

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

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

СЕМІНСЬКА ОЛЬГА ОЛЕГІВНА

УДК [628.316.12:661.63]66.067.14:66.081.63+628.345

ДИСЕРТАЦІЯ

**ДЕФОСФАТУВАННЯ СТІЧНИХ ВОД БАРОМЕМБРАННИМИ
МЕТОДАМИ ІЗ ОТРИМАННЯМ ДОБРИВА**

21.06.01 – екологічна безпека

хімічні науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

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

_____ О.О. Семінська

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

Київ – 2018

АНОТАЦІЯ

Семінська О.О. Дефосфатування стічних вод баромембранними методами із отриманням добрива. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук (доктора філософії) за спеціальністю 21.06.01 «Екологічна безпека». – Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України, Київ, 2018.

Дисертаційна робота присвячена створенню наукових засад комплексного очищення води від фосфатів із отриманням добрива на основі баромембранних та інших фізико-хімічних методів, спрямованих на зниження ризику забруднення природних вод.

Однією із глобальних екологічних проблем сучасності є евтрофікація природних водних об'єктів, що виникає при потраплянні до них вод із підвищеним вмістом біогенних речовин. Надмірна їх концентрація призводить до біологічного забруднення та зниження цінності водойм як джерела водопостачання та місця відпочинку людей. При цьому саме фосфор найчастіше буває тим лімітуючим біогенним елементом, вміст якого визначає характер процесів у водоймах, що призводять до надлишкової продукції автотрофів, у тому числі ціанобактерій. Важливою особливістю останніх є здатність продукувати токсини та виділяти у воду біологічно активні речовини, які в ряді випадків мають тератогенні, ембріотоксичні та гонадотропні властивості по відношенню до теплокровних тварин та людини. Це спричиняє необхідність розробки методологічних та концептуальних підходів, спрямованих на попередження потрапляння надлишкової кількості фосфатів у природне навколишнє середовище.

З цією метою на прикладі стічних вод Бортницької станції аерації (БСА) м. Києва розглянута можливість реалізації двох мембранних методів – нанофільтрації (НФ) та зворотного осмосу низького тиску (ЗО).

Проте використання обох баромембранних методів для очищення фосфатвмісних стічних вод, які зазвичай характеризуються підвищеним вмістом завислих речовин та каламутністю, потребує попередньої підготовки вихідної води для попередження пошкодження та забруднення мембран.

Для вибору методу попередньої обробки стічної води проведено її дослідження методом лазерної дифракції, що дозволило оцінити розмір та кількість неоднорідностей, які знаходяться у визначеному об'ємі водного середовища і спричиняють каламутність води.

На основі отриманих даних було рекомендовано безреагентне виділення домішок шляхом фільтрування води крізь зернисті завантаження. Як фільтрувальний матеріал використовували кварцовий пісок із розміром фракцій (0,5-1,5) та (1-2) мм і кварц із розміром фракції (1-2) мм. При цьому застосування кварцового піску із розміром фракції (1-2) мм виявилось найбільш ефективним і забезпечило зниження каламутності на (58-81) %, вмісту загального органічного вуглецю (ЗОВ) до 63,4 % та найменше зниження швидкості фільтрування (на 20,8 %) при тривалості процесу 8 год. Разом із тим вилучення фосфат-іонів при фільтруванні обраних стічних вод не відбувалося взагалі, що є передумовою для їх подальшої переробки.

Промивку фільтрів здійснювали після кожного фільтроциклу зворотним потоком водопровідної води відповідно до вимог експлуатації фільтрів, що забезпечило відновлення робочих характеристик фільтрів на (92-94) %. Проте, при доцільності застосування для попереднього очищення стічних вод БСА фільтрування через кварцовий пісок із фракцією (1-2) мм, не є достатнім для забезпечення подальшої ефективної та стабільної нанофільтраційної та зворотноосмотичної обробки води. Це пояснюється значеннями каламутності отриманих фільтратів – (33,4-58,2) мг/дм³, що перевищують нормативи для вхідної води у (55,7-97,0) разів.

Діагностика отриманого фільтрату лазерним експрес-методом показала необхідність подальшої більш глибокої попередньої обробки води, оскільки

88,6 % мікрочастинок, які залишилися у фільтраті, мали розмір (5-30) мкм, з яких 57 % становили (5-15) мкм частинки. В практиці водоочищення для безреагентного відокремлення мікрочастинок використовують мікро- та ультрафільтрацію.

Дослідження можливостей мікрофільтрації для попереднього очищення фосфатвмісних вод із підвищеною каламутністю проводили із використанням трубчастих мікрофільтрів із оксидної кераміки (виробництво фірми Rauschert, Німеччина) та мікрофільтраційних мембран із глинистих мінералів (МФМ) (виробництво Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України).

Показано, що використання керамічних МФМ для попереднього очищення фосфатвмісних стічних вод із підвищеною каламутністю супроводжується меншим забиванням пор фільтруючого елемента, що покращує умови роботи установки і сприяє подовженню терміну її експлуатації. Разом із тим, застосування мікрофільтрації як самостійного методу попереднього очищення призводить до різкого зменшення питомої продуктивності фільтруючих елементів, що робить їх використання недоцільним. Встановлена висока ефективність послідовного поєднання фільтрування крізь кварцовий пісок та мікрофільтрації крізь МФМ і показано, що отриманий пермеат відповідає вимогам за каламутністю до вхідної води для зворотноосмотичних установок.

Процес в усіх випадках відбувався зі зміною механізму фільтрування від поступового закупорювання пор декількома частинками до відкладення осаду забруднюючих речовин на поверхні мембрани. Вилучення фосфат-іонів при цьому не відбувалося, що є передумовою їх подальшої переробки. Це підтверджується даними лазерного аналізу отриманого мікрофільтраційного пермеату, в якому переважна більшість частинок (84,3 %) була розміром (0,5-5) мкм, що задовольняло необхідні вимоги до вхідної води в ЗО установки.

Виявлено, що використання ультрафільтрації для попереднього очищення фосфатвмісних вод із підвищеною каламутністю є недоцільним, оскільки призводить до швидкого зниження питомої продуктивності мембран та вилучення фосфат-іонів, що викликає необхідність дефосфатування як ретентату, так і пермеату, та є небажаним для подальшої переробки фосфатів.

Отримані результати свідчать про доцільність поєднання фільтрування крізь кварцовий пісок із розміром фракції (1-2) мм з наступною мікрофільтрацією через мембрани із глинистих мінералів як методу попередньої обробки фосфатвмісних стічних вод із підвищеною каламутністю для їх подальшого НФ або ЗО очищення.

Нанofільтрація та зворотний осмос низького тиску є альтернативою традиційним методам дефосфатування води. НФ та ЗО очищення модельних розчинів із вихідною концентрацією фосфат-іонів від 6 до 620 мг/дм³ та стічних вод м. Києва із вмістом фосфат-іонів (12,0-39,5) мг/дм³ (після попередньої обробки останніх) здійснювали в лабораторних умовах при робочому тиску 1,5 МПа і використанні мембран таких марок: нанofільтраційні ОПМН-П (виробник ЗАТ НТЦ „Владипор”, м. Володимир, Росія), зворотноосмотичні низьконапірні ESPA-1 (виробник фірма Hydronautics, Nitto Denco Group Company, США) та TFC-75 (виробник фірма Osmonics Desal., США).

Показано, що за допомогою нанofільтраційної мембрани ОПМН-П можна очистити воду від фосфат-іонів до норм ГДК на скид у каналізацію (8 мг/дм³) в інтервалі вихідних концентрацій фосфат-іонів відповідно від 6 до 100 та від 100 до 130 мг/дм³ при коефіцієнті відбору пермеату 90 та 70 %. При цьому використання з цією ж метою ЗО мембран низького тиску TFC-75 та ESPA-1 дозволяє ефективно (до норм ГДК) очищати воду від фосфат-іонів при вихідному вмісті останніх відповідно до 250 і 350 мг/дм³. Встановлено, що із підвищенням вихідної концентрації фосфат-іонів та коефіцієнту відбору

пермеату знижується затримуюча здатність та питома продуктивність обраних мембран.

Встановлено, що наявність у воді хлорид-, сульфат-, гідрокарбонат-іонів у концентраціях (25-500) мг/дм³ практично не впливала на затримуючу здатність мембрани ОПМН-П за фосфат-іонами до коефіцієнту відбору пермеату < 50 %. Подальше підвищення значень останнього показника супроводжувалось зменшенням затримуючої здатності мембрани за фосфатами на (2-10) %, що обумовлено впливом на процес концентраційної поляризації. Наявність у фосфатвмісних водах катіонів Mg²⁺ із концентрацією < 50 мг/дм³ при k < 50 % практично не впливала на затримуючу здатність мембрани за фосфатами, тоді як при концентрації Mg²⁺ у розчині до 100 мг/дм³ затримуюча здатність мембрани за фосфатами знижувалась (~ 3 %), що пов'язано, очевидно, зі зменшенням негативного заряду мембрани. При подальшому підвищенні концентрації іонів Mg²⁺ (до 250 та 500 мг/дм³) затримуюча здатність мембрани за фосфатами зростала, що, очевидно, пов'язано із утворенням у примембранній області малорозчинних фосфатів магнію. Присутність у фосфатвмісних водах іонів кальцію із концентрацією ≤ 100 мг/дм³ при коефіцієнті відбору пермеату < 90 % покращувала затримуючу здатність мембрани (на ~ 2,5 %), що спричинено утворенням малорозчинних фосфатів кальцію.

Випробування дослідно-промислової установки рулонного типу, виготовленої в ІКХХВ ім. А.В. Думанського НАН України і оснащеної рулонним елементом ESPA1-4040, показали високу ефективність очищення реальних стічних вод від фосфатів – концентрація фосфат-іонів у пермеаті становила ~ (0,21-0,56) мг/дм³, що є значно меншим за норми ГДК. Отримані результати свідчать про ефективність і доцільність очищення фосфатвмісних вод у лабораторних та промислових умовах методами НФ та ЗО із використанням мембран ОПМН-П, TFC-75 та ESPA-1.

Встановлено, що очищення розчинів із вмістом фосфат-іонів (6-110) мг/дм³ нанофільтрацією та зворотним осмосом низького тиску при 90 %-ому відборі пермеату дозволяє сконцентрувати фосфат-іони в ретентаті до (57,7-1071,3) мг/дм³, що викликає необхідність подальшої обробки концентрату. У практиці водоочищення проблема переробки фосфатвмісних ретентатів вирішується хімічним осадженням, адсорбцією на гранульованому гідроксиді заліза та електрохімічними методами. Проте, більшість з цих способів має низку недоліків, які обмежують область їх застосування.

Альтернативним методом переробки фосфатвмісних концентратів є вилучення фосфатів із водних розчинів у вигляді струвіту – комплексного мінерального добрива, що містить азот, фосфор та магній. Визначені оптимальні значення технологічних параметрів для забезпечення високої ефективності процесу – (96,4-96,9) %. За осаджувач було обрано суміш хлориду амонію та його гідроксиду (при їх молярному співвідношенні відповідно 1:4) та хлориду магнію. Вихідне значення рН реакційної суміші становило 10,5-11,0 і співвідношення $\text{PO}_4^{3-}:\text{NH}_4^+:\text{Mg}^{2+} = 1:1:2$. Встановлено, що водні розчини із відносно низькою концентрацією фосфат-іонів ($C_{\text{ф}} < 100$ мг/дм³) піддаються менш повному очищенню.

Проведено визначення розміру частинок струвіту та розподілу їх в об'ємі дисперсійного середовища методом лазерної дифракції. Показано, що (66,7-76) об. % фракційного складу осаду представлено частинками розміром (2,5-20) мкм, з яких більше половини мають розмір (6-20) мкм.

Встановлена доцільність використання обраного методу осадження для дефосфатування баромембранних ретентатів стічних вод Бортницької станції аерації, що привело до зниження вмісту фосфат-іонів – на (95,1-97,8) %. При цьому, наявність іонів кальцію сприяє незначному уповільненню утворення струвіту та спричиняє більш повне осадження фосфатів внаслідок проходження побічного процесу – утворення фосфатів кальцію, які також використовують як мінеральні добрива.

На основі отриманих результатів розроблено спосіб очищення побутових стічних вод від фосфатів та отримано відповідний патент України на винахід (пат. 116074 Україна).

Ключові слова: стічні води, очищення, фосфати, домембранна підготовка, керамічні мікрофільтраційні мембрани із глинистих мінералів, нанофільтрація, зворотний осмос низького тиску, струвіт.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

1. 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.

2. Основные закономерности обратноосмотического дефосфатирования воды / Семинская О.О., Балакіна М.Н., Кучерук Д.Д., Гончарук В.В. // Химия и технология воды. 2016. Т. 38, №1. С. 67–76.

3. Выбор наиболее эффективной предварительной очистки городских сточных вод для их последующей обратноосмотической обработки / Семинская О.О., Балакіна М.Н., Кучерук Д.Д., Кулишенко А.Е., Гончарук В.В. // Химия и технология воды. 2017. Т. 39, №1. С. 36–45.

4. Семинская О.О., Балакіна М.Н., Кучерук Д.Д. Переработка ретентатов обратноосмотической очистки фосфатсодержащих сточных вод // Химия и технология воды. 2017. Т. 39, № 3. С. 308–317.

5. Микрофильтрационная обработка хозяйственно-бытовых сточных вод / Семинская О.О., Балакіна М.Н., Кучерук Д.Д., Гончарук В.В. // Химия и технология воды. 2017. Т.39, №4. С. 418–426.

ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

1 Нанофільтрація та зворотний осмос в очищенні води від фосфатів / Семінська О.О., Кучерук Д.Д., Балакіна М.М., Гончарук В.В. // Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти: Збірка тез II Міжнарод. наук.-практ. конф. (Київ, 8–11 жовтня 2014). Київ, 2014. С. 174–176.

2. Семінська О., Балакіна М., Кучерук Д. Дослідження можливостей нанофільтрації в очищенні фосфатвмісних вод // Мембранні процеси та обладнання в харчових технологіях та інженерії: Збірка тез доповідей

Всеукраїнської наук.-практ. конференції молодих учених і студентів (Київ, 25–26 листопада 2014). Київ, 2014. С. 32.

3. Семінська О.О., Балакіна М.М., Кучерук Д.Д. Очищення води від фосфатів зворотним осмосом // Вода в харчовій промисловості: Збірка тез доповідей IV Всеукраїнської наук.-практ. конференції молодих учених, аспірантів і студентів (Одеса, 9 квітня 2015). Одеса, 2015. С. 56–57.

4. Семінська О.О. Зворотноосмотичне очищення води від фосфатів Бортницької станції аерації м. Києва // Екологія. Людина. Суспільство: Збірка тез доповідей XVIII Міжнародної наук.-практ. конференції студентів, аспірантів і молодих учених (Київ, 27–29 травня 2015). Київ, 2015. С. 131–132.

5. Семінська О.О., Балакіна М.М., Кучерук Д.Д. Домембранна обробка фосфатвмісних вод // Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти: Матеріали III Міжнарод. наук.-практ. конф. (Київ, 28–30 жовтня 2015). Київ, 2015. С. 185–187.

6. Семінська О., Балакіна М., Змієвський Ю. Вплив рН середовища на реагентне осадження фосфатів із водних розчинів // Перспективи майбутнього та реалії сьогодення в технологіях водопідготовки: Матеріали Міжнародної наук.-практ. конференції (Київ, 18–19 листопада 2015). Київ, 2015. С. 24–25.

7. Семінська О.О. Попередня підготовка міських стічних вод перед зворотноосмотичним очищенням // Екологія. Людина. Суспільство: Збірка тез XIX Міжнародної наук.-практ. конференції студентів, аспірантів і молодих учених (Київ, 12–13 травня 2016). Київ, 2016. С. 127–129.

8. Семінська О., Балакіна М. Домембранна підготовка міських стічних вод // Мембранні процеси та обладнання в харчових технологіях та інженерії: Матеріали Міжнародної наук.-практ. конференції (11–13 жовтня 2016, м. Київ, Україна). Київ, 2016. С. 43–44.

9. Семінська О.О., Балакіна М.М., Кучерук Д.Д. Передмембранна обробка стічних вод м. Києва // Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові

аспекти: Матеріали IV Міжнародної науково-практичної конференції (26–28 жовтня 2016 р., м. Київ, Україна). Київ, 2016. С. 163–164.

10. Семінська О.О. Переробка фосфатовмісних зворотноосмотичних ретентатів // Екологічна безпека держави: Матеріали XI Всеукраїнської наук.-практ. конференції молодих учених і студентів (Київ, 20 квітня 2017). Київ, 2017. С. 223–224.

11. Семінська О.О. Вплив попереднього фільтрування на мікрофільтраційну обробку стічних вод // Вода в харчовій промисловості: Матеріали VIII Всеукраїнської наук.-практ. конференції молодих учених, аспірантів і студентів (Одеса, 6 червня 2017). Одеса, 2017. С. 72–74.

12. Семінська О.О., Балакіна М.М. Вплив хлорид-, сульфат та гідрокарбонат-іонів на дефосфатування води нанофільтрацію // Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти: Матеріали V Міжнарод. наук.-практ. конф. (Київ, 26–27 жовтня 2017). Київ, 2017. С. 194–196.

13. Спосіб очищення побутових стічних вод від фосфатів: пат. 116074 Україна / Гончарук В.В., Семінська О.О., Балакіна М.М., Кучерук Д.Д., № а201702056; опубл. 25.01.2018, Бюл. №2.

SUMMARY

Seminska O.O. Phosphate removal from waste water by baromembrane methods with fertilization. – Manuscript.

Thesis for a Candidate of Chemical Science Degree (Philosophy Doctor), Speciality 21.06.01 – Ecological safety. – A.V. Dumansky Institute of Colloid and Water Chemistry of NAS of Ukraine, Kiev, 2018.

The thesis is dedicated to creation of scientific principles of integrated water treatment from phosphates with obtaining fertilizer on the basis of the baromembrane and other physicochemical methods aimed at reduction of risk of natural waters contamination.

Eutrophication of natural water objects is one of the global environmental problems of modernity that occurs after discharging of water with the elevated content of nutrients. Excessive concentration of these substances leads to biological pollution and reduces the value of reservoirs as sources of water supply and people's recreation places. At the same time phosphorus is the most often limiting biogenic element. Its content determines the nature of processes in the reservoirs and leads to excessive production of autotrophs, including cyanobacteria. An important feature of last one are the ability to produce toxins and to emit biologically active substances in water that, in some cases, have teratogenic, embryotoxic and gonadotropic properties for warm-blooded animals and humans. It causes the necessity to develop the methodological and conceptual approaches directed to prevent discharging of excessive phosphates amounts into the natural environment.

For this purpose, the possibility of implementing two membrane methods – nanofiltration (NF) and low pressure reverse osmosis (RO) were considered on the example of Bortnichesky Station of Aeration (BSA) sewage of Kyiv.

However, the use of both baromembrane methods for the purification of phosphate-containing wastewater that is usually characterized by high content of

suspended matter and turbidity requires preliminary preparation of the source water to prevent damage and contamination of the membranes.

The samples of sewage have been researched by laser diffraction in order to select the method of preliminary treatment. It allowed us to estimate the size and number of inhomogeneities in a certain volume of the investigated medium and cause water turbidity.

On the basis of obtained data the usages of non-reagent impurities extraction by filtration of water through granular media was recommended. As a filter material quartz sand with a fraction of (0.5-1.5) and (1-2) mm and quartz with a fraction of (1-2) mm were used. The application of quartz sand with a fraction of (1-2) mm proved to be the most effective and provided a reduction of turbidity by (58-81)%, a content of total organic carbon (TOC) to 63.4 % and a slight decrease in the filtration rate (by 20.8 %) with a duration of 8 hours. At the same time the removal of phosphate ions during the filtration of selected sewage have not occur at all, that is a prerequisite for their further processing.

The filters were washed after each filter cycle by the back-flow of tap water in accordance to requirements of the filters operation, that ensured the recovery of the filter performance by (92-94) %. However, it is expedient to use filtering through quartz sand with a fraction of (1-2) mm for pretreatment of BSA sewage. It is not sufficient to provide further effective and stable nanofiltration and reverse osmosis water treatment. It could be explained by turbidity of the obtained filtrates (33.4-58.2 mg/dm³), that exceeds the standards for the feed water at (55.7-97.0) times.

Diagnostics of the obtained filtrate by the laser express method showed the obligatoriness for further deeper water pretreatment, because of 88.6 % of the microparticles remaining in the filtrate had a size of (5-30) microns, of that 57 % were (5-15) micron particles. Micro- and ultrafiltration is used for non-reagent separation of microparticles in the water treatment practice.

The study of microfiltration capabilities for preliminary purification of phosphate-containing water with high turbidity was carried out using tubular

microfilters made of oxide ceramics (manufactured by Rauschert, Germany) and microfiltration membranes (MFM) from clay minerals (manufactured by the A.V. Dumansky Institute of Colloid and Water Chemistry (ICWC) of NAS of Ukraine).

It has been shown that the use of ceramic MFM from clay minerals for preliminary purification of phosphate-containing wastewater with high turbidity was accompanied by a smaller filling of the filter elements pore that improves the operating conditions of installation and facilitates the prolongation of operation. At the same time, the use of microfiltration as an independent pretreatment method leads to a sharp decrease in the specific membrane productivity of the filtering elements, that makes its use inappropriate. The high efficiency of the sequential combination of filtration through quartz sand and microfiltration through MFM from clay minerals was established and it was shown that the obtained permeate satisfies the necessary requirements for turbidity to the feed water of RO installations.

The process for all cases occurred with a change of the filtration mechanism from the gradual clogging of pores by several particles to deposition of sediment pollutants on the membrane surface. At the same time the phosphate ions removal did not occur that created favorable conditions for further NF and RO processing phosphate-containing wastewater. It has been confirmed by the laser analysis data of obtained microfiltration permeate wherever the majority of particles (84.3 %) were (0.5-5) microns in size and satisfied the necessary requirements for the reverse osmosis installation feed water.

It was found that the use of ultrafiltration for preliminary treatment of phosphate-containing waters with high turbidity is inappropriate because it leads to a rapid decrease in the specific productivity of membranes and the removal of phosphate ions, that causes the need to disphosphate both retentate and permeate and it is undesirable for the further processing of phosphates.

The obtained results testify to the expediency of using a combination of filtration through quartz sand with a grain size of (1-2) mm fraction, followed by microfiltration through membranes from clay minerals as a method of pretreatment of phosphate-containing wastewater with high turbidity for their subsequent NF or RO purification.

Nanofiltration and low pressure reverse osmosis is an alternative to traditional methods of disphosphating water. NF and RO treatment of model solutions with an initial concentration of phosphate ions from 6 to 620 mg/dm³ and sewage waters of Kyiv containing phosphate ions of (12.0-39.5) mg/dm³, after their preliminary treatment, were carried out under laboratory conditions at a operating pressure of 1.5 MPa and used membranes of the following brands: nanofiltration OPMN-P (manufacturer of Closed JSC "Vladipor", Vladymyr, Russia), low pressure reverse osmosis ESPA-1 (manufactured by Hydronautics, Nitto Denco Group Company, USA) and TFC-75 (manufactured by Osmonics Desal., USA).

