині струму 2,5 А/дм³ протягом 3 год дає змогу отримати діалізат, який не відповідає нормам на скидання в водойми культурно-побутового призначення тільки через підвищений вміст амонійних сполук, і, таким чином підлягає скиданню в систему міської каналізації. Але, якщо тривалість електродіалізу збільшити до 3,5 год, рівень загальної мінералізації знижується, і знижується також вміст амонійних сполук, досягаючи значень, нижчих від регламентованих на скидання до водойм культурно-побутового призначення (табл. 7.3). Розсоли, що утворюються при цьому, перероблюються аналогічно першому випадку (рис. 7.2-Б).

Таблиця 7.3. Результати знесолення фільтраційних вод Київського полігону ТПВ № 5 електродіалізом

Показники	Вміст після відповідної обробки					Норми на скидання	
	NH ₄ ⁺	ЕД					
		ділюат		розсіл 1	розсіл 2	*	**
		3,0 год	3,5 год				
1	2	3	4	5	6	7	8
pH	8,4	6,2	6,2	6,5	6,6	6,5–8,5	6,5–9,0
Ca ²⁺ , мг/дм ³	68,4	4,5	2,0	0,06	1 564	***	***
Mg ²⁺ , мг/дм ³	68,1	4,5	2,0	0,12	1 502	те саме	те саме
Na ⁺ , мг/дм ³	1 950	129	57,9	71 668	44 183	200	“
K ⁺ , мг/дм ³	1 700	112	50,5	1 249	37 111	***	“

Продовження табл. 7.3

1	2	3	4	5	6	7	8
NH_4^+ , мг/дм ³	70,9	4,7	1,7	1,7	1 610	2,0	20
HCO_3^- , мг/дм ³	1 419	93,7	42,1	29 405	1 952	***	***
SO_4^{2-} , мг/дм ³	1 800	119	53,5	38 645	33,6	500	380
Cl, мг/дм ³	2 820	186	83,8	66 230	111 049	350	240
NO_3^- , мг/дм ³	13,6	0,9	0,4	578	0,2	45,0	45,0
ХСК, мгО/дм ³	580	22	20	****	****	15–30	500
Загальна мінералізація, Мг/дм ³	9 921	654	294	207 777	199 005	1 000	1 000

Примітки: * у водойми господарсько-побутового призначення [36]; **у систему міської каналізації [166]; *** не регламентується; **** не визначалося

Таким чином, застосування електродіалізного знесолення-концентрування з використанням ЕДК [533] дозволяє знесолити фільтраційну воду Київського полігону ТПВ № 5 залежно від тривалості процесу до норм на скидання в водойми культурно-побутового призначення або в систему міської каналізації й отримати розсоли, концентрація яких дозволяє їх подальшу переробку. Якщо врахувати, що склад фільтратів не є постійним і зазнає змін, наприклад, сезонних, солевміст знесоленої води може бути скоректований варіюванням тривалості обробки, і тоді схема очищення фільтраційних вод Київського полігону ТПВ № 5 може бути представлена так, як показано на рис. 7.1–Б.

Слід також підкреслити, що при солевмісті вихідної води < 10 г/дм³ використання електродіалізного знесолення економічно доцільніше, ніж зворотного осмосу [515, с. 303–309; 553; 554; 555].

Полігон ТПВ № 1 м. Києва (с. Пирогове) площею 15 га експлуатувався з 1952 р. У 1986 р. полігон був повністю закритий [155].

У табл. 7.4 представлений склад фільтраційних вод Київського полігону ТПВ № 1, дані якої показують, що в цьому випадку загальн мінералізація

вище, ніж фільтрату ПТПВ № 5, менший, проте доволі високий показник ХСК, що вказує на обов'язковість наявності в схемі очищення **блоку гальванокоагуляції**, і значно меншу кількість іонів NH_4^+ . Очевидно, що в даному випадку доцільніше видалити **амонійні сполуки** не з вихідного фільтрату, а з розсолу електродіалізного концентрування.

Таблиця 7.4. Хімічний склад фільтрату полігону ТПВ № 1 м. Києва

Показники	Вміст	Показники	Вміст
pH	7,9	HPO_4^{2-} , мг/дм ³	5,0
Ca^{2+} , мг/дм ³	230	Mn(II) , мг/дм ³	0,34
Mg^{2+} , мг/дм ³	180	Cr(III) , мг/дм ³	0,04
Na^+ , мг/дм ³	2 310	Ni(II) , мг/дм ³	0,04
K^+ , мг/дм ³	2 018	Pb(II) , мг/дм ³	0,04
NH_4^+ , мг/дм ³	370	Cd^{2+} , мг/дм ³	< 0,01
$\text{Fe}_{\text{заг.}}$, мг/дм ³	5,3	Cu(II) , мг/дм ³	0,03
HCO_3^- , мг/дм ³	5 084	Zn^{2+} , мг/дм ³	0,12
SO_4^{2-} , мг/дм ³	980	АПАР, мг/дм ³	не визначали
Cl^- , мг/дм ³	3 395	Кольоровість, град.	2 128
NO_3^- , мг/дм ³	300	ХСК, мгО/дм ³	2 038
NO_2^- , мг/дм ³	≤ 0,002	Загальна мінералізація, мг/дм ³	14 877

Мінералізація фільтрату полігону ТПВ № 1 відповідає тій області концентрацій, де для знесолення доцільно використовувати зворотний осмос [515, с. 303–309]. У табл. 7.5 наведені результати очищення фільтрату Київського полігону ТПВ № 1 із використанням зворотноосмотичного знесолення та концентрування ретентату, що при цьому утворився, електродіалізом в ЕКД [533].

Обробка фільтрату **гальванокоагуляцією** дозволила не тільки зменшити вміст органічних сполук, але, як показують дані табл. 7.5, також видалити іони важких і кольорових металів, АПАР і дещо знизити рівень мінералізації.

Таблиця 7.5. Результати знесолення фільтраційних вод Київського полігону ТПВ № 1

Показники, мг/дм ³	Склад фільтрату після відповідної обробки						Норми на скидання		
	ГК	ЗО		ЕД			NH ₄ ⁺	*	**
		пермеат	ретентат	ділюат	розсіл 1	розсіл 2			
Ca ²⁺	113	3,4	283	114	0,1	2 035	2 035	***	***
Mg ²⁺	89,0	2,3	213	90,1	0,1	1 608	1 608	те саме	те саме
Na ⁺	2 310	205	5 490	1 971	60 268	35 176	35 176	200	те саме
K ⁺	2 018	193	4 778	1 474	891	26 306	26 306	***	те саме
NH ₄ ⁺	246	15,0	593	240	0,2	4 283	243	2,0	20
HCO ₃ ⁻	1 843	2427	4 267	1 732	29 176	1 357	1 357	***	***
SO ₄ ²⁻	763	31,2	1 860	983	17 431	112	112	500	380
Cl ⁻	2 780	230	6 605	3 413	60 911	93 716	93 716	350	240
NO ₃ ⁻	300	25,7	711	293	5 293	5,9	5,9	45,0	45,0
Загальна мінералізація	10 462	948	24 800	10 310	173 970	164 599	160 559	1 000	1 000

Примітки:

* у водойми господарсько-побутового призначення [36];

** у систему міської каналізації [166];

*** не регламентується

Отриманий після знесолення в **блоці зворотного осмосу** пермеат за всіма показниками відповідає нормам, які регламентовані на скидання на міські очисні споруди [166]. Ретентат зворотного осмосу підлягає концентруванню в **електродіалізному блоці**. При цьому повинна виконуватися умова не тільки належного коцентрування, але й отримання ділюату, що за рівнем мінералізації не перевищує фільтрат, який надходить до блоку ЗО, для уникнення підвищення мінералізації в ньому. З табл. 7.5 випливає, що при густині струму $2,5 \text{ А/дм}^2$ за 6,5 год вдається досягти належного рівня як мінералізації, так і концентрування. Після **осадження амонійних сполук** електродіалізні розсоли надходять на переробку з метою утилізації.

На рис. 7.2 наведена схема комплексної переробки фільтрату Київського полігону ТПВ № 1.

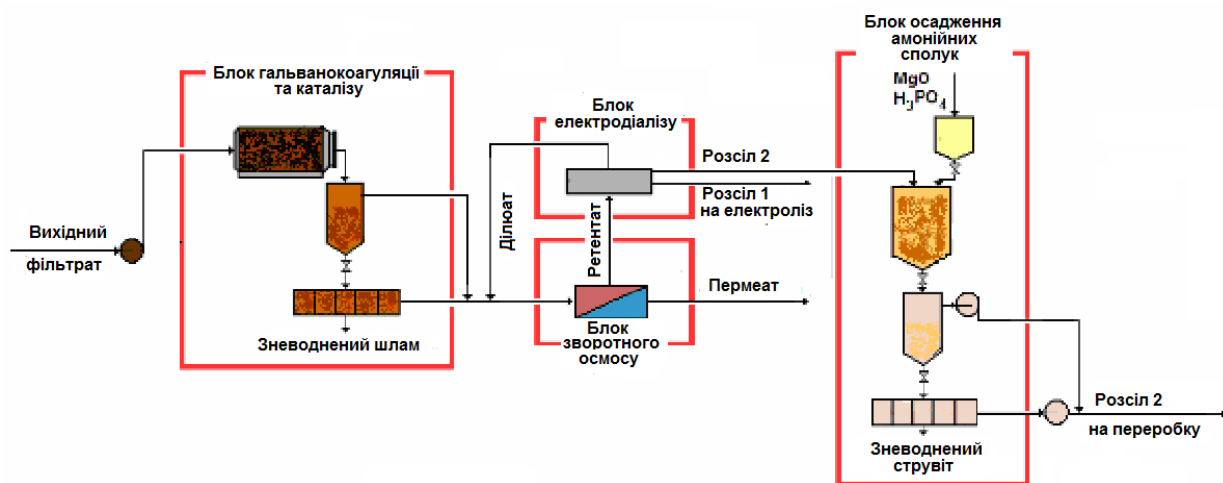


Рисунок 7.2 – Принципова блок-схема комплексної переробки фільтрату Київського полігону ТПВ № 1

Отримані дані можуть бути використані при виборі технологічних схем і прогнозуванні рівня очищення фільтраційних вод інших полігонів ТПВ. Так,

для прикладу були обрані звалище м. Василькова Київської обл. і полігони ТПВ міст Львова та Сум.

Міське звалище Василькова функціонує з 2005 р. [556], займає 3 га в яру зі струмком, який виносить за її територію речовини найширшого хімічного вмісту, що безперешкодно потрапляють у річку Стугну, а потім у Дніпро. Очисні споруди тут відсутні [557]. Хімічний склад фільтраційних вод цього полігону представлений у табл. 7.6.

Таблиця 7.6. Хімічний склад фільтрату звалища м. Васильков Київської обл. [106]

Показники	Вміст	Показники	Вміст
pH	9,1	Cl ⁻ , мг/дм ³	753
Ca ²⁺ , мг/дм ³	495	NO ₃ ⁻ , мг/дм ³	2,0
Mg ²⁺ , мг/дм ³	205	NO ₂ ⁻ , мг/дм ³	2,9
Na ⁺ , мг/дм ³	5 210	Fe _Σ , мг/дм ³	2,9
K ⁺ , мг/дм ³	3 620	ХСК, мгО/дм ³	1 602
NH ₄ ⁺ , мг/дм ³	1 496	Загальна мінералізація, мг/дм ³	18 309
SO ₄ ²⁻ , мг/дм ³	6 522		

Мінералізація фільтраційних вод у даному випадку вища, ніж мінералізація Київського полігону ТПВ № 1 (табл. 7.6), і внаслідок цього після очищення від **органічних домішок і амонійних сполук** знизити її зворотноосмотичним знесоленням до норм на скидання видається неможливим – цей показник пермеату перевищує допустимий в ~ 2,4 рази (табл. 7.7).

Виходом може стати використання часткового електродіалізного знесолення фільтрату до солевмісту, який дозволить зворотним осмосом довести цей показник до регламентованих норм на скидання – електродіалізний блок все одно повинен бути наявним у схемі для концентрування зворотноосмотичного ретентату.

Таблиця 7.7. Розрахункові дані зі зворотноосмотичного знесолення фільтрату звалища м. Василькова

Показники, мг/дм ³	Склад фільтрату після відповідної обробки			Норми на скидання	
	ГК	NH ₄ ⁺	ЕД	*	**
Ca ²⁺	250	250	13	***	***
Mg ²⁺	100	100	5	те саме	те саме
Na ⁺	5 210	5 210	1150	200	те саме
K ⁺	3 620	3 620	810	***	те саме
NH ₄ ⁺	1 000	60	5	2,0	20,0
SO ₄ ²⁻	5 100	5 100	270	500	380
Cl ⁻	620	620	140	350	240
NO ₃ ⁻	6	6	0,2	45,0	45,0
Загальна мінералізація	~ 15 900	~ 15 000	~ 2 400	1 000	1 000

Примітки: * у водойми господарсько-побутового призначення [36]; ** у систему міської каналізації [166]; *** не регламентується

Таким чином, при очищенні фільтрату звалища м. Василькова зворотноосмотичному блоку повинен передувати блок електродіалізу. Пермеат після зворотного осмосу підлягає скиданню відповідно до його показників, ретентат концентрується в ЕДК розробленої конструкції [522; 533]. Електродіалізні розсоли переробляються як у попередніх схемах (рис. 7.3).

При електродіалізному знесоленні за 2,5 год утворюється діалізат, зворотноосмотичне доочищення якого дасть пермеат, який за всіма показниками задовольняє нормам на скидання до системи міської каналізації. І тільки через 4 год знесолення електродіалізом ділюат дозволить остаточно очищений фільтрат скидати в водойми культурно-побутового призначення (табл. 7.8).

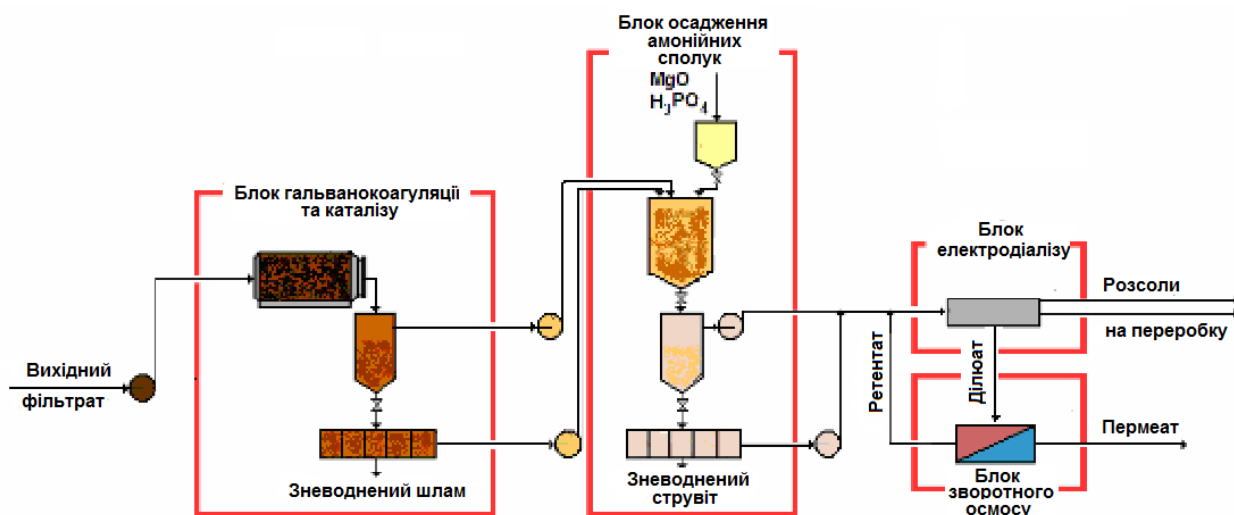


Рисунок 7.3 – Запропонована блок-схема комплексної переробки фільтрату звалища м. Василькова

Таблиця 7.8. Розрахункові дані з послідовного електродіалізного та зворотноосмотичного знесолення фільтрату звалища м, Василькова (Д – діалізат, П – пермеат)

Показники, мг/дм ³	Склад фільтрату після відповідної обробки					Норми на скидання	
	NH ₄ ⁺	2,5 год обробки		4,0 год обробки			
		Д	П	Д	П	*	**
Ca ²⁺	250	130	4	50	2	***	***
Mg ²⁺	100	50	2	20	1	те саме	те саме
Na ⁺	5 210	2 610	500	1 010	190	200	“
K ⁺	3 620	1 810	350	700	140	***	“
NH ₄ ⁺	60	330	2	15	1	2,0	20,0
SO ₄ ²⁻	5 100	2 550	80	990	30	500	380
Cl ⁻	620	60	60	120	25	350	240
NO ₃ ⁻	6	5	0,1	2	0,1	45,0	45,0
Загальна мінералізація	15 000	7 500	1 000	2 900	390	1 000	1 000

Примітки: * у водойми господарсько-побутового призначення [36]; ** у систему міської каналізації [166]; *** не регламентується

Львівський полігон ТПВ було створено у 1957 році. Він розташований у 3-х кілометрах північніше межі міста, загальна його площа становить 33,6 га, загальний об'єм за орієнтовними підрахунками перевищує 10 млн тонн. Частина накопиченого тут фільтрату постійно вивозиться на очисні споруди біологічного очищення м. Львова [558]. Хімічний склад фільтрату цього полігону показаний у табл. 7.9.