It was shown that using OPMN-P nanofiltration membrane is possible to purify water from phosphate ions to the norms of MAD for dumping in the complex of constructions of drainage systems (8 mg/dm³) in the range of initial concentrations of phosphate ions, respectively, from 6 to 100 and from 100 to 130 mg/dm³ at a coefficient of selection permeate 90 % and 70 %. At the same time, using for the same purpose the RO of low pressure membranes TFC-75 and ESPA-1 allows effectively (to the norms of MAD) purify water from phosphate ions at the initial content to 250 and 350 mg/dm³. It was established that with increasing initial concentration of phosphate ions and the permeate selection coefficient, the removal efficiency and specific productivity of selected membranes are reduced.

It has been established that the addition of chloride, sulphate, and bicarbonate ions in concentrations (25-500) mg/dm³ in the initial solution practically did not affect the lagging capacity of the OPMN-P membrane for phosphate ions to the permeate selection coefficient < 50 %. Due to the influence on the process of concentration polarization further increase of indicator values was accompanied by

a decrease in the membrane's retaining capacity for phosphates at (2-10) % .The presence in phosphorus-containing water of Mg^{2+} cations with a concentration $< 50 \text{ mg/dm}^3$ at $k < 50\%$ practically did not affect the phosphate retaining capacity of the membrane, whereas at Mg^{2+} concentration in solution up to 100 mg/dm^3 , the phosphate membrane's retaining capacity decreased ($\sim 3\%$), due, apparently, reducing negative charge of the membrane. With further increase in the concentration of ions Mg^{2+} (250 and 500 mg/dm^3) membrane for detaining ability phosphates increased, because of formation of membranous area slightly soluble magnesium phosphate. The presence in phosphate-containing waters calcium ion concentration of $\leq 100 \text{ mg/dm}^3$ with a coefficient selection permeate $< 90\%$ improved trapping ability of the membrane (by $\sim 2.5\%$), that is caused by the formation of insoluble calcium phosphate.

Testing of a pilot-industrial installation of a roll type, manufactured in A.V. Dumansky ICWC of NAS of Ukraine and equipped with a roll element ESPA1-4040 showed a high efficiency of purification of real waste water from phosphates (the concentration of phosphate ions in permeate was $\sim (0.21-0.56) \text{ mg/dm}^3$, that is significantly lower than the MAD. The obtained results show the efficiency and expediency of phosphate-containing waters treatment in laboratory and industrial conditions by the methods of NF and RO using membranes, respectively, OPMN-P, TFC-75 and ESPA-1.

It was established that purification of solutions containing phosphate ions ($6-110 \text{ mg/dm}^3$) by nanofiltration and low pressure reverse osmosis at 90% selection of permeate allows to reach of phosphate ions concentration in the retentate up to $(57.7-1071.3) \text{ mg/dm}^3$ causing the need for their further processing. In the practice of water treatment, the problem of processing phosphate-containing retentate is solved by chemical precipitation, adsorption on granular iron hydroxide and electrochemical methods. However, most of these methods have a number of shortcomings that limit the field of their use.

An alternative method of processing phosphate-containing concentrates is the removal of phosphates from aqueous solutions in the form of struvite – a complex mineral fertilizer containing nitrogen, phosphorus and magnesium at the same time. Optimal values of technological parameters for ensuring high efficiency of the process – (96.4-96.9) % – were determined. As the precipitant was selected a mixture of ammonium chloride and its hydroxide at their molar ratio of 1:4 and magnesium chloride, the initial pH of the reaction mixture 10.5-11.0 and the ratio of $\text{PO}_4^{3-} : \text{NH}_4^+ : \text{Mg}^{2+} = 1:1:2$. It was found that aqueous solutions with a relatively low concentration of phosphate ions ($C_p < 100 \text{ mg/dm}^3$) are subjected to less complete purification.

The determination of the size of the struvite particles and their distribution in the dispersion medium volume by the method of laser diffraction were carried out. It has been shown that (66.7-76) vol.% of the fractional composition of the sediment were represented by particles in the size of (2.5-20) microns where more than a half have a size of (6-20) microns.

The expediency of using the chosen method for dephosphatization of baromembrane wastewaters retentate of BSA, that led to a decrease in the content of phosphate ions (95.1-97.8 %), has been established. At the same time, the presence of calcium ions contributes to a slight slowing of the formation of struvite and led to a more complete dispersal of phosphates due to the passage of a byproduct – the formation of calcium phosphates, that are also used as mineral fertilizers.

On the basis of the obtained results a method of treating household wastewater from phosphates has been developed and a corresponding Ukrainian patent for the invention was obtained (patent 116074 Ukraine).

Key words: waste waters, treatment, phosphates, premembrane purification, ceramic clay minerals microfiltration membranes, nanofiltration, low pressure reverse osmosis, struvite.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І СКОРОЧЕНЬ	22
ВСТУП	24
РОЗДІЛ 1.	
СУЧАСНИЙ СТАН ПРОБЛЕМИ ОЧИЩЕННЯ ВОДИ ВІД ФОСФАТІВ (огляд літератури)	33
1.1. Фосфати в природних та стічних водах	33
1.2. Вплив фосфат-іонів на живі організми	37
1.3. Фосфатне забруднення водних ресурсів України	39
1.4. Основні методи дефосфатування води	42
1.4.1. Очищення води від фосфатів коагуляцією	42
1.4.2. Біологічне очищення води від фосфатів	46
1.4.3. Адсорбційне дефосфатування води	52
1.4.4. Очищення води від фосфатів із використанням іонного обміну	53
1.4.5. Видалення фосфатів у магнітному полі	54
1.4.6. Вилучення фосфатів електрохімічними методами	54
1.5. Можливості баромембранних методів у дефосфатуванні води	56
Висновки до розділу 1	59
РОЗДІЛ 2.	
ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ	61
2.1. Об'єкти досліджень	61
2.2. Методики досліджень	62
2.2.1. Методики обробки фосфатвмісних стічних вод м. Києва	62
2.2.1.1. Методика обробки стічних вод м. Києва фільтруванням	62
2.2.1.2. Методика обробки стічних вод м. Києва мікрофільтрацією	64
2.2.1.3. Методика обробки стічних вод м. Києва ультрафільтрацією	66

2.2.2. Методика дослідження нанофільтраційного та зворотноосмотичного очищення фосфатвмісних модельних розчинів та попередньо оброблених стічних вод м. Києва	68
2.2.3. Методика видалення фосфатів осадженням у струв'їт	73
2.3. Методи аналізу	74
2.3.1. Визначення вмісту та розміру завислих частинок методом лазерної дифракції	74
2.3.2. Визначення каламутності	76
2.3.3. Вимірювання водневого показника	76
2.3.4. Визначення концентрації фосфат-іонів	76
2.3.5. Визначення концентрації іонів амонію	77
2.3.6. Визначення концентрації іонів кальцію та магнію	77
2.3.7. Визначення концентрації хлорид-іонів	77
2.3.8. Визначення вмісту сульфат-іонів	77
2.3.9. Визначення концентрації нітрат-іонів	78
2.3.10. Визначення концентрації гідрокарбонатів	78
2.3.11. Визначення загального органічного вуглецю	78
2.4. Оцінка достовірності експериментальних результатів	78
Висновки до розділу 2	80

РОЗДІЛ 3.

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ПОПЕРЕДНЬОЇ ПІДГОТОВКИ ВОДИ ДЛЯ ЇЇ НАСТУПНОГО ОЧИЩЕННЯ НАНОФІЛЬТРАЦІЄЮ ТА ЗВОРОТНИМ ОСМОСОМ	81
3.1. Дослідження ефективності фільтрування крізь зернисті завантаження як методу передмембранної обробки води	83
3.2. Дослідження ефективності процесу мікрофільтрації як методу передмембранної обробки води	88
3.2.1. Мікрофільтрація стічних вод крізь трубчасті мікрофільтри із оксидної кераміки	89

3.2.2. Мікрофільтрація стічних вод крізь керамічні мікрофільтраційні мембрани із глинистих мінералів	101
3.3. Фізико-хімічні закономірності ультрафільтраційної обробки води	108
Висновки до розділу 3	115

РОЗДІЛ 4.

ЗАКОНОМІРНОСТІ ДЕФОСФАТУВАННЯ ВОДИ НАНОФІЛЬТРАЦІЄЮ ТА ЗВОРОТНИМ ОСМОСОМ НИЗЬКОГО ТИСКУ

4.1. Вплив робочого тиску, вихідної концентрації фосфат-іонів та коефіцієнту відбору пермеату на нанофільтраційне дефосфатування води	117
4.2. Вплив фонового електроліту на дефосфатування води нанофільтрацію	123
4.2.1. Вплив хлоридів на очищення води від фосфатів нанофільтрацією	123
4.2.2. Вплив сульфатів на нанофільтраційне очищення води від фосфатів	127
4.2.3. Вплив гідрокарбонат-іонів на дефосфатування води нанофільтрацію	129
4.2.4. Вплив солей жорсткості на вилучення фосфат-іонів нанофільтрацію	132
4.3. Дослідження впливу робочого тиску, вихідної концентрації фосфат-іонів та коефіцієнту відбору пермеату на ефективність дефосфатування води зворотним осмосом низького тиску	136
4.3.1. Дослідження впливу робочого тиску, вихідної концентрації фосфат-іонів та коефіцієнту відбору пермеату на основні робочі характеристики мембрани TFC-75	137
4.3.2. Вплив робочого тиску, вихідної концентрації фосфат-іонів та коефіцієнту відбору пермеату на основні робочі характеристики мембрани ESPA-1	142
4.4. Дослідження ефективності очищення фосфатвмісних стічних вод Бортницької станції аерації м. Києва	145
Висновки до розділу 4	151

РОЗДІЛ 5.

ПЕРЕРОБКА РЕТЕНТАТІВ ПРОЦЕСУ БАРОМЕМБРАННОГО ОЧИЩЕННЯ ФОСФАТВМІСНИХ ВОД

5.1. Вибір джерела іонів амонію для ефективного осадження магнійамонійфосфату	155
5.2. Вплив вихідного значення рН реакційного середовища на видалення фосфат-іонів у вигляді струвіту	156
5.3. Вплив співвідношення $\text{PO}_4^{3-}:\text{NH}_4^+:\text{Mg}^{2+}$ на вилучення фосфат-іонів	158
5.4. Вплив тривалості перемішування на видалення фосфат-іонів у вигляді струвіту	161
5.5. Вплив вихідного вмісту фосфат-іонів на ефективність їх вилучення у вигляді струвіту	163
5.6. Динаміка процесу кристалізації струвіту	165
5.7. Випробування процесу видалення фосфатів із нанофільтраційних та зворотноосмотичних ретентатів господарсько-побутових стічних вод зв'язуванням у струвіт	168
Висновки до розділу 5	170
ВИСНОВКИ	172
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	174

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І СКОРОЧЕНЬ

АМ – активний мул

БІС – біоінженерні споруди

БМР – біомембранні реактори

БРОД – блок реєстрації та обробки даних

БСА – Бортницька станція аерації

БСК – біологічне споживання кисню

ДР – добуток розчинності

EBPR (Enhanced Biological Phosphate Removal) – посилене біологічне видалення фосфатів

I_w – питома продуктивність

k_1 - k_4 – постійні фільтрування

ЗО – зворотний осмос

ЗОВ – загальний органічний вуглець

k – коефіцієнт відбору пермеата

K – каламутність

КП – концентраційна поляризація

ЛЖК - летючі жирні кислоти

МАФ – магнійамонійфосфат

МФ – мікрофільтрація

МФМ – мікрофільтраційна мембрана із глинистих мінералів

MFМ – microfiltration membrane

НФ – нанофільтрація

pH – водневий показник

$pH_{вих.}$ – водневий показник вихідного розчину

ПГА – полігідроксиалканат

ПГБ – полі- β -гідроксибутират

ПЕШ – подвійний електричний шар

P – робочий тиск

C – концентрація компонента у розчині

$C_{\text{вих}}$ – вихідна концентрація компонента у розчині

$C_{\text{ф}}$ – концентрація фосфатів

Q – питома продуктивність установки

$Q_{\text{ф}}$ – вилучення фосфатів при осадженні

R – затримуюча здатність

$R_{\text{ф}}$ – затримуюча здатність за фосфатами

r – радіус іону (молекули)

SDI (Silt Density Index) – індекс густини завислих речовин в одиниці об'єму води

τ – тривалість процесу

УФ – ультрафільтрація

$V_{\text{н}}$ – натурна швидкість

Φ – фільтрування

ФАО – фосфоракумулюючі організми

W – співвідношення концентрацій хлориду амонію до гідроксиду амонію

ВСТУП

Актуальність теми. Екологічний стан поверхневих водних об'єктів і якість води в них є основними чинниками санітарного та епідемічного благополуччя населення. У деяких водоймах забруднення води настільки значне, що відбувається повна їх деградація як джерел водопостачання, що ставить під загрозу виживання екосистем і людства в цілому. Розвиток усіх галузей економіки залежить від стану водних ресурсів держави. При цьому за рівнем раціонального використання водних ресурсів та якістю вод, включаючи і наявність очисних споруд, Україна, за даними ЮНЕСКО, посідає 95 місце серед 122 країн світу.

Основним джерелом (80 %) централізованого водопостачання населення України є поверхневі водойми. Аналіз сучасного їх екологічного стану свідчить про значну забрудненість поверхневих водних об'єктів хімічними речовинами. Особлива увага звертається на вміст біогенних речовин, до яких відносять і сполуки фосфору. Їх наявність є лімітуючим фактором антропогенної евтрофікації поверхневих вод, внаслідок чого підвищується продукування первинної біомаси у водоймах, у тому числі і ціанобактерій, які виділяють у воду ціанотоксини – нервово-паралітичні отрути.

В Україні проблема дефосфатування води є особливо гострою, оскільки, для очищення забруднених стічних вод діє понад 2,8 тис. очисних споруд із самостійним випуском стічних вод у водні об'єкти, основна їх кількість побудована більше 50-ти років тому і з того часу не реконструювалась. Серед них споруд біологічного очищення – 60 %, механічного – 35 % та фізико-хімічного – 5 %. В той же час відбулось збільшення об'ємів стічних вод і підвищення вимог до якості очищеної води, на забезпечення яких існуючі очисні споруди не розраховані. Це викликає необхідність пошуку ефективних методів глибокого очищення води. В останні десятиліття широке практичне використання отримали баромембранні методи – нанофільтрація і зворотний

осмос низького тиску, які ефективні для видалення великого спектру забруднювачів в одну стадію, екологічні, прості в обслуговуванні та мають високий рівень автоматизації установок.

Наявні в літературі дані демонструють суттєвий вплив природи мембрани на видалення фосфатів. При цьому відсутні дані дефосфатування води мембранами, які використовуються для водоочищення (водопідготовки) в Україні. Відомо, що ефективність очищення води баромембранними методами залежить від вихідної концентрації речовини, але більшість досліджень відображає лише затримуючу здатність мембран за фосфатами без вказання концентрації останніх у вихідній воді. Не приділено уваги впливу ступеню відбору пермеата на затримуючу здатність мембран за фосфатами, хоча саме його значення дозволяє встановити межі ефективного застосування мембрани для очищення води від забруднювачів, тобто оптимізувати процес дефосфатування води. Не досліджено вплив типових компонентів природних та стічних вод на затримуючу здатність мембран за фосфатами.

Як правило, стічні води потребують попередньої підготовки перед подачею в нанофільтраційні або зворотноосмотичні установки, але вартість такої обробки може перевищувати собівартість подальшого мембранного очищення, тому необхідним є зменшення витрат на процес передмембранної підготовки води при забезпеченні отримання води необхідної якості для подальшого її очищення.

Головним недоліком використання нанофільтраційного і зворотноосмотичного очищення є утворення концентратів, вміст забруднюючих речовин в яких у разі перевищує їх концентрацію у вихідній воді. Це викликає необхідність подальшої відповідної обробки одержаних ретентатів для попередження забруднення навколишнього середовища. Проте більшість із відомих способів має низку недоліків, які обмежують область їх застосування.

Виходячи із вищенаведеного, дослідження процесу дефосфатування води баромембранними методами із отриманням добрив є актуальним.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, грантами. Дисертаційна робота виконувалась у відділі хімії, фізики та біології води Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України у відповідності до науково-дослідницьких тем НАН України: «Розробка нових підходів до оцінки і кондиціювання якості води» (2012-2016 рр., № державної реєстрації 0112U000040, 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., № державної реєстрації 0112U000038, виконавець); «Розвиток наукових основ хімії, фізики та біології води» (2017-2021 рр., № державної реєстрації 0117U000014, виконавець); «Фундаментальні основи ефективного використання комплексу хімічних, фізичних і біологічних методів дослідження водних систем» (2017-2021 рр., № державної реєстрації 0117U000016, виконавець) та науково-дослідної роботи молодих учених НАН України «Комплексне очищення води із переробкою відходів» (2017-2018 рр., № державної реєстрації 0117U006172, керівник).

Мета і завдання дослідження.

Мета роботи полягала у визначенні умов дефосфатування стічної води баромембранними методами з отриманням концентратів, придатних для утилізації сполук фосфору, та уникненням вторинного забруднення довкілля.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні задачі:

✓ дослідити ефективність попереднього очищення фосфатвмісних стічних вод із підвищеною каламутністю фільтруванням крізь зернисті

завантаження, мікрофільтрацією крізь керамічні мікрофільтри із оксидної кераміки та керамічні мембрани із глинистих мінералів і ультрафільтрацією;

✓ визначити вплив основних фізико-хімічних параметрів (тиск, природа мембрани, концентрація компонента і т.д.) на очищення води від фосфат-іонів нанофільтрацією та зворотним осмосом низького тиску;

✓ дослідити вплив типових макрокомпонентів природних та стічних вод – Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , Mg^{2+} та Ca^{2+} – на параметри процесу нанофільтраційного дефосфатування води;

✓ випробувати технологічні параметри процесу баромембранного дефосфатування стічних вод м. Києва на дослідно-промисловій установці, розробленій в ІКХХВ ім. А.В. Думанського НАН України;

✓ вивчити особливості реагентного осадження фосфатів у вигляді струвіту (комплексного мінерального добрива пролонгованої дії) із отриманих нанофільтраційних і зворотноосмотичних ретентатів для їх ефективної переробки на мінеральне добриво.

Об'єкт дослідження – фізико-хімічні закономірності дефосфатування модельних розчинів і реальних стічних вод методами баромембранної та попередньої безреагентної обробки фосфатвмісних вод і переробки утворених під час баромембранного очищення води концентратів шляхом реагентного осадження фосфатів.

Предмет дослідження – модельні фосфатвмісні розчини і реальні стічні фосфатвмісні води із підвищеною каламутністю.

Методи дослідження – методи лазерної дифракції, фотометрії, потенціометрії, титриметрії, каталітичного спалювання та статистичної обробки.

Наукова новизна отриманих результатів. На основі систематичних досліджень видалення фосфат-іонів із модельних розчинів та стічних вод різного складу із підвищеною каламутністю методами фільтрування крізь

зернисті завантаження, мікрофільтрації, ультрафільтрації, нанофільтрації та зворотного осмосу низького тиску створено наукові засади глибокого видалення фосфатів екологічно сприятливими баромембранними методами із переробкою концентратів на добриво.

Вперше показана висока ефективність (~ 99 %) використання керамічних мембран із глинистих мінералів для попереднього очищення фосфатвмісних вод із підвищеною каламутністю та встановлено механізм, за яким проходить процес, що дозволило отримати воду необхідної якості для подальшої ефективної її обробки в нанофільтраційних або зворотноосмотичних установках.

Вперше встановлено і обгрунтовано межі використання нанофільтрації та зворотного осмосу низького тиску для дефосфатування води. Вказані методи доцільно використовувати для видалення фосфатів із розчинів, якщо їх вміст не перевищує 100 і 130 мг/дм³ при коефіцієнті відбору пермеату 90 і 70 % для нанофільтрації та 250, 300 і 350 мг/дм³ при 90, 85 і 80 %-ому відборі пермеату для зворотноосмотичного очищення.

Вперше досліджено вплив типових макрокомпонентів природних та стічних вод на ефективність їх дефосфатування нанофільтрацією. Встановлено, що наявність у воді хлорид-, сульфат-, гідрокарбонат-іонів у концентраціях (25-500) мг/дм³ практично не впливала на затримуючу здатність мембрани ОПМН-П за фосфат-іонами при коефіцієнті відбору пермеату < 50 %, збільшення якого призводило до зниження досліджуваної характеристики мембрани у зв'язку із виникненням концентраційної поляризації. Наявність іонів магнію (250-500 мг/дм³) та кальцію (12,5-100,0 мг/дм³) в фосфатвмісних водах приводило до підвищення значень затримуючої здатності мембрани за фосфатами, що обумовлено утворенням малорозчинних речовин.

Уточнені умови осадження фосфат-іонів та обрано склад осаджувача для максимального видалення фосфатів із розчинів (до 99,9 %) у вигляді

комплексного мінерального добрива – магнійамонійфосфату (струвіту). Показано, що значний вплив на повноту проходження реакції має вихідний вміст фосфатів. Експериментально встановлено розміри оптичних неоднорідностей, які утворюються під час реагентного осадження при різних умовах проведення процесу.

Практичне значення одержаних результатів. Встановлено можливості використання мікрофільтраційних мембран із глинистих мінералів для передмембранної обробки фосфатвмісних стічних вод із підвищеною каламутністю, що забезпечило отримання води, яка задовольняє нормам на вхідну воду в зворотноосмотичні установки, та створило умови для зменшення вартості стадії попередньої підготовки води завдяки відносно низькій вартості сировини, із якої виготовляються мікрофільтраційні мембранні елементи.

Виявлено фактори, які визначають ефективність видалення фосфатів при нанофільтраційному та зворотноосмотичному очищенні, а також досліджено можливості вказаних методів для глибокого вилучення фосфатів при мембранній обробці вод з різною вихідною концентрацією цього компоненту та підвищеною каламутністю при використанні наявних на ринку України мембран.

Визначені робочі параметри дослідно-промислової зворотноосмотичної установки, розробленої в ІКХХВ ім. А.В. Думанського НАН України, за умов очищення стічних вод Бортницької станції аерації (БСА) м. Києва від фосфатів.

Запропоновано проводити вилучення фосфатів із ретентатів, які утворюються в процесі баромембранного дефосфатування води, шляхом їх реагентного осадження у вигляді комплексного мінерального добрива пролонгованої дії – магнійамонійфосфату (МАФ), при цьому як осаджувач

фосфат-іонів використовувати суміш хлориду амонію з гідроксидом амонію при їх молярному співвідношенні відповідно 1:4 і хлориду магнію.

Отримані результати є основою для прогнозування якості пермеатів та ретентатів баромембранних процесів за вмістом у них фосфатів в залежності від їх концентрації у вихідному розчині, а також для розробки раціональних технологічних схем, які б забезпечували необхідну глибину очищення вод від фосфатів при зменшенні чи повному виключенні вторинного забруднення навколишнього середовища.

На основі отриманих результатів розроблено спосіб очищення побутових стічних вод від фосфатів та отримано відповідний патент України на винахід.

Особистий внесок здобувача полягає в виконанні основного об'єму теоретичних та експериментальних досліджень, які викладені в дисертаційній роботі, а саме: фізико-хімічних досліджень процесів попередньої обробки води (фільтрування, мікро- та ультрафільтрації), нанофільтрації, зворотного осмосу низького тиску та реагентного осадження і пов'язаних із ними математичних розрахунків, спектрофотометричному визначенні каламутності, фотометричному визначенні концентрацій фосфат-іонів та іонів амонію, комплексометричному визначенні іонів магнію та кальцію, меркуриметричному визначенні хлорид-іонів, титриметричному визначенні концентрацій гідрокарбонатів, обробці та аналізі отриманих даних, аналізі та оформленні результатів у вигляді статей та інших наукових публікацій. Постановка задач та узагальнення результатів досліджень виконані спільно із науковим керівником д.х.н. Кучеруком Д.Д. Консультації з теоретичних та експериментальних досліджень проведені із к.х.н. Балакіною М.М. та к.т.н. Кулішенком О.Ю. Інтерпретація отриманих результатів виконана спільно з к.х.н. Балакіною М.М. та науковим керівником д.х.н. Кучеруком Д.Д. Визначення хімічного складу стічних вод БСА м. Києва проведено співробітниками Науково-технічного центру досліджень води ІКХХВ ім. А.В. Думанського НАН України. Визначення вмісту загального

органічного вуглецю методом каталітичного спалювання виконав к.т.н. Топкін Ю.В. Визначення вмісту та розмірів оптичних неоднорідностей у зразках стічної води, після кожної стадії її очищення і в процесі реагентного осадження фосфатів у вигляді струвіту, проводили спільно із к.т.н. Тарановим В.В. Підбір та наладку обладнання здійснювали спільно зі ст.н.с. Швиденком В.З., м.н.с. Пищасм І.Я. та пров. інж. Барановим О.І.

Апробація матеріалів дисертації

Результати досліджень, які представлені в дисертаційній роботі, доповідалися і обговорювалися на наукових конференціях: Міжнародному конгресі «ЕТЕВК-2013» (Ялта, Україна, 2013 р.); II Міжнародній науково-практичній конференції «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти» (Київ, Україна, 2014 р.); Всеукраїнській науково-практичній конференції молодих учених і студентів «Мембранні процеси та обладнання в харчових технологіях та інженерії» (Київ, Україна, 2014 р.); VI Всеукраїнській науково-практичній конференції молодих учених, аспірантів та студентів «Вода в харчовій промисловості» (Одеса, Україна, 2015 р.); XVIII Міжнародній науково-практичній конференції студентів, аспірантів і молодих учених «Екологія. Людина. Суспільство» (Київ, Україна, 2015 р.); III Міжнародній науково-практичній конференції «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти» (Київ, Україна, 2015 р.); Міжнародній науково-практичній конференції «Перспективи майбутнього та реалії сьогодення в технологіях водопідготовки» (Київ, Україна, 2015); XIX Міжнародній науково-практичній конференції «Екологія. Людина. Суспільство» (Київ, Україна, 2016 р.); Міжнародній науково-практичній конференції «Мембранні процеси та обладнання в харчових технологіях та інженерії» (Київ, Україна, 2016 р.); IV Міжнародній науково-практичній конференції «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти» (Київ, Україна, 2016 р.); XI Всеукраїнській науково-практичній конференції

молодих учених і студентів «Екологічна безпека держави» (Київ, Україна, 2017 р.); VIII Всеукраїнській науково-практичній конференції молодих учених, аспірантів і студентів «Вода в харчовій промисловості» (Одеса, Україна, 2017 р.); V Міжнародній науково-практичній конференції «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти» (Київ, Україна, 2017 р.).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 18 наукових робіт, у тому числі 5 статей у наукових фахових виданнях та 12 доповідей на наукових конференціях, отримано 1 патент України на винахід.

Структура та обсяг роботи. Дисертація складається зі вступу, 5 розділів, висновків та списку використаних джерел. Загальний обсяг дисертації становить 202 сторінки друкованого тексту, з яких основний текст складає 168 сторінок. Робота містить 69 рисунків та 16 таблиць. Список використаних джерел містить 277 найменувань.

РОЗДІЛ 1

СУЧАСНИЙ СТАН ПРОБЛЕМИ ОЧИЩЕННЯ ВОДИ ВІД ФОСФАТІВ

1.1. Фосфати в природних та стічних водах

Фосфор є одним із найважливіших елементів живлення всіх форм життя і має найвищий коефіцієнт біоаккумуляції [1-3]. В організмі людини міститься ~ 650 г фосфору, 90 % якого знаходиться в кістковій тканині і зубах [3, 4]. Він приймає участь у всіх обмінних процесах і в утворенні АТФ, входить до складу нуклеїнових кислот (РНК та ДНК), ферментів та фосфоліпідів клітинних мембран, необхідний для нормальної роботи нервової системи та серця, відіграє головну роль у процесі фотосинтезу та механізмі підтримування кислотно-лужної рівноваги в крові [2, 4-9].

Вміст фосфору в природних водах значною мірою залежить від його надходження ззовні [2]. Сполуки фосфору постійно надходять у водойми природним шляхом, але їх міграція від фосфатних родовищ на суші у водні екосистеми відбувається дуже повільно [1, 2, 8, 10, 11]. Джерелами фосфатного забруднення водних екосистем є: господарсько-побутові та промислові стічні води, змиви мінеральних добрив та пестицидів із сільськогосподарських угідь і відходів тваринницьких ферм, дренажні води зрошувальних систем, дощові стоки із територій населених пунктів [1-3, 5, 7, 9, 10, 12, 13]. При цьому, основними джерелами антропогенного надходження фосфору у природні водні об'єкти є господарсько-побутові та промислові стічні води і сільськогосподарська діяльність (75-90 % від загальної кількості фосфору, яка потрапляє в природні води) [1, 3, 5, 7, 9, 10, 12, 14-16]. Хімічний склад фосфатвмісних стічних вод наведено у табл.1.1

У природних водах фосфор, як правило, зустрічається у повністю окисленому стані – у вигляді фосфатів [1, 11]. У морських і континентальних

водоймах він знаходиться у складі неорганічних і органічних сполук, які можуть бути як у розчиненому, так і в колоїдному стані. Неорганічна складова фосфору представлена похідними ортофосфорної кислоти та поліфосфатами. Останні легко розкладаються і їх концентрація у воді швидко знижується. Значна частина органічного фосфору може акумулюватися в донних відкладеннях [1, 9, 13, 17, 31].

Між неорганічними та органічними сполуками фосфору постійно здійснюється обмін. Загалом фосфор водних екосистем перебуває в постійному кругообігу між водним середовищем і організмами гідробіонтів. При цьому фосфор не переходить в атмосферу (в газоподібний стан), а повністю циркулює між літо-, біо- і гідросферою. У цьому кругообігу певна частина фосфору постійно відноситься річковим стоком у Світовий океан і відкладається разом із відмерлими морськими організмами в осадових породах [2, 8, 32].

У морських водах неорганічний фосфор представлений, в основному, фосфорною кислотою H_3PO_4 та продуктами її дисоціації, які можуть утворювати комплексні сполуки із іншими компонентами морської води. У ній також знаходяться різні форми органічного фосфору [2, 9].

У континентальних водоймах найбільш рухливою і легкозасвоюваною гідробіонтами формою неорганічного фосфору є ортофосфат-іон (PO_4^{3-}). Саме він включається в метаболічні цикли гідробіонтів [1, 2].

На вміст фосфору у воді впливають різні чинники, зокрема, сезонні зміни температури, освітлення, кількість дощових і снігових опадів. При цьому на співвідношення окремих неорганічних сполук фосфору у воді істотно впливає її рН [2, 31, 33].

Таблиця 1.1

Хімічний склад фосфатвмісних стічних вод

Стічні води	Вміст, мг/дм ³								
	Фосфати *	Завислі речовини	NH ₄ ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	F ⁻	БСК _{повн.}	ХСК	АПАР
Господарсько-побутові [17, 18]	12,26 – 42,93	100 – 450**	12 – 50	200 – 500			200 – 240	260-290	
Самарський резервуарний завод [19]	19,5 ± 0,46	188,8±75,4	0,16±0,02	71,2±1,2	76,3±2,5		65,5±12,4	182,5±1,5	1,04±0,15
ОАО «Завод РИТМ» (гальванічне виробництво) [20]	43,7	650			307,8				
Заводи переробки молока [20]	17,9	683,0	16,38	184,8	78,5				
М'ясопереробні підприємства [21, 22]	31 – 74	1500 – 2000	19,2						4,4
Виробництво напівпровідників [23]	256,3	2,450	212,7		1365	1336			
Тваринні комплекси [24–26]	100 – 400	10000 – 25000	350 – 945					25000 – 37000	
Оборотні води металургійних підприємств [27]	620	-	2,6	29	830		-	146	
Відстійні води виробництва фосфогіпсу [28]	3000 – 25000				2400 – 15000	1600 – 10000			
Отримання добрив [29, 30]	200 – 4540	150 – 30600				200 – 9720			

Примітка: * - фосфати в перерахунку на PO₄³⁻; ** – для концентрованих стоків.

Відомо [32], що в сільськогосподарських, господарсько-побутових та в більшості промислових стічних водах > 80 % фосфору знаходиться в неорганічній формі (у вигляді фосфатів). При цьому форма фосфат-іонів залежить від рН середовища (рис. 1.1) [33].

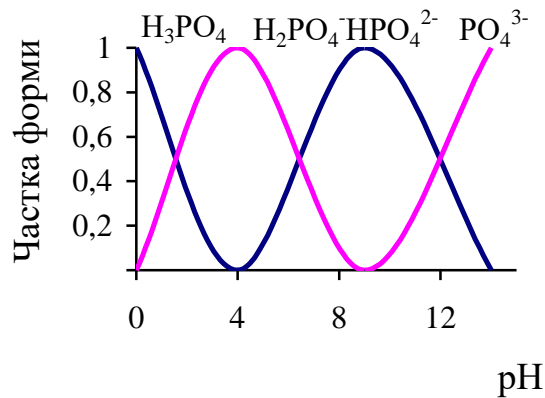


Рис. 1.1. Форми знаходження фосфатів у воді в залежності від рН

Із літературних даних (табл. 1.2) відомо, що рН фосфатвмісних вод коливається в межах 6,3-8,1.

Таблиця 1.2

Водневий показник (рН) фосфатвмісних стічних вод

Джерело	[17]	[18]	[20]	[29]	[34]	[35]	[36]
Показник рН	7,0-8,0	7,0-7,5	6,8-7,1	6,8-7,8	6,3-8,1	6,0-8,0	6,5-7,9

Це свідчить про те, що фосфат-іони в цих водах знаходяться у вигляді H_2PO_4^- (4,8-46,2) % та HPO_4^{2-} (53,8-95,2) % [33].

Потрапивши у воду природним шляхом або із антропогенних джерел, сполуки фосфору включаються в біохімічні цикли процесів його кругообігу, які проходять у водоймах, і вже практично не залишають їх [1]. Однак, надходження надмірної кількості фосфору у навколишнє середовище має згубні наслідки як для людини, так і для екосистем вцілому.

1.2. Вплив фосфат-іонів на живі організми

Однією із глобальних екологічних проблем сучасності є евтрофікація природних водних об'єктів [16, 37-39]. В Україні ця проблема також потребує нагального вирішення, що відображено навіть на законодавчому рівні. Так, Законом України від 04.10.2016 р. №1614-19 «Про внесення змін до деяких законодавчих актів України щодо впровадження інтегрованих підходів в управлінні водними ресурсами за басейновим принципом» офіційно введено термін «евтрофікація», який визначається як «збільшення вмісту біогенних речовин у водоймі, що викликає бурхливе розмноження водоростей, зменшення прозорості води і вмісту розчиненого кисню у глибинних шарах внаслідок розкладу органічної речовини, сформованої з мертвих рослинних і тваринних залишків» [40]. При цьому саме фосфор найчастіше буває тим лімітуючим біогенним елементом, вміст якого визначає характер продукційних процесів у водоймах [31]. Із літературних даних [3, 41, 42] відомо, що за сприятливих умов 1 мг фосфору продукує (40-250) мг водної рослинності, тоді як 1 мг азоту – (10-20) мг.

Надмірна концентрація фосфору у водоймах призводить до надлишкової продукції автотрофів, особливо водоростей, у тому числі і синьо-зелених (ціанобактерій), що спричиняє зростання бактеріальних популяцій та темпів дихання і, як наслідок, гіпоксію й аноксію в погано перемішуваних природних водах, а також у теплих умовах. Низький рівень розчиненого кисню викликає загибель водяних тварин і вивільнення багатьох речовин, зазвичай зв'язаних донними відкладами, у тому числі і фосфору, що, в свою чергу, підсилює евтрофікацію. Одночасно зі зниженням рівня насиченості води киснем у придонних шарах з'являються анаеробні зони, зростає каламутність води, відбувається заміна видового різноманіття промислових риб із довгим життєвим циклом на «сорні» види. Всі ці процеси призводять до зниження

цінності водоймищ як джерела водопостачання та місця відпочинку людей [1, 2, 6, 10, 13, 16, 31, 37-39, 43-45].

Нерегульоване збільшення біомаси синьо-зелених водоростей (ціанобактерій) призводить до біологічного забруднення водойм. При цьому важливою особливістю цих водоростей, яку неможливо не відмітити, є здатність продукувати токсини та виділяти у воду біологічно активні речовини, які в ряді випадків мають тератогенні, ембріотоксичні та гонадотропні властивості по відношенню до теплокровних тварин та людини [12, 45, 46]. Крім того, у процесі життєдіяльності ці водорості продукують метан, водень, сірководень, аміак, які можуть виділятися у вигляді бульбашок, а при розчиненні у воді надають їй неприємного запаху і виявляють токсичну дію на рибу та безхребетних [2, 13, 42, 46]. Продукти метаболізму водоростей можуть викликати дерматози, шлунково-кишкові розлади у людей та тварин, а у особливо важких випадках – при потраплянні великої маси водоростей до організму – може розвинути параліч [13, 44].

Є у фосфатів ще одна особливість – фосфатні сполуки важко виполоскати з тканини при пранні (вовна, синтетика, котон). Фосфати, які залишилися у волокнах, починають реагувати із поверхнею шкіри та слизових оболонок людини, накопичуватися в організмі і з часом викликати мікрозапалення, порушувати кислотно-лужну рівновагу клітин шкіри, функції печінки та нирок, проникати у кров, змінювати відсотковий вміст у ній гемоглобіну, густину сироватки крові та вміст білку, що призводить до порушення обмінних процесів організму й загострення хронічних захворювань [3, 5].

Оцінивши глобальну небезпеку надходження фосфатів у водні об'єкти, світова спільнота під егідою ООН проводить широкомасштабну роботу із запобігання екологічної катастрофи водойм та покращення якості питної води [3, 5, 47]. При цьому, враховуючи високий ступінь гігієнічної небезпеки для живого організму, світове співтовариство встановило дуже жорсткі вимоги до вмісту фосфатів у стічній та питній водах і продуктах харчування. Так, в

західних країнах вміст фосфатів у стічних водах не повинен перевищувати 1 мг/дм^3 , а в питній воді – $0,03 \text{ мг/дм}^3$ [3], натомість в Україні ці значення становлять відповідно 8 і $3,5 \text{ мг/дм}^3$ [31, 48, 49].

1.3. Фосфатне забруднення водних ресурсів України

Україна – одна із небагатьох держав світу, яка має великі запаси прісної води. Водний фонд країни нараховує 22,5 тис. річок завдовжки понад 4 км, зокрема 117 річок завдовжки 100 км і більше. Загальна протяжність річкової мережі України становить більше 170 тис. км. Середня її густина складає $0,25 \text{ км/км}^2$. Переважна більшість річок належить до басейну Чорного і Азовського морів, а 4 % несуть свої води до Балтійського моря [31, 50].

Екологічний стан поверхневих водних об'єктів країни і якість води в них є основними чинниками санітарного та епідемічного благополуччя населення. При цьому питне водопостачання України майже на 80 % забезпечується використанням поверхневих вод. Водночас, більшість водних об'єктів за ступенем забруднення віднесені до забруднених або дуже забруднених [51], втратили здатність до самовідновлення і знаходяться в стані деградації, що прирівнюється до рівня екологічної катастрофи [31, 45].

Характерною ознакою поверхневих вод України є інтенсивне цвітіння внаслідок масового розвитку фітопланктону. З одного боку він сприяє біологічному самоочищенню поверхневих вод завдяки кисню, який утворюється в процесі фотосинтезу та поглинає біогенні елементи, що надходять до водойм безпосередньо або утворюються внаслідок розкладання органічних речовин. З іншого – нові органічні речовини або продукти їх деструкції та трансформації, що утворюються внаслідок життєдіяльності водоростей, є джерелом вторинного забруднення води [31]. Інтенсивна евтрофікація внутрішніх водойм призводить до погіршення стану Чорного й

Азовського морів. При цьому саме стік річок є одним із основних джерел потрапляння фосфоровмісних речовин у прибережні води [9, 51, 52].

Розвиток синьо-зелених водоростей, які спричиняють цвітіння, крім вмісту фосфатів лімітується ще і швидкістю течії та каламутністю води. Саме цим пояснюється те, що у швидко текучих і каламутних річках «цвітіння» води практично не буває [2].

Малі річки України забруднені на порядок більше, ніж великі. Це пояснюється не тільки їх малою водністю, але і недостатньою охороною [50, 53]. Деградація і висихання малих річок невідворотно призведе до деградації великих рік, що негативно позначиться на стані водних екосистем та водопостачанні населення країни в цілому.

Надмірна забрудненість поверхневих і ґрунтових вод України відмічається на законодавчому рівні [51]. На сьогодні найбільш забрудненими річками України є Південний Буг та Інгулець, річки Донецької та Дніпропетровської областей і Чорноморського узбережжя півдня країни [50, 52, 53]. Ступінь забруднення фосфатами поверхневих вод України наведено у табл. 1.3.

Таблиця 1.3

Вміст фосфору у поверхневих водоймах України

Водойма	Вміст фосфору, мг Р/дм ³
1	2
Вміст фосфору в неевтрофованих водоймах [13]	0,005-0,2
р. Дніпро:	
- Київське водосховище [54, 55]	< 1,25
- Кременчуцьке водосховище [54, 55]	< 1,4
- Дніпродзержинське водосховище [54]	0,05- 0,38
- Запорізьке водосховище [54]	< 1,0
- Каховське водосховище [54-56]	< 1,99
р. Дністер [54, 57, 58]	0,05-0,11*
р. Дунай [54]	0,16- 1,4
р. Десна [15, 54, 55]	0,036- 0,277 *
р. Південний Буг [54]	0,205-0,849
р. Ворскла (Полтавська обл.) [14]	0,02- 0,029

Продовження таблиці 1.3

1	2
оз. Світязь [59]	0,005- 0,27
р. Сіверський Донець [58, 60]	0,277-0,359*
р. Білоус (Чернігівська обл.) [15]	0,17- 2,9*
р. Вовча (Дніпропетровська обл.) [61]	0,2- 1,0
р. Самара (Дніпропетровська обл.) [62]	0,072- 1,63*
р. Устя (Рівненська обл.) [63]	0,659-1,997*
р. Нивка (м. Київ) [12]	0,033- 0,747*
р. Ірпінь (Київська обл.) [12]	0,085*
р. Сумка (Сумська обл.) [64]	0,156- 0,68*
р. Рось (Київська обл.) [55]	0,046- 0,22*
р. Західний Буг і Сян [58]	~ 0,31

Примітка: * – в перерахунку з PO_4^{3-} ; жирним шрифтом відмічений вміст фосфору, який призводить до евтрофікації природних водних об'єктів ($0,2 \text{ мг/дм}^3$)

Водночас, не зважаючи на забруднення і виснаження джерел водопостачання населення, водокористування в Україні здійснюється переважно нераціонально, а обсяг виробництва води на душу населення є високим у порівнянні із обсягами виробництва води та водоспоживання в країнах ЄС і Центральної Європи. Так, у країнах Європи на одну людину використовується (130-140) дм^3 води, у США – 200, а в Україні – (350-400) дм^3 в залежності від регіону [65]. При цьому за рівнем раціонального використання водних ресурсів та якості води Україна, за даними ЮНЕСКО, серед 122 країн світу посідає 95 місце [51]. Разом із цим, рівень очищення води в Україні є надзвичайно низьким, а очисні споруди представлені біологічним (60 %), механічним (35 %) та фізико-хімічним очищенням (5 %), що при надходженні стічних вод із підвищеним вмістом фосфатів дає змогу їх дефосфатування лише на (30-85) % і не є достатнім для забезпечення екологічної безпеки водних об'єктів [45, 50, 53].

1.4. Основні методи дефосфатування води

1.4.1. Очищення води від фосфатів коагуляцією

На сьогодні реагентний метод дефосфатування залишається найбільш актуальним, особливо, якщо необхідно обробити великі об'єми стічних вод [24; 66]. Він є нормативним і рекомендованим до застосування СНіП 2.04.03-85 «Канализация. Наружные сети и сооружения» [67]. Велика розповсюдженість методу пов'язана зі зручністю та легкістю його експлуатації й ефективністю процесу.

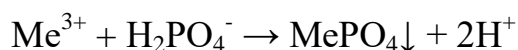
Як коагулюючі агенти використовують солі дво- або тривалентних металів, найчастіше – заліза та алюмінію, рідше кальцію [12, 17, 24, 31, 68-71]. Для вилучення фосфатів у практиці водоочищення застосовують: FeCl_3 [72, 75, 76, 80, 82]; FeSO_4 [69, 72, 75, 77, 81]; $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ [69, 72, 77, 78]; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ [69, 72, 73, 75-78, 80, 82]; ОХА (оксихлорид алюмінію) [69, 76]; CaO та $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [17, 72, 74, 79, 81]. Водночас, часто з економічних міркувань, за коагулянти використовують технічні солі, що містять деяку кількість як розчинних, так і нерозчинних домішок та відходи машинобудівельних, металургійних і інших виробництв, наприклад, алюмінат натрію [76, 78].

Реагентне осадження фосфатів включає чотири стадії: осадження, коагуляцію, флокуляцію і розділення [17, 83]. Осадження та коагуляція протікають одночасно, оскільки є швидкими стадіями.

При використанні методу хімічної обробки стічних вод іони реагенту взаємодіють із розчиненими солями ортофосфорної кислоти, в результаті чого відбувається утворення дрібнодисперсного колоїдного осаду фосфату (частинки розміром < 1 мкм). В той же час хімічний реагент реагує із лугами, які містяться у воді, утворюючи осад із крупних пластівців (10-50 мкм). Цей осад викликає коагуляцію дрібнодисперсного колоїдного осаду фосфату та завислих речовин, а також адсорбує деяку кількість фосфорвмісних

органічних сполук, СПАР та інші забруднювачі, які знаходяться у воді. Потім цей осад виводиться із системи [69, 70, 84].

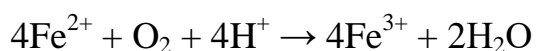
Поведінка солей Fe(III) та Al(III) у процесі хімічного осадження дуже схожа [17]. Основна реакція хімічного осадження у спрощеному вигляді в даному випадку має вигляд:



Виходячи із наведеної реакції, для видалення одного ортофосфат-іону необхідно один іон тривалентного металу, тобто стехіометричне співвідношення відповідає одиниці.