Солевміст фільтрату Львівського полігону ТПВ дуже близький до солевмісту фільтрату звалища м. Василькова. Таким чином, навантаження на зворотноосмотичну мембрану повинно бути знижено за допомогою попереднього електродіалізного знесолення. Відносно невеликий вміст амонійних сполук вказує на більшу доцільність осадження їх не з вихідного фільтрату, а з електродіалізного розсолу, і тоді варіант схеми очищення для Львівського полігону дещо зміниться (рис. 7.4). У табл. 7.10 представлені очікувані результати очищення за цією схемою.

Таблиця 7.9. Хімічний склад фільтрату Львівського полігону ТПВ [109]

Показники	Вміст	Показники	Вміст
pH	8,0	Ni(II), мг/дм ³	3
Ca ²⁺ , мг/дм ³	193	Pb(II), мг/дм ³	1,0
Mg ²⁺ , мг/дм ³	450	Cu(II), мг/дм ³	4,2
Na ⁺ , мг/дм ³	4 200	Zn ²⁺ , мг/дм ³	3,0
K ⁺ , мг/дм ³	2 400	Mo(IV), мг/дм ³	0,8
NH ₄ ⁺ , мг/дм ³	324	Sn(II), мг/дм ³	3,0
SO ₄ ²⁻ , мг/дм ³	551	Sr ²⁺ , мг/дм ³	3,0
HCO ₃ ⁻ , мг/дм ³	5 288	Rb ⁺ , мг/дм ³	5,0
Fe ₂ , мг/дм ³	77	Ti(II), мг/дм ³	14
Cl ⁻ , мг/дм ³	4 751	Zr(IV), мг/дм ³	0,8
NO ₃ ⁻ , мг/дм ³	9,6	Si(IV), мг/дм ³	36
NO ₂ ⁻ , мг/дм ³	0,6	СПАР, мг/дм ³	0,3
HPO ₂ ²⁻ , мг/дм ³	8,5	ХСК, мгО/дм ³	2 133
Br ⁻ , мг/дм ³	45	Загальна мінералізація, мг/дм ³	18 373
Хром, мг/дм ³	40		

Після **домембранної обробки** з фільтрату будуть видалені органічні домішки, важкі та кольорові метали, фосфати, кремній, зменшений вміст деяких іонів, нітриту будуть окиснені до нітратів, як результат підкислення фільтрату сірчаною кислотою перед гальванокоагуляцією, збільшиться кількість іонів SO_4^{2-} , і одночасно зменшиться вміст HCO_3^- -іонів.

Через більшу мінералізацію у цьому випадку потрібна триваліша **електродіалізна обробка** – за 3,0 год, як у випадку Васильківського звалища, вміст Cl^- іонів у пермеаті становить 310 мг/дм^3 при нормі 240 мг/дм^3 [166], не дозволяючи, таким чином, його скидання на біологічні очисні споруди. 3,5 год електродіалізної обробки сприяють досягненню необхідного показника, при цьому тільки через невелике перевищення вмісту амонійного азоту пермеат не може бути скинутий у водойми культурно-побутового призначення. Зазначена норма може бути забезпечена тільки після 4,5 год знесолення фільтрату електродіалізом (табл. 7.10).

Таблиця 7.10. Розрахункові дані з послідовного електродіалізного та зворотноосмотичного знесолення фільтрату Львівського полігону ТПВ (Д – діалізат, П – пермеат)

Показники, мг/дм^3	Склад фільтрату після відповідної обробки					Норми на скидання	
	ГК	3,5 год обробки		4,5 год обробки		*	**
		Д	П	Д	П		
1	2	3	4	5	6	7	8
Ca^{2+}	100	30	1	15	15	***	***
Mg^{2+}	220	65	2	30	30	те саме	те саме
Na^+	4 200	1 220	230	560	110	200	“
K^+	2 400	700	140	320	60	***	“
NH_4^+	220	65	4	30	1,8	2,0	20,0
SO_4^{2-}	430	130	5	60	2	500	380
HCO_3^-	1 920	560	110	250	50	***	***
Cl^-	3 910	1 140	230	520	110	350	240
NO_3^-	10	3	0,07	1	0,02	45,0	45,0

Продовж. табл. 7.10

1	2	3	4	5	6	7	8
Br^-	40	12	3	6	1	***	***
Загальна мінералізація	13 450	3 900	~ 730	~ 1 770	~ 340	1 000	1 000

Примітки: * у водойми господарсько-побутового призначення [36]; ** у систему міської каналізації [166]; *** не регламентується

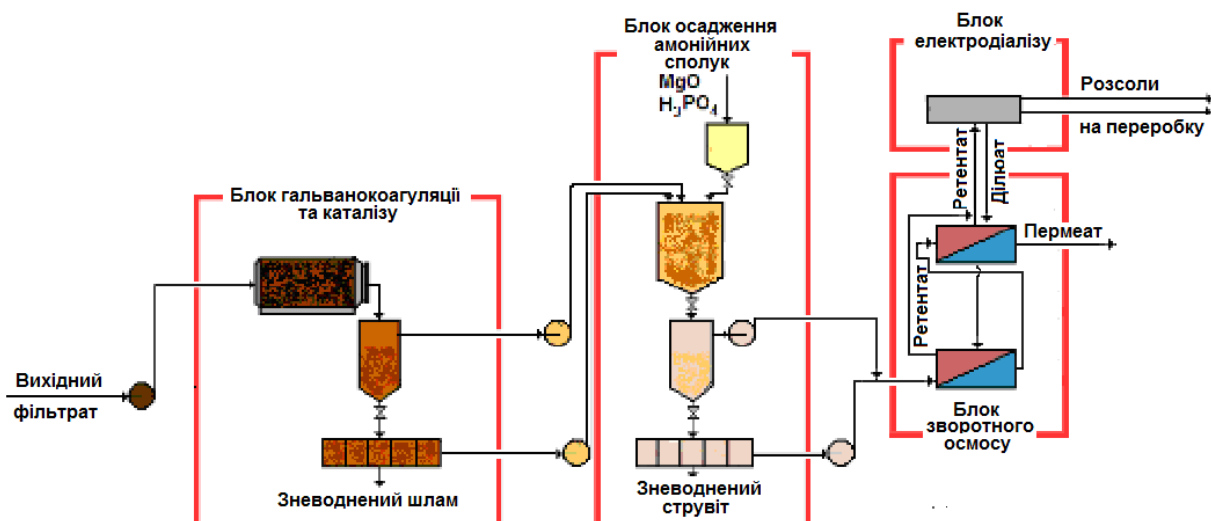


Рисунок 7.4 – Запропонована блок-схема комплексної переробки фільтрату Львівського полігону ТПВ

Полігон ТПВ м. Суми, розташований у Краснопільському районі, діє з серпня 2007 р. З початку експлуатації полігону обсяги накопичень ТПВ становили на 02.06.2009 р. 148 389,33 т, на 01.09.2010 – 276 457,08 т. [396].

Фільтраційні води Сумського полігону відрізняються високим солевмістом, найбільший внесок належить хлорид-іонам (табл. 7.11), норма на скидання яких у водоочисні споруди міста становить 240 мг/дм^3 [166].

При очищенні фільтрату цього полігону гальванокоагуляцією від органічних домішок повинні видалитися мідь, цинк, кадмій і свинець, нітрити окиснитися до нітратів, дещо зменшитися кількість іонів кальцію та магнію і зрости вміст сульфатів за рахунок підкислення фільтрату перед гальванокоагуляцією

сірчаною кислотою. В блоці реагентного видалення амонію буде осаджена більша частина амонійних сполук, але мінералізація фільтрату все одно залишиться дуже високою (табл. 7.12).

Таблиця 7.11. Хімічний склад фільтрату полігону ТПВ м. Суми [110]

Показники, мг/дм ³	Вміст	Показники	Вміст
pH	9,5	NO ₃ ⁻	114,1
Ca ²⁺	605	NO ₂ ⁻	16,6
Mg ²⁺	380	Pb(II)	0,112
Na ⁺	6 640	Cd ²⁺	0,025
K ⁺	5 700	Cu(II)	0,322
NH ₄ ⁺	2 459	Zn ²⁺	0,149
SO ₄ ²⁻	22	Загальна мінералізація,	25 937
Cl ⁻	10 000		

Досліджені закономірності електродіалізного знесолення в ЕДК [530] дозволяють підрахувати, що при густині струму 2 А/дм³ за 4 год мінералізація фільтрату повинна знизитись до ~ 16,5 г/дм³. Для знесолення розчину такого солевмісту зворотним осмосом необхідно використовувати мембрани високого тиску [391, с. 17–22; 549]. Проте, згідно з розрахунками авторів роботи [420], здійснення одноступеневого знесолення на мембрані високого тиску майже в 1,4 рази дорожче двоступеневого знесолення на низьконапірних мембранах за рахунок ультратонкого бар'єрного шару останніх. Таким чином, у даному випадку доцільніше використати два ступеня низьконапірного зворотного осмосу.

При 60%-вій конверсії пермеату в такий спосіб вдасться досягти солевмісту ~ 3 г/дм³ після першого та ~ 520 мг/дм³ після другого ступеня низьконапірного ЗО (табл. 7.12). При такій обробці тільки вміст амонійних сполук трохи перевищуватиме норму на скидання в водойми культурно-побутового призначення (табл. 7.12), і, таким чином, очищений фільтрат підлягає відправці на міські водоочисні споруди.

Таблиця 7.12. Розрахунок прогнозованих змін у складі фільтраційних вод Сумського полігону ТПВ

Показники, мг/дм ³	Склад фільтрату після відповідної обробки					Норми на скидання	
	ГК	NH ₄ ⁺	ЕД	1 ст. 30	2 ст. 30	*	**
			ділюат	пермеат	пермеат	***	***
Ca ²⁺	300	300	230	10	1	***	***
Mg ²⁺	260	260	200	5	1	те саме	те саме
Na ⁺	6 640	6 640	5 110	970	170	200	“
K ⁺	5 700	5 700	4 380	830	140	***	“
NH ₄ ⁺	1 650	100	80	15	3	2,0	20,0
SO ₄ ²⁻	60	60	50	2	0,08	500	380
Cl ⁻	10 000	8 200	6 300	1 200	200	350	240
NO ₃ ⁻	140	140	110	20	5	45,0	45,0
Загальна мінералізація	24 750	21 400	16 460	3 050	520	1 000	1 000

Примітки:

* у водойми господарсько-побутового призначення [96];

** у систему міської каналізації [97];

*** не регламентується.

На рис. 7.5 представлена блок-схема, що може бути запропонована для очищення фільтрату Сумського полігону ТПВ.

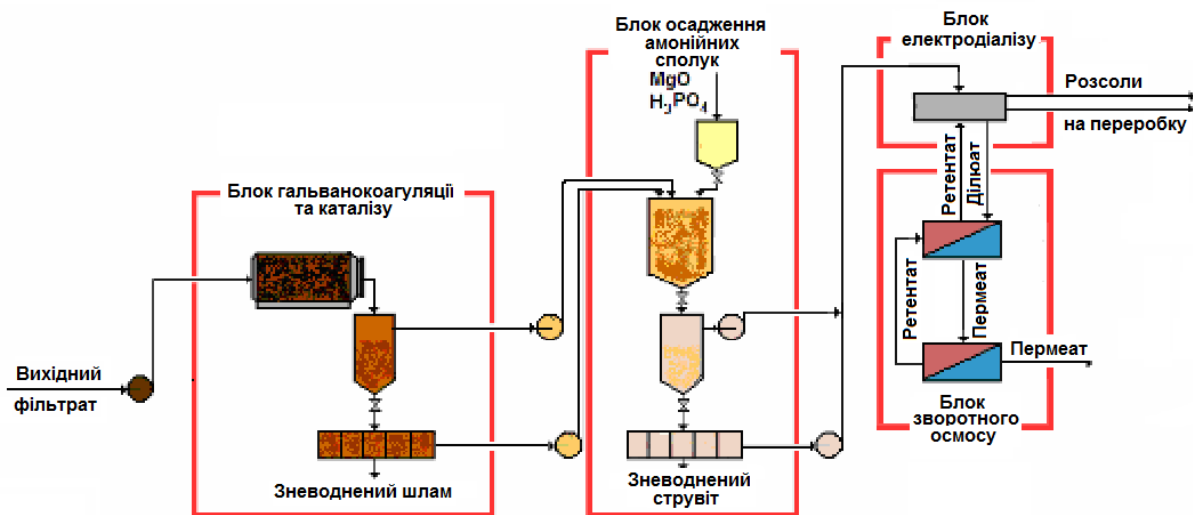


Рисунок 7.5 – Запропонована блок-схема комплексної переробки фільтрату Сумського полігону ТПВ

ВИСНОВОК

Проведені дослідження дозволили вирішити поставлену задачу – створити наукові основи знешкодження та переробки багатокомпонентних токсичних вод «старих» і стабілізованих полігонів захоронення ТПВ до нормативних показників. На підґрунті виконаних досліджень запропонований принцип розробки технологічних схем комплексної переробки фільтратів полігонів ТПВ. Схеми базуються на гнучкому блочному принципі, в основу якого покладено використання двох мембранних методів – електродіалізу та зворотного осмосу, що успішно доповнюють один одного. Цим блокам передують інші, що призначені для домембранної обробки фільтратів:

- механічного очищення для затримування завислих речовин;
- гальванокоагуляції для очищення від органічних поллютантів;
- адсорбційного фінішного видалення низькомолекулярних органічних речовин;
- реагентного видалення амонію;
- знезараження УФ-опромінюванням;
- мікрофільтрації для тонкого очищення від завислих частинок з метою захисту мембранних елементів перед подачею фільтрату, що підлягає очищенню, на мембранний блок.

Значна увага приділена не тільки очищенню фільтратів, але й комплексній переробці виділених при очищенні компонентів:

- шлам після гальванокоагуляції пропонується використовувати в виробництві залізооксидного пігменту;
- продуктом осадження амонію є цінне мінеральне добриво – струвіт;
- з розсолів, які утворюються при електродіалітному концентруванні фільтрату полігонів, запропоновано виділяти сульфат і хлорид натрію, а також отримувати гіпохлорити.

Гнучкий блочний принцип дозволяє варіюванням кількістю та порядком розташуванням блоків і тривалістю електродіалітної обробки обирати принципові блок-схеми та прогнозувати рівень очищення фільтраційних вод полігонів ТПВ різного складу. На основі аналізу можливостей електродіалізу та зворотного осмосу запропоновані принципові блок-схеми очищення фільтратів київських полігонів № 1 і № 5, а також звалища м. Василькова, Львівського та Сумського полігонів ТПВ.

У зв'язку з високим солевмістом трьох останніх фільтратів у запропонованих схемах зроблено перестановку мембранних блоків, що дає змогу максимально використовувати переваги кожного з них. Спочатку фільтрати частково знесолюються та глибоко концентруються електродіалізом, що є відмінною рисою даного методу. Отриманий діалізат

надходить на зворотноосмотичний блок для ефективнішого доочищення до регламентованих норм, а ретентат зворотного осмосу – на доконцентрування електродіалізом для подальшої переробки з метою утилізації. Таким чином здійснюватиметься комплексна переробка фільтраційних вод полігонів ТПВ поєднанням мембранних методів за найефективніших і найекономічніших умов.

ВИСНОВКИ

На підґрунті проведених систематичних досліджень створено наукові засади фізико-хімічних основ комплексного вирішення проблеми знешкодження екологічно небезпечних високонцентрованих за органічними та мінеральними речовинами фільтратів «старих» і стабілізованих полігонів захоронення ТПВ. Розроблено нові підходи до раціонального попереднього очищення вказаних фільтратів методом гальванокоагуляції в поєднанні з каталітичним окисненням для видалення органічних поллютантів з метою захисту зворотноосмотичних мембран, до низьконапірного зворотного осмосу та електродіалізу з глибоким концентрування розсолів та переробкою останніх на вторинні матеріальні ресурси.

1. Вперше для домембранної обробки фільтратів полігонів ТПВ запропоновано метод гальванокоагуляції у поєднанні з каталітичним окисненням, як найбільш раціональний у порівнянні з іншими дослідженими методами: окисненням, сорбцією, мікро-, ультра- та нанофільтрацією, коагуляцією й електрокоагуляцією. Використання запропонованого методу дозволило знизити ХСК обробленого фільтрату на $> 80\%$, вміст у ньому сполук NH_4^+ (на $> 30\%$), а також загальний солевміст, що істотно зменшує навантаження на зворотноосмотичні мембрани.

2. Встановлено межі вихідних концентрацій основних неорганічних складових фільтратів полігонів ТПВ, при яких характеристики низьконапірної зворотноосмотичної поліамідної мембрани дозволяють видаляти ці складові до регламентованих норм, і спрогнозована можливість ефективного використання низьконапірного зворотного осмосу для очищення фільтратів «старих» і стабілізованих полігонів ТПВ.

3. Встановлено раціональні параметри процесу знесолення фільтратів полігонів ТПВ низьконапірним мембранним елементом, і на цій основі

запропоновано розрахунковий метод їх визначення. Ефективність і достовірність запропонованого підходу підтверджена випробуваннями роботи низьконапірного мембранного елемента в умовах полігону ТПВ. Показано, що отриманий пермеат відповідає регламентованим нормам за всіма показниками, крім амонійного азоту, видалення якого до гранично-допустимої концентрації за цих умов можливе лише при концентрації у вихідному фільтраті до 400 мг/дм³.