Одночасно із хімічною взаємодією введений у воду реагент гідролізує, що супроводжується утворенням різнолігандних $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ та ін. при застосуванні сірчаноокислого алюмінію або $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ та ін. при використанні заліза(III)-вмісних коагулянтів [70]. Цей процес є дуже важливим для наступної стадії флокуляції. Гідроксиди осаджуються у вигляді доволі об'ємних часток, тому, зіштовхуючись із дрібними часточками в потоці води, вони здатні захоплювати ці часточки, що в іншому випадку не випали б в осад. Фосфати також адсорбуються на осадах гідроксидів, тому останні суттєво впливають на загальний процес видалення фосфору [17, 85]. Разом із тим, в утворених осадах містяться іони кальцію, а іноді і карбонат-іони. Емпірична формула осаду має такий вигляд: $\text{Ca}_k\text{Me}_m(\text{H}_2\text{PO}_4)_f(\text{OH})_h(\text{HCO}_3)_c$ – для основного продукту та $\text{Me}_x(\text{OH})_y(\text{HCO}_3)_x$ – для побічного [17].

Солі Fe^{2+} для осадження також використовують дуже часто, оскільки вони є дешевшими за солі Fe^{3+} . Ефективне видалення фосфору солями заліза (II) може здійснюватися двома шляхами: окиснення заліза (II) до заліза (III):



та співосадженням із солями кальцію. Склад продукту в останньому випадку не визначений, оскільки це складна суміш аморфних осадів та адсорбованих на них речовин [17, 75].

Широке застосування CaO та/або Ca(OH)₂ для дефосфатування води пояснюється дешевизною та доступністю реагенту, а також меншими, ніж при використанні алюмінієвих або залізних коагулянтів, кількостями осаду, який утворюється в результаті процесу. При цьому, цей осад можна регенерувати і використовувати повторно [17, 66, 78]. У спрощеному варіанті рівняння реакцій можна записати таким чином:

- основна реакція: $5\text{Ca}^{2+} + 7\text{OH}^- + 3\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightarrow \text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$;
- побічна реакція: $\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{CaCO}_3$.

Процес коагуляційного очищення забезпечує видалення фосфатів із води до (80-96) % [12, 24, 66, 68, 76-78, 80]. Водночас, при всіх перевагах застосування коагулянтів для дефосфатування води, використання кожного з них має свої недоліки. Так, сульфат алюмінію, на відміну від ферумвмісних коагулянтів, є чутливим до температури води, яка піддається обробці. Натомість ферумвмісні коагулянти є нечутливими до рН середовища, тому їх можна застосовувати для обробки вод найрізноманітнішого складу. Разом із тим, через більшу щільність пластівців Fe(OH)₃ порівняно із Al(OH)₃ (3,6 проти 2,4 г/дм³), процес осадження ферумвмісними коагулянтами відбувається швидше. Але при коагулюванні крупні пластівці Fe(OH)₃ осаджуються дуже швидко, а більша частина маленьких надовго залишається у розчині, погіршуючи тим самим процес очищення [80, 82, 85]. Ефективність використання Ca(OH)₂ залежить від рН середовища [78].

Для нівелювання впливу недоліків використання коагулянтів останнім часом при дефосфатуванні води застосовуються змішані коагулянти,

наприклад, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{FeCl}_3$ [80]; $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{FeSO}_4$ [17, 81], що дозволяє економити кількість реагентів, які використовуються в процесі очищення.

Ефективність процесу дефосфатування води залежить від багатьох факторів: взаємодії між коагулянтом і коагулюючим агентом, вибору оптимальної дози коагулянту, вмісту завислих речовин та іонного складу води, рН середовища і т.д. [24, 31, 70, 82]. Так, сульфат алюмінію застосовується для очищення води в інтервалі рН = 5,0-7,5, солі феруму мають кращі коагуляційні властивості при рН = 3,6-6,5 або рН = 8,0-11,0 [31, 70, 78, 86], а $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – при рН = 10,5-11,0 [17, 72].

Важливе значення для процесу дефосфатування води має доза коагулянту або співвідношення $[\text{Me}]:[\text{P}]$ [24, 76, 78]. Доза реагенту залежить від вихідної концентрації фосфатів у воді, але ці величини не мають визначеної кореляції [24, 87].

Оптимальну дозу коагулянту визначають методом пробного коагулювання [31, 70, 78]. На практиці, в умовах дефосфатування реальної води, яка зазвичай характеризується багатокомпонентністю складу, оптимальні дози коагулянтів значно перевищують розраховані стехіометричні, оскільки інші забруднення також здатні взаємодіяти із реагентом, знижуючи ступінь видалення фосфатів [25, 70, 78].

Значний вміст завислих речовин у воді (більше 50 мг/дм^3) також викликає необхідність застосування підвищених доз коагулянтів [24]. Для зменшення впливу вмісту завислих речовин на процес дефосфатування і покращення ефективності вилучення осаду в контактне середовище вводиться флокулянт, наприклад, поліакриламід [25, 66, 68, 78, 87, 88]. Разом із тим, підвищений вміст аніонів SO_4^{2-} та Cl^- негативно відображається на процесі пластівцеутворення. Це обумовлено зниженням стійкості частинок і утворенням великої кількості центрів коагуляції, що заважає росту кожного з них, тобто веде до утворення дрібних пластівців, які важко осідають [78, 86, 87].

На сьогодні, незважаючи на те, що застосування хімічного методу видалення фосфору дозволяє стабільно досягати необхідної якості очищеної води, його використання є обмеженим, оскільки він має ряд недоліків [66, 68, 69, 72, 77, 78, 83, 84, 89-91]:

1. Висока вартість реагентів та необхідність влаштування реагентного господарства (експлуатаційні витрати на реагентну дефосфотизацію можуть складати 45 % від загальних експлуатаційних витрат на всю схему очищення стічних вод).

2. Вторинне забруднення, яке утворюється після застосування коагулянту. Водночас, іонам алюмінію властива токсичність по відношенню до багатьох видів живих організмів та до людини, його ГДК в питній воді становить $< 0,5 \text{ мг/дм}^3$ і лімітується санітарно-токсикологічним показником шкідливості [13], а наявність у воді заліза у концентрації $> (1-2) \text{ мг/дм}^3$ значно погіршує її органолептичні властивості, надаючи їй неприємного в'язучого смаку і унеможлиблює її використання з технічною метою (вміст заліза у питній воді не повинен перевищувати $1,0 \text{ мг/дм}^3$ і лімітується токсикологічним показником шкідливості) [13]. Крім того, наявність великої кількості забруднень, які присутні в реальних водах, спричиняють проходження багатьох побічних реакцій, що також негативно відображається на повноті процесу дефосфатування.

Наразі, дефосфатування води із використанням неорганічних реагентів виправдане лише у поєднанні із біологічним її очищенням [77].

1.4.2. Біологічне очищення води від фосфатів

Найбільш розповсюдженим методом очищення води від фосфатів є біологічний – Enhanced Biological Phosphate Removal (EBPR), що обумовлено його екологічністю, відносною дешевизною (виключає застосування реагентів) і можливістю застосування на очисних спорудах із продуктивністю

від 1 до 500000 м³/добу. На сьогодні він широко використовується у країнах ЄС, США та Росії [9, 12, 17, 66, 69, 77]. Ефективність вилучення фосфатів біологічним методом становить (66-100) % [71, 72, 76, 84, 92-97].

Принцип біологічного видалення фосфатів із стічних вод заснований на життєдіяльності мікроорганізмів активного мулу (АМ). Як відомо (підрозділ 1.1.), в деякій кількості фосфор необхідний для росту клітин живих організмів і як засіб для переносу енергії, що витрачається на накопичення в клітині запасних речовин. В основі методу EBPR лежить поглинання мікроорганізмами ортофосфатів для енергетичних витрат (анаеробні умови) та побудови біомаси клітини (аеробні умови). В анаеробних умовах у присутності продуктів бродіння клітина використовує енергію поліфосфатних зв'язків для накопичення простих органічних речовин у вигляді полігідроксиалканатів (ПГА) та полі-β-гідроксибутирату (ПГБ). При потраплянні в аеробні умови організми акумулюють ортофосфати (10-30 % за сухою речовиною клітини) і накопичують їх у вигляді поліфосфатів. Оскільки в анаеробних умовах гетеротрофні організми активного мулу не отримують достатньо енергії для росту, використання такого фосфатно-глікогенного циклу дає перевагу мікроорганізмам, які здатні акумулювати фосфор (фосфоракумулюючі організми, ФАО), тобто *Acitenobacter*, *Acetobacter*, *Nocardia*, *Cirobacter freundii* 28 та дозволяє їм сформувати частину біомаси АМ (3-20 %), що є визначальним фактором для ефективного вилучення фосфатів із води. За цих умов завдяки більш енергетично вигідному метаболізму ФАО відбувається селекція організмів АМ. Подальше видалення зі стічної води в аеробній зоні частини АМ, збагаченого ФАО, а відповідно і фосфором, приводить до значного виділення цього біогенного елементу із води [12, 17, 24, 41, 42, 66, 75, 92, 96, 97].

Для реалізації процесу дефосфатизації необхідно забезпечити [17, 24, 41, 42, 96]:

- наявність анаеробної зони із легкоокиснювальним субстратом у формі летючих жирних кислот (ЛЖК);
- розміщення послідовно анаеробної, аеробної або аноксидної зони;
- рецикл збагачених фосфором ФАО до анаеробної зони.

Легкоокиснювальні речовини, в першу чергу ЛЖК, є оптимальним субстратом для гетеротрофів та виробляються анаеробними і факультативно-анаеробними видами бактерій у ході гідролізу і наступного бродіння в анаеробних умовах. Приблизно 20 кг ХПК/1 кг Р (розчиненого) необхідно для нормального протікання процесу дефосфатації води, тобто ступінь вилучення фосфатів в процесі біологічного очищення є пропорційним до кількості ЛЖК в анаеробній зоні. Однак, часто спостерігається дефіцит органічних речовин (до 60 % від загальної потреби) для забезпечення процесу видалення біогенних речовин. Тому виникає необхідність застосовувати додаткові джерела енергії та поживних речовин, наприклад, ацетат або стічні води харчових виробництв [17, 41, 42, 66].

Технологічні схеми реалізації процесів біологічного дефосфатування відрізняються різноманітністю внаслідок різного складу стічних вод та вимог до якості очищеної води, що потребує використання різних технологічних і конструктивних рішень.

Біологічне видалення фосфору може бути здійсненим як у поєднанні із нітрифікацією/денітрифікацією, так і без неї [12, 17, 66, 75, 98]. При цьому у сучасних технологіях очищення стічних вод від азоту та фосфору найбільш вразливими є саме процеси нітрифікації, у зв'язку із тим, що швидкість росту нітрифікуючих мікроорганізмів є в рази нижчою, ніж швидкість росту мікроорганізмів, які беруть участь у процесах аеробного окислення органічних сполук. Крім того, нітрифікуючі мікроорганізми чутливі до дії токсичних речовин та дефіциту кисню [17].

В практиці водоочищення для біологічного дефосфатування води найбільшого використання набули технології: А/О (Anaerobic-Oxic),

A2/O (Phoredox – Phosphorus, redox, oxidation), UCT (University of Cape Town), Modified Bandenpho, EASC (Extended Anaerobic Sludge Contact process), JBT (Johannesburg) та ін. Детальний опис технологій та схеми процесів біологічного дефосфатування представлено в літературних джерелах [12, 17, 18, 21, 41, 66, 69, 75, 91, 95, 99-101].

При існуванні великої кількості технологій біологічного дефосфатування води наразі основним вважається метод із анаеробною обробкою зворотного циркулюючого активного мулу, що дозволяє вилучати фосфати із води на 90 %. У даному випадку видалення фосфору відбувається із надлишковим мулом та муловою водою, які утворюються в спорудах для анаеробної обробки мулу [41, 66, 69, 71, 84].

У практиці водоочищення всі перелічені вище методи застосовуються для очищення великих (до 500000 м³/добу) об'ємів стічних вод і є нерентабельними для локальних очисних споруд промислових підприємств.

За необхідності очищення малих об'ємів стічних вод (від 1,0 до 3000 м³/добу) доцільно використовувати біоінженерні споруди (БІС) [9, 102]. Основними їх перевагами є здійснення очищення в умовах максимально наближених до природних та дешевизна. Для влаштування БІС використовують види рослинності, характерні для місцевості їх розташування. Ефективність очищення БІС від органічних сполук, завислих речовин, загального азоту та фосфатів складає відповідно 95-98, до 98, 70-80 та 80 %. Описаний метод широко використовується для очищення стічних вод малих містечок Росії, США, Ірландії, Швеції та ін.

Основними недоліками біологічного методу очищення води від фосфатів є [12, 17, 18, 31, 66, 68, 75, 90-94, 97, 99, 103, 104]:

– Чутливість до багатьох факторів, зокрема, впливу температури води та повітря, рН середовища, вмісту біогенних речовин у стоках, рівня живлення мікроорганізмів, нестабільності надходження стічних вод, кисневого режиму, вмісту токсичних речовин у стічній воді і т.д.

– Нездатність отримання стабільних результатів. Маса АМ в очисних спорудах визначається за загальновстановленими технологічними вимогами [67] і не може бути довільно збільшеною, відповідно, не може бути збільшено поглинання фосфатів. Водночас, при перевантаженні стічних вод за органічною речовиною або потраплянні фосфатів із концентрацією більшою, ніж розрахована, відбувається вторинне забруднення води внаслідок спухання АМ. Разом із тим, понаднормове наростання кількості та активності ФАО призводить до дефіциту ацетатної фракції, наявність якої забезпечує конкурентоспроможність ФАО до інших організмів АМ, що негативно відображається на процесі дефосфатування води.

– Необхідність великих площ, що визначається як розміром біологічних споруд, так і необхідністю складування великої кількості осаду, що видаляється із аеротенків та вторинних відстійників, складається із відмерлого або надлишкового активного мулу, має вологість (97-98) % та погану здатність до зневоднення.

– Складність та багатостадійність процесу, необхідність забезпечення рециклів.

– Дороговизна, яка, головним чином, визначається необхідністю забезпечення нагнітання необхідної кількості кисню.

– Довготривалість процесу. Крім часу, необхідного на поглинання АМ фосфатів необхідно враховувати, що адаптація ФАО займає 40-100 днів.

Наразі існуючі біологічні методи не дозволяють досягнути необхідного ступеню очищення води від фосфатів, а реагентні, хоча і ефективні для дефосфатування води, не є екологічно безпечними та потребують великих витрат [18, 92].

Сьогодні у світовій практиці водоочищення використовують різні схеми, які включають у себе біологічний процес сумісно із хімічним осадженням. При цьому хімічне осадження фосфору доцільно застосовувати як тимчасовий захід у випадках, коли біодефосфатування води не забезпечує необхідної її

якості за фосфатами, наприклад, при залпових скидах стічних вод [12, 105]. Використання таких комбінованих методів можливе на очисних станціях будь-якої продуктивності та дозволяє не тільки забезпечити необхідну якість очищеної води, але і знизити потребу у реагентах (у порівнянні із їх витратами при хімічному очищенні), об'ємів утворених осадів на (25-35) %, капітальних та експлуатаційних витрат на процес (до 40 %). Водночас фосфат, зв'язаний хімічним способом, не виділяється у розчин, що попереджує вторинне забруднення води фосфатами [18, 66, 69, 80, 91, 95, 105]. Ефективність дефосфатування води із використанням комбінованого методу – (90-98) % [72; 76].

При впровадженні комбінованих технологій очищення води аеротенк проектується під технологію нітри-денітрифікації та додатково встановлюється система дозування реагенту. Важливим є вибір реагенту та точки його дозування. Так, виділяють метод передосадження, одночасного осадження та постосадження. Вибір схеми хімічного видалення фосфору залежить насамперед від технології водоочищення, яка реалізується [17, 70, 91, 106, 107]. Опис комбінованих технологій очищення води детально представлений у роботах [17, 66, 70, 72, 76, 83, 91, 95, 98, 106-112]. Наразі використання комбінованих технологій очищення води обмежується умовами спалювання осадів.

Серед відомих комбінованих методів дефосфатування води ефективним вважають біогальванічний. Він поєднує в собі біологічне та хімічне видалення сполук фосфору, викликаючи біокорозію [75, 113]. В даному випадку постачальником реагентів для осадження фосфору є біологічний процес, що викликає корозію металу. Перевагою цього методу є те, що очищувана вода не збагачується сульфатами та хлоридами, як це відбувається при використанні сольових коагулянтів, а утворений осад сорбується біоплівкою, зменшуючи тим самим кількість завислих речовин, яка виноситься із вторинного відстійника. До недоліків біогальванічного очищення відносять дороговизну,

необхідність підтримання стабільної концентрації розчиненого кисню (не менше $2,0 \text{ мг/дм}^3$) та АМ у завислому стані.

1.4.3. Адсорбційне дефосфатування води

При адсорбційному методі очищення води фосфор поглинається поверхнею адсорбента [66, 69, 71]. На сьогодні найбільшу сорбційну ємність по відношенню до фосфатів має шлак (1 кг шлаку може поглинати 44,2 г загального фосфору). Дефосфатизація води відбувається в основному за механізмом хемосорбції. Використання шлаку забезпечує зниження вмісту фосфатів у воді на (76-99) % [12, 114, 115].

Розповсюдження для очищення води від фосфатів набули сорбенти, виготовлені на основі гідратованих оксидів металів III-IV груп періодичної системи елементів (головним чином алюмінію, заліза, титану, лантану), що дозволяють видаляти фосфати до 90 %. Це пояснюється їх здатністю міцно утримувати адсорбат та низькою швидкістю десорбції. Високу адсорбційну здатність до сполук фосфору відзначають також для доломіту [12, 68, 69, 84, 89, 116-119].

У роботах [115, 120, 121] вказується на можливість використання для сорбції фосфатів летючої золи, яка утворюється при спалюванні вугілля. В залежності від її дози можна досягти навіть (95-100) % вилучення фосфатів. Для досягнення стабільності результатів цей метод рекомендовано поєднувати із наступною мікрофільтраційною обробкою.

У регіонах, прилеглих до морських акваторій, як сорбент для видалення із води біогенних елементів, використовують морські водорості [12, 117, 122] та оболонки мідій [123].

Найменша сорбційна ємність по відношенню до фосфатів відмічається у клиноптилоліту ($2,15 \text{ г/кг}$) [12, 124].

Безумовною перевагою вилучення фосфатів адсорбцією є дешевизна адсорбентів. Але використання цього методу обмежується вихідною концентрацією фосфатів у розчині – (0,1-400) мг/дм³. Водночас пропорційно із збільшенням концентрації адсорбату в розчині (> 25 мг/дм³) або не досягається ГДК за фосфатами на скид у водойми, або виникає необхідність значного збільшення об'єму адсорбенту, що призводить до надлишкового утворення відходів. Разом із тим, ефективність процесу адсорбції залежить від рН середовища та часу контакту адсорбенту з адсорбатом, а у випадку використання адсорбентів на основі гідратованих оксидів металів III-IV груп періодичної системи елементів необхідно враховувати їх вплив на живі організми (токсичність) [13].

1.4.4. Очищення води від фосфатів із використанням іонного обміну

Процес адсорбції часто проходить за змішаним механізмом. У деяких випадках він має виражений іонообмінний характер [116, 118, 124], що є передумовою розглядати вилучення фосфатів іонами як окремий процес.

У роботах [125, 126] показана можливість ефективного видалення фосфатів (до 100 % із дистильованої води). Перевагами очищення води від фосфатів іонним обміном є простота та надійність методу. В той же час, ефективність цього процесу залежить від типу і форми іоніту, який використовується (високоосновний аніоніт АВ-17-8 у СІ-формі показав найкращі результати), а також вмісту сульфатів у воді. Так, їх наявність у воді в концентраціях більших, ніж фосфатів потребує влаштування додаткової попередньої обробки води, наприклад CaCl_2 , для забезпечення вилучення сульфатів.

Проведення процесу іонного обміну супроводжується необхідністю регенерації іонітів, що спричиняє утворення великих об'ємів регенераційних розчинів, які є екологічно небезпечними. Тобто, утворені розчини потребують

додаткового очищення. Автори [125, 126] пропонують їх переробляти у струвіт, додаючи розчин аміаку та хлорид магнію. При цьому проведення реакції осадження, використовуючи виключно розчин аміаку, сприяє одночасному проходженню побічних процесів, які заважають ефективному висадженню струвіту. Разом із тим, є вірогідність того, що не вся кількість аміаку вступить у реакцію, а отже в маточному розчині залишиться певна його кількість, яка потребує обов'язкового доочищення перед скидом у навколишнє середовище.

1.4.5. Видалення фосфатів у магнітному полі

При використанні цього методу фосфати зв'язують реагентом у нерозчинні сполуки, після чого вводять магнітний матеріал та діють магнітним полем, у результаті чого виділяється фосфатвмісний осад [66, 69, 71, 84]. Використання магнітної обробки сумісно із адсорбцією дозволяє вилучати фосфати на (75-98) % [127-129]. Наразі не вирішеним залишається питання переробки утвореного фосфатвмісного осаду.

1.4.6. Вилучення фосфатів електрохімічними методами

В останні роки для дефосфатування води почали використовувати електрохімічні методи очищення (електро- та гальванокоагуляцію й електродіаліз). Це обумовлено можливістю глибокого концентрування розчинів, стабільністю отриманих результатів, відсутністю реагентного та складського господарства, простотою обслуговування, компактністю та високим ступенем автоматизації установок [24, 87, 130].

При проведенні електрохімічного дефосфатування води використовуються алюмінієві або залізні електроди [24, 69, 71, 130]. В ході процесів у водних середовищах під дією струму відбувається анодне

розчинення вказаних металів із наступним утворенням відповідних гідроксидів. Електрохімічне розчинення металів може відбуватися як під дією зовнішнього електричного струму, так і за рахунок хімічної взаємодії електродного металу із електролітом [24, 133]. Застосування цих методів дозволяє вилучити фосфати на (90-99) % [84, 130-132].

Ефективність електродіалізного очищення значною мірою залежить від рН середовища, тривалості контакту, початкової концентрації фосфатів та густини струму, за якої проводиться процес [130-134]. Разом із тим, речовини, що перебувають у колоїдно-дисперсному стані або мають невелику рухливість в іоніті, осаджуються на іонообмінних мембранах, збільшуючи їх гідравлічний та електролітичний опори. Це призводить до локального розігрівання й оплавлення мембран, зменшення їх живого перерізу і значних витрат електроенергії, що необхідно враховувати при проектуванні систем попереднього очищення стічної води для подальшої її електромембранної обробки [31].

Використання електродіалізного очищення доцільне для знесолення води, що містить (2-10) г/дм³ солей [31] і обмежується: невисокою (до 100 м³/год) продуктивністю установок, значними витратами електроенергії та металу, поляризацією електродів та зменшенням швидкості розчинення металів внаслідок утворення оксидної плівки на їх поверхні, механічним забрудненням електродів і, у випадку використання електродіалізу, мембран, а також нагріванням води, яка обробляється [24, 87, 133]. Водночас результат дії постійного електричного струму на воду приводить до утворення токсичних або небезпечних для живих організмів речовин, а очищена вода є потенційно екологічно небезпечною і потребує доочищення перед її скидом у навколишнє середовище [132-134].