4. Запропоновано склад фосфатно-трилонових регенераційних розчинів з добавками аніонних, катіонних та неіоногенних ПАВ для відновлення робочих характеристик поліамідних мембран при їх використанні для знесолення та доочищення фільтратів ТПВ. Показано, що розчин, який містить ~ 2 г/дм³ додецилсульфату натрію і 12 % ізопропілового спирту, забезпечує відновлення робочих характеристик відпрацьованих мембран зі зворотноосмотичної установки ROСНЕМ, яка працює на Київському полігоні № 5, практично до вихідного рівня. Розроблений розчин був рекомендований ВАТ «Київспецтранс» для регенерації мембран в експлуатаційних умовах на установці очисних споруд ROСНЕМ.

5. Для забезпечення екологічної прийнятності процесу знешкодження фільтратів полігонів ТПВ запропоновано видаляти з них амонійні сполуки осадженням оксидом магнію та ортофосфатною кислотою у вигляді струвіту – цінного мінерального добрива пролонгованої дії. Показано, що при обраних оптимальних параметрах – співвідношенні компонентів реакції $\text{NH}_4^+ : \text{PO}_4^{3-} : \text{Mg}^{2+} = 1 : 1,5 : 1,5$, вихідному значенні рН середовища в межах 6,2÷6,5 і тривалості осадження 15÷20 хв – з фільтрату видаляється > 90 % сполук NH_4^+ . Крім того, на ~ 15 % знижується рівень ХСК обробленого фільтрату.

6. Показано, що концентрування ретентату після зворотноосмотичного знесолення фільтрату полігону в електродіалізаторі удосконаленої конструкції при густині струму 2,5 А/дм² дозволяє одержувати ділюат з

концентрацією в 3,3 рази нижчою, ніж вихідний розчин, і розсіл із солевмістом $215,0 \text{ г/дм}^3$ в об'ємі 7,7 % від об'єму вихідного розчину. Вперше в умовах полігону ТПВ для концентрування ретентату зворотного осмосу використано дослідно-промисловий зразок електродіалізатора-концентратора, що дозволило отримати два типи розсолу – один з вмістом, в основному, хлоридних солей присутніх в фільтраті катіонів, інший – з вмістом хлоридів, сульфатів і гідрокарбонатів одновалентних катіонів, що виключає осадоутворення на іонообмінних мембранах.

7. Запропоновано концепцію створення принципів схем комплексної переробки фільтратів «старих» і стабілізованих полігонів ТПВ, які базуються на гнучкому блочному принципі, в основу якого покладено використання двох мембранних методів – зворотного осмосу та електродіалізу, що успішно доповнюють один одного, з домембранною обробкою фільтратів методом гальванокоагуляції в поєднанні з каталітичним окисненням. Комплексна переробка фільтратів ТПВ передбачає використання шламу після гальванокоагуляції у виробництві залізооксидного пігменту, продукту осадження амонію – для отримання цінного мінерального добрива (струвіту). Із розсолів, що утворюються при електродіалізному концентруванні фільтрату полігону, можна отримувати сульфат, хлорид натрію та гіпохлорити. Гнучкий блочний принцип дозволяє варіюванням кількістю та порядком розташування блоків, а також тривалістю електродіалізної обробки обирати принципіві блок-схеми та прогнозувати рівень очищення фільтраційних вод полігонів ТПВ різного складу.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Пособие по мониторингу полигонов твердых бытовых отходов. Донецк: Thales E & C – GWK – Consalt, 2004. 271 с.
2. Rotter S. Incineration: RDF and SRF – Solid Fuels from Waste. Mechanical biological treatment. *Solid Waste Technology&Management*. United Kingdom: A. John Wiley and Sons, 2011. Vol. 1.1. 697 p.
3. Систер В. Г., Мирный А. Н. Современные технологии обезвреживания и утилизации твердых бытовых отходов. М.: Акад. коммун. хоз-ва им. К. Д. Памфилова, 2003. 304 с.
4. Трофімов І. Л. Оцінка впливу відходів побутового походження на екологічний стан України. *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. 2014. № 2/10 (68). С. 25–29.
5. Черп О. М., Виниченко В. Н. Проблема твердых бытовых отходов: комплексный подход. М.: Эколайн, Ecologia, 1996. 48 с.
6. Gallenkemper B. Untersuchung des Ablagerungsverhaltens reaktionsarmer Abfälle – Wechselwirkungen bei der Kombination von Abfällen / В Gallenkemper, G. Becker, S Krummen u.a. *Korrespondenz Abwasser, Abfall*. 2000. В. 47, No 5. S. 706–711.
7. Свалка как возбудимая среда / Вавилин В. А., Локшина Л. Я., Ножевникова А. Н., Калюжный С. В. *Природа*. 2003. № 5. С. 106–111.
8. Свердлик А. И., Свердлик А. А. Разработка технологий очистки фильтрационных сточных вод полигонов ТБО. URL: <http://alumni.iatp.org.ua/publications/files/2006051711422371.doc> (дата звернення 09.04.2016).
9. Лысухо Н. А., Ерошина Д. М. Отходы производства и потребления, их влияние на природную среду. Минск: Междунар. гос. ун-т им. А. Д. Сахарова, 2011. 210 с.

10. Добрынина О. М., Калинина Е. В. Технологические аспекты получения биогаза. *Вестник Пермского гос. тех. ун-та*. 2010. № 2. С. 33–40.
11. Александровская З. И., Кузьменкова М. А., Гуляев Н.Ф., Крхамбаров Я. М. Санитарная очистка городов от твердых бытовых отходов. М.: Стройиздат, 1977. 320 с.
12. Потапов П. А., Пупырев Е. И., Потапов А. Д. Методы локализации и обработки фильтрата полигонов захоронения твердых бытовых отходов: монография. М.: АСВ, 2004. 168 с.
13. Корте Ф. Экологическая химия: основы и концепции / Ф. Корте, Бахадир М., Клайн В. и др. М.: Мир, 1997. 396 с.
14. Brumeler E. Full scale experience with the BIOCEL process. *Water Science and Technology*. 2000. V.41, No 3. P.299–304.
15. Тагилова О. А., Тагилов М. А. Метаболизм полигонов ТБО. *Вопросы охраны окружающей среды*. 2001. С. 137–143.
16. Vavilin V. A., Shchelkanov M. Yu., Rytov S. V. Effect of mass transfer on concentration wave propagation during anaerobic digestion of solid waste. *Water Research*. 2002. V.36. P. 2405–2409.
17. Doka G. Life Cycle Inventories of Waste Treatment Services. *Ecoinvent report*. 2003. No 13. P. 1–131.
18. Щербина Е. В. Методология анализа жизненного цикла при проектировании полигонов твердых бытовых отходов. *Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века*. 2005. № 11 (82). С. 69–71.
19. Koc-Jurczyk J. Treatment technologies of municipal waste landfill leachates. *Contemporary Problems of Management and Environmental Protection*. 2009. V. 4, Sewages and Waste Materials in Environment. P. 59–70.
20. Кирсанов В. В., Смолко А. А. Инженерная экология: учебное пособие. Казань, 2010. КГТУ. 250 с.
21. Санитарно-гигиеническое состояние полигонов захоронения твердых бытовых отходов на этапах жизненного цикла / Зомарев А. М.,

Вайсман Я. И., Зайцева Т. А., Глушанкова И. С. *Гигиена и санитария*. 2010. № 1. С. 39–42.

22. Исследование атмосферного воздуха полигона по депонированию отходов с целью определения пожаро- и взрывоопасности / Миркасимова В. Р., Молчанова Р. А., Байков И. Р., Хатмуллина Р. М. *Нефтегазовое дело*. 2013. № 5. С. 433–444.

23. Вайсман Я. И., Вайсман О. Я., Максимова С. В. Управление метаногенезом на полигонах твердых бытовых отходов: монография. Пермь: Изд-во Пермского гос. техн. ун-та, 2003. 231 с.

24. Анализ факторов, влияющих на производство биогаза при сбраживании осадка сточных вод / Седнин В. А. Седнин А. В., Прокопеня И. Н., Шимукович А. А. *Изв. Высших учебных заведений и энергетических объединений СНГ – ЭНЕРГЕТИКА: Теплоэнергетика*. 2009. № 5. С. 49–56.

25. Lema J. M., Mendez R., Blazquez R. Characteristics of landfill leachates and alternatives for their treatment: a review. *Water, air and soil pollution*. 1988. V. 40. P. 223–250.

26. Экологическая биотехнология / под ред К. Ф. Форстера и Д. А. Вейза. Л.: Химия, 1990. – 383 с.

27. Christensen T. H., Cossu R., Stegmann R. Basic biochemical processes in landfills, in: *Sanitary Landfilling: Process, Technology and Environmental Impact*. London UK: Academic Press, 1989. P. 29–48.

28. Минько О. И., Лившиц А. Б. Экологические и геохимические характеристики свалок твердых бытовых отходов. *Экологическая химия*. 1992. № 2. С. 37–47.

29. Управление твердыми бытовыми отходами в Московской области / Меркумов Ю. А., Грибанова Л. П., Лившиц А. Б., Корнеев В. Г. *Экология и промышленность России*. 1999. № 4. С. 28–30.

30. Вещественный состав и экологическая опасность свалок городских отходов / Кудельский А. В. Поткин В. И., Лебедева Л. Д., Волкова Н. П. *Доклады Национальной академии наук Беларуси*. 2001. Т. 45, № 6. С. 90–96.
31. Ступина Н. Н. Влияние полигонов и свалок на состояние водных ресурсов. *Вестник Воронежского ун-та. Геология*. 2003. № 2. С. 239–240.
32. Гидрогеохимическая проявленность ореолов техногенного замещения подземных вод в связи с Ларинским полигоном ТБО г. Донецка / Выборов С. Г., Лаврушко А. С., Рудченко Е. А., Миняйло Е. А. *Наукові праці ДонНТУ, сер. Гірничо-геологічна*. 2004. Вип. 81. С. 163–169.
33. Галицкая И. В., Путилина В. С., Юганова Т. И. Поведение органических веществ в фильтрате и подстилающих породах свалки. Влияние на миграцию тяжелых металлов. *Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология*. 2007. № 6. С. 483–493.
34. Гринин А. С. Промышленные и бытовые отходы: Хранение, утилизация, переработка. М.: ФАИР-ПРЕСС, 2002. 336 с.
35. Кулинич Ю. В. Забруднення важкими металами ґрунтових вод у зоні впливу полігонів ТПВ. «Аква Україна – 2006»: матеріали наук.-практ. конф. міжнар. водн. Форуму, м. Київ, 3–6 жовтня 2006 р. Київ, 2006. С. 467–470.
36. Правила приймання стічних вод підприємств у комунальні та відомчі системи каналізації населених пунктів України: затв. наказом Держбуду України від 19.02.2015 № 37.
37. Шумиґай І. В. Оцінювання антропогенного навантаження на басейн річки Дніпро у межах Київської області. *Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти*: матеріали II міжнар. наук.-практ. конф., м. Київ, 8–11 жовтня 2014 р. Київ, 2014. С. 200–203.
38. Кузнецов А. Е., Градова Н. Б. Научные основы экобиотехнологии: учебное пособие для студентов. М: Мир, 2006. 504 с.

39. Бочаров В. В., Дивакова Н. А., Рыжкова О. А. Сравнительная оценка биоразлагаемости промышленных алкилбензолсульфонатов. *SOWF*. 2008. № 1. С. 42–46.
40. Гумарова Ж. Ж. Эколого-гигиеническая опасность химического загрязнения твердых бытовых отходов. *Гигиена и санитария*. 2006. № 2. С. 22 – 25.
41. Влияние показателей качества воды на здоровье человека URL: <http://www.waterstation.pro/info/stati/vliyanie-kachestva-vody.php> (дата звернения 09.04.2016).
42. Угроза чрезмерно жесткой воды URL: 3vozrast.ru/article/energia/pitanie/853 (дата звернения 09.04.2016).
43. Вещества в воде и их ПДК URL: <http://bestaqua.com.ua> (дата звернения 09.04.2016).
44. Варнавская А. И. Анализ условий образования и состава сточных вод полигонов твердых бытовых отходов. *Экология и промышленность*. 2008. № 1. С. 7–14.
45. Астафьева Л. С. Экологическая химия. М.: Издательский центр «Академия», 2006. 224 с.
46. Краснянский М. Е. Утилизация и рекуперация отходов: учебное пособие. Донецк: Изд-во «Лебедь», 2004. 122 с.
47. Evaluation of the genotoxicity of *N*-nitrosoatrazine, *N*-nitrosodietanolamine and their precursors in vivo using the neut micronucleus test / Haridon J. L., Fernandez V., Ferrier M., Bellan J. *Water Res.* 1993. V. 27, No 5. P. 855–862.
48. Ward M. H. Workgroup report: drinking water nitrate and health-recent findings and research needs / M. H. Ward , T. M. deKok , P. Levallois et al. *Environ. Health Persp.* 2005. V. 113, No 11. P. 1607–1614.
49. Бочеввер Ф. М., Лапшин Н. Н., Орадовская А. Е. Защита подземных вод от загрязнения. М.: Недра, 1979. 245 с.

50. Хлориды в воде URL: <http://sistemy-ochistkivody.ru/xloridy-v-vode.html> (дата звернення 09.04.2016).
51. Карбонаты в воде URL: <http://water2you.ru/articles/khimicheskie-elementy-v-vode-i-pokazateli-ka-chestva-vod/karbonaty-v-vode> (дата звернення 09.04.2016).
52. Повякель Л. И. Факторы риска при применении различных способов и технологий при обращении с отходами. «Аква Україна–2006»: матеріали наук.-практ. конф. міжнар. водн. Форуму. м. Київ, 3–6 жовтня 2006 р. Київ, 2006. С. 467–470.
53. Вредные вещества в промышленности: справочник для химиков, инженеров и врачей: в 3-х т. / под ред. Н. В. Лазарева, Э. Н. Левиной. Л.: Химия, 1976. Т. 1. 592 с.
54. Вредные вещества в промышленности: справочник для химиков, инженеров и врачей: в 3-х т. / под ред. Н. В. Лазарева, Э. Н. Левиной. Л.: Химия, 1976. Т. 2. 624 с.
55. Химия промышленных сточных вод / под ред. А. Рубина. М.: Химия, 1988. 360 с.
56. Renow S. Landfill leachate treatment: Review and opportunity / S. Renow, J. G. Givaudan, S. Poulain et al. *Journal of Hazardous Materials*. 2008. V. 150, No 3. P. 468–493.
57. Grundfeit B., Höglung L. O. Некоторые подходы к решению экологических проблем при размещении отходов. *International Conf. Prague*, 15-18.3.95: IAHS Publ-95. № 225. S. 347–354.
58. Effect of recirculated leachate volume on MSW degradation / Chugh S., Clarke W., Pullammanappallil P., Rudolph V. *Management and Research*. 1998. 16: 564–573.
59. Rodriguez J. Removal of non-biodegradable organic matter from landfill leachates by adsorption. *Water Research*. 2004. V. 38 No 14–15. P. 3297–3303.

60. Ledakowicz S., Kaczorek K. Laboratory simulation of anaerobic digestion of municipal solid waste. *Journal of Environmental Science and Health*. 2004. V. A39, No 4. P.859–871.
61. Advanced landfill leachate treatment using integrated membrane process / Ahn W.-Y., Kang M.-S., Yim S.-K., Choi K.-H. *Desalination*. 2002. V. 149, N 1–3. P. 109–114.
62. Полимерные отходы в коммунальном хозяйстве города: учебное пособие / Саратов И. Е., Горох Н. П., Бабаев В. Н. и др. Харьков: ХНАГХ, 2004. 375 с.
63. Seçen F, Aktas O. Aerobic co-treatment of landfill leachate with domestic wastewater. *Environmental Engineering Science*. 2004. V. 21, No 3. P. 303–312.
64. Abbas A. A. Review on Landfill Leachate Treatment / A. A. Abbas, G. Jingsong, L. Z. Ping et al. *Journal of Applied Sciences Research*. 2009. V. 5, No 5. P. 534–545.
65. Combined treatment of leachate and domestic sewage in a sequencing batch reactor / Diamadopoulos E., Samaras P., Dabou X., Sakellaropoulos G. P. *Water Science and Technology*. 1997. 36: 61–68.
66. Seçen F., Aktas O. Effect of PAC addition in combined treatment of landfill leachate and domestic wastewater in semi-continuously fed-batch and continuous-flow reactors. *Water SA*. 2004. V.27, No 2. P. 177–188.
67. Технология комплексной очистки фильтрационных вод полигонов твердых бытовых отходов / Кашковский В. И., Синяков Ю. Б., Горбенко В. Н., Вальчук Д. Г. *Энерготехнологии и ресурсосбережение*. 2010. № 5. С. 61–66.
68. Химические и биологические процессы, протекающие в теле полигона URL: <http://ekovtor.com/post/35> (дата звернення 12.04.2016).
69. Lin C. Y., Chang F. Y., Chang C. H. Co-digestion of leachate with septage using a UASB reactor. *Bioresourse Technology*. 2000. V. 73. P. 175–178.

70. Вайсман Я. И., Коротаев В. Н., Петров В. Ю. Управление оходами. Захоронение твердых бытовых отходов: учебное пособие. Пермь: ПГТУ, 2001. 133 с.
71. Li X. Z., Zhao Q. L. Efficiency of biological treatment affected by high strength of ammonium-nitrogen as pretreatment. *Chemosphere*. 2001. V. 44, No 1. P. 37–43.
72. Maynard H. E., Ouki S. K., Williams S.C. Tertiary lagoons: a review of removal mechanisms and performance. *Water Research*. 1999. V. 33, No 1. P. 1–13.
73. Treatment of landfill leachate using activated sludge process and electron-beam radiation / Bae B., Jung E., Kim Y., Shin H. *Water Research*. 1999. 33:2669–2673.
74. Zaloum R., Abbott M. Anaerobic pretreatment improves single sequencing batch reactor treatment of landfill leachates. *Water Science and Technology*. 1997. V. 35, No 1. P. 207–214.
75. Loukidou M. X., Zouboulis A. I. Comparison of two biological treatment process using attached growth biomass for sanitary landfill leachate treatment. *Environmental pollution*. 2001. 111: 273–281.
76. Сталинский Д. В. Минимально допустимое содержание тяжелых металлов при очистке сточных вод полигонов твердых бытовых отходов / Д. В. Сталинский, И. В. Варнавская, С. И. Эпштейн и др. *Водоочистка*. 2010. № 11. С. 25–33.
77. Biological technology of the treatment of leachate from sanitary landfills / Bull P. S., Evans J. V., Wechsler R. M., Cleland K. J. *Water Research*. 1983. 17: 1473–1481.
78. Pokhrel D., Viraraghavan T. Treatment of pulp and paper mill wastewater – a review. *Science of the Total Environment*. 2004. V. 333. P. 37–58.
79. Сталинский Д. В., Эпштейн С. И., Варнавская И. В. Комплексный подход к решению проблемы очистки сточных вод полигонов твердых бытовых отходов. *Водоочистка*. 2012. № 4. С. 7–14.

80. Halder D. H. Опыт эксплуатации установки по очистке дренажных стоков спецполигона в Биллигхейм. *Entsorg. Prax.* 1994. N 3. S. 52–54.
81. Rubio J., Souza M. L., Smith R. W. Overview of flotation as a wastewater treatment technique. *Mineral Engineering.* 2002. V. 15. P. 139–155.
82. Zouboulis A. I., Jun W., Katsoyiannis A. Removal of humic acids by flotation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 2003. V. 231, No 1–3. P. 181–193.
83. Kang Y. W., Hwang K.-Y. Effect of reaction condition on oxidation efficiency in the Fenton process. *Water Research.* 2000. V. 34, No 10. P. 2786–2790.
84. Monje-Ramirez I., Orta de Velasquez M. T. Removal and transformation of recalcitrant organic matter from stabilized saline landfill leachates by coagulation-ozonation coupling process // *Water Research.* 2004. V. 38, No 10. P. 2605–2613.
85. Composting Plant Leachate Treatment by Coagulation-Flocculation Process / Maleki A., Zazouli M. A., Izanloo H., Rezaee R. *American-Eurasian J. Agric. & Environ. Sci.* 2009. V. 5, No 5. P. 638–643.
86. Samadi M. T. Hamadan Landfill Leachate Treatment by Coagulation-Flocculation Process / M. T. Samadi, M. H. Sadhi., A. Rahmani et al. *Iran. J. Environ. Health. Sci. Eng.* 2010. V. 7, No 3. P. 253–258.
87. Lee M. R., Lawawi D., Abd A. A. L. Coagulation-Flocculation in Leachate Treatment by Using Ferric Chloride and Alum as Coagulant. *Int. J. of Engineering Research and Applications (IJERA).* 2012. V. 2, No 4. P. 1929–1934.
88. Treatment and detoxication of a sanitary landfill leachate / Silva A., Lee M., Dezotti C M. R., Sant`Anna G. L. Jr. *Chemosphere.* 2004. V. 55, No 2. P. 207–214.
89. Zamora R. Treatment of landfill leachates by comparing advanced oxidation and coagulation-flocculation processes coupled with active carbon adsorption / R. Zamora, A. Moreno, M. T. Orta de Velasquez et al. *Water Science and Technology.* 2000. V. 41, No 1. P. 231–235.

90. Coagulation-flocculation pretreatment of sanitary landfill leachate / Tatsi A. A., Zouboulis A. I., Matis K. A. Samaras P. *Chemosphere*. 2003. V. 53, No 7. P. 737–744.
91. Gálvez Perez A. A. Coagulation-flocculation as a submerged biological filter pre-treatment with landfill leachate / A. A. Gálvez Perez, A. Ramos, B. Moreno et al. *Waste Management and the Environment II* / V. Popov, H. Itoh, C.A. Brebbia, S. Kungolos ed. WIT Press, 2004. P. 213–222.
92. Жаппарова Ж. М. Исследование возможности применения различных коагулянтов для очистки фильтрационных вод полигона ТБО. *Фундаментальные исследования*. 2008. № 4. С 98–99.
93. Ресурсосберегающие технологии очистки сточных вод: монография / Душкин С. С. Коваленко А. Н., Дегтярь М. В., Шевченко Т. А. Харьков: ХНАГХ, 2011. 146 с.
94. Коныгин А. А., Скворцов Л. С., Селиверстов А. Ф. Очистка фильтрата полигонов захоронения твердых бытовых отходов. *Водоснабжение и канализация*. 2010. № 1–2. С. 124–127.
95. Потапов А. Д., Коныгин А. А. Новые возможности интенсивно окрашенных фильтратов полигонов ТБО при их обезвреживании с использованием известкового молока в присутствии солей кальция. *Вестник МГСУ. Научно-технический журнал*. 2013. № 8. С 116–122.
96. Гончарук В. В. Очистка дренажной воды свалок твердых бытовых отходов с использованием оксида кальция для предметранной обработки / В. В. Гончарук, З. Н. Шкавро, В. П. Бадеха и др. *Химия в интересах устойчивого развития*. Т. 13, № 5. С. 605–612.
97. Гончарук В. В. Комплексная очистка сточных вод свалок твердых бытовых отходов / В. В. Гончарук, З. Н. Шкавро, В. П. Бадеха и др. *Химия и технология воды*. 2007. Т. 29, № 1. С. 55–66.

98. Zouboulis A. I., Chai X., Katsoyiannis I. The application of biofloculant for the removal of humic acids from stabilized landfill leachates. *Journal of Environmental Management*. 2004. V. 70, No 1. P 35–41.
99. Гончарук В. В. Термическая обработка шламов после очистки дренажных сточных вод свалок твердых бытовых отходов / В. В. Гончарук, В. П. Бадеха, А. В. Бадеха и др. *Химия и технология воды*. 2011. Т. 33, № 6. С. 646–655.
100. Борисов И. А. Методы очистки сточных вод. 2008. 49 с. URL: <http://nprk-ste.ru/solution/read15.html> (дата звернения 20.04.2016).
101. Treatment of leachate by electrocoagulation using aluminum and iron electrodes / Ilhan F., Kurt U., Araydin O., Gonullu M. T. *Journal of Hazardous Materials*. 2008. V. 154. P. 381–389.
102. Очистки фильтрационных вод полигонов захоронения ТБО методом гальванокоагуляции / Вайсман Я. И., Глушанкова И. С., Рудакова Л. В., Шишкин Я. С. *Водоснабжение и санитарная техника*. 2003. № 8. С. 33–36.
103. Marco A., Esplugas S., Saum G. How and why combine chemical and biological processes for wastewater treatment. *Water Sci. Technol.* 1997. V. 35, No 4. P. 321–327.
104. Amokrane A., Comel C., Veron J. Landfill leachates pretreatment by coagulation-flocculation. *Water Research*. 1997. V. 31. P. 2775–2782.
105. Осипов В. В. Способы деструкции органических веществ в фильтрате полигона с. Пирогово, г. Киев / В. В. Осипов, Г. М. Гуня, В. Н. Мищенко и др. URL: www.eco-mir.mt/show/872 доб. 07.03.2003 (дата звернения 22.04.2016).
106. Stabilized leachates: ozone-activated carbon treatment and kinetics / Rivas F.J., Beltran F., Gimeno O., Acedo B. *Water Research*. 2003. V. 37, No 20. P. 4823–4834.
107. Huang C. P., Dong C., Tang Z. Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste Manage.* 1993. V. 13. P. 361–377.

108. Wang F., Smith D. W., Gamal El-Din M. Application of advanced oxidation methods for landfill leachate treatment. *Journal of Environmental Engineering Science*. 2003. V. 2. P 413–427.
109. Муравьев А. Г. Руководство по определению качества воды полевыми методами. СПб.: Крисмас +, 2009. 248 с.
110. Fenton's pre-treatment of mature landfill leachate / Lopez A., Pagano M., Volpe A., Di Pinto A. *Chemosphere*. 2004. V. 54, No 7. P. 1005–1010.
111. Cho S. P., Hong S. C., Hong S. Photocatalytic degradation of landfill leachate containing refractory matters and nitrogen compounds. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2002. V. 39, No 2. P. 125–133.
112. Wang Z.-P. Landfill leachate treatment by a coagulation-photooxidation process / Z.-P. Wang, Z. Zhang, Y.-J. Lin et al. *Journal of Hazardous Materials*. 2002. V. 95, No 1–2. P. 153–159.
113. Wiszniowski J. Solar photocatalytic degradation of humic acids as a model of organic compounds of landfill leachate in pilot-plant experiments: influence of inorganic salts / J. Wiszniowski, D. Robert, J. Surmacz-Gorska et al. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2004. V. 53, No 2. P. 127–137.
114. Li X. Z., Zhao Q. L., Hao X. D. Ammonium removal from landfill leachate by chemical precipitation. *Waste Management*. 1999. V. 19, No 6. P. 409–415.
115. A new process for the combined treatment of municipal wastewaters and landfill leachates in coastal areas / Yangin C., Yilmaz S, Altinbas M., Ozturk I. *Water Science and Technology*. 2002. V. 46, No 8. P. 111–118.
116. Altinbas M., Yangin C., Ozturk I. Struvite precipitation from anaerobically treated municipal and landfill wastewaters. *Water Science and Technology*. 2002. V. 46, No 9. P. 271–278.
117. Ozturk I. Advanced physico-chemical treatment experiences on young municipal landfill leachates / I. Ozturk, M. Altinbas, I. Koyuncu et al. *Waste Management*. V. 23, No 5. P. 441–446.

118. Інтенсифікація технологічних процесів комплексного очищення стічних вод промислово-урбаністичних центрів / Н. А. Мешкова-Клименко и др. Київ: НАН України, ІКХХВ ім. А. В. Думанського, 2013. 324 с.
119. Кашковський В. І., Кухарь В. П. Способи знешкодження високотоксичних стоків звалищ твердих побутових відходів. *Наука та інновації*. 2005. Т. 1, № 6. С. 107–116.
120. Технология реагентной очистки фильтрационных вод полигонов твердых бытовых отходов / Кашковский В. И., Синяков Ю. Б., Горбенко В. Н., Вальчук Д. Г. *Энерготехнологии и ресурсосбережение*. 2010. № 6. С. 51–56.
121. Комплексная очистка фильтрационных вод / Кашковский В. И., Синяков Ю. Б., Горбенко В. Н., Вальчук Д. Г. *Твердые бытовые отходы*. 2010. № 4. С. 34–40.
122. Geenens D., Vixio B., Thoeue C. Combined ozone-activated sludge treatment of landfill leachate. *Water Sci Technol*. 2001. V. 44, No 2–3. P. 359–365.
123. Kargi F., Pamukoglu M. Y. Simultaneous adsorption and biological treatment of pre-treated landfill leachate by fed-batch operation. *Process Biochem*. 2003. V. 38. P. 1413–1420.
124. Kargi F., Pamukoglu Y. Adsorbent supplemented biological treatment of pre-treated landfill leachates by fed-batch operation. *Bioresource Technology*. 2004. V. 94, No 3. P. 285–291.
125. Seçen F., Cakiroglu D. Impact of landfill leachate on the co-treatment of domestic wastewater. *Biotechnology letters*. 2001. V. 23. P. 821–826.
126. Глушанкова И. С., Рудакова Л. В. Очистка фильтрационных вод полигона захоронения твердых бытовых отходов. *Водоснабжение и санитарная техника*. 2005. № 12, ч. 2. С. 37–43.
127. Aziz H. A. Physico-chemical removal of iron from semi-aerobic leachate by limestone filter / H. A. Aziz, M. S. Yussoff, M. N. Adlan et al. *Waste Management*. 2004. V. 24, No 4. P. 353–358.

128. Marttinen S. K. Screening of physical-chemical methods for removal of organic material, nitrogen and toxicity from low strength landfill leachates / S. K. Marttinen, R. H. Kettunen, K. M. Sormunen et al. *Chemosphere*. 2002. V. 46, No 6. P. 851–858.
129. Fettig J. Removal of humic substances by adsorption/ion exchange. *J. Water Sci. Technol.* 1999. V. 40. P. 171–182.
130. Сатин И. В., Трякина А. С. Сравнительный анализ методов очистки фильтрата. *Технологія, організація, механізація та геодезичне забезпечення будівництва*. 2010. № 3 (83). С. 270–275.
131. Bilstad T., Madland M. V. Leachate minimization by reverse osmosis. *Water Science and Technology*. 1992. V. 25, No 3. P. 117–120.
132. Linde K., Jonsson A.-S., Wimmerstedt R. Treatment of three types of landfill leachate with reverse osmosis. *Desalination*. 1995. V. 101. P. 21–30.
133. Peters T. A. Purification of landfill leachate with membrane filtration. *Filtration and Separation*. 1998. V. 35, No 1. P. 33–36.
134. Peters T. A. Purification of landfill leachate with reverse osmosis and nanofiltration. *Desalination*. 1998. V. 119. P. 289–293.
135. Chianese A., Ranauro R., Verdone N. Treatment of landfill leachate by reverse osmosis. *Water Research*. 1999. V. 33, No 3. P. 647–652.
136. Treatment of industrial landfill leachate by means of evaporation and reverse osmosis / Di Palma L., Ferrantelli P., Merli C., Petrucci E. *Waste Management*. 2002. V. 22, No 8. P. 951–955.
137. Шлее Ю., Никогосов Х. Н., Ткачев А. А. Современные технологии строительства полигонов для захоронения отходов с использованием геосинтетических материалов. *Экология и промышленность России*. 2003. № 1. С. 18–22.
138. Минчукова Е. М. Современные системы гидроизоляции источников загрязнения окружающей среды. *Популярное бетоноведение*. 2008. № 11. С. 8–14.

149. Piatkiewicz W. A polish study: treating landfill leachate with membranes. *Filtration and Separation*. 2001. V. 38, No 6. P. 22–26.
150. Nadeau I. Об обработке вымывающих сточных вод захоронений отходов. *Environ. mag.* 1996. No 1546. P. 34, 36.
151. Watau F., Schalk P., Wildberg H. Biologisch-oxidative Vollreinigung von Deponiesickerwasser. *Entsorgung Praxis*. 1997. No 7–8. S. 59–68.
152. Rautenbach R., Millis R. Reststoffarme Abwasseran- und aufbereitung mittels combination Biologie/Membraverfahren. *Chem. Ing. Techn.* 1993. B. 65, Nr 9. S. 1068.
153. Bohdziewicz J. Treatment of landfill leachate by means of pressure driven membrane operations. *Architecture civil engineering environment*. 2008. No 4. P. 123–132.
154. Une innovation le traitement des lixiviats par bioréacteur a membrane et osmose inverse / Courant P., Amar D., Urbain V., Attal A. *Eau, ind., nuisances*. 1992. Nr 160. P. 57–60.
155. Прокопов В. А., Толстопятова Г. В., Мактаз Э. Д. Пути решения проблемы очистки фильтрата свалки твердых бытовых отходов г. Киева. *Химия и технология воды*. 1995. Т.12, № 1. С. 43–50.
156. Dijk L. V., Roncken G. C. G. Membrane bioreactors for wastewater treatment: the state of the art and new developments. *Water Science and Technology*. 1997. V. 35, No 10. P. 35–41.
157. Detter A., Rott K., Sommer J. Zum Einsatz der UV-Absorption zur Erfassung der organischen Belastung von Deponiesickerwässern. *Korrespondenz Abwasser*. 1996. B 43, Nr 7. S. 1271.
158. Baumgarten G. Behandlung von Deponiesickerwasser mit Membranverfahren – Umkehrosmose. *Nanofiltration. Veröffentlichungen des Institutes für Siedlungs Wasserwirtschaft und Abfalltechnik der Universität Hannover*. 1998. Nr 99.

159. Hupe K., Heyer K., Stegmann R. Einfluß der mech.-biologischen Vorbehandlung auf die Deponietechnik. *Entsorgung Praxis*. 1998. В. 16, Nr 9. S. 27–30.
160. Нещименко Ю. П. Комплексная очистка фильтрата полигонов ТБО и обработка осадка / Ю. П. Нещименко, Д. Ю. Феклистов, В. С. Афанасьев и др. URL: <http://waste.ua/eco/2009/municipal-waste/purification/> (дата звернення 27.04.2016).
161. Способ очистки дренажных вод полигонов твердых бытовых отходов: пат. 2207987 РФ. № 2000123328/12; заявл. 07.09.2000; опубл. 10.07.2003, Бюл. № 200426.
162. Степовая Н.Г. Экологические аспекты введения сточных вод в грунт (Обзор). *Экология и ресурсосбережение*. 2010. № 1. С. 66–71.
163. Технология очистки дренажных полигонных вод / Поворов. А. А., Павлова В. Ф., Шиненкова Н. А., Логунов О. Ю. *Твердые бытовые отходы*. 2009. № 4. С. 26–27.
164. Поворов. А. А. Очистка фильтрационных вод полигонов твердых бытовых отходов / А. А. Поворов, Н. В. Селиванова, Т. А. Трофимова, В. Ф. Павлова и др. *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*. Т. 16. № 1 (3). С. 661–664.
165. Экологическая «мина» в Пирогово продолжает угрожать столице URL: <http://www.day.kiev.ua/ru/article/obshchestvo/ekologicheskaya-mina-v-pirogovo-prodolzhaet-ugrozhat-stolice> (дата звернення 12.03.2016).
166. Правила приймання стічних вод абонентів у систему каналізації міста Києва: розпорядження Київської міської Ради від 12.10.2011 № 1879.
167. СЭВ. Унифицированные методы исследования качества вод. М.: Изд-во СЭВ, 1987. ч.1, т.1. 1244 с.
168. Новиков Ю. В. Ласточкина К. О., Болдина З. И. Методы исследования качества воды водоемов. М.: Медицина, 1990. 400 с.