Таким чином, проведений огляд літературних даних показує, що кожен із відомих на сьогодні способів очищення води від фосфатів має як свої

переваги, так і недоліки, і тому необхідно здійснювати пошук інших ефективних методів дефосфатування води.

1.5. Можливості баромембранних методів у дефосфатуванні води

Наразі альтернативою традиційним способам очищення води є баромембранні методи, особливо нанофільтрація (НФ) та зворотний осмос (ЗО), що під дією тиску здатні до розділення, навіть, дво- та одновалентних іонів. При цьому, крім параметрів процесу, на ступінь вилучення іонів значний вплив має їх розмір та заряд. Виходячи із багатозарядності фосфат-іонів та співвідношення їх розмірів (розмірів гідратованого іона) до розмірів пор мембран, використання баромембранних процесів, особливо із застосуванням негативно заряджених мембран, є перспективними для дефосфатування води.

За останні роки баромембранні методи суттєво змінилися: підвищилася їх ефективність, надійність, розширилася область застосування, тоді як експлуатаційні витрати на вказані методи помітно зменшилися. Водночас, очищення води баромембранними методами відбувається без фазових перетворень, а параметри процесів можна модифікувати, виходячи із характеристик стічної води, для забезпечення максимального ступеня вилучення забруднювачів. При цьому селективні властивості мембран дозволяють очищати воду без біологічної її обробки [31, 34, 135, 136-139, 140]. Це привело до експоненційного росту кількості мембранних установок по всьому світу – в останні 50 років світовий ринок мембран щорічно зростає на (8-12) % [141, 142].

Сьогодні мембранні процеси здатні замінити традиційні технології очищення води, а саме: освітлення, фільтрування, коагуляцію, іонний обмін і т.ін. [31, 136]. Вони широко використовуються для очищення стічних, природних та підземних вод в таких країнах, як: США, Голандія, Франція,

Японія та ін. [138, 140, 143, 144]. В практиці водоочищення баромембранні процеси застосовуються як самостійно, так і у поєднанні із іншими методами очищення [27, 82, 136, 138-142, 145, 146].

Досвід використання систем ЗО та НФ у практиці водоочищення дозволяє прогнозувати якість очищеної води відносно багатьох компонентів у залежності від складу вихідної води та типу мембран, які використовуються для очищення. Із літературних джерел [138, 145, 147] відомо, що ступінь вилучення фосфатів зазначеними методами становить (90,0-99,9) %, але при цьому марки мембран у роботах не були вказані, а концентрації фосфат-іонів у розчинах, які подавались на очищення, були або низькими ($< 19,3 \text{ мг/дм}^3$ за фосфатами) (табл. 1.1), або також не були вказані. Тобто, такі дані не можна використовувати у практиці водоочищення, оскільки при збільшенні вихідної концентрації фосфатів або неправильному виборі типу мембран дефосфатування води буде неповним і екологічно небезпечні стоки (із вмістом фосфатів $> 0,2 \text{ мг/дм}^3$ [13]) можуть потрапити у природне середовище.

В роботі [148] досліджено процес дефосфатування води мембранами MPF 34 та Desal-5 і показано, що їх затримуюча здатність за фосфатами становить відповідно 56 та 77 %, що не є достатнім для забезпечення необхідних вимог до очищеної води. Найбільш детально для дефосфатування води баромембранними методами представлені можливості мембран серії NF: NF70, NF90, NF200 та NF270 [149-153]. Показано, що використання цих мембран приводить до вилучення фосфатів від 70 до (95,0-99,9) %, при цьому максимальна затримуюча здатність за цим компонентом відмічалась у мембран типу NF90. Водночас дослідження проводились на розчинах, для яких вихідна концентрація фосфатів не вказувалась або модельних розчинах із низьким ($2-10 \text{ мг/дм}^3$ [150]) чи високим ($2,5 \text{ г/дм}^3$ [149]) вмістом фосфатів, що не дозволяє спрогнозувати ефективність дефосфатування мембранами розчинів із іншою концентрацією фосфатів. В роботах [153, 154] встановлено, що затримуюча здатність мембран за фосфатами збільшується зі зростанням

pH вихідного розчину (93 % при pH = 5,5 та 98 % при pH = 8,5 для Nanomax-50) і залежить від температури, іонної сили розчину та трансмембранного тиску.

Сучасні тенденції світової мембранної індустрії характеризуються розвитком гібридних мембранних установок, наприклад, ЗО-електродіаліз [155, 156]. Все більш популярними, в тому числі і для вилучення фосфатів, стають гібридні мембранні біотехнології (біомембранні реактори, БМР). Це відбувається завдяки стабільності високої якості очищеної стічної води, компактності, зменшенню будівельних об'ємів споруджень, кількостей надлишкового активного мулу та експлуатаційних витрат, досягненню більш глибокого рівня очищення за біологічним споживанням кисню (БСК), сполуками азоту та фосфору. БМР можуть застосовуватися як на малих підприємствах, так і на середніх (до 26900 м³/добу) станціях очищення, а стаціонарне завантаження, на відміну від плаваючого, дає змогу культивувати угруповання мікроорганізмів відповідних до якості стічних вод, які подаються на біохімічне очищення [96, 106, 138, 141, 157-159].

Застосування біомембранного очищення лімітується забрудненням пор мембран, яке є непередбачуваним і залежить від швидкості подачі стічних вод в установку, призводить до зниження потоку пермеату та необхідності хімічного очищення мембран або їх заміни, що спричиняє збільшення експлуатаційних витрат, є найбільш серйозною та найменш вивченою проблемою [157, 159, 160]. Наразі не існує надійного методу моніторингу біозабруднення мембранних систем. Промивка БМР здійснюється лимонною кислотою або гіпохлоритом натрію. Проведення регенерації БМР призводить до зниження швидкості або повного пригнічення біохімічного окислення речовин, що відображається на якості очищеної води. Водночас, процес нарощування нової біоплівки може тривати від 220 хв до 45 діб [92, 161]. Іншим недоліком використання БМР є відсутність досвіду їх застосування на великих станціях водоочищення [148]. Наприклад, Бортницька станція аерації

має продуктивність 700000 м³/добу, в той час як найбільший завод водоочищення в світі, на якому використовуються БМР, – лише 26900 м³/добу.

Отже, незважаючи на різноманітність та зростаюче поширення мембранних установок, неможливо спрогнозувати ефективність дефосфатування води (можливість досягнення ГДК за фосфатами) в залежності від її типу, складу та технологічних параметрів процесу. Недостатньо вивченим є вплив основних компонентів стічних та природних вод на ефективність дефосфатування води в процесах баромембранного опріснення. Дослідження в галузі дефосфатування води методами НФ та ЗО здійснювалися при випробуванні мембран за стандартних умов, коли ступінь відбору пермеату не перевищував (8-15) % або без зазначення даної величини, в той час як актуальним є питання щодо затримання фосфатів при ступенях відбору > 60 %. Не досліджено можливості концентрування фосфатів у процесі баромембранного очищення, хоча це питання є актуальним із точки зору подальшої ефективної утилізації утворених концентратів для уникнення їх негативного впливу на довкілля. Водночас ефективність затримування фосфатів залежить від типу мембран, а існуючі дослідження проведені на марках мембран, які не використовуються в Україні, тому актуальним є дослідження можливостей дефосфатування води мембранами, які представлені на ринку України.

Висновки до розділу 1

Аналіз наукової літератури свідчить про невідповідність можливостей традиційних методів дефосфатування води жорстким вимогам теперішнього часу до якості очищеної води. Баромембранні методи очищення набувають все більшого значення у галузі водопідготовки та водоочищення, а фосфатіони є характерними забруднюючими компонентами як господарсько-

побутових, так і промислових стічних вод. Це підвищує актуальність робіт по видаленню фосфатів в процесах баромембранного очищення.

Створення наукових засад баромембранного дефосфатування води дозволить:

- забезпечити видалення фосфат-іонів до необхідних вимог;
- запобігти забрудненню мембран і погіршенню їхніх характеристик;
- визначити раціональні параметри передмембранної підготовки води та переробки утворених при НФ та ЗО концентратів на цінне мінеральне добриво;
- прогнозувати якість очищеної води за вмістом фосфатів у залежності від складу вихідної води й технологічних режимів її обробки;
- повністю виключити або значно зменшити ризики вторинного забруднення навколишнього середовища при баромембранному очищенні.

РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Об'єкти досліджень

При проведенні досліджень використовували модельні розчини двозаміщеного фосфату натрію (Na_2HPO_4) у дистильованій воді з концентрацією за фосфат-іонами (6-620) мг/дм^3 та фосфатвмісні господарсько-побутові стічні води, відібрані після первинних відстійників Бортницької станції аерації (БСА) м. Києва. Хімічний склад стічних вод БСА м. Києва наведений у табл. 2.1.

Таблиця 2.1

Показники стічної води м. Києва, відібраної після первинних відстійників БСА

Показники	Визначено у стічних водах	Норми на скидання	
		[48]	[162]
Водневий показник (рН)	7,0-7,8	6,5-9,0	6,5-8,5
Каламутність, мг/дм^3	98,0-176,5	–	–
PO_4^{3-} , мг/дм^3	12,0-39,5	8,0	3,5
N-NH_4^+ , мг/дм^3	47,3-64,0	20,0	2,0
Ca^{2+} , мг/дм^3	72,1-74,2	–	–
Mg^{2+} , мг/дм^3	62,0-64,5	–	–
SO_4^{2-} , мг/дм^3	69,1-72,0	380	500
Cl^- , мг/дм^3	82,0-87,0	240	350
NO_3^- , мг/дм^3	не виявлено	45,0	45,0
ЗОВ, мг/дм^3	32,6-59,5	–	–

*Примітки: – аналіз зразків стічної води м. Києва виконаний у Науково-технічному центрі випробування води Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України;

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

Частину досліджень виконували із застосуванням модельних розчинів хлоридів натрію, амонію та магнію, сульфату та гідрокарбонату натрію і гідроксиду амонію у дистильованій воді. Солі, які використовували, мали кваліфікацію «ч.д.а.» та «х.ч.».

2.2. Методики досліджень

2.2.1. Методики обробки фосфатвмісних стічних вод м. Києва

2.2.1.1. Методика обробки стічних вод м. Києва фільтруванням

Дослідження проводили на зразках стічної води м. Києва за динамічних умов у модельній колонці діаметром 0,065 м, представленій на рис. 2.1. Висота завантаження становила 0,2 м, об'єм – 0,0007 м³, площа фільтрування дорівнювала 0,0033 м².

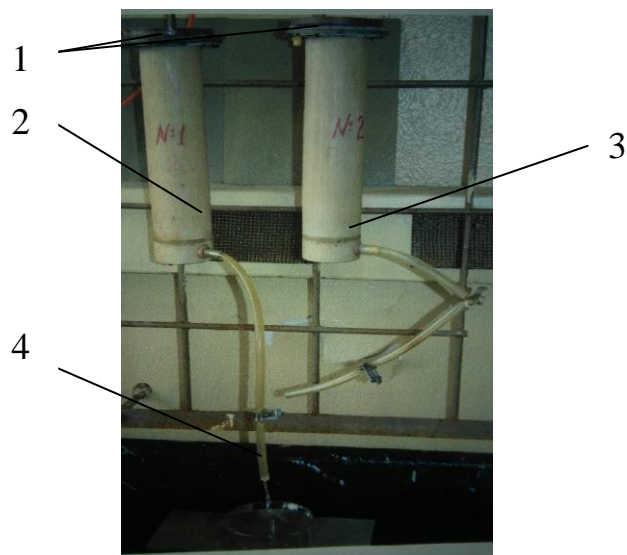


Рис. 2.1. Схема лабораторної фільтрувальної колонки: 1 – подача стічної води; 2 і 3 – фільтрувальні колонки із зернистим завантаженням; 4 – вихід фільтрату

Як фільтруюче завантаження використовували кварцовий пісок із розмірами фракції (0,5-1,5) і (1,0-2,0) мм (Дніпровський водопровід, Україна) та кварц із фракцією (1,0-2,0) мм (Глуховецьке родовище, Козятинський район, Вінницька обл., Україна).

Розмір фракцій фільтруючих матеріалів обирали згідно із нормативними документами [67]. Однорідність та крупність обраних фільтруючих матеріалів визначали ситовим аналізом. Еквівалентний діаметр зерен розраховували відповідно до їх фракції за формулою [163]:

$$d_{\text{екв}} = 100/\sum(P/d_{\text{cp}}),$$

де P – відсотковий вміст фракції із середнім діаметром зерен d_{cp} , мм, тобто $d_{\text{екв}} = 100/(P_1/d_1 + P_2/d_2 + \dots + P_n/d_n)$; (d_1, d_2, \dots, d_n відповідає d_{cp} фракцій, частки яких: P_1, P_2, \dots, P_n).

На основі технологічного аналізу, який базується на теорії фільтрування Д.М. Мінца, визначили параметри процесу, згідно з якими задавалися його модельні швидкості, $V_{\text{ф.м.}}$, м/год:

$$V_{\text{ф.м.}} = (L_{\text{м}}/L_{\text{н}})^{1,4} \cdot (d_{\text{н}}/d_{\text{м}})^{2,4} \cdot V_{\text{ф.н}},$$

де L – висота завантаження, м; d – еквівалентний діаметр зерен завантаження, мм; «м» та «н» - індекси для моделі та натуре.

Відповідно до заданих параметрів:

$$V_{\text{ф.м.}} = (0,2/1,8)^{1,4} \cdot (1,4/1,2)^{2,4} \cdot (5 \dots 7) = (0,333 \dots 0,467), \text{ м/год}$$

Витрата води, q , м³/год визначалась за формулою:

$$q = V_{\text{ф.м.}} \cdot s,$$

де s – площа фільтрування, м^2 .

Враховуючи наведені дані, витрата води для модельної установки становила:

$$q = (0,333 \dots 0,467) 0,0033 = (0,0011 \dots 0,00154), \text{ м}^3/\text{год}.$$

Експерименти проводили з модельною швидкістю (0,452-0,416) м/год, що відповідає натурній швидкості (6,76-6,23) м/год і за існуючою класифікацією відноситься до фільтрування на швидких фільтрах [163].

Промивку фільтрів здійснювали після кожного фільтроциклу зворотним потоком води у відповідності із вимогами до їх експлуатації [67].

2.2.1.2. Методика обробки стічних вод м. Києва мікрофільтрацією

Мікрофільтраційну обробку стічної води крізь зернисті завантаження, здійснювали на дослідній баромембранній установці проточно-рециркуляційного типу (рис. 2.2, 2.3).

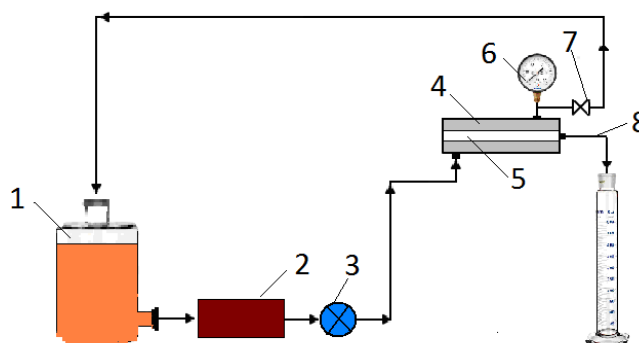


Рис. 2.2. Схема лабораторної баромембранної проточно-рециркуляційної установки: 1 – ємність для фільтрату; 2 – пристрій «Кластер-1»; 3 – насос; 4 – мембранна комірка; 5 – мікрофільтр; 6 – манометр; 7 – регулювальний вентиль; 8 – вихід очищеного фільтрату (пермеату)



Рис. 2.3. Загальний вигляд лабораторної мікрофільтраційної проточно-рециркуляційної установки

Як мікрофільтр використовували керамічні трубчасті елементи на основі Al_2O_3 , виробництво фірми Rauschert, Німеччина, [164] та керамічні мікрофільтраційні мембрани із глинистих мінералів, виробництво Інституту колоїдної хімії та хімії води (надалі ІКХХВ) ім. А.В. Думанського НАН України.

Установка складалась із ємності для фільтрату 1, що очищується, пристрою для оцінювання вмісту мікрочастинок у воді «Кластер-1» 2, насоса FXPOM (виробник компанія «Aquafilter», США) 3, мембранної комірки 4, манометра МП 100 та регулювального вентиля. Мембранна комірка являла собою циліндричний корпус із нержавіючої сталі, всередині якого концентрично та герметично встановлено мікрофільтраційний трубчастий фільтр 5. Зовнішній і внутрішній діаметр керамічного мікрофільтра становив відповідно 12 і 6 мм. Тиск у системі контролювали та регулювали за допомогою відповідно манометра 6 і регулювального вентиля 7. Вихідні розчини подавали при робочому тиску (0,1-0,5) МПа ззовні трубки, а пермеат відводили всередину. Регенерацію мікрофільтрів проводили зворотним потоком пермеату.

2.2.1.3. Методика обробки стічних вод м. Києва ультрафільтрацією

Ультрафільтраційну обробку отриманого фільтрату проводили в баромембранній комірці фронтального типу при перемішуванні. Схема установки наведена на рис. 2.4.



Рис 2.4. Схема та загальний вигляд 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 складалась з баромембранної комірки 1, де тиск створювали стислим азотом, що надходив із балона 2 до комірки по газопідвідній трубці 3. Пермеат з комірки відводився за допомогою штуцера 4 до збірника пермеату 5. Тиск у системі регулювали та контролювали за допомогою відповідно редуктора 6 і манометра 7. Перемішування розчинів у комірці здійснювали за допомогою магнітної мішалки 8.

Баромембранна комірка (рис. 2.5), 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 5 для перемішування розчину за допомогою магнітної мішалки 9, кутова швидкість якої становила 300 об/хв.

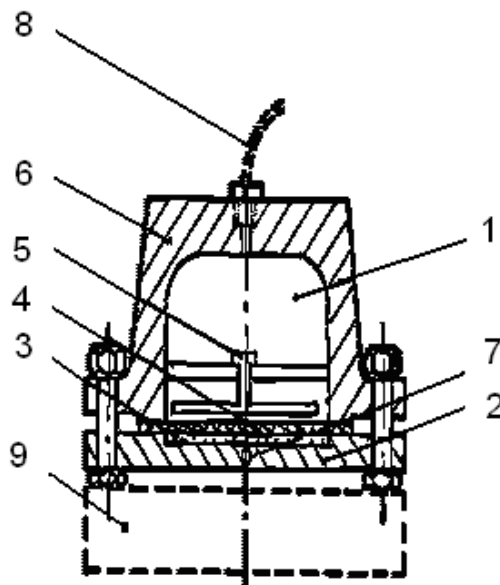


Рис. 2.5. Схема баромембранної комірки фронтального фільтрування: 1 – камера високого тиску; 2 – камера низького тиску; 3 – пориста підкладка; 4 – мембрана; 5 – перемішуючий пристрій; 6 – корпус; 7 – вихід пермеату; 8 – газопідвідна трубка; 9 – магнітна мішалка

Місткість баромембранної комірки становила 420 см^3 , площа робочої поверхні мембрани – $18,0864 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$, дослідження здійснювали при температурі $(22-25)^\circ\text{C}$.

При проведенні експериментів з ультрафільтраційного очищення фільтратів стічних вод м. Києва була використана композитна мембрана УПМ-20 на основі ароматичного полісульфонаміду «Сульфон-4Т» на

підкладці (поліпропілен, тканий та нетканий лавсан) (виробник ЗАТ НТЦ „Владипор”, м. Володимир, Росія) [165], характеристики якої наведено в табл. 2.2.

Таблиця 2.2

Характеристики мембрани УПМ-20

Мінімальна продуктивність за дистильованою водою	за 60 дм ³ /(м ² ·год)
Мінімальна селективність за міоглобіном (17 000)	за 95 %
Технологічні особливості:	підвищена термостійкість і агресивностійкість; нетоксичність; вибухобезпечність
Умови експлуатації:	
Робочий діапазон рН	від 2 до 12
Максимальна температура за водою	за 100 °С
Робочий тиск	0,1 МПа

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

2.2.2. Методика дослідження нанофільтраційного та зворотноосмотичного очищення фосфатвмісних модельних розчинів та попередньо оброблених стічних вод м. Києва

Нанофільтраційне та зворотноосмотичне очищення модельних розчинів та стічних вод м. Києва, після попередньої обробки останніх, у лабораторних умовах здійснювали фронтальним фільтруванням у баромембранній комірці (див. підрозд. 2.2.1.3). При їх проведенні були використані мембрани таких марок: нанофільтраційна ОПМН-П (виробник ЗАТ НТЦ „Владипор”,

м. Володимир, Росія) [165], зворотноосмотичні низьконапірні ESPA-1 (виробник фірма Hydronautics, Nitto Denco Group Company, США) [166] та TFC-75 (виробник фірма Osmonics Desal., США) [167]. Технічні характеристики вказаних мембран наведено нижче (табл. 2.3, 2.4, 2.5).

Таблиця 2.3

Основні технічні характеристики мембрани ОПМН-П

Мінімальна продуктивність за фільтратом при температурі 25 °С	80 дм ³ /(м ² ·год)
Мінімальна селективність за: - 0,2 % MgSO ₄ ; - 0,15 % NaCl	не менше 98,5 % не менше 70,0 %
Технологічні особливості:	одержання питної води високої якості; важкозгораємість; нетоксичність; безпечність у роботі
Умови експлуатації:	
Робочий діапазон рН	від 2 до 12
Максимальна температура	45 °С
Стійкість до хлору	не менше 1 млн ⁻¹
Робочий тиск	1,6 МПа

Мембрана марки ОПМН-П є композитною нанофільтраційною мембраною на основі піперазину [168] на поліамідній підкладці. Її застосовують для відокремлення органічних речовин і солей з полівалентними аніонами від моновалентних солей у водних розчинах; пом'якшення води й очищення поверхневих вод від низькомолекулярних речовин; концентрування й очищення сольових розчинів; очищення та концентрування харчової та біологічної сировини; комплектації побутових мембранних опріснювачів.

Мембрана марки ESPA-1 є низьконапірною композитною зворотноосмотичною мембраною із поліамідним селективним шаром, яку використовують для опріснення солонуватих вод; очищення та концентрування сольових розчинів і біопрепаратів; комплектування побутових мембранних опріснювачів.

Таблиця 2.4

Основні технічні характеристики мембрани ESPA-1

Мінімальна продуктивність за фільтратом при температурі 25 °С	45,9 дм ³ /(м ² ·год)
Мінімальна розділова здатність	98 %
Технологічні особливості:	висока продуктивність; довговічність; висока селективність; хімічна стійкість; вибухобезпечність
Умови експлуатації:	
Робочий діапазон рН	від 2 до 10
Максимальна температура	45 °С
Стійкість до хлору	не менше 1 млн ⁻¹
Робочий тиск	4,16 МПа

Мембрана TFC-75 є низьконапірною зворотноосмотичною мембраною із поліамідним селективним шаром, яку застосовують для концентрування та ультратонкого очищення води від іонів розчинених солей, органічних та мікробіологічних забруднень.