169. РД 52.24.28 «Методические указания по атомно-абсорбционному электротермическому определению тяжелых металлов [Cd, Pb, Zn, Ag, Cu, Mn, Cr, Co, Ni] и бериллия в поверхностных и очищенных сточных водах».
170. Полимерные мембраны «Владипор». ЗАО НТЦ «Владипор»: Владимир, 1999. 23 с.
171. Кудряшов В. Л. Современные отечественные конкурентноспособные обратноосмотические, нанофильтрационные и микрофильтрационные мембранные элементы, установки и технологии для ликероводочной и спиртовой промышленности / В. Л. Кудряшов, И. И. Бурачевский, В. П. Дубяга и др. *Серия. Критические технологии. Мембраны*. 2004. № 3. С. 21–31.
172. Свитцов А. А. Введение в мембранную технологию. М.: ДеЛи принт, 2007. 208 с.
173. Рекламный проспект фирмы «CYTEC Industries». 1999. 10 с.
174. Рекламный проспект компании «Allied Colloids Ltd.». 1999. 9 с.
175. Куренков В. Ф. Полиакриламидные флокулянты. *Соросовский образовательный журнал*. 1997. № 7. С. 57–67.
176. Справочник по свойствам, методам анализа и очистки воды: в 2-х частях / Кульский Л. А., Гороновский И. Т., Когановский А. М. Шевченко М. А. Киев: Наукова думка, 1980. Т.1. 680 с.
177. Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии / под ред. С.С. Воюцкого и Р.М. Панич. М.: Химия, 1974. 224 с.
178. Брок Т. Мембранная фильтрация. М.: Мир, 1987. 462 с.
179. Мембранные элементы серии ESPA. Каталог Co HYDRANAUTICS, 2000. 8 с.
180. Hydranautics ESPA1-4040 – Reverse Osmosis Membrane URL: <http://www.tfsi1.com/Portals/3/Documents/Brochures/brochure-reverse-osmosis.pdf> (дата звернения 12.03.2016).

181. DOW FILMTEC™ Brackish Water Reverse Osmosis 4^{ll} elements URL: <http://www.dow.com/en-us/markets-and-solutions/products/dowfilmtecbrackishwaterreverseosmosis4elements/dowfilmtecxl4040> (дата звернення 12.03.2016).
182. Унифицированные методы анализа вод / под ред. Ю. Ю. Лурье. М.: Химия, 1974. 336 с.
183. Demisch H. U., Pusch W. Electrical and electroosmotic transport behavior of asymmetric cellulose acetate membranes. *J. Colloid. and Interface Sci.* 1980. V. 76, No 2. P. 445–463.
184. Hunter R. J. Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications. New York: Academic Press. 2013. 398 p.
185. Кучерук Д. Д. Зворотний осмос у поєднанні з іншими фізико-хімічними методами при знесоленні слабомінералізованих вод: дис. ... д-ра хім. наук: 21.06.01. ім. А. В. Думанського. Київ, 2001. 362 с.
186. Ячейка для измерения потенциала протекания в полупроницаемых мембранах: а.с. 697898 СССР / Кучерук Д. Д., Цапюк Е. А., Бадеха В. П.; № 2615603/18–25; заявл. 04.05.78; опубл. 15.11.79, Бюл. № 42.
187. Абрамзон А. А. Поверхностно-активные вещества: Справочник / А. А. Абрамзон, В. В. Бочаров, Г. М. Гаевой и др. Л.: Химия, 1979. 376 с.
188. Електродіалізатор-концентратор: пат. 95026 Україна. № 20040604782; заявл. 08.04.2010; опубл. 25.06.2011, Бюл. № 12.
189. Електродіалізатор-концентратор: пат. 97302 Україна. № а 2010 06709; заявл. 31.05.2010; опубл. 25.01.2012, Бюл. № 2.
190. Мембраны гетерогенные ионообменные: <http://www.sciteclibrary.ru/rus/catalog/pages/3505.html> (дата звернення 15.03.2016).
191. Синтетические ионообменные материалы URL: <http://xtbmc0608.narod.ru/tpm/tpm2/021210.html> (дата звернення 15.03.2016).
192. Горячий Н. В. Электромембранные процессы. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2007. 91 с.

193. Алексеева Н. В., Архипов А. И., Борисов П. А. Исследование диффузионной и осмотической проницаемости электродиализных мембран МК-40 и МА-40 в двухкомпонентных растворах солей меди, цинка, никеля и натрия. *Вестник Тамбовского государственного технического университета*. 2012. Т. 18, вып. 4. С. 923–927.
194. Ионитовые мембраны. Грануляторы. Порошки / под ред. А. Б. Пашкова. Каталог НИИТЭхим. М.: 1977. 32 с.
195. Жилинский В. В. Очистка сточных вод и водоподготовка. Минск: Изд-во Белорусского гос. технол. ун-та, 2013. 191 с.
196. Шаталов А. Я., Маршаков И. К. Практикум по физической химии. М.: «Высш. школа», 1975. 288 с.
197. Ковалев В. В., Ковалева О. В. Теоретические и практические аспекты электрохимической обработки воды: монография. Кишинэу: Издательско-полиграфический центр Молдавского ун-та, 2003 415 с.
198. Запольський А. К. Водопостачання, водовідведення та якість води: підручник. Київ: «Вища школа», 2005. 671 с.
199. Скринник М.М., Милюкин М.В. Ускоренная жидкофазная экстракция липидной фракции из биоты. *Методы и объекты химического анализа*. 2014. Т. 9, № 1. С. 28–38.
200. Милюкин М., Скринник М., Горбань М. Концентрирование хлорорганических пестицидов и полихлорированных бифенилов на носителе гуминовых и фульвокислотах из водных растворов пористыми полимерными сорбентами. *Науковий вісник Східноєвропейського університету ім. Лесі Українки*. 2014. № 20 (297). С. 14–25.
201. Танащук Л. І. Основи загальної екології. Лабораторний практикум. К.: НУХТ, 2005. 151 с.
202. Курбатова И. И. Современные методы химического анализа строительных материалов. М.: Изд-во литературы по строительству, 1972. 161 с.

203. Другов Ю. С. Экологическая аналитическая химия. М.: 2000. 432 с.
204. Петерс Д., Хайерс Дж., Хиртье Г. Химическое разделение и измерение. Теория и практика аналитической химии. М.: Химия, 1978. 816 с.
205. Аналитическая химия URL: <http://www.novedu.ru/buffer.htm> (дата звернення 15.03.1016).
206. Электрод ионоселективный ЭЛИС-131 F. Паспорт. М.: НПО «Измерительная техника ИТ», 2005. 57 с.
207. Универсальный иономер ЭВ-74. Паспорт. Гомель: з-д измерительных приборов, 1979. 40 с.
208. Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. 448 с.
209. Иономер лабораторный И-160 М. Руководство по эксплуатации. Гомель: «Антекс», 2002. 70 с.
210. Голубев В.И., Успенская Г.И., Федорова Т.Ф. Методические указания по статистической обработке результатов измерений в лабораториях физического практикума. Нижний Новгород: НГПИ, 1991. 27 с.
211. Кожин В. Ф. Очистка питьевой и технической воды. Москва: БАСТЕТ, 2008. 304 с.
212. Рябчиков Б. Е. Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования. Москва: ДеЛи принт, 2004. 328 с.
213. Водоподготовка: Справочник / под ред. С. Е. Беликова. М: Аква-Терм, 2007. 240 с.
214. Дорофеева Л. И. Разделение и очистка веществ мембранными, обменными и электрохимическими методами. Томск: Изд-во ТПУ, 2008. 111 с.
215. Brunelle M. T. Colloidal fouling of reverse osmosis membranes. *Desalination*. 1980. V. 32, No 1/3. P. 127–135.

216. Pepper D. Membrane life, capacity and costs. *Desalination*. 1980. V. 35, No 1/3. P. 383–396.
217. Дытнерский Ю. И., Кочаров Р. Г. Некоторые проблемы теории и практики использования баромембранных процессов. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева*. 1988. Т. 33, № 5. С. 607–614.
218. Potts D. E., Ahlert R. C., Wang S. S. A critical review of fouling of reverse osmosis membrane. *Desalination*. 1981. V. 36, No 3. P. 235–264.
219. Pepper D. Pretreatment and operation experience on reverse osmosis plant in the middle east. *Desalination*. 1981. V. 38, No 1/3. P. 403–417.
220. Mitsoyannis E., Saravacos G. D. Precipitation of calcium carbonate on reverse osmosis membranes. *Desalination*. 1977. V. 21, No 1/3. P. 235–240.
221. Schippers J. S., Verdouw J., Hofman J. M. Pretreatment of reverse osmosis feedwater by means of in-line coagulation. *Desalination*. 1980. V. 32, No 1/3. P. 103–112.
222. Arnal J. M., García-Fayos B., Sancho M. Membrane Cleaning. *Expanding Issues in Desalination*. Publisher: InTech. P. 63–84.
223. Стамм В., Нэнколлас Дж. Г., Томсон М. Б. Химия промышленных сточных вод / под ред. А. Рубина, пер. с англ. А. В. Расторгуева, В. А. Субботина. М.: Химия, 1988. 360 с.
224. Composting Plant Leachate Treatment by Coagulation-Flocculation Process / Maleki A., Zazouli M. A., Izanloo H., Rezaee R. *American-Eurasian J. Agric. & Environ. Sci.* 2009. V. 5, No 5. P. 638–643.
225. Ning R. Y. Pretreatment for Reverse Osmosis Systems. *Expanding Issues in Desalination*. Publisher: InTech. P. 58–62.
226. Yuma desalting test facility: foulant component study / Moody C. D., Kaakine J. W., Lozie J. C., Laverty P. E. *Desalination*. 1983. V. 47. P. 239–253.
227. Olsen O. J., Haagensen U. H. Membrane filtration for the reuse of city waste water. *Desalination*. 1983. V. 47. P. 257–265.

228. Асылова К. Г., Назаров В. И., Цалик И. Л. Ультрафильтрационная очистка на ацетатцеллюлозных мембранах сточных вод после ЭЛОУЛ. *Химия и технология воды*. 1984. Т. 6, № 3. С. 260–262.
229. Matz R., Zysner E., Herscovici G. Pressure driven membrane processes in the treatment of industrial effluents. *Desalination*. 1978. V. 24, No 1/3. P. 113–128.
230. Synthetic Membrane Processes. Fundamental and Water Application / G. Belford ed. Orlando: Academic press, inc. 1984. 552 P.
231. Балакіна М. М. Ефективність домембранних методів очищення дренажних вод полігонів твердих побутових відходів. *Доповіді НАН України*. 2011. № 9. С. 171–179.
232. Гончарук В. В. Предмембранная обработка дренажных вод свалок твердых бытовых отходов / В. В. Гончарук, М. Н. Балакина, Д. Д. Кучерук и др. *Химия и технология воды*. 2007. Т. 29, № 1. С. 42–54.
233. Сапронов А. Р., Жушман А. И., Лосева В. А. Общая технология сахара и сахаристых веществ. М.: Изд-во «Пищевая промышленность», 1979. 464 с.
234. Кишковский З. Н., Скурихин И. М. Химия вина. М.: АгроПромиздат, 1988. 254 с.
235. Нечаев А. П. Пищевая химия. СПб: Изд-во ГИОРД, 2003. 640 с.
236. Пигменты пищевых производств (меланоидины) / Селеменев В. Ф., Рудаков О. Б., Славинская Г. В., Дроздова Н. В. М.: ДеЛи принт, 2008. 246 с.
237. Давидянц С. Б. Темное царство меланоидинов. *Химия и жизнь*. 1980. № 3. С. 44–48.
238. Космачевская О. В. Вездесущая реакция Майяра. *Химия и жизнь*. 2012. № 2. С. 23–27.
239. Устинова М. Н., Лебедева О. Е. Инактивация N-(4-гидроксифенил)-ацетамида пероксидными окислительными системами. *Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия: Естественные науки*. 2014. Т. 27, № 10 (181). С. 117–120.

240. Окислители в технологии водообработки / Шевченко П. В., Марченко М. А., Таран П. Н., Лизунов В. В. Киев: Наук. Думка, 1979. 175 с.
241. Жужиков В. А. Фильтрование: Теория и практика разделения суспензий. М.: Химия, 1980. 400 с.
242. Начинкин О. И. Полимерные микрофильтры. М.: Химия, 1985. 216 с.
243. Брык М. Т., Цапюк Е. А. Ультрафильтрация. Киев: Наук. Думка, 1989. 288 с.
244. Очистка дренажных вод свалок твердых бытовых отходов баромембранными методами / Гончарук В. В., Балакина М. Н., Кучерук Д. Д., Скубченко В. Ф. *Химия и технология воды*. 2006. Т. 28, № 5. С. 462–471.
245. Conion W. J. Pilot field test data for prototype ultra low pressure reverse osmosis elements. *Desalination*. 1985. V. 56. P. 203–226.
246. Watson B. V., Hornburg C. D. Low-energy membrane nanofiltration for removal of color, organics and hardness from drinking water supplies. *Desalination*. 1989. V. 72, No 1–2. P. 11–22.
247. Нанофильтрация в предочистке дренажных вод свалок твердых бытовых отходов / Гончарук В. В., Балакина М. Н., Кучерук Д. Д., Скубченко В. Ф. *Химия и технология воды*. 2007. Т. 29, № 2. С. 182–194.
248. AWWA. Water Quality and Treatment: A Handbook of Community Water Supplies. New York: McGraw-Hill, Inc., 1990. 1891 p.
249. Handbook of Public Water Systems / F. W. Pontius ed. New York: John Wiley & Sons, 2002. 1152 p.
250. Amuda O. S. Removal of COD and Colour from Sanitary Landfill Leachate by using Coagulation – Fenton`s Process. *J. Appl. Sci. Environ. Mgt.* 2006. V. 10, N 2. P. 49–53.
251. Бабенков Е. Д. Очистка воды коагулянтами. М.: Наука, 1977. 356 с.
252. Сапронов А. Г., Колчева Р. А. Красящие вещества и их влияние на качество сахара. М.: Изд-во «Пищевая промышленность», 1975. 347 с.

253. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Изд-во Альянс, 2007. 448 с.
254. Якімечко Я. Б., Волошинець В. А. Кінетичні параметри гідратації СаО в розчинах електролітів. *Технології та дизайн*. 2012. № 1 (2). С. 1–11.
255. Кисельова С. О. Дослідження механізму гідратації вапна під впливом розчинів електролітів. *Вісник НТУ «ХПІ»*. 2014. № 28 (1071). С. 45–52.
256. Yanagi S., Mori S. Advanced reverse osmosis process with automatic sponge ball cleaning for the reclamation of municipal sewage. *Desalination*. 1980. V. 32, No 1–3. P. 391–398.
257. Запольский А.К. Очистка воды коагулированием. Каменец-Подольский: ЧП «Медобори-2006», 2011. 296 с.
258. Николадзе Г. И., Минц Д. М., Кастальский А. А. Подготовка воды для питьевого и промышленного водоснабжения. М.: Высшая школа, 1984. 368 с.
259. Belfort G. Pretreatment and Cleaning of Hyperfiltration (Reverse Osmosis) membranes in municipal wastewater renovation. *Desalination*. 1977. V. 21. P. 285–300.
260. Aguilar H. A. N. Physicochemical treatment (coagulation-flocculation-Fenton) of mature leachates from Tuxtla Gutierrez, Chiapas landfill / H. A. N. Aguilar, R. A. V. Sánchez, R. F. G. Hernandez et al. *Sustain. Environ. Res.* 2011. V. 21, No 5. P. 313–319.
261. Очистка дренажных вод полигонов твердых бытовых отходов (ТБО) / Поворов А. А., Павлова В. Ф., Шиненкова Н.А. URL: <http://zaobmt.com/index/php/articles/139-landfil-leachate.html> (дата звернення 07.11.2015).
- 262 Кульский Л. А., Строкач П. П. Технология очистки природных вод. Киев: Вища школа, 1986. 352 с.
263. Василенко Л. В., Никифоров А. Ф., Лобухина Т. В. Методы очистки промышленных сточных вод: учебное пособие. Екатеринбург: Урал. гос. лесотехн. университет, 2009. 174 с.