Таблиця 2.5

Основні технічні характеристики мембрани TFC-75

Мінімальна розділова здатність	не менше 98 %
Технологічні особливості:	висока продуктивність та селективність; довговічність; хімічна стійкість; вибухобезпечність
Умови експлуатації:	
Робочий діапазон рН	від 3 до 10
Максимальна температура	45°С
Робочий тиск	(0,5-3,1) МПа

При дослідженні баромембранних процесів визначались основні робочі характеристики мембран – питома продуктивність (I_w) та затримуюча здатність (R) [142, 169]:

– питома продуктивність, м³/(м²·год):

$$I_w = V/(S \cdot \tau),$$

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

- затримуюча здатність, тобто здатність напівпроникної мембрани затримувати домішки, що містяться у воді, %:

$$R = (C_{\text{вих.}} - C_{\text{перм.}})/C_{\text{вих.}} = 1 - C_{\text{перм.}}/C_{\text{вих.}};$$

де $C_{\text{вих.}}$ та $C_{\text{перм.}}$ – відповідно концентрація компонента у розчині, що подається на мембрану та проходить крізь неї.

Для перевірки результатів, отриманих в лабораторних умовах, були проведені дослідження з дефосфатування стічної води м. Києва на дослідно-промисловій установці із рециркуляцією, оснащений мембранним елементом рулонного типу ESPA1-4040 (виробник фірма Hydronautics, Nitto Denco Group Company, США) [170], технічні характеристики якого наведені у табл. 2.6.

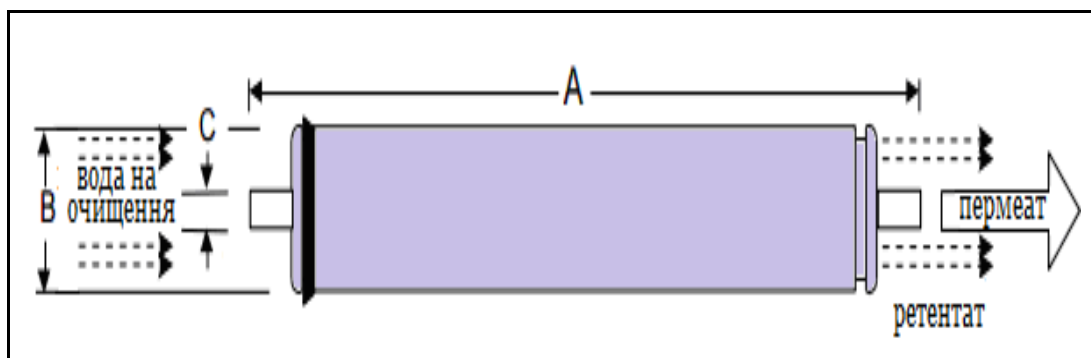
Таблиця 2.6

Технічні характеристики рулонного елемента HYDRANAUTICS ESPA1-4040

Активна площа поверхні	7,9 м ²
Продуктивність за пермеатом	9,8 м ³ /добу
Солезатримування	99,3 % (99,0 % мінімум)
Мінімальна розділова здатність	не менше 98 %
Технологічні особливості:	висока продуктивність та селективність; довговічність; хімічна стійкість; вибухобезпечність
Умови експлуатації:	
Діапазон рН (безперервна робота/коротка промивка)	(2-10)/(1-12)
Максимальна каламутність води на очищення	0,1 Nephelometric Turbidity Unit (NTU)
Максимальна температура	45 °С
Стійкість до хлору	не менше 1 млн ⁻¹
Максимальний робочий тиск	4,16 МПа



Рис. 2.6. Загальний вигляд зворотноосмотичного рулону ESPA1-4040.



A, мм	B, мм	C, мм	Вага, кг
1016	100,3	19,1	3,6

Рис. 2.7. Технічні розміри зворотноосмотичного рулонного елемента ESPA1-4040

Дослідно-промислова установка (рис. 2.8) складається з ємності для фільтрату 1, що подавався на очищення, пристрою «Кластер-1» 3 для вимірювання розміру і кількостей неоднорідностей, що знаходяться у розчині, насосів FXPOMP (виробник компанія «Aquafilter», США) 4, манометру МП 100 5, мембранного блоку 6 із рулонним елементом ESPA1-4040 та регулювальних вентилів 2. На виході із мембранного блоку пермеат і ретентат повертаються у ємність 1 для рециркуляції.

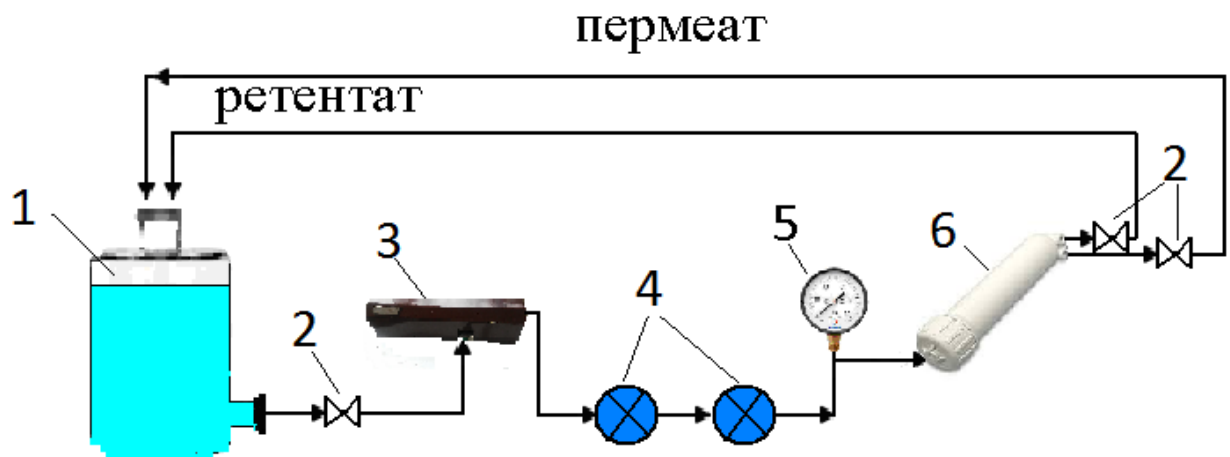


Рис. 2.8. Схема дослідно-промислової установки рулонного типу з рециркуляцією: 1 – ємність для фільтрату; 2 – вентиля; 3 – пристрій «Кластер-1»; 4 – насоси; 5 – манометр; 6 – мембранний блок

При проведенні експериментів фільтрат, який був попередньо очищений, з ємності 1 направлявся на пристрій «Кластер-1» 3, за допомогою якого під безпосередньою дією лазерного випромінення на досліджуване середовище відбувався аналіз вмісту і розміру структурних неоднорідностей, які містяться в ньому, після чого за допомогою насосів 4 фільтрат надходив до мембранного блоку 6, «фільтрувався» крізь нього і виводився із мембранного блоку або подавався на рециркуляцію до ємності 1. Концентрат подавався назад в ємність 1. Подача вихідної води, відведення пермеату та ретентату регулювалась вентилями 2. Тиск контролювали за допомогою манометра 5.

2.2.3. Методика видалення фосфатів осадженням у струв'їт

Осадження струв'їту проводили в скляному реакторі місткістю 1 дм^3 з модельних розчинів двоаміщеного фосфату натрію із вихідною концентрацією за фосфат-іонами $(25-3000) \text{ мг/дм}^3$ та стічних вод, відібраних

після первинних відстійників БСА м. Києва. До фосфатвмісних розчинів при їх інтенсивному перемішуванні за допомогою магнітної мішалки (300 об/хв) додавали реагенти. По закінченні реакції очищений розчин відфільтровували та визначали залишковий вміст фосфатів, іонів амонію та магнію.

2.3. Методи аналізу

2.3.1. Визначення вмісту та розміру завислих частинок методом лазерної дифракції

Вміст і розмір частинок, які містилися у стічній воді БСА м. Києва та отриманих фільтратах, і дисперсні характеристики частинок струвиту, що утворилися при переробці фосфатвмісних ретентатів, оцінювали, досліджуючи вплив лазерного випромінення на структурні властивості водних зразків. Дослідження проводили на установці, оснащній пристроєм «Кластер-1» [171]. Схема та загальний вигляд пристрою наведені на рис. 2.9.

Пристрій складається із джерела лазерного випромінювання (лазер марки ІДЛ-650 А) 1, розподільчого скла 3 з фотодіодом 11, фотодіоду 8, кювети 4, діафрагми 2 та екрану 6, які оптично з'єднані із фотоприймачем (телевізійна камера марки Microsoft V-1000) 9, підключеним до блоку реєстрації та обробки даних (БРОД) 10, в якому діафрагма встановлена між джерелом 1 і розподільчим склом 3. Перед екраном, що виконаний із отвором 7, свіввісно із яким розташовано фотодіод 8, додатково встановлена лінза Фур'є 5. Фотодіод 8 розташований за екраном. Екран виконаний із матеріалу, що має відбивну здатність (82-95) % на довжині хвилі (0,405-0,807) мкм. Кювета конструктивно виконана як непроточна (стандартна спектроскопічна кювета) та як проточна герметична.

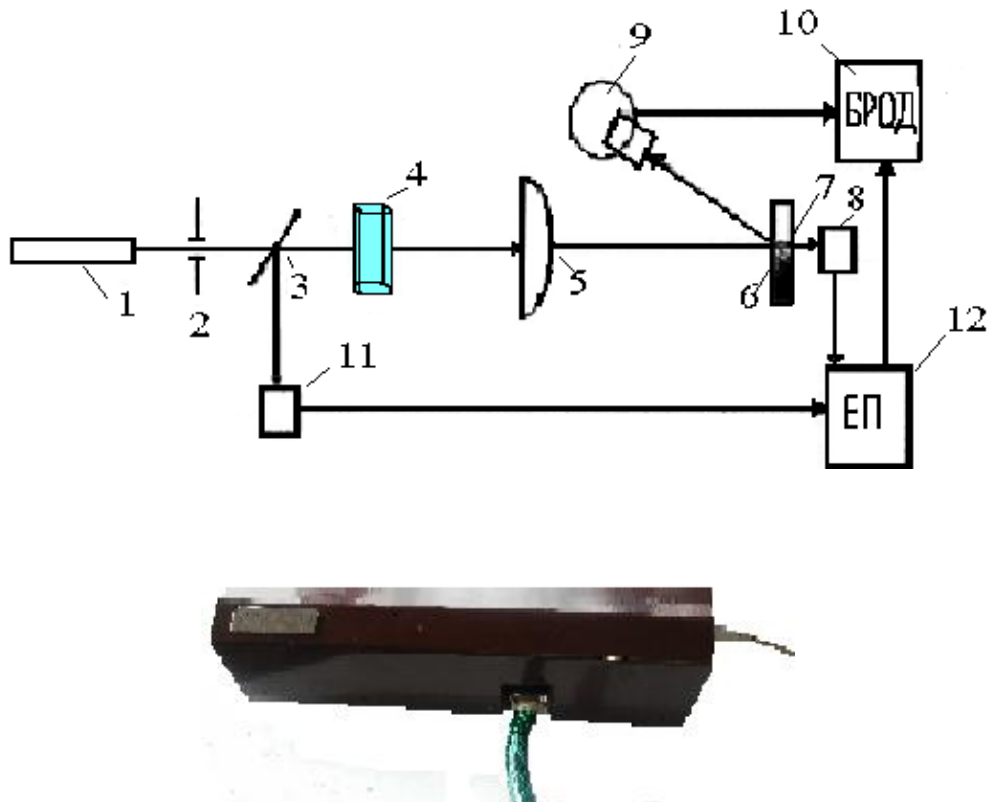


Рис. 2.9. Схема та загальний вигляд пристрою для визначення розмірів та вмісту мікрочастинок у рідких та газових середовищах «Кластер-1»

Пристрій «Кластер-1» працює наступним чином. Пробу зразка поміщають у кювету 4 і вмикають лазер 1. Промінь лазера послідовно проходить через діафрагму 2, ділильне скло 3, кювету зі зразком 4, лінзу Фур'є 5, попадає на екран 6 і фотографується фотоприймачем 9. Електронний сигнал від камери 9 передається на блок реєстрації й обробки даних 10. Частина променя через отвір в екрані 7 потрапляє на фотодіод 8, електричний сигнал з якого надходить на електронний перетворювач 12, куди також надходить електричний сигнал із фотодіода 11. Із перетворювача 12 сигнал надходить на БРОД 10. Отримані БРОДом 10 дані обробляються системою програмного забезпечення «Кластер-1». На основі аналізу отриманих даних будують графіки розмірних спектрів частинок дисперсної фази, яка міститься у зразку.

Дослідження проб води проводили при довжині хвилі 633 нм. Як фон (еталон) для експериментальних досліджень використовували кварцовий моноблок (при дослідженні мікрочастинок, які утворюють каламутність), та свіжоприготовану дистильовану воду (при дослідженні динаміки утворення частинок струвіту).

2.3.2. Визначення каламутності

Каламутність стічних вод м. Києва, їх фільтратів і концентратів вимірювали фотометричним методом за стандартною методикою [172]. Перед вимірюваннями спектрофотометр КФК-3-01 калібрували за рідкими стандартними суспензіями каламутності із відомими оптичними густинами на основі трепелу (формазиу). Дослідження проводили в зеленій частині спектру ($\lambda = 530$ нм). Контрольною рідиною була досліджувана вода із ретельно видаленими із неї (шляхом фільтрування через мембранні фільтри № 4) завислими речовинами. Вміст каламутності, мг/дм³, визначали за градууювальним графіком.

2.3.3. Вимірювання водневого показника

Водневий показник (рН) розчинів визначали потенціометричним методом за допомогою іоніміру I-160 М зі скляним електродом ЕС-10601 та вимірювальним електродом Еср-10103 згідно із інструкцією [173].

2.3.4. Визначення концентрації фосфат-іонів

Концентрацію фосфатів визначали для двох видів вод: модельних розчинів (дистильована вода із різним вмістом фосфат-іонів) та стічної води БСА м. Києва. У першому випадку визначення концентрації фосфатів

проводили фотометрично за допомогою фотоелектроколориметра КФК-2МП ($\lambda = 400$ нм, $l = 1$ см) із використанням ванадато-молібдатного реактиву в кислому середовищі ($\text{pH} \sim 1$) [174]. У другому випадку свіжовідібрану пробу води відфільтровували крізь фільтрувальний папір та аналізували на вміст фосфатів шляхом, описаним для їх визначення у модельних розчинах.

2.3.5. Визначення концентрації іонів амонію

Концентрацію іонів NH_4^+ визначали фотометрично із реактивом Несслера [175]. Дослідження проводили за допомогою фотоелектроколориметра КФК-2МП при $\lambda = 400$ нм та з товщиною кювети $l = 2$ см.

2.3.6. Визначення концентрації іонів кальцію і магнію

Вміст у воді іонів кальцію та магнію визначали комплексометрично (титруванням Трилоном Б) з еріохромом чорним Т для визначення загальної жорсткості та з мурексидом для визначення концентрації іонів Ca^{2+} і за різницею отриманих значень визначали вміст іонів Mg^{2+} [175].

2.3.7. Визначення концентрації хлорид-іонів

Концентрацію хлорид-іонів визначали меркуриметричним титруванням проб розчином нітрату ртуті (II) з використанням змішаного індикатора (дифенілкарбазон та бромфеноловий синій) [175].

2.3.8. Визначення вмісту сульфат-іонів

Вміст сульфатів визначали шляхом осадження сульфат-іонів у процесі титрування аналізованої проби розчином хлориду барію з індикатором

нітхромазо з попереднім очищенням від катіонів металів на катіоніті [175, 176].

2.3.9. Визначення концентрації нітрат-іонів

Концентрацію нітрат-іонів визначали фотометричним методом, основанийим на взаємодії нітрат-іонів із саліцилатом натрію у середовищі концентрованої сірчаної кислоти, що приводить до утворення суміші кислот, солі яких у лужному середовищі мають жовте забарвлення [175]. Аналізи виконували, використовуючи фотоелектроколориметр КФК-2МП ($\lambda = 440$ нм, $l = 2$ см)

2.3.10. Визначення концентрації гідрокарбонат-іонів

Концентрацію іонів HCO_3^- визначали титруванням аналізованої проби стандартним розчином HCl (0,1 М) у присутності індикатору метилового оранжевого [177].

2.3.11. Визначення загального органічного вуглецю

Вміст загального органічного вуглецю (ЗОВ) знаходили методом каталітичного спалювання (високотемпературного окиснення на платиновому каталізаторі) із використанням пристрою-аналізатору TOC VCSN (виробництво фірми «Shimadzu», Японія) [178].

2.4. Оцінка достовірності експериментальних результатів

Для оцінки достовірності отриманих експериментальних даних використовували статистичні методи обробки результатів. Здійснювали n

вимірювань однієї й тієї ж величини x за однакових умов, на основі чого розраховували абсолютну Δx та відносну ε похибку середнього арифметичного значення вимірюваної величини за наступними формулами [179, 180]:

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

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

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

Відносне квадратичне відхилення, S_r , отриманих величин розраховували за формулою:

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

де S – стандартне відхилення; \bar{x} – середнє арифметичне значення величини, що визначається.

Стандартне відхилення розраховували за формулою:

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

де \bar{x} – середнє арифметичне значення величини, що визначається; x_i – її поточне значення; n – кількість визначень.

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

На підставі отриманих даних визначали інтервал довіри (μ):

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

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

Висновки до розділу 2

Вибір методу дефосфатування фосфатвмісних вод здійснювався із залученням таких методів очищення води: фільтрування крізь зернисті завантаження, мікро-, ультра-, нанофільтрація, зворотний осмос та хімічне осадження.

Мікрофільтраційна обробка води проводилась на керамічних мембранах із глинистих мінералів, розроблених в Інституті колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України.

Дослідження з баромембранного очищення фосфатвмісних вод здійснювали на установках, виготовлених в Інституті колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України.

РОЗДІЛ 3

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ПОПЕРЕДНЬОЇ ПІДГОТОВКИ ВОДИ ДЛЯ ЇЇ НАСТУПНОГО ОЧИЩЕННЯ НАНОФІЛЬТРАЦІЄЮ ТА ЗВОРОТНИМ ОСМОСОМ

Більшість очисних споруд міст побудовані десятки років тому, засновані на біологічному очищенні і не розраховані на очищення води із підвищеним вмістом біогенних елементів [96, 106, 138]. Збільшення вмісту фосфатів у стічних водах у декілька разів [17, 69, 104, 181] призводить до нездатності забезпечення очищення води до нормативних вимог.

На сьогодні для очищення багатокomпонентних водних систем перевага віддається мембранним методам, зокрема, НФ та ЗО [34, 135, 136, 138, 182]. Вивчення можливостей дефосфатування води методами НФ та ЗО низького тиску дозволило встановити ефективність і доцільність використання даних методів при очищенні фосфатвмісних вод до норм на скидання в міську каналізацію при вихідному вмісті фосфат-іонів відповідно до 130 та 350 мг/дм³ [183, 184].

Разом із тим, надійність та довготривалість стабільної роботи мембранних систем залежить від ефективності попередньої підготовки води, яка подається на мембрани. Така підготовка спрямована на усунення можливості пошкодження мембран та утворення відкладень будь-якої природи на їх поверхні [135, 138, 185, 186].

Однією з основних вимог до вхідної води, яка подається на мембранні установки, є її каламутність, значення якої не повинні перевищувати 0,6 мг/дм³ [185], або вміст завислих речовин, який у більшості випадків характеризується величиною Silt Density Index (SDI), яка не повинна бути більшою за 5 [135, 186]. При цьому SDI є стандартизованим первинним тестом якості вхідної води, оскільки в загальному вигляді показує можливість утворення осадів колоїдних та завислих речовин на поверхні

мембран [136, 171, 187-189]. Однак, SDI є нечутливим до іонної сили розчину і зі зміною концентрації забруднюючої фази цей показник може змінюватися як лінійно, так і нелінійно, в залежності від природи цієї фази, тобто чітка кореляція між складом вихідної води та величиною SDI відсутня, що не дає змоги кількісно оцінити інтенсивність та швидкість можливості осадоутворення на мембранній поверхні, а отже не дозволяє використовувати даний спосіб для оцінювання робочого ресурсу мембранних елементів.

Як правило, стічні води, в тому числі і фосфатвмісні, характеризуються підвищеним вмістом завислих речовин, який коливається від кількох десятків до тисяч міліграмів на дм^3 (табл. 1.1). Це викликає необхідність обов'язкового застосування попередньої обробки води перед її очищенням НФ або ЗО.

Оцінювання ефективності попередньої обробки фосфатвмісних вод для їх наступного очищення НФ або ЗО проводили на прикладі стічних вод м. Києва, проби яких були відібрані після первинних відстійників Бортницької станції аерації. Вихідні показники досліджуваної води наведені у табл. 2.1.

З наведених у табл. 2.1 даних видно, що каламутність досліджуваної води у (163-294) рази перевищувала норму [185], що є передумовою проведення заходів передмембранної обробки води.

Для вибору найбільш доцільного методу попередньої обробки стічної води її проби досліджували методом лазерної дифракції (рис. 3.1) [171].

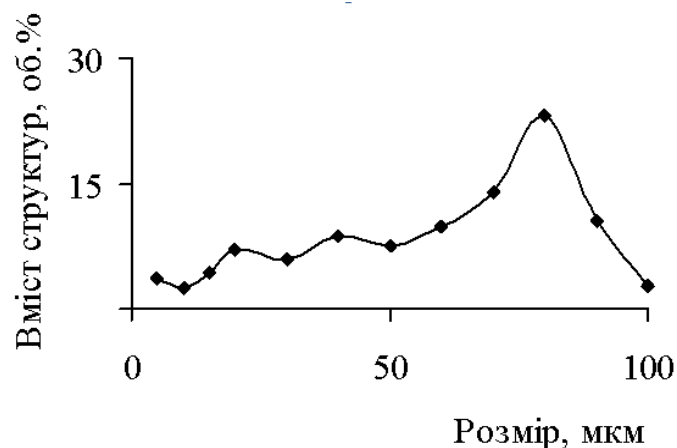


Рис. 3.1. Розподіл мікрочастинок за розмірами у стічній воді без обробки

Одержані дані дозволили оцінити розмір та кількість неоднорідностей, які знаходяться у визначеному об'ємі досліджуваного середовища і спричиняють каламутність води. З рис. 3.1 видно, що майже половина (47,6 %) мікрочастинок мали розмір (70-90) мкм, із яких 23,1 % склали частинки із розміром 80 мкм [189]. Виходячи із отриманих даних, класифікації процесів підготовки води відповідно до фазово-дисперсного складу домішок у воді Л.А. Кульського та вмісту завислих речовин у воді для досліджуваної стічної води рекомендовано безреагентне видалення домішок шляхом її фільтрування крізь зернисті завантаження [17, 31, 86, 146, 190].

3.1. Дослідження ефективності фільтрування крізь зернисті завантаження як методу передмембранної обробки води

При виборі фільтрувального матеріалу треба враховувати його вартість, доступність в районі будівництва даного фільтрувального комплексу та певні технічні вимоги, такі як: хімічна стійкість, механічна міцність, однорідність розмірів зерен і т.д. [163].

Кварцовий пісок із низьким вмістом вапняних порід відповідає багатьом висунутим вимогам до фільтрувального завантаження, завдяки чому набув широкого використання в практиці водообробки [163]. Як фільтрувальний матеріал також набув поширення кварц, який, на відміну від кварцового піску, характеризується високим ступенем хімічної чистоти (вміст діоксиду кремнію досягає $\sim 99\%$) та прозорістю структури. Крім того, більш гострокутна неоднорідна форма його зерен забезпечує рівномірніший розподіл кварцу у фільтрі та сприяє покращенню промивки фільтрувального матеріалу [190].

Для вибору фракції фільтрувального матеріалу, яку доцільно використовувати при очищенні обраних стічних вод, досліджено вплив тривалості фільтрування (τ) на зміну його натурної швидкості (V_H) та ступінь

очищення (R) [189, 191]. Ефективність останнього визначали за каламутністю фільтрату, вмістом у ньому ЗОВ і фосфат-іонів.

Фільтрування крізь зернисті завантаження проводили із використанням кварцового піску із розміром фракцій (0,5-1,5) мм та (1-2) мм і кварцу із розміром фракції (1-2) мм. У всіх трьох випадках відбулося зниження швидкості фільтрування зі збільшенням тривалості процесу, що обумовлено збільшенням гідравлічного опору фільтрувального матеріалу внаслідок накопичення забруднень у його поровому просторі [86, 163, 192]. При цьому використання кварцового піску із розміром фракції (1-2) мм привело до найменшого зниження швидкості фільтрування (на 20,8 %), тоді як при використанні піску із крупністю фракції (0,5-1,5) мм та кварцу із крупністю фракції (1-2) мм відбулося зменшення цієї характеристики на 49,9 та 42,4 %

Причиною більшого зниження швидкості фільтрування у першому випадку було використання меншого, ніж у двох інших випадках, розміру фракції фільтруючого завантаження, що призвело до зміни геометричної структури пористого середовища і вплинуло на зміни гідравлічного опору фільтруючого завантаження [86, 163, 192]. У двох інших випадках були використані різні фільтруючі матеріали із однаковою крупністю фільтруючого завантаження. При цьому значніша втрата напору у випадку використання кварцу викликана більшою гострокутністю форми його часток, що сприяло кращій їх укладці і, внаслідок цього, зміни геометричної структури середовища [163, 190].

Дослідження зміни каламутності води в залежності від тривалості фільтрування (рис. 3.2) показало, що при тривалості процесу ~ 8 год відбулося зменшення каламутності на (58-81) %. Різниця відображених результатів пов'язана із неоднаковою геометричною структурою зернистого шару фільтруючого завантаження.

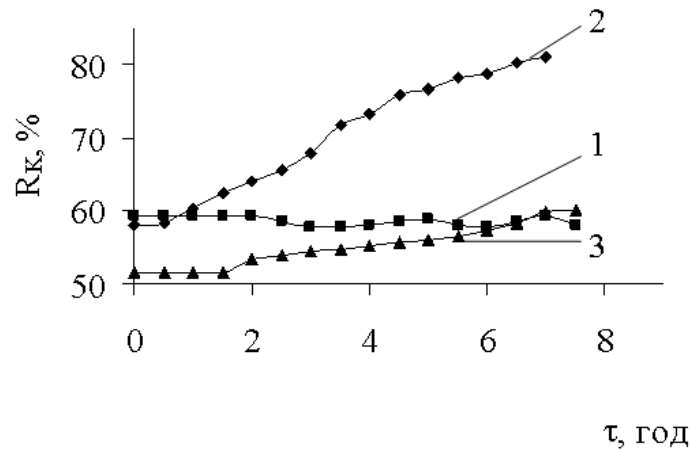


Рис. 3.2. Вплив тривалості фільтрування (τ) стічної води на ступінь вилучення її каламутності при використанні різних видів і фракцій фільтрувального завантаження: кварцового піску з крупністю фракції (0,5-1,5) мм (1); кварцового піску з крупністю фракції (1-2) мм (2) та кварцу із крупністю фракції (1-2) мм (3)

Отримані дані погоджуються із теорією Д.М. Мінца [163, 192], згідно з якою під дією сил адгезії та в залежності від фізико-хімічних властивостей завислих речовин відбувається освітлення води при її русі через зернисте завантаження фільтрувальних апаратів. При цьому не всі частинки здатні прилипати до зерен фільтруючого завантаження при фільтруванні. Оскільки кварцовий пісок і кварц є дисперсними гідрофільними матеріалами, їхня взаємодія із водою приводить до гідратації останніх [190, 193]. Тому відбувається формування подвійного електричного шару (ПЕШ) (рис. 3.3), яке в даному випадку протікає за механізмом поверхневої дисоціації, що полягає в дисоціації речовини на поверхні твердої фази (фільтрувального завантаження). Частинки діоксиду кремнію SiO_2 у поверхневому шарі взаємодіють із водою і утворюють силанольні групи. Сполука, яка утворюється на поверхні частинок, є полікремніевою кислотою, здатною до часткової дисоціації:



При цьому іони SiO^{2-} знаходяться на поверхні частинки і обумовлюють її поверхневий заряд, а іони H^+ виступають у ролі протиіонів [193, 194].

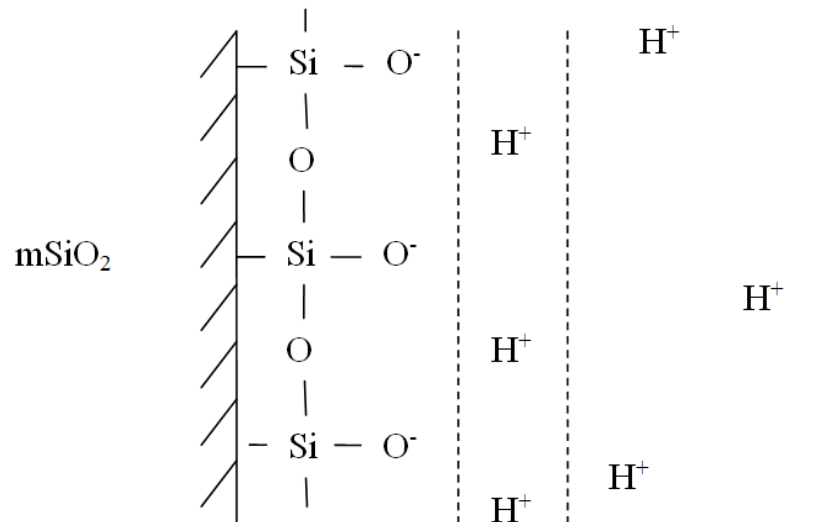


Рис. 3.3. Будова ПЕШ на поверхні частинки діоксиду кремнію

У той же час ПЕШ на границі розділу фаз визначає не тільки електричні властивості дисперсних систем. Як відомо [163, 190], кварц і пісок є гідрофільними матеріалами, внаслідок чого поблизу їхньої поверхні відбувається структуроване упорядкування диполів води, що є однією із фундаментальних властивостей граничних шарів води. В результаті цього відбувається не тільки підпорядкування структури перших шарів адсорбційної води топографії твердої поверхні, але і часткова втрата молекулами води трансляційних та обертових ступенів свободи [190, 193].

Як показало дослідження впливу тривалості процесу фільтрування на величину ЗОВ (рис. 3.4), за ~ 8 год відбулося його зменшення на 58,6; 63,4 та

47,0 % відповідно, що спричинено впливом тих самих факторів, які викликали зменшення каламутності води у фільтраті [86, 192].

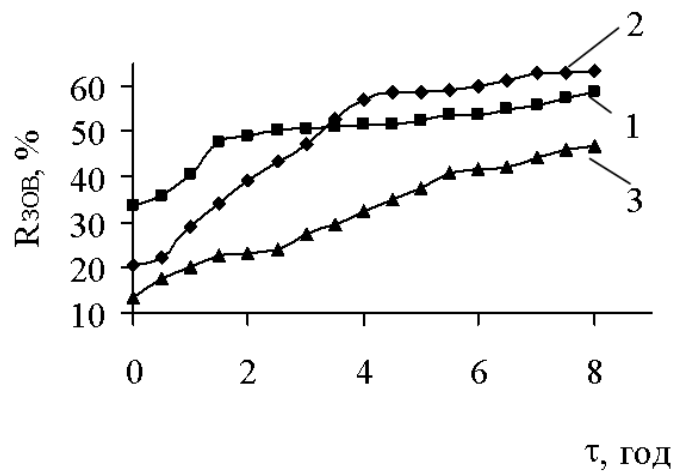


Рис. 3.4. Вплив тривалості фільтрування (τ) стічної води з використанням різних видів і фракцій фільтрувального завантаження на його затримуючу здатність за органічними речовинами: 1 – кварцовий пісок із крупністю фракції (0,5-1,5) мм; 2 – кварцового піску з крупністю фракції (1-2) мм; 3 – кварцу із крупністю фракції (1-2) мм (3)

Вилучення фосфат-іонів при фільтруванні обраних стічних вод у всіх трьох випадках при тривалості процесу ~ 8 год не відбувалось взагалі або було незначним і становило 2,27 та 2,8 % відповідно. Отримані дані можна пояснити співвідношенням їх розмірів і розмірів пористих каналів, які утворюються зернистим завантаженням. Причиною незначного збільшення ступеня затримання фосфат-іонів зі збільшенням тривалості фільтрування може слугувати зменшення розміру пор внаслідок накопичення осаду на частинках зернистого завантаження. Відсутність затримуючої здатності фільтруючого завантаження по відношенню до фосфат-іонів, у даному випадку, є передумовою для подальшого їх очищення [189].

Промивку фільтрів здійснювали після кожного фільтроциклу зворотним потоком водопровідної води відповідно до вимог експлуатації фільтрів [67,

192, 195]. В результаті цього робочі характеристики фільтрів відновлювалися на (92-94) %.

Таким чином, із отриманих даних видно, що попереднє очищення обраних стічних вод методом фільтрування через кварцовий пісок із фракцією (1-2) мм є доцільним, але недостатнім для подальшої НФ або ЗО обробки води, оскільки каламутність фільтратів знаходилась в межах (33,4-58,2) мг/дм³, що перевищувало регламентовані нормативи для вхідної води у (55,7-97,0) разів [185].

3.2. Дослідження ефективності процесу мікрофільтрації як методу передмембранної обробки води

В останні роки для підготовки води перед її НФ або ЗО очищенням все частіше використовують мікрофільтрацію (МФ) (як самостійно, так і у поєднанні із іншими методами очищення води), що створює надійний бар'єр для завислих речовин і колоїдів [135, 136, 140, 142, 146, 196, 197].

Наразі ~ 80 % світового ринку мембран складають мембрани із полімерних матеріалів [146, 197]. При цьому використання таких мембран має жорсткі обмеження: неможливість роботи при підвищених температурах (більше, ніж (35-45) °С), робочі значення рН коливаються в межах 2-12, що унеможлиблює роботу з агресивними середовищами, неприпустимість присутності сильних окисників (хлору, озону і тощо) навіть у низьких їх концентраціях та бактеріальних забруднень і т.д. Це спричинило підвищення інтересу до керамічних мембран. Останні характеризуються високою термостабільністю, хімічною стійкістю, механічною міцністю, мікробіологічною невразливістю, тобто здатні працювати за умов, в яких використання полімерних мембран є неможливим. Крім того, мембрани із неорганічних матеріалів мають більший термін експлуатації, ніж полімерні, та легко регенеруються зворотним потоком фільтрату [135, 140, 142, 146, 198, 199].

3.2.1. Мікрофільтрація стічних вод крізь трубчасті мікрофільтри із оксидної кераміки

На сьогодні мембрани із оксидної кераміки є найбільш розповсюдженими серед керамічних мембран (~ 15 % світового ринку). Наразі їх найчастіше виготовляють на основі оксиду алюмінію (Al_2O_3), рідше – оксидів цирконію (ZrO_2), титану (TiO_2) та кремнію (SiO_2) і використовують у різних сферах промисловості, в тому числі для очищення стічних вод [135, 140, 142, 146, 197, 198, 200].

Дослідження ефективності процесів мікрофільтрації води для наступної її нанофільтраційної або зворотноосмотичної обробки проводили на прикладі очищення стічних вод м. Києва, використовуючи керамічні трубчасті мікрофільтри із оксидної кераміки (на основі Al_2O_3) виробництва фірми «Rauschert» (Німеччина) [164].

Фільтрацію здійснювали в тангенціальному режимі, що особливо важливо для вод з високим вмістом завислих речовин. Застосування такого режиму роботи дозволяє у декілька разів знизити частоту зворотних та хімічних промивок, тобто сприяє зменшенню капітальних та експлуатаційних витрат [197, 198].

Залежність основних робочих характеристик мікрофільтра із оксидної кераміки – питомої продуктивності (I_w) та затримуючої здатності (R) – від величини робочого тиску (P) визначали, використовуючи модельний розчин із вихідною концентрацією фосфат-іонів $C_{\text{вих.}} = 30 \text{ мг/дм}^3$ у дистильованій воді. Отримані дані, які представлені на рис. 3.5, свідчать про те, що із підвищенням величини P від 0,1 до 0,3 МПа питома продуктивність мікрофільтра збільшувалась у 2,7 рази, що пов'язано зі зростанням рушійної сили процесу (крива 1). Подальше підвищення P до 0,5 МПа сприяло уповільненню збільшення I_w мікрофільтра внаслідок встановлення

оптимального значення швидкості тангенціального потоку [198]. При цьому при підвищенні P від 0,1 до 0,5 МПа вилучення фосфат-іонів не відбувалось (крива 2), що пояснюється проходженням процесу МФ за ситовим (стеричним) механізмом [140, 146, 192, 198].

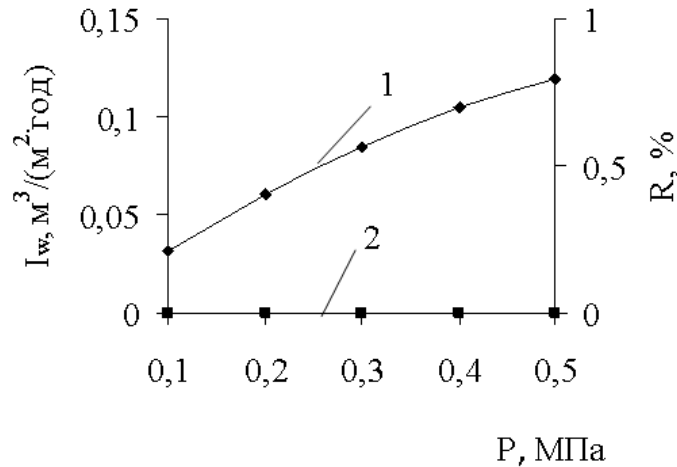


Рис. 3.5. Залежність питомої продуктивності (I_w) (1) та затримуючої здатності (R) за фосфат-іонами (2) керамічного мікрофільтру із оксидної кераміки від величини робочого тиску (P) при коефіцієнті відбору пермеату $k = 10\%$ і вихідній концентрації фосфат-іонів 30 мг/дм^3

Відомо [197, 201, 202], що процес мікрофільтрації проводиться при робочому тиску до 0,2 МПа, тому для подальших досліджень закономірностей мікрофільтраційного очищення стічної води м. Києва обрано тиск 0,2 МПа.

Враховуючи можливість застосування мікрофільтрації для очищення висококаламутних вод із значним вмістом в них завислих речовин (в залежності від типу мікрофільтрів початковий вміст завислих речовин у воді, яка подається на очищення, може досягати 40000 мг/дм^3) [142, 197, 201], стічну воду м. Києва, каламутність якої коливається в межах (98,0-176,5) мг/дм^3 (табл. 2.1), безпосередньо подавали на керамічний мікрофільтр.

Із рис. 3.6 видно, що зі збільшенням тривалості МФ обробки води відбувалось різке зменшення значень I_w керамічного мікрофільтру на початку

процесу, яке вже через ~ 5 год досягало $\sim 88\%$. Причиною цього, очевидно, є забивання пор мембрани забрудненнями води із подальшим виходом процесу у стаціонарний режим, коли питома продуктивність мембрани змінюється незначно або залишається постійною [203].

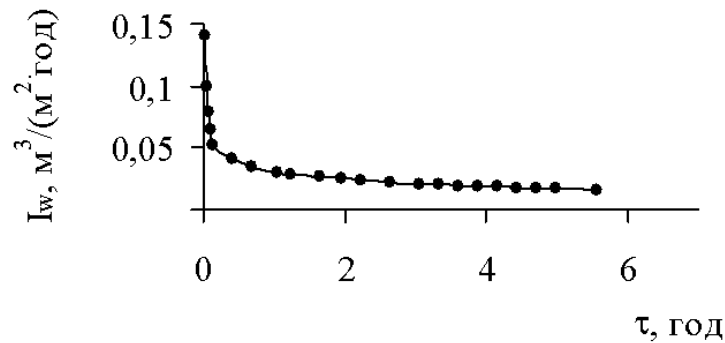


Рис. 3.6. Вплив тривалості мікрофільтрації вихідної стічної води на питому продуктивність мікрофільтру із оксидної кераміки при робочому тиску 0,2 МПа та коефіцієнті відбору пермеату $k = 80\%$

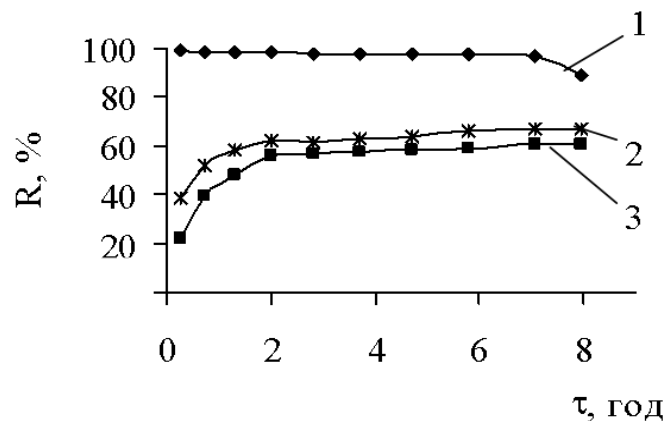


Рис. 3.7. Залежність затримуючої здатності (R) за каламутністю (1), вмістом ЗОВ (2) та фосфат-іонами (3) від часу фільтрації (τ) мікрофільтром із оксидної кераміки при робочому тиску 0,2 МПа

При цьому каламутність води (рис. 3.7, крива 1) зменшувалась на (97-99) % протягом ~ 7 год. Подальше погіршення даної характеристики пов'язане

із впливом концентраційної поляризації, виникнення яких вважається головною проблемою використання мікрофільтрації [197, 198, 202]. Зменшення вмісту ЗОВ (крива 2) у ході процесу пов'язано із забиванням пор мікрофільтра забрудненнями води із поступовим осадоутворенням на його поверхні.

Дослідження затримуючої здатності мікрофільтра із оксидної кераміки по відношенню до фосфат-іонів (рис. 3.7, крива 3) показало, що збільшення тривалості процесу до 8 год сприяло збільшенню значень R_f від 22,0 до 60,9 %. Оскільки основним механізмом, за яким відбувається мікрофільтрація, є ситовий [140, 146, 192, 201], то затримування фосфат-іонів, розмір яких є меншим за діаметр пор мікрофільтра, не повинно відбуватися. В той же час, отримана залежність свідчить про протилежне. Це пояснюється деякою модифікацією самого мікрофільтра забрудненнями води, за рахунок яких на його поверхні відбувається утворення більш селективного по відношенню до фосфат-іонів шару, а також співвідношенням розчинних і нерозчинних фосфатів [146, 198, 204]. Інтенсивніший характер збільшення затримуючої здатності динамічної мембрани на початку процесу зумовлений забиванням пор тонкодисперсними забрудненнями води. Подальше зменшення інтенсивності зростання даної характеристики пов'язане із концентраційною поляризацією.

Проведені дослідження з мікрофільтраційної обробки стічних вод м. Києва, які безпосередньо подавалися на трубчастий мікрофільтр із оксидної кераміки, показали недоцільність використання останнього для очищення даного виду вод. Виходячи із отриманих даних, якість фільтрату (пермеату) за каламутністю не задовільняла необхідні вимоги [185, 186, 192], а різке зниження питомої продуктивності мікрофільтра значно скорочувало фільтроцикл і потребувало додаткових витрат води на промивку фільтруючого елемента [69, 135, 192].

Для покращення умов роботи мікрофільтраційних елементів у практиці водоочищення рекомендовано застосовувати обробку вихідної води на фільтрах із зернистим завантаженням [54, 140, 146, 190].

Як показано в розд. 3.1, попередня обробка обраної фосфатвмісної стічної води здійснювалась фільтруванням крізь зернисті завантаження, серед яких найдоцільнішим у даному випадку виявилось використання як фільтруючого завантаження піску із розміром фракції (1-2) мм. Це забезпечило зниження каламутності вихідної води на (58,1-81,0) % (рис. 3.2), але якість отриманого фільтрату не відповідала нормам [185, 186, 192]. Результати діагностики отриманого фільтрату лазерним експрес-методом показані на рис. 3.8.

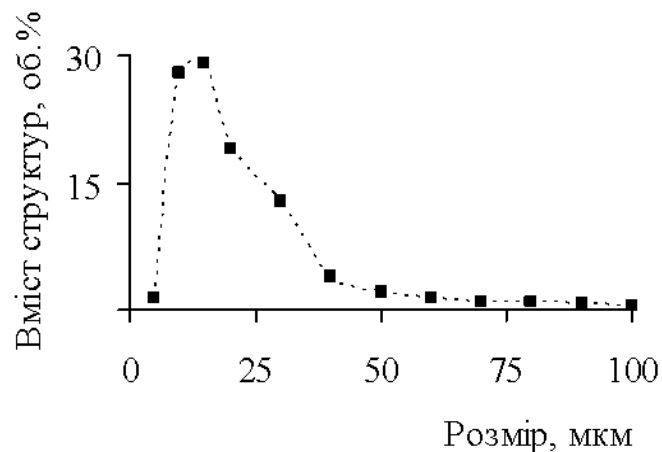


Рис. 3.8. Розподіл мікрочастинок за розмірами після фільтрування стічної води через кварцовий пісок із розміром фракції (1,0-2,0) мм

Із рис. 3.8 видно, що 88,6 % мікрочастинок мали розмір (5-30) мкм, із яких 57 % склали (5-15) мкм частинки [189, 205]. Виходячи із вищенаведених даних про розміри та кількість неоднорідностей, які присутні в фільтраті, для досягнення необхідної якості на вхідну воду до НФ або ЗО установок [185, 186] доцільно використати більш глибоку попередню підготовку обраних стічних вод. Таким методом обробки води може бути поєднання фільтрування крізь зернисті завантаження і мікрофільтрації [86, 140, 142, 146].

Забруднення пор є головною проблемою МФ [135, 197, 198, 202]. При цьому на інтенсивність даного процесу впливає його робочий тиск [135, 146, 192].

Проведено дослідження впливу робочого тиску на процес МФ попередньо відфільтрованих через кварцовий пісок із розміром фракції (1-2) мм стічних вод м. Києва (рис. 3.9).