264. Chen G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separat. Purif. Technol.* 2004. V. 38. P. 11–41.
265. Electrocoagulation (EC) – science and application / Mollah M. Y. A., Schennach R., Parga J. R., Cocke D. L. *Journal of Hazardous Materials.* 2001. V. 84, No 1. P. 29–41.
266. Мосин О. В. Технологический расчет установок электрокоагуляции воды. *Сантехника, отопление, кондиционирование.* 2014. № 4. С. 28–34.
267. Joffe L. Electrocoagulation. *Ind. Wasterwater.* 2000. V. 20. P. 20–24.
268. Olive oil mill wastewater treatment by means of electro-coagulation / Inan H., Dimoglo A., Şimşek H., Karpuzcu M. *Separat. Purif. Technol.* 2004. V. 36. P. 23–31.
269. Alinsafi A. Electro-coagulation of reactive textile dyes and textile wastewater / A. Alinsafi, M. Khemis, M. N. Pons et al. *Chem. Eng. Process.* 2005. V. 44. P. 461–470.
270. Treatment of poultry slaughterhouse wastewaters by electrocoagulation / Kobya M., Senturk E., Bayramoglu M. *J. Hazard. Mater.* 2006. V. 133. P. 172–176.
271. Technical and economic analysis of electrocoagulation for the treatment of poultry slaughterhouse wastewater / Bayramoglu M., Kobya M., Eyvaz M., Senturk E. *Separat. Purif. Technol.* 2006. V. 51. P. 404–408.
272. Chaturvedi S. I. Electrocoagulation: A Novel Waste Water Treatment Method. *International Journal of Modern Engineering Research (IJMER).* 2013. V. 3, No 1. P. 93–100.
273. Treatment of leachate by electrocoagulation using aluminum and iron electrodes / Ilhan F., Kurt U., Apaydin O., Gonullu M. T. *Journal of Hazardous Materials.* 2008. V. 154. P. 381–389.
- 274 Назарян М. М., Ефимов Е. Т. Электрокоагуляторы для очистки промышленных стоков. Харьков: Вища школа, 1983. 144с.

275. Leprince A., Fiessinger F., Bottero J. Y. Polymerized iron chloride: an improved inorganic coagulant. *Journ. Amer. Water Works Assoc.* 1984 V. 76. P. 93–97.
276. McLanghlin A. J. G., Kazantzis C., King E. Medical aspects of Aluminium. *Brit. J. Ind. Med.* 1962. V. 19. P. 253–259.
277. Grapper D. R., Krishman S. L., Dalion A. J. Brain aluminium distribution in Alzheimer`s disease and experimental neurofibrillary degeneration. *Science.* 1973. V. 189. P. 511–513.
278. Elliot H., MacDoucall A. Aluminium toxicity syndrome. *Lancet.* 1978. V. 8079, No 3. P. 1203–1209.
279. Алюминий в питьевой воде и здоровье населения / Тулакина Н. В., Новиков Ю. В., Плитман С. И., Ярошев В. В. *Гигиена и санитария.* 1991. №11. С. 12–14.
280. Rajeshwar K., Ibanez J. G. *Environmental Electrochemistry: Fundamentals and Applications in Pollution Abatement.* San Diego: Academic Press, Inc., 1997. 776 p.
281. Goncharuk V. V., Balakina M. N., Kucheruk D. D. Electrocoagulation purification of leachate waters of dumping grounds for solid household wastes. *Journal of Water Chemistry and Technology.* 2010. V. 32, N 3. P. 161–166.
282. Прикладная электрохимия / под ред. Н. Т. Кудрявцева. М.: Химия, 1975. 552 с.
283. Коваленко Ю. А., Коварский Н. Я., Кондрикова Н. М. Сорбционные свойства и состав смешанного оксигидрата Fe(II)–Fe (III) в момент его образования. *Химия и технология воды.* 1980. Т. 2, № 1. С. 8–12.
284. Коваленко Ю. А., Кондрикова Н. М., Коварский Н. Я. Влияние анионного состава раствора на сорбционные свойства электрогенерированных оксигидратов железа. *Ж. прикл. химии.* 1978. Т. 51, № 5. С. 1001–1006.

285. Мосин О. В. Электрохимическая обработка воды. *Сантехника, отопление, кондиционирование*. 2012. № 12. С. 20–26.
286. Sanfan W., Qinlay W. Experimental studies on pre-treatment process of brackish water using electrocoagulation (EC) method. *Desalination*. 1987. V. 66, No 1–3. P. 353–364.
287. Chiang L. C., Chang J. E., Wen T. C. Indirect oxidation effect in electrochemical oxidation treatment of landfill leachate. *Water Research*. 1995. V. 29, No 2. P. 671–678.
288. Cossu R. Electrochemical treatment of landfill leachate: oxidation at Ti/PbO₂ and Ti/SnO₂ anodes / R. Cossu, A. M. Polcaro, M. C. Lavagnolo et al. *Environmental Science and Technology*. 1998 V. 32, No 22. P. 3570–3573.
289. Landfill leachate treatment by anaerobic process and electrochemical oxidation / Wang P., Lau W. C.I., Fang H. P. H. *Environmental Science*. 2001. V. 22, No 5. P. 70–73.
290. Study on electrolytic oxidation for landfill leachate treatment / Li X. M., Wang M., Jiao Z. K., Chen Z. Y. *China Water & Wastewater*. 2001. V. 17, No 8. P. 14–17.
291. Vlyssides A. G., Karlis P. K., Mahnken G. Influence of various parameters on the electrochemical treatment of landfill leachates. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2003. V. 33, No 2. P. 155–159.
292. Deng Y., Englehardt J. D. Electrochemical oxidation for landfill leachate treatment URL: <http://www.vnstjsc.vn/images/baokhoahoc/Electro-chemical-oxidationforlandfillleachatetreatment.pdf> (дата звернення 10.11.2015).
293. Яковлев С. В., Краснобородько И. Т., Рогов В. М. Технология электрохимической очистки воды. Л.: Стройиздат, 1987. 312 с.
294. Бородкин В. Ф. Химия красителей. М.:Химия, 1981. 248 с.
295. Степанов Б. М. Введение в химию и технологию органических красителей. М.: Химия, 1984. 592 с.

296. Михеев В. В., Миронов М. М., Абдулина В. Х. Химия красителей и крашение. Казань: изд-во КГТУ, 2009. 81 с.
297. Когановский А. М. Влияние коагуляции коллоидных гидроокисей алюминия и железа на изменение доступности их поверхности. *Коллоид. ж.* 1951. Т. 13. № 4. С. 283–288.
298. Electrolysis of soluble organic matter in leachate from landfills / Tsai C. T., Lin S. T., Shue Y. C., Su P. L. *Water Res.* 1997. V. 31. P. 3073–3081.
299. Matsue T., Fujihira M., Osa T. Oxidation of alkylbenzenes by electrogenerated hydroxyl radical. *J. Electrochem. Soc.* 1981. V. 128. P. 2565–2569.
300. Brillas E., Bastida R. M., Llosa E. Electrochemical destruction of aniline and 4-chloroaniline for wastewater treatment using a carbon-PTFE O₂-fed cathode. *J. Electrochem. Soc.* 1995. V. 142. P. 1733–1741.
301. Brillas E., Mur E., Casado J. Iron(II) catalysis of the mineralization of aniline using a carbon-PTFE O₂-fed cathode. *J. Electrochem. Soc.* 1996. V. 143. P. 49–53.
302. Brillas E., Sauleda R., Casado J. Peroxi-coagulation of aniline in acidic medium using an oxygen diffusion cathode. *J. Electrochem. Soc.* 1997. V. 144. P. 2374–2379.
303. Brillas E., Sauleda R., Casado J. Degradation of 4-chlorophenol by anodic oxidation, electro-Fenton, hotoelectron-Fenton, and peroxi-coagulation processes. *J. Electrochem. Soc.* 1998. V. 145. P. 759–765.
304. Brillas E. Aniline mineralization by AOP's: anodic oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and hotoelectron-Fenton processes / E. Brillas, E. Mur, R. Sauleda et al. *Appl. Catal. B: Environ.* 1998. V. 16. P. 31–42.
305. Калюкова Е. Н. Свойства металлов и их соединений. Ульяновск: изд-во УЛГТУ, 2009. 157 с.
306. Воловник Г. И., Терехов Л. Д. Теоретические основы очистки воды. Хабаровск: изд-во ДВГУПС, 2000. 168 с.

307. Сосновская Н. Г. Экологические проблемы электрохимических производств: учебное пособие. Ангарск: АГТА, 2007. 95 с.
308. Гальванокоагуляция. Общие положения. Основные технологические процессы, происходящие в гальванокоагуляторе URL: [http://www. Vlr53.narod.ru/ Gk. Htm# Общие_положения_](http://www.Vlr53.narod.ru/Gk.Htm#Общие_положения_) (дата звернения 15.12.2015).
309. Краткий обзор современных методов очистки сточных вод. URL: [http://www. Vlr53. narod. Ru/och.htm](http://www.Vlr53.narod.Ru/och.htm). (дата звернения 15.12.2015).
310. Чантурия В. А., Соложенкин П. М. Гальванохимическая обработка воды: теория процесса, оборудование и практика использования для удаления примесей. *Электронная обработка материалов*. 2004. № 2. С. 67–81.
311. Чантурия В. А., Соложенкин П. М. Гальванохимические методы очистки техногенных вод: теория и практика. М.: ИКЦ «Академкнига». 2005. 204 с.
312. Феофанов В. А., Дзюбинский Ф. А. Гальванокоагуляция: теория и практика бессточного водопользования. Магнитогорск: ООО «МиниТип». 2006. 368 с.
313. Соложенкин П. М. Теоретические основы и практические аспекты гальванохимической очистки сточных вод. *Вода и экология. Проблемы и решения*. 2007. № 2. С. 3–17.
314. Рязанцев А. А., Батоева А. А., Тумурова Л. В. Гальвано-коагуляционная очистка сточных вод. *Химия в интересах устойчивого развития*. 1996. Т. 4. С. 233–241.
315. Топчаев А. В. Автоматизированный технологический комплекс очистки промышленных сточных вод от ионов тяжелых металлов. *Цветные металлы*. 1999. № 8. С. 66–68.
316. О механизме процессов в гальванопаре железо–углерод (кокс) в азрированном растворе, содержащем ионы тяжелых металлов / Зозуля В. В., Лавриненко Е. Н., Прокопенко В. А., Перцов Н. В. *Укр. хим журнал*. 2000. Т. 66, № 7. С. 48–50.

317. Лавриненко О. М., Прокопенко В. А., Перцов М. В. Вилучення іонів цинку з розчинів методом гальванокоагуляційного фазоутворення. *Укр. хим. журнал*. 2001. Т. 67, № 11. С. 28–32.
318. Jenk U., Schreyer J., Klinger C. Fe(O): Lignitic Coal: An Efficient and Mechanically Stable Reactive Material for Purification of Water Containing Heavy Metals, Radionuclides, and Nitroaromatics. *Environmental Science & Technology*. 2003. V. 37, No 3. P. 644 – 651.
319. Прокопенко В. А., Лавриненко Е. Н. Использование гальванокоагуляционных процессов для обезвреживания меди из отработанных растворов производства печатных плат. *Экотехнологии и ресурсосбережение*. 2005. № 4. С. 24 – 30.
320. Соложенкин П. М. Теоретические основы и практические аспекты гальванохимической очистки сточных вод. Сообщение 2. Удаление токсичных металлов (As, Cr, Cd). *Вода и экология. Проблемы и решения*. 2007. № 3. С. 3–15.
321. Ковалева О. В. Гальванохимико-ферритизационная очистка многокомпонентных сточных вод. *Revistă științifică a Universității de Stat din Moldova*. 2013. Nr. 1 (61). P. 170–180.
322. Соложенкин П. М. Состояние и проблемы очистки сточных вод с применением эффекта макро-гальванопары. *Научные и технические аспекты охраны окружающей среды. Обзорная информация. ВИНТИ*. 2002. Вып. 2. С. 51–107.
323. Злотников А. Н., Горомов С. Л. Очистка сточных вод методом гальванокоагуляции. *Хим. пром.* 1993. № 5 (144). С. 63–65.
324. Григорьев А. Г., Феофанов В. А., Жданович Л. П. Использование гальванокоагуляции для очистки сточных вод от анионов. *Цветная металлургия*. 1993. № 6–7. С. 32–35.

325. Островский Ю. В. Гальванохимическая обработка жидких радиоактивных отходов / Ю. В. Островский, Г. М. Заборцев, А. А. Шпак и др. *Радиохимия*. 1999. Т. 4, вып. 4. С. 364–367.
326. Соложенкин П. М. Теоретические основы и практические аспекты гальванохимической очистки сточных вод. Сообщение 5. Очистка растворов от жидких радиоактивных отходов и радиоактивных нуклидов. *Вода и экология. Проблемы и решения*. 2007. № 4. С. 33–38.
327. Гальванокоагуляционное извлечение фенола из водных растворов / Батоева А. А., Жалсанова Д. Б., Цыденов О. В., Рязанцев А. А. *Химия в интересах устойчивого развития*. 2001. Т 9, № 1. С. 3–7.
328. Соложенкин П. М. Теоретические основы и практические аспекты гальванохимической очистки сточных вод. Сообщение 4. Удаление органических веществ из сточных вод. *Вода и экология. Проблемы и решения*. 2007. № 4. С. 19–13.
329. Зайцев Е. Д., Иванов А. В. Исследование процесса гальванокоагуляции. *Экология и промышленность России*. 2002. № 9. С. 10–14.
330. Прокопенко В. А., Лавриненко Е. Н., Перцов Н. В. Роль гальванического контакта железа с углеродом в образовании дисперсных оксидов-гидроксидов железа в воде и растворах электролитов. *Коллоидн. журнал*. 2001. Т. 63, № 4. С. 505–509.
331. Прокопенко В. А., Лавриненко Е. Н., Перцов Н. В. Образование дисперсных фаз при гальваноконтакте железа с углеродом в водной среде. *Доповіди НАН України*. 2001. № 5. С. 141–146.
332. Сравнение технологических особенностей электро- и гальванокоагуляционных методов очистки стоков URL: http://www.galvanicus.ru/eco/electro_and_galvanocoagulation. Php (дата звернення 27.12.2015)
333. Galvanocoagulation in preliminary purification of leachate of landfills of solid household wastes / Goncharuk V. V., Balakina M. N., Kucheruk D. D.,

- Pishchai I. Ya. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2010. V. 32, N 4. P. 235–241.
334. Прокопенко В. А., Лавриненко Е. Н., Мамуня С. В. Влияние природы катиона на процесс формирования дисперсных фаз ферритов тяжелых металлов в гальваноконтакте железо-углерод. *Вісник ОНУ*. 2005. Вип. 2. С. 155–165.
335. Features of water defluorination by galvano- and electrocoagulation / Deremeshko L. A., Balakina M. N., Kucheruk D. D., Goncharuk V. V. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2014. V. 36, N 4. P. 160–165.
336. Соложенко Е. Г., Соболева Н. М., Гончарук В. В. Применение каталитической системы $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{Fe}^{2+} (\text{Fe}^{3+})$ при очистке воды от органических соединений. *Химия и технология воды*. 2004. Т. 6, № 3. С. 219–246.
337. Pignatello J. J., Oliveros E., MacKay A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. Critical Review. *Environ Sci. Technol.* 2006. V. 36, No 1. P. 1–84.
338. Li W., Thou Q., Hua T. Removal of Organic Matter from Landfill Leachate by Advanced Oxidation Processes: A review. *International Journal of Chemical Engineering*. 2010. V. 2010. P. 1–10.
339. Deng Y., Zhao R. Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. *Current Pollution Reports*. 2015. V. 1, No 3. P. 167–176.
340. Landfill leachate treatment with combined UASB and fenton coagulation / Wang P., Lau I. W. C., Fang H. H. P., Zhou D. *Journal of Environmental Science and Health*. Part A. 2000. V. 35, No 10. P. 1981–1988.
341. Lin S. H., Chang C. C. Treatment of landfill leachate by combined electro-Fenton oxidation and sequencing batch reactor method. *Water Research*. 2000. V. 34, No 17. P. 4243–4249.
342. Lau I. W. C., Wan P., Fang H. H. P. Organic removal of anaerobically treated leachate by Fenton coagulation. *Journal of Environmental Engineering*. 2001. V. 127, No 7. P. 666–669.

343. Zhang H., Huang C. Treatment of landfill leachate by Fenton oxidation process. *Chin. Chem. Eng.* 2002. V. 10, No 1. 2002. P. 128–131.
344. De Morais J. L., Zamora P. P. Use of advanced oxidation processes to improve the biodegradability of mature landfill leachates. *Journal of Hazardous Materials.* 2005. V. 123, No 1–3. P. 181–186.
345. Zhang H., Heung J. C., Huang C.-P. Optimization of Fenton process for the treatment of landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials.* 2005. V. 125, No 1–3. P. 166–174.
346. Zhang H., Zhang D., Zhou J. Removal of COD from landfill leachate by electro-Fenton method. *Journal of Hazardous Materials.* 2006. V. 135, No 1–3. P. 106–111.
347. Zhang H., Choi H. J., Huang C.-P. Treatment of landfill leachate by Fenton's reagent in a continuous stirred tank reactor. *Journal of Hazardous Materials B.* 2006. V. 136, No 3. P. 618–623.
348. Deng Y., Englehardt J. D. Treatment of landfill leachate by the Fenton process. *Water Research.* 2006. V. 40, No 20. P. 3683–3694.
349. Deng Y. Physical and oxidative removal of organics during Fenton treatment of mature municipal landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials.* 2007. V. 146, No 1–2. P. 334–340.
350. Primo O., Rivero M. J., Ortiz I. Photo-Fenton process as an efficient alternative to the treatment of landfill leachates. *Journal of Hazardous Materials.* 2008. V. 153, No 1–2. P. 834–842.
351. Atmaca E. Treatment of landfill leachate by using electro-Fenton method. *Journal of Hazardous Materials.* 2009. V. 163, No 1. P. 109–114.
352. Kochany J., Lipczynska-Kochany E. Utilization of landfill leachate parameters for pre-treatment by Fenton reaction and struvite precipitation – a comparative study. *Journal of Hazardous Materials.* 2009. V. 166, No 1. P. 248–254.

353. Hermosilla D., Cortijo M., Huang C. P. Optimizing the treatment of landfill leachate by conventional Fenton and photo-Fenton processes. *Science of the Total Environment*. 2009. V. 407, No 11. P. 3473–3481.
354. Municipal solid waste landfill leachate treatment by fenton, photo-fenton and fenton-like processes: Effect of some variables / Zazouli M. A., Yousefi Z. , Eslami A., Ardebilian M. B. *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering*. 2012. V. 9, No 1. P. 10.1186/1735-2746-9-3, 3.
355. Optimization for Fenton Process in Removal of COD for Landfill Leachate Treatment / Santin-Gusman M., Moreno-Andrés J., Cisneros-Abad M., Aguilar-Ramírez S. *International Journal of Environmental Science and Development*. 2015. V. 6, No 12. P. 920–924.
356. Tang W. Z. *Physicochemical Treatment of Hazardous Wastes*. USA: Lewis Publishers, Boca Raton, Fla, 2003.
357. Neyens E., Baeyens J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*. 2003. V. 98, No 1–3. P. 33–50.
358. Морозов А. Р., Родионов А. И., Каменчук И. Н. Кинетика разложения пероксида водорода в воде. *Успехи в химии и химической технологии*. 2014. Т. 28, № 5. С. 46–49.
359. Каталог оборудования ОАО «Бердичевский машиностроительный завод «Прогресс». 2008. 72 с.
360. Спосіб очищення стічних вод: деклараційний пат. 66206 А, Україна. № 2003087673; заявл. 13.08.2003; опубл. 15.04.2004, Бюл. № 4.
361. Спосіб очищення стічних вод: пат. 66206, Україна. № 2003087673; заявл. 13.08.2003; опубл. 16.05.2005, Бюл. № 5.
362. Спосіб очищення стічних вод: пат. 75182, Україна. № 2004021197; заявл. 18.02.2004; опубл. 15.03.2006, Бюл. № 3.

363. Спосіб очищення стічних вод звалищ твердих побутових відходів: пат. 75215 Україна. № 2004042621; заявл. 07.04.2004; опубл. 15.03.2006, Бюл. № 3.
364. Гончарук В. В. Комплексне очищення дренажних вод звалищ твердих побутових відходів / В. В. Гончарук, М. М. Балакіна, Д. Д. Кучерук та ін. *Доповіді НАН України*. 2006. № 11. С. 193–198.
365. Спосіб комплексної переробки дренажних вод звалищ твердих побутових відходів: пат. 75838 Україна. № 20041210405; заявл. 17.12.2004; опубл. 15.05.2006, Бюл. № 5.
366. Макаров В. М. Практическое использование осадков, содержащих оксиды тяжелых металлов / В. М. Макаров, Е. А. Индейкин, А. П. Юсова и др. *Химия и технология воды*. 1984. Т. 6, № 1. С. 35–37.
367. Использование вторичных продуктов водоподготовки в производстве железистого пигмента для строительных материалов / Лукашевич О. Д., Усова Н. Т., Кутугин В. А., Лотов В. А. *Водоснабжение и экология водоемов*. 2011. № 1/2. С. 30–38.
368. Карелин Ф. Н. Обессоливание воды обратным осмосом. М.: Стройиздат, 1988. 208 с.
369. Water treatment by baromembrane methods based on ceramic membranes / Goncharuk V. V., Kucheruk D. D., Balakina M. N., Dul'neva T. Yu. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2009. V. 31, N 6. P. 396–404.
370. Кучерук Д. Д., Балакіна М. Н., Дульнева Т. Ю. Очистка воды баромембранними методами на керамічних мембранах. *Перспективи розвитку фундаментальних і прикладних досліджень в області фізики, хімії і біології води* / под ред. В. В. Гончарука. Київ: Наукова думка, 2011. С. 162–184.
371. Бадеха В. П., Цапюк Е. А., Кучерук Д. Д. Формирование динамической мембраны из гидроксида железа и ее опресняющие свойства. *Химия и технология воды*. 1981. Т. 3, № 5. С. 402–405.

372. Кучерук Д. Д. Обратноосмотические свойства динамических мембран из гидроксополимерных соединений тяжелых металлов. *Химия и технология воды*. 1991. Т. 13, № 9. С. 788–793.
373. Каграманов Г. Г., Кочаров А. Г., Дубровин А. А. Исследование очистки водных растворов от катионов с помощью керамических микрофильтров. *Химическая технология*. 2001. № 1. С. 42–46.
374. Модифіковані керамічні мембрани в очищенні води від іонів важких металів / Гончарук В. В., Балакіна М. М., Кучерук Д. Д., Скубченко В. Ф. *Доповіді НАН України*. 2002. № 12. С. 164–168.
375. Балакіна М. М. Знезалізнення стічних вод на керамічних мембранах. *Доповіді НАН України*. 2012. № 1. С. 187–192.
376. Yamada M., Soojung S. Application of reverse osmosis for landfill leachate treatment. *Journal of Environmental Conservation Engineering*. 2006. V. 35, No 3. P. 182–188.
377. Kocurek P. New trends in landfill leachate. *Acta environmentalica universitatis comenianaе*. 2011. V. 19. P. 174–178.
378. Водоподготовка: Справочник / под ред. С. Е. Беликова]. М.: Изд-во Аква-Терм, 2007. 240 с.
379. Тверской В. А. Мембранные процессы разделения. Полимерные мембраны. М.: ИПЦ МИТХТ им. М. В. Ломоносова. 2008. 59 с.
381. Bohdziewicz J., Bodzek M., Gorska J. Application of pressure-driven membrane techniques to biological treatment of landfill leachate. *Process Biochemistry*. 2001. V. 36, No 7. P. 641–646.
382. Способ очистки дренажных вод полигонов твердых бытовых отходов: пат. 2207987 РФ. № 2000123328/12; заявл. 07.09.2000; опубл. 10.07.2003. Бюл. № 200426.
383. Baumgarten G., Seyfried C. F. Experiences and new developments sn biological pretreatment and physical posttreatment of landfill leachate. *Wat. Sci. Tech*. 1996. V. 34, No 7–8, P. 445–453.

384. Bohdziewicz J. Treatment of landfill leachate by means of pressure driven membrane operation. *Architecture civil engineering environment*. 2008. No 4. P. 123–132.
385. Малышева А. В. Очистка фильтрата полигона ТБО с помощью мембранных технологий. *Журнал «Твердые бытовые отходы»*. 2011. № 2. С. 45–47.
386. Schiopu A.-M. Reducing environment risk of landfills leachate treatment by reverse osmosis / A.-M. Schiopu, G. C. Piuleac, C. Cojocaru et al. *Environment Engineering and Management Journal*. 2012. V. 11, No 12. 2319–2331.
387. Использование техники фирмы PALL для очистки сточных вод свалок твердых бытовых и токсичных отходов URL: [www. eprom. net. ua/ doc/ vodaполигонаТБО.pdf](http://www.eprom.net.ua/doc/vodaполигонаТБО.pdf) (дата звернення 12.01.2016).
388. Духин С. С., Сидорова М. П., Ярощук А. Э. Электрохимия мембран и обратный осмос. Л.: Химия, 1991. 192 с.
389. Бредихин М. Н. Мембранные методы очистки воды. *Журнал «Инновации. Технологии. Решения»*. 2007. № 7. С. 20–23.
390. Костриков В. В., Хаханов С. А. Основные сравнительные характеристики мембранных рулонных обратноосмотических элементов ведущих мировых производителей. *Сантехника*. 2006. № 6. С. 26–27.
391. Первов А. Г. Современные высокоэффективные технологии очистки питьевой и технической воды с применением мембран: обратный осмос, нанофильтрация, ультрафильтрация. М.: Изд-во АСВ, 2009. 232 с.
392. ESPA + Hydranautics Energy Saving Membrane // Hydranautics Corporate Technical Applications Bulletin. 2005. TAB 103.
393. Brackish Water Reverse Osmosis Membrane Elements URL: <http://www.membranes.com/pdf/ROBRO.pdf> (дата звернення 12.01.1016).
394. Шкрупська Ю. В. Проблеми техногенного впливу на геологічне середовище полігонів твердих побутових відходів. *Пошукова та екологічна геохімія*. 2003. №2/3. С. 73–75.

395. Хімічний склад Львівського полігону твердих побутових відходів / Гайдин А. М., Дяків В. А., Погребенник В. Д., Пашук А. В. *Природа Західного Полісся та прилеглих територій*. 2013. № 10. С. 43–49.
396. Дослідження впливу полігонів ТПВ на навколишнє середовище URL: http://essuir.sumdu.edu.ua/bitst-tream/123456789/25370/1/poligony_TPV_Kalashnyk.pdf (дата звернення 19.01.2016).
397. Гончарук В. В. Зворотний осмос низького тиску і нанофільтрація в очищенні та знесоленні води / В. В. Гончарук, М. М. Балакіна, Д. Д. Кучерук та ін. *Доповіді НАН України*. 2005. № 2. С. 174–178.
398. Water purification of nitrates by low-pressure reverse osmosis method / Goncharuk V. V., Osipenko V. O., Balakina M. N., Kucheruk D. D. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2013. V. 35, N 2. P. 71–75.
399. Purification of waters containing fluorine by low pressure reverse osmosis for their complex treatment / Goncharuk V. V., Deremeshko L. A., Balakina M. N., Kucheruk D. D. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2013. V. 35, N 3. P. 122–127.
400. Балакіна М. М. Очищення стічних вод від амонійних сполук / М. М. Балакіна, Д. Д. Кучерук, З. М. Шкавро та ін. *Доповіді НАН України*. 2013. № 4. С. 167–171.
401. Mulder M. *Basic Principles of Membrane Technology*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2007. 564 p.
402. Кочаров Р. Г. *Теоретические основы обратного осмоса*. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2007. 143 с.
403. Черкасов С. В. *Обратный осмос. Теория и практика применения* URL: <http://wwtec.ru/index.php?id=233> (дата звернення 21.01.2016).
404. Дытнерский Ю. И. *Баромембранные процессы. Теория и расчет*. М.: Химия, 1986. 272 с.
405. Гончарук В. В. Можливості зворотного осмосу низького тиску в очищенні природних вод від мінерального азоту / В. В. Гончарук,

М. М. Балакіна, В. О. Осипенко та ін. *Доповіді НАН України*. 2010. № 3. С. 194–199.

406. Гончарук В. В. Кондиціювання за фторидами природних вод для питних цілей / В. В. Гончарук, М. М. Балакіна, Л. А. Деремешко та ін. *Доповіді НАН України*. 2010. № 2. С. 188–193.

407. Balakina M. N. Wastewater purification of biogenic elements / M. N. Balakina, D. D. Kucheruk et al. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2013. V. 35, N 5. P. 215–221.

408. Main regularities of reverse-osmotic water purification of phosphates / Semynskaya O. O., Balakina M. N., Kucheruk D. D., Goncharuk V. V. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2016. V. 38, N 1. P. 39–44.

409. McLanghlin A. J. G., Kazantzis C., King E. Medical aspects of Aluminium. *Brit. J. Ind. Med.* 1962. V. 19. P. 253–259.

410. Matsuura T. Synthetic membranes and membrane separation processes. FL, USA CRC: Boca Raton, 1994. 480 p.

411. Mulhern N. Membrane and System Design Consideration in Producing High Purity Water. Minnetonka: Osmonics Inc., 1997. 12 p.

412. Парашук В. В., Волков А. В. Полимерные материалы и мембраны для нанофильтрации органических сред. *Критические технологии. Мембраны*. 2008. № 1 (37). С. 25–35.

413. Тагер А. А. Физико-химия полимеров. М.: Химия, 1968. 536 с.

414. Стрелихеев А. А., Деревницкая В. А. Основы химии высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1976. 440 с.

415. Зименкова Л. П. Физико-химия полимеров. Электронное пособие URL: <http://hi-edu.ru/e-books/xbook/839/01/part-005.htm> (дата звернення 27.01.2016).

416. Балакіна М. М. Регенерація поліамідних мембран у процесі очищення дренажних вод полігонів твердих побутових відходів. *Доповіді НАН України*. 2011. № 10. С. 168–174.

417. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов. М.: Химия, 1976. 448 с.
418. Яцимирский К. Б. Термохимия комплексных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1951. 252 с.
419. Використання зворотного осмосу та нанофільтрації в очищенні стічних вод від фосфатів / Семінська О. О., Кучерук Д. Д., Балакіна М. М., Гончарук В. В. *Доповіді НАН України*. 2015. № 7. С. 150–156.
420. Десятов А. В. Влияние температуры на процесс обратноосмотического опреснения воды Каспийского моря / А. В. Десятов, А. В. Асеев, О. А. Подымова и др. *Серия. Критические технологии. Мембраны*. 2007. № 3 (35). С. 28–40.
421. Schönauer A., Samhaber W. M., Strasse W. The Specific Behaviour of NF Membranes in the Separation of High Ionic Strength Electrolyte Solutions. CHISA 2000, Prag. URL: www.ivt.unilinz.ac.at/Forschung/publikationen.htm/ (дата звернення 28.01.2016).
422. Timmer J. M. K. Properties of nanofiltration membranes; model development and industrial application. *Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven*, 2001. 154 s.
423. Lefebvre X., Palmeri J. Nanofiltration Theory: Good Co-Ion Exclusion Approximation for Single Salts. *J. Phys. Chem.* 2005. No 109. P. 5525–5540.
424. Tanninen J., Manttari M., Nystrom V. Acid separation with nanofiltration – effect of electrolyte strength and Donnan forces. *Desalination*. 2006. No 199. P. 253–255.
425. Szymczyk A., Fievet P. Ion transport through nanofiltration membranes: the steric, electric and dielectric exclusion model. *Desalination*. 2006. No 200. P. 122–24.
426. Разделение моно- и поливалентных ионов методом нанофильтрации в водных растворах высоких концентраций / Аржанова Е. Б., Гладуш М. Г., Пантелеев А. А., Рябчиков Б. Е. *Перспективные материалы. Спецвыпуск*. 2010. № 8 С. 183–188.

427. Аржанова Е. Б. Определение эффективности разделения моно- и двухвалентных ионов нанофильтрацией в хлоридных растворах высоких концентраций / Е. Б. Аржанова, М. Г. Гладуш, А. А. Пантелеев и др. *Перспективные материалы. Спецвыпуск*. 2011. № 10. С. 227–232.
428. Arnal J. M., García-Fayos B., Sancho M. Membrane Cleaning. *Expanding Issues in Desalination*. Publisher: InTech. P. 63–84.
429. Al-Amoudi A., Lovitt W. L. Fouling strategies and the cleaning system of NF membranes and factors affecting cleaning efficiency. *Journal of Membrane Science*. 2007. V. 303, No 1–2. P. 4–28.
430. Оки Р. В. Обработка промышленных стоков с помощью мембранных процессов, осуществляемых под давлением. Технологические процессы с применением мембран. М.: Мир, 1976. С. 270–302.
431. Mohammadi T., Madaeni S. S., Moghadam M. K. Investigation of membrane fouling. *Desalination*. 2003. V. 153, No 1–3. P. 155–160.
432. Chen J. P., Kim S. L., Ting Y. P. Optimization of membrane physical and chemical cleaning by a statistically designed approach. *Journal of Membrane Science*. 2003. V. 219, No 1–2. P. 27–45.
433. Sagiv A., Semiat R. Backwash of spiral wound membranes. *Desalination*. 2005. V. 179, No 1–3. P. 1–9.
434. Lin J.C-T., Lee D.-J., Huang C. Membrane fouling mitigation: Membrane cleaning. *Separation Science and Technology*. 2010. V. 45, No 7. P. 858–872.
435. Air sparging in ultrafiltration hollow fibers: relationship between flux enhancement, cake characteristics and hydrodynamic parameters / Cabassud C., Laborie S., Durand-Bourlier L., Lainé J. M. *Journal of Membrane Science*. 2001. V. 181, No 1 P. 57–69.
436. Cui Z., Taha T. Enhancement of ultrafiltration using gas sparging: a comparison of different membrane modules. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 2003. V. 78, No 2–3. P. 249–253.

437. Ducom G., Cabassud C. Possible effects of air sparging for nanofiltration of salted solutions. *Desalination*. 2003. V. 156, No 1–3. P. 267–274.
438. Cornelissen E. R. Periodic air/water cleaning for control of biofouling in spiral wound membrane elements / E. R. Cornelissen, J. S. Vrouwenvelder, S. G. J. Heijman et al. *Journal of Membrane Science*. 2007. V. 287, No 1. P. 94–101.
439. Cleaning ultrafiltration membranes by different chemical solutions with air bubbles / Arnal J. M., Garcia-Fayos B., Sancho M., Verdu G. *Desalination and Water Treatment*. 2009. V. 10, No 1–3. P. 198–205.
440. Sagiv A., Semiat R. Parameters affecting backwash variables of RO membranes. *Desalination*. 2010. V. 261, No 3. P. 347–353.
441. Qaisrani T. M., Samhaber W. M. Impact of gas bubbling and backflushing on fouling control and membrane cleaning. *Desalination*. 2011. V. 266, No 1–3. P. 154–161.
442. Fritsch J., Morau C. I. Development and optimization of a carbon dioxide-aided cold microfiltration process for the physical removal of microorganisms and somatic cells from skim milk. *Journal of Dairy Science*. 2008. V. 91, No 10. P. 3744–3760.
443. Ngene I. S. CO₂ nucleation in membrane spacer channels remove biofilms and fouling deposits / I. S. Ngene, R. G. H. Lammertink, A. J. B. Kemperman et al. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2010. V. 49, No 20. P. 10034–10039.
444. Coey J. M. D., Cass S. Magnetic water treatment. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2000. V. 209, No 1–3. P. 71–74.
445. Alimi F. Effect of magnetic water treatment on calcium carbonate precipitation: Influence of the pipe material / F. Alimi, M. M. Tlili, M. Ben Amor et al. *Chemical Engineering and Processing*. 2009. V. 48, No 8. P. 1327–1332.

446. Juang R. S., Lin K. H. Flux recovery in the ultrafiltration of suspended solutions with ultrasound. *Journal of Membrane Science*. 2004. V. 243, No 1–2. P. 115–124.
447. Chen D., Weavers L. K., Walker H. W. Ultrasonic control of ceramic membrane fouling: effect of particle characteristics. *Water Research*. 2006. V. 40, No 4. P. 840–850.
448. Feng D., van Deventer J. S. J., Aldrich C. Ultrasonic defouling of reverse osmosis membranes used to treat wastewater effluents. *Separation and Purification Technology*. 2006. V. 50, No 3. P. 318–323.
449. Membrane-based techniques for the separation and purification of proteins: An overview / Saxena A., Tripathi B. P., Kumar M., Shahi V. K. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2009. V. 145, No 1–2. P. 1–22.
450. Oussedik S. Enhanced ultrafiltration of bovine serum albumin with pulsed electric field and fluidized activated alumina / S. Oussedik, D. Belhocine, H. Grib et al. *Desalination*. 2000. V. 127, No 1. P. 59–68.
451. Electrochemical cleaning of microporous metallic filters fouled with bovine serum albumin and phosphate under cross-flow velocities / Webster R. D., Chilukuri S. V. V., Levesley J. A., Webster B. J. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2000. V. 30, No 8. P. 915–924.
452. Ahmad A. L., Ibrahim N., Bowen W. R. Automated electrophoretic membrane cleaning for dead-end microfiltration and ultrafiltration. *Separation and Purification Technology*. 2002. V. 29, No 2. P. 105–112.
453. Tarazaga C. C., Campderros M. E., Padilla A. P. Characterization of exponential permeate flux by technical parameters during fouling and membrane cleaning by electric field. *Journal of Membrane Science*. 2006. V. 283, No 1–2. P. 339–345.
454. Элемент фильтрующий обратноосмотический (ЭРО): техническое руководство по эксплуатации. Описание и инструкция. Владимир: ВНИИСС, 1985. С. 13.

455. Кавицкая А. А. Регенерация обратноосмотических мембран. *Химия и технология воды*. 1990. Т. 12, № 10. С. 875–887.
456. Larson R. E., Cadotte J. E., Petersen R. J. The FT-30 seawater reverse osmosis membrane-elements test results. *Desalination*. 1981. V. 38, No 1/3. P. 473–483.
457. Киреев В. В. Высокомолекулярные соединения. М.: Изд-во Юрайт, 2015. 602 с.
458. Промивний розчин для поліамідних мембран: пат. 76544 Україна. № 20040604782; заявл. 17.06.2004; опубл. 15.08.2006, Бюл. № 8.
459. Сакалова Г. В., Черномаз Ю. Н., Мальований М. С. Очищення питної води від іонів амонію природними сорбентами. Технологічні аспекти. *Хімічна промисловість України*. 2010. № 6. С.15–18.
460. Очищення дренажних вод звалищ твердих побутових відходів від амонійних сполук / Гончарук В. В., Балакіна М. М., Кучерук Д. Д. *Доповіді НАН України*. 2010. № 4. С. 193–197.
461. Яковлев С. В., Воронов Ю. В. Водоотведение и очистка сточных вод. М.: АСБ, 2002. 704 с.
462. Водоотведение / Воронов Ю. В., Алексеев Е. В., Саломеев В. П., Пугачев Е. А. М: ИРФРА-М, 2012. 415 с.
463. Очистка производственных сточных вод / Яковлев С. В., Карелин Я. А., Ласков Ю. М., Воронов Ю. В. М.: Стройиздат, 1985. 335 с.
464. Ковальчук В. А. Очистка стічних вод. Рівне: ВАТ «Рівненська друкарня». 2002. 622 с.
465. Луценко Г. Н., Цветкова А. И., Свердлов И. Ш. Физико-химическая очистка городских сточных вод. М.: Стройиздат, 1984. 89 с.
466. Лобанов С. А., Пойлов В. З., Софронова А. В. Очистка сточных вод от ионов аммония методом окисления. *Журнал прикладной химии*. 2006. Т. 79, № 10. С. 1638–1641.

467. Очистка городских сточных вод от аммонийного азота клиноптилолитовой породой Закарпатья / Ершов А. В., Яременко Л. В., Лебеда Л. В., Алекберова В. В. *Химия и технология воды*. 1984. Т. 6, № 1. С. 71–74.
468. Ершова А. Т., Кирпиченко Е. Н., Михайлов В. И. Использование клиноптилолита Холинского месторождения для удаления ионов аммония из техногенных вод. *Химия и технология воды*. 1991. Т. 13, № 1. С. 65–69.
469. Тарасевич Ю. И., Поляков В. Е. Опыт применения клиноптилолита для удаления ионов аммония из промышленных сточных вод. *Химия и технология воды*. 2000. Т. 22, № 3. С. 298–308.
470. Мальований А. М. Вибір іонообмінного матеріалу для концентрування амонію з міських стоків / А. М. Мальований, М. С. Мальований, Й. Й. Ятчишин та ін. *Енерготехнології та ресурсозбереження*. 2012, № 6. С. 49–54.
471. Применение цеолитов клиноптилолитового типа для очистки природных вод / Ватин Н. И., Чечевичкин В. Н., Чечевичкин А. В., Шилова Е. С. *Инженерно-строительный журнал*. 2013. № 2. С. 81–88.
472. Данилович Д. А. Анаэробное окисление аммония для удаления азота из высококонцентрированных сточных вод / Д. А. Данилович, М. Н. Козлов, О. В. Мойжес и др. *Водоснабжение и санитарная техника*. 2010. № 4. С. 49–54.
473. Kabdasli I. Ammonia removal from young landfill leachate by magnesium ammonia phosphate precipitation and air stripping / I. Kabdasli, O. Tunay, I. Ozturk et al. *Wat. Sci. Tech.* 2000. V. 41, No 1. P. 237–240.
474. Ohlinger K. N., Young T. M., Schroeder E. D. Post digestion struvite precipitation using a fluidized bed reactor. *J. Environ. Eng.* 2000. V. 126. P. 361–368.

475. Münch E., Barr K. Controlled struvite crystallization for removing phosphorus from anaerobic digester side streams. *Water Research*. 2001. V. 35, No 1. P. 151–159.
476. Andrade A., Schuiling R. D. The chemistry of struvite. *Mineral. Journ.* 2001. V. 23, No 5/6. P. 37–46.
477. Čelen I., Türker M. Recovery of ammonia as struvite from anaerobic digester effluents. *Environmental Technology*. 2001. V. 22. P.1263–1272.
478. Dastur M. B. Investigation into the factors affecting controlled struvite crystallization at the bench-scale. Vancouver: IWA publishing, 2001. 146 p.
479. Jaffer T. A., Clark P. P., Parsons S. A. Potential phosphorus recovery by struvite formation. *Water Res.* 2002. V. 36. P. 1834–1842.
480. Struvite precipitation assessment in anaerobic digestion processes / Marti N., Bouzas A., Seco A., Ferrer J. *Chemical Engineering Journal*. 2003. V. 141, No 1. P. 67–74.
481. Nelson N. O., Mikkelsen R. I., Hesterberg D. L. Struvite precipitation in anaerobic swine lagoon liquid: Effect of pH and Mg:P ratio and determination of rate constant. *Bioresource Technol.* 2003. No 3. P. 229–236.
482. Suschka J., Kowalski E., Popławski S. Study of effects of the reactor hydraulics on struvite precipitation at municipal sewage works. СЕЕР. 2003. 47 p.
483. Радовенчик В. М., Глушко О. В., Коломицев Д. В. Видалення іонів амонію зі стічних вод хімічним осадженням. *Екотехнологии и ресурсосбережение*. 2004. № 5. С. 55–58.
484. Impact of calcium on struvite crystal size, shape and purity / Le Corre K. S., Valsami-Jones E., Hobbs P., Parsons S. A. *J. Crystal Growth*. 2005. V. 283, No 34. P. 514–522.
485. Engineered Struvite Precipitation: Impacts of Component-Ion Molar Ratios and pH / Wang J., Burker J. G., Zhang X., Surampally R. *Journal of environmental engineering*. 2005. V. 131, No 10. P. 1433–1440.

486. Перелыгин Ю. П., Зуева Т. В., Зорькина О. В. Очистка сточных вод гальванических цехов от аммонийного азота. *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2006. Т. 14, № 2. С. 19–21.
487. Лобанов С. А., Пойлов В. З. Очистка сточных вод от ионов аммония методом осаждения. *Журнал прикладной химии*. 2006. Т. 79, № 9. С. 1489–1493.
488. Zhang Y. Struvite crystallization from digester supernatant-reducing caustic chemical addition by CO₂ stripping. Vancouver: IWA publishing, 2006. 158 p.
489. Song Y. H. Nutrients removal and recovery by crystallization of magnesium ammonium phosphate from synthetic swine wastewater / Y. H. Song, P. Yuan, B. H. Zhang et al. *Chemosphere*. 2007. V. 69. P. 319–324.
490. Phosphorus recovery from Wasterwater by Struvite Crystallization: A Review / Le Corre K. S., Valsami-Jones E., Hobbs P., Parsons S. A. *Environmental Science and Technology*. 2009. V. 39, No 6. P. 433–477.
491. Fattah K. P. Development of control strategies for the operation of a struvite crystallization process. Vancouver: IWA publishing, 2010. 211 p.
492. Suthar K. J., Chokshi N. P. Study on MAP process at laboratory scale for the removal of NH₄-N. *Institute of technology, Nirma university, Ahmedabad*. 2011. P. 1–6.
493. Li Z. Struvite Precipitation for Ammonia Nitrogen Removal in 7-Aminocephalosporanic Acid Wasterwater / Z. Li, X. Ren, J. Zuo et al. *Molecules*. 2012. V. 17. P. 2126–2139.
494. Li W. Optimization of process parameters for mature landfill leachate pretreatment using MAP precipitation / W. Li, X. Ding, M. Liu et al. *Frontiers of environmental Science & Engineering*. 2012. V. 6, No 6. P. 892–900.
495. Balakina M. N. Reagent wastewater treatment from ammonium compounds. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2015. V. 37, N 3. P. 116–121.
496. Реми Г. Курс неорганической химии: в 2 т. М.: ИЛ, 1963. Т.1. 920 с.
497. Зимон А. Д. Физическая химия. М.: Агар, 2006. 320 с.

498. Байрамов И. М. Основы химической кинетики и катализа. М.: Издательский центр «Академия», 2003. 256 с.
499. Некрасов Б. В. Основы общей химии: в 3 т. М.: Химия, 1965. т. 1. 519 с.
500. Шейхет Ф. И. Материаловедение химикатов, красителей и моющих средств. М.: «Легкая индустрия», 1969. 324 с.
501. Жданов Ю. Ф. Химия и технология полифосфатов. М.: Химия, 1979. 240 с.
502. Алексеев В. Н. Курс качественного химического полумикроанализа. М.: Химия, 1973. 584 с.
503. Крешков А. П. Основы аналитической химии: в 3 т. М.: Химия, 1970. Т. 1. 1475 с.
504. Спосіб очищення амонійвмісних стічних вод: пат. 85802 Україна. № а 2008 02190; заявл. 20.02.2008; опубл. 25.02.2009, Бюл. № 4.
505. Позин М. Е. Технология минеральных солей: в 2 ч. Л.: Химия, 1974. ч. 2. 767 с.
506. На головному звалищі Київщини токсичну рідину перетворюватимуть на чисту воду URL: kyiv.depo.ua/.../na-golovnomu-zvalishchi-kiyivshchini-toksichnu-ridinu-peretvoryuv... (дата звернення 12.02.2016).
507. Князев Д. А., Смарыгин С. Н. Неорганическая химия: в 2 ч. М.: изд-во Юрайт, 2012. ч. 2. 592 с.
508. Кремневская Е. А. Мембранная технология обессоливания воды. М: Энергоатомиздат, 1994. 158 с.
509. Клапшин Ю. П. Умягчение воды ионообменным и баромембранными методами. Нижний Новгород: НГУ, 2011. 29с.
510. Lessieur P. D. Процессы опреснения: наилучшее технико-экономическое решение. *Сантехника*. 2007. № 1. С. 26–32.
511. Родионов А. И., Кузнецов Ю. П., Соловьев Г. С. Защита биосферы от промышленных выбросов: учебное пособие. М: Колос: Химия, 2005. 392 с

512. Гончарук В. В. Комплексна технологія знешкодження стічних вод звалищ твердих побутових відходів / В. В. Гончарук, Д. Д. Кучерук, В. Ф. Скубченко та ін. «Аква Україна – 2003»: матеріали наук.-практ. конф. міжнар. водн. Форуму, м. Київ, 4–6 листопада 2003р. Київ, 2003. С. 202–203.
513. Вурдова Н. Г., Фомичев В. Т. Электродиализ природных и сточных вод. М.: Издательство АСВ, 2001. 144 с.
514. Алабовский А. Н., Удыма П. Г. Аппараты погружного горения. М.: Изд-во МЭИ, 2003. 256 с.
515. Пилат Б. В. Основы электродиализа. М.: Издательство Аввалон, 2004. 456 с.
516. Ильина С. И., Жаркова Г. Н., Жарков С. А. Энергетические затраты на разделение растворов методом электродиализа. *Успехи в химии и химической технологии*. 2011. Т. 25, № 1 (117). С. 94–97.
517. Технологические процессы с применением мембран / под ред. Р. Е. Лейси, С. Лёба. М.: Мир, 1976. 372 с.
518. Гребенюк В. Д. Электродиализное концентрирование имитата коллекторно-дренажных вод / В. Д. Гребенюк, Б. К. Вейсов, Р. Д. Чеботарева и др. *Журн. прикл. химии*. 1986. Т. 59. № 4. С. 916–918.
519. Гребенюк В. Д. Электродиализное опреснение природных вод. *Журн. Всесоюзного хим. общества им. Д. И. Менделеева*. 1987. Т. 32, № 6. С. 648–652.
520. Audinos R., Paci S. Water transport during the concentration of waste zink sulfate solutions by electrodialysis. *Desalination*. 1987. V. 67. P. 523–545.
521. Пилипенко А. Т. Комплексная переработка шахтных вод / А. Т. Пилипенко, И. Т. Гороновский, В. Д. Гребенюк и др. К.: Техніка, 1985. 183 с.
522. Електродіалізатор-концентратор: пат. 95026 Україна. № 20040604782; заявл. 17.12.2004; опубл. 15.05.2006, Бюл. № 5.

523. Мембраны и мембранная техника: каталог. Черкассы: Отделение научно-исследовательского института технико-экономических исследований, 1988. 33 с.
524. Хожаинов Ю. М. Комплексные технологические схемы электродиализного обессоливания и концентрирования промышленных и природных вод. *Хим. пром.* 1995. № 9. С. 29–34.
525. Siminiceanu I., Cotel L. Electrodialyse des solutions de sulfate d'ammonium. *Le troisième colloque 3 franco-roumain de Chimie Appliquée*. Vasau, 22–26 sept. 2004. Slănic Moldova, Vasău, 2004. P. 580–581.
526. Усовершенствование процесса электродиализа молочной сыворотки / Змиевский Ю. Г., Мирончук В. Г., Украинец А. И., Кучерук Д. Д. *Ионный перенос в органических и неорганических мембранах*: материалы Российской конференции-школы с международным участием, г. Краснодар, 19–25 мая 2008 г. Краснодар, 2008. С. 119–120.
527. Протасов К. В., Письменская Н. Д., Заболоцкий В. И. Влияние химической природы матрицы и гидрофильных свойств катионообменных мембран на процесс предельного электродиализного концентрирования. Там же. С. 207–210.
528. Цхай А. А. Бароэлектромембранная система очистки сточных вод с минимальным сбросом. Там же. С. 242.
529. Шельдешов И. В., Чайка В. В., Заболоцкий В. И. Концентрирование хлорида натрия электродиализом с использованием гетерогенных ионообменных мембран в неизобарных условиях. Там же. С. 262–264.
530. Balakina M. N. Electrodialysis in integrated processing of leachate of solid waste landfills. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2015. V. 37, N 4. P. 179–184. DOI 10.3103/S1063455X15040050
531. Osipenko V. O., Balakina M. N., Kucheruk D. D. Nitrate-containing brackish water treatment with the obtaining of ammonium fertilizers by electrodialysis. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2015. V. 37, N 1. P 38–43.

532. Water purification of nitrates with their deep concentration by the method of electrodialysis / Osipenko V. O., Balakina M. N., Kucheruk D. D., Goncharuk V. V. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2014. V. 36, N 2. P. 75–79.

533. Електродіалізатор-концентратор: пат. 97302 Україна. а 2010 06709; заявл. 31.05.2010; опубл. 25.01.2012, Бюл. № 2.