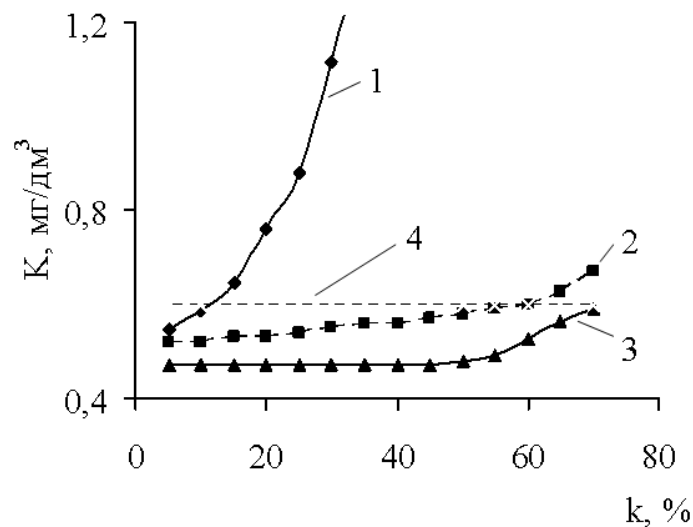


Рис. 3.9. Вплив коефіцієнту відбору пермеату (k) на його каламутність (K) при очищенні стічної води м. Києва мікрофільтром із оксидної кераміки при робочому тиску P , МПа: 0,1 (1); 0,2 (2); 0,4 (3). Горизонтальна пунктирна лінія (4) відповідає вимогам за показником каламутності води, яка подається на зворотноосмотичне очищення ($< 0,6 \text{ мг/дм}^3$)

Із отриманих даних (рис. 3.9) видно, що з підвищенням робочого тиску від 0,1 до 0,4 МПа при значенні $k = 70 \%$ каламутність пермеату зменшувалась, що зумовлено ущільненням шару осаду на поверхні мембрани. В той же час очищення води при $P = 0,1$ МПа (крива 1) не було доцільним, оскільки вже при $k > 12 \%$ значення каламутності пермеату не відповідало вимогам до вхідної води на установки ЗО очищення [185], перевищуючи відповідні значення при $k = 70 \%$ у 11,7 рази. При цьому вже при підвищенні

тиску до 0,2 МПа досягалась необхідна якість пермеату, каламутність якого складала (0,52-0,60) мг/дм³ при $k = (5-60) \%$ (крива 2), а при 0,4 МПа ця величина відповідала (0,47-0,59) мг/дм³ при $k = (5-70) \%$ (крива 3). Підвищення значень каламутності пермеату при збільшенні k у зазначеному діапазоні тисків зумовлене спільним впливом осадоутворення на поверхні мембрани та концентраційною поляризацією [135, 142, 146, 198, 202].

Одночасно спостерігалось зростання затримуючої здатності мікрофільтра із оксидної кераміки по відношенню до ЗОВ при підвищенні P від 0,1 до 0,4 МПа (рис 3.10, криві 1-3). Це обумовлено збільшенням рушійної сили процесу за даних умов і, як наслідок, інтенсифікацією процесів осадоутворення на поверхні мікрофільтра та ущільненням шару із мікрочастинок забруднень води.

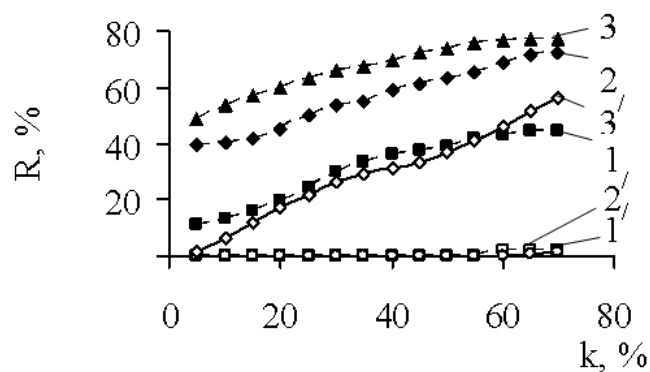


Рис. 3.10. Залежність затримуючої здатності (R) мікрофільтра із оксидної кераміки за ЗОВ (1-3) та фосфат-іонами (1'-3') від конверсії пермеату (k) при робочому тиску P , МПа: 0,1 (1, 1'); 0,2 (2, 2') та 0,4 (3, 3')

Вилучення фосфат-іонів при конверсії пермеату $k < 70 \%$ та при $P = (0,1-0,2)$ МПа не відбувалось (рис. 3.10, криві 1'-2'), що пояснюється ситовим механізмом МФ [140, 146, 192, 201, 204]. Збільшення P до 0,4 МПа спричинило затримування фосфатів на 1,6 % вже при $k = 5 \%$, яке при $k = 70 \%$ зросло до 56,4 % (крива 3') і пов'язано зі збільшенням селективності мікрофільтра за рахунок модифікації його поверхні речовинами, які нею затримуються. Це робить недоцільним проведення попередньої обробки

стічних вод м. Києва даним способом при $P = 0,4$ МПа, оскільки відбувалось вилучення фосфатів із пермеату, що суперечило умовам їх ефективної подальшої переробки.

Дослідження впливу тривалості процесу при $P = (0,1-0,4)$ МПа на I_w мікрофільтра (рис. 3.11) показало, що зниження цієї характеристики вже через (2-4) хв ($k \sim 2\%$) перевищило допустиме (10-15%) [135, 185, 197, 203].

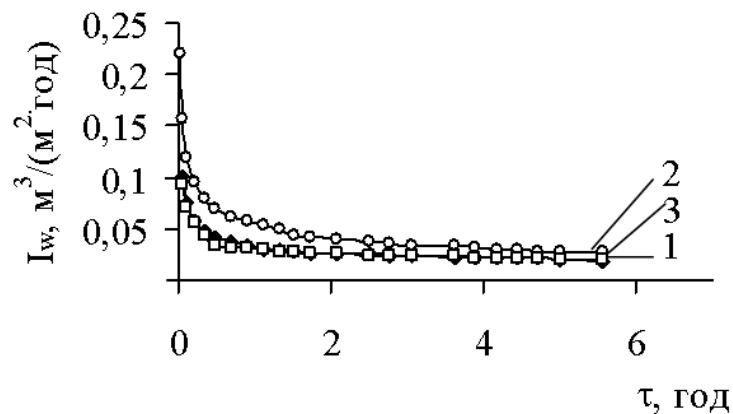


Рис 3.11. Вплив тривалості мікрофільтрації стічної води, попередньо профільтрованої через піщаний фільтр із крупністю фракції завантаження (1-2) мм, на питому продуктивність мікрофільтра із оксидної кераміки при робочому тиску, МПа: 0,1 (1); 0,2 (2); 0,4 (3)

Різниця початкових значень питомої продуктивності мікрофільтра обумовлена різними значеннями робочого тиску процесу. Так, підвищення робочого тиску спричиняло зростання рушійної сили процесу і, як наслідок, питомої продуктивності мікрофільтра. Тому початкові значення I_w при $P = 0,1$ МПа були меншими, ніж при $P = 0,2$ МПа (рис. 3.13, криві 1, 2). Проведення процесу при 0,4 МПа обумовило збільшення інтенсивності забруднення пор мікрофільтра, зменшуючи його ефективну фільтруючу поверхню і збільшуючи опір транспорту рідини через мікрофільтр, що негативно вплинуло на значення його I_w (крива 3) [142, 146, 192, 201, 204].

Характер кривих залежностей питомої продуктивності мікрофільтра від тривалості процесу фільтрування вказує на те, що саме забруднення пор

та/або осадоутворення на поверхні мікрофільтру, а не концентраційна поляризація, є причиною зниження його I_w [201].

Відомо 4 випадки забруднення фільтрів домішками води [206]:

– фільтрування із закупорюванням кожної пори однією частинкою (на практиці зустрічається дуже рідко), якому відповідає рівняння $I_t = I_0 - k_1 \cdot q$;

– фільтрування із поступовим закупорюванням кожної пори багатьма частинками, якому відповідає рівняння $\tau/q = 1/I_0 + k_2 \cdot \tau/2$;

– фільтрування за проміжним механізмом, якому відповідає рівняння $1/I_t = 1/I_0 + k_3 \cdot q/2$;

– фільтрування із утворенням осаду на поверхні фільтра, якому відповідає рівняння $\tau/q = 1/I_0 + k_4 \cdot q/2$.

(I_t та I_0 – об'ємний потік відповідно в будь-який проміжок часу та на початку процесу; q – об'єм фільтрату, який пройшов через одиницю площі; τ – час; k_1 - k_4 – відповідні константи, які називаються постійними фільтрування. Вони характеризують інтенсивність зменшення швидкості фільтрування із збільшенням кількості відфільтрованої води та визначаються як тангенс кута нахилу відповідної прямої до осі абсцис).

Метод, розроблений на основі аналізу рівнянь Дарсі та Хагена-Пуазеля, для фільтрування при постійному тиску, дозволяє установити відповідний механізм фільтрування [206]. Його застосовують для опису мікрофільтрації, оскільки 3 із 4-х вищенаведених випадків забруднення фільтрів характерні для цього процесу [207].

За результатами досліджень проводять графічну обробку кінетичних даних для отримання прямих ліній в координатах, підібраних таким чином, щоб відобразити залежність тільки між двома змінними відповідних рівнянь, тоді як інші параметри за цих умов залишаються постійними.

Графічна обробка кінетичних даних мікрофільтраційного очищення стічних вод показана на рис. 3.12 та 3.13.

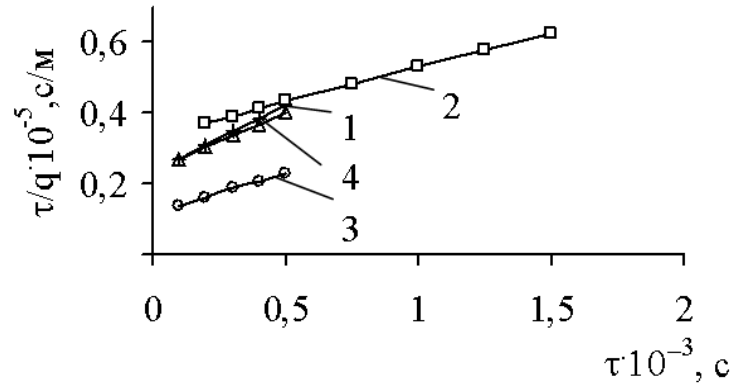


Рис. 3.12. Кінетика мікрофільтрації стічної води м. Києва без попереднього фільтрування вихідної води (1) і після нього (2-4) крізь мікрофільтр з оксидної кераміки в координатах механізму фільтрування із поступовим закупорюванням кожної пори багатьма частинками при робочому тиску, МПа: 0,1 (2); 0,2 (1, 3); 0,4 (4)

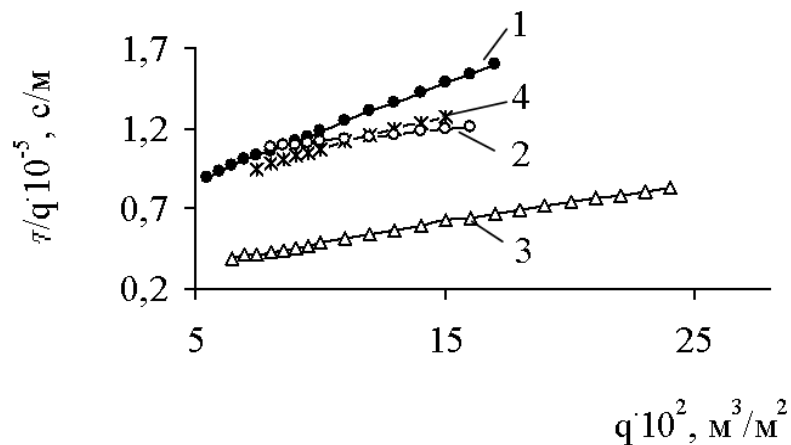


Рис. 3.13. Кінетика мікрофільтрації стічної води м. Києва без попереднього фільтрування вихідної води (1) і після нього (2-4) крізь мікрофільтр з оксидної кераміки в координатах механізму фільтрування із утворенням осаду на поверхні фільтру при робочому тиску, МПа: 0,1 (2); 0,2 (1, 3); 0,4 (4)

У кожному випадку в указаному діапазоні тисків відбувалась зміна механізму фільтрування від поступового закупорювання пор кількома частинками (рис. 3.12) до відкладення осаду забруднюючих речовин на поверхні мікрофільтра (рис. 3.13). При цьому використання фільтрування перед мікрофільтрацією вихідної води мало позитивний вплив, що підтверджується значеннями констант фільтрування (табл. 3.1).

Таблиця 3.1

Константи рівнянь фільтрування стічної води м. Києва крізь мікрофільтри із оксидної кераміки

Вид попередньої обробки стічної води	P, МПа	$k_2 \cdot 10^2, \text{м}^{-1}$	$k_4 \cdot 10^7, \text{м}^{-2} \cdot \text{с}$
МФ	0,2	0,382	0,062
Ф + МФ	0,1	0,192	0,016
Ф + МФ	0,2	0,230	0,025
Ф + МФ	0,4	0,305	0,043

Примітка: Ф – фільтрування; МФ – мікрофільтрація

Із рис. 3.12 видно, що найбільший кут нахилу до осі абсцис мала пряма, яка характеризувала безпосередню мікрофільтрацію стічної води через керамічний мікрофільтр (крива 1). Це означає, що в даному випадку закупорювання пор мікрофільтра відбувалося найбільш швидко. Попереднє фільтрування сприяло зменшенню кількості забруднень у воді (каламутність на цій стадії знизилась на 58,1-81,0 %), що зменшило навантаження на мікрофільтр та дозволило йому працювати в більш сприятливих умовах (криві 2-4). При цьому збільшення тиску від 0,1 до 0,4 МПа при мікрофільтрації із попереднім фільтруванням стічної води обумовило підвищення рушійної сили процесу, що сприяло прискоренню забивання пор мікрофільтра (відповідно 26,8; 12,3; 10,1 хв при проведенні процесу при 0,1; 0,2 та 0,4 МПа) [135, 146, 203, 206]. Після того, як пори забилися, відбувся поступовий перехід до фільтрування із утворенням осаду на поверхні мікрофільтра (рис. 3.13).

Отримані дані (табл. 3.1) свідчать, що, як і в попередньому випадку, застосування фільтрування перед мікрофільтраційною обробкою стічної води сприяло уповільненню утворення шару осаду на поверхні мікрофільтру (рис. 3.13, криві 2-4). При цьому збільшення робочого тиску від 0,1 до 0,4 МПа спричиняло прискорення даного процесу [203].

Одним із найефективніших шляхів усунення відкладення осаду на мембранній поверхні є їхня регенерація [135, 185]. У практиці водоочищення вона призначається при зниженні питомої продуктивності баромембранної установки на (10-15) % чи при збільшенні опору мембранного контуру на (0,2-0,25) МПа, або через визначений проміжок часу [135, 192, 197, 198].

З раніше наведених даних (рис. 3.8, 3.13) видно, що зменшення питомої продуктивності мікрофільтра із оксидної кераміки перевищувало допустиме вже через (2-4) хв від початку процесу. Це свідчить про необхідність проведення регенерації (промивки) мікрофільтра. Промивка мікрофільтра із оксидної кераміки проводилась зворотним потоком пермеату після очищення стічної води протягом (6-9) год (~ 70% відбору пермеату) в заданому діапазоні тисків – (0,1-0,6) МПа.

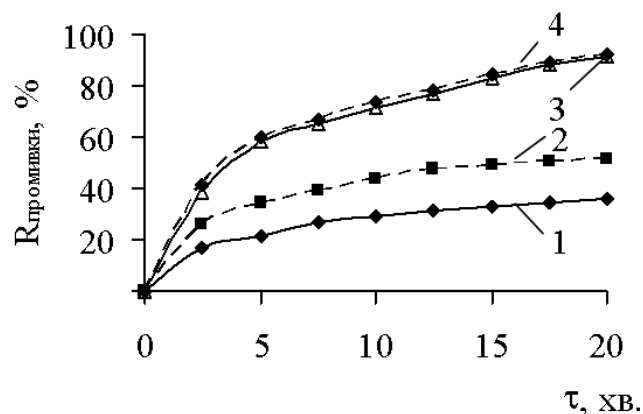


Рис. 3.14. Вплив тривалості (τ) промивки на коефіцієнт відновлення питомої продуктивності $R_{\text{промивки}}$ мікрофільтра із оксидної кераміки (за дистильованою водою) при різних робочих тисках, МПа: 0,1 (1); 0,2 (2); 0,4 (3) та 0,6 (4)

Як видно із отриманих даних (рис. 3.14), 20-ти хвилинна промивка зворотним потоком пермеату при P 0,1 та 0,2 МПа сприяла відновленню питомої продуктивності мікрофільтру відповідно на 36,3 та 51,4 %, що спричиняє підвищення витрати промивної води і призводить до неефективності процесу регенерації за даних умов (крива 1, 2). Проведення промивки при $P = 0,4$ МПа дозволило відновити I_w мікрофільтра на (58-60) % вже через 5 хв і на 91,3 % через 20 хв (крива 3). Підвищення робочого тиску до 0,6 МПа не було доцільним, оскільки не сприяло подальшому поліпшенню характеристик мікрофільтра (крива 4).

3.2.2. Мікрофільтрація стічних вод крізь керамічні мікрофільтраційні мембрани із глинистих мінералів

Недоліком використання керамічних мембран є вартість їх виготовлення, яка може сягати 40 % від загальної собівартості мембранних установок. Зменшення капітальних витрат може бути забезпечено за рахунок значної інтенсифікації процесу очищення, тривалості експлуатації керамічних мембранних елементів або використання дешевого матеріалу для їх виготовлення [146, 200, 208]. Одним із таких матеріалів вважаються глинисті мінерали, які являють собою осадові полімінеральні високодисперсні утворення із розвиненою зовнішньою поверхнею, що здатні при затворенні із водою утворювати пластичне тісто, а після обжарювання набувати твердості каменю. Використання саме глинистих мінералів для виготовлення керамічних мікрофільтраційних мембран обумовлене їх високою розповсюдженістю, вогнестійкістю, здатністю до спікання, кислотністю та дисперсністю [146, 190, 209].

Мікрофільтраційну обробку фосфатвмісних стічних вод м. Києва проводили на керамічних мікрофільтраційних мембранах із глинистих мінералів (МФМ), виготовлених в ІКХХВ ім. А.В. Думанського НАН України,

в двох варіантах. В першому варіанті стічну воду безпосередньо подавали на МФМ, у другому – після фільтрування крізь піщаний фільтр із фракцією кварцового піску (1-2) мм.

Як видно із рис. 3.15, каламутність води у першому випадку поступово зменшувалась із збільшенням тривалості процесу, але її значення перевищували регламентовані норми на вхідну воду до НФ та ЗО установок у (1,9-4,2) рази (крива 1). Отримані дані можна пояснити забрудненням порового простору МФМ із наступним осадоутворенням на її поверхні, що спричиняє збільшення затримуючої здатності мембрани [198]. У другому випадку необхідна якість очищеної води за каламутністю забезпечувалася відразу і зберігалася протягом 5,4 год (крива 1'). Подальше підвищення каламутності пермеату зумовлене впливом концентраційної поляризації [192].

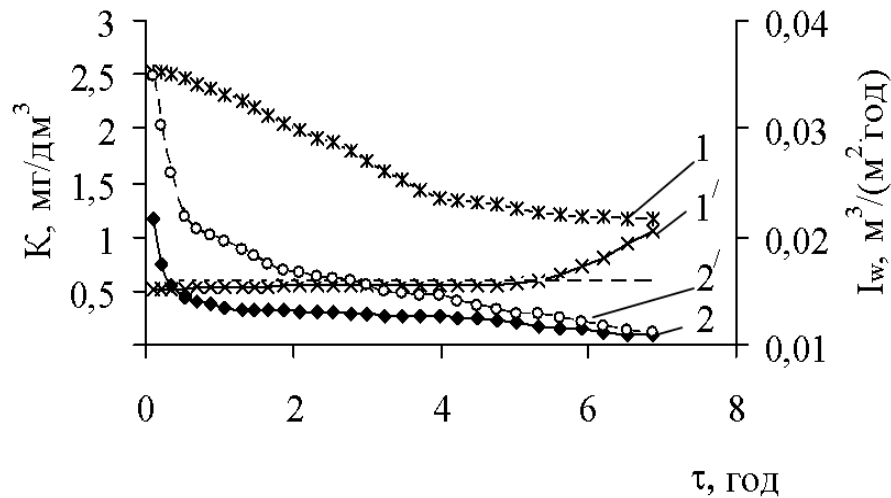


Рис. 3.15. Вплив тривалості процесу на каламутність (1, 1') та питому продуктивність (2, 2') при очищенні стічної води на керамічній МФМ без попередньої обробки води (1, 2) та із попереднім її фільтруванням крізь піщаний фільтр (1', 2') при $P = 0,2$ МПа. Горизонтальна пунктирна лінія відповідає вимогам за показником каламутності води, яка подається на зворотноосмотичне очищення

Питома продуктивність МФМ в обох випадках поступово знижувалась (рис. 3.15, криві 2, 2'), причому у другому випадку це зниження було інтенсивнішим, і через ~ 7 год становило 68,1%. Розбіжність початкових значень I_w можна пояснити видаленням на стадії попереднього фільтрування частини забруднюючих речовин, які обумовлюють каламутність води (рис. 3.2). Основну частку цих речовин склали часточки > 30 мкм (рис. 3.1, 3.8). Так само пояснюються і більші значення питомої продуктивності у другому випадку по відношенню до значень цієї характеристики при безпосередній мікрофільтрації стічної води у той самий проміжок часу (в 1,46-1,74 рази протягом першої години фільтрування) [210]. Значна інтенсивність зменшення I_w мембрани в першу годину фільтрування пояснюється утворенням місткових перекриттів пор, що обумовлює їх забивання з наступним осадоутворенням на мембранній поверхні. Вплив останнього на зниження даної характеристики мембрани пов'язаний із збільшенням гідравлічного опору, що сприяє зменшенню величини активного тиску, який є рушійною силою будь-якого баромембранного процесу. Разом із тим, при осіданні дрібнодисперсних часточок на поверхню мембрани відбувається зменшення площі її фільтруючої поверхні, що також негативно відображається на значеннях I_w мембрани [135, 146].

Зниження ЗОВ відмічалось в обох випадках (в межах (42,8-65,3) та (17,2-45,2))% відповідно для першого та другого варіантів обробки води) і відбувалося внаслідок закупорювання пор МФМ із наступним осадоутворенням на її поверхні (рис. 3.16, криві 1, 1').

Водночас, при безпосередній мікрофільтрації стічної води спостерігалось вилучення фосфатів на (54,1-56,1)% протягом усього процесу (~ 7 год) (рис. 3.16, крива 2). Отримані дані пояснюються очевидно знаходженням фосфатів у воді не лише в розчинному, але і в колоїдно-дисперсному та завислому станах [174], оскільки основним механізмом, за яким проходить мікрофільтрація є ситовий [142, 192, 201]. Підвищена каламутність

нефільтрованої стічної води (табл. 2.1) призводить до швидкого забруднення пор мікрофільтраційної мембрани крупними завислими частинками в результаті чого на її поверхні формується шар здатний до затримки дрібнодисперсних частинок, які, виходячи із отриманих даних, є основним носієм фосфатів у досліджуваній воді. При цьому, по мірі накопичення осаду спостерігалось зниження швидкості переносу іонів крізь МФМ [135]. У другому випадку через менший вміст частинок забруднень у воді відбулося уповільнення забруднення МФМ, завдяки чому вилучення фосфатів майже ($\sim 2,2\%$) не відмічалось протягом ~ 4 год, що створило передумови для подальшої їх переробки [146, 192, 201, 210].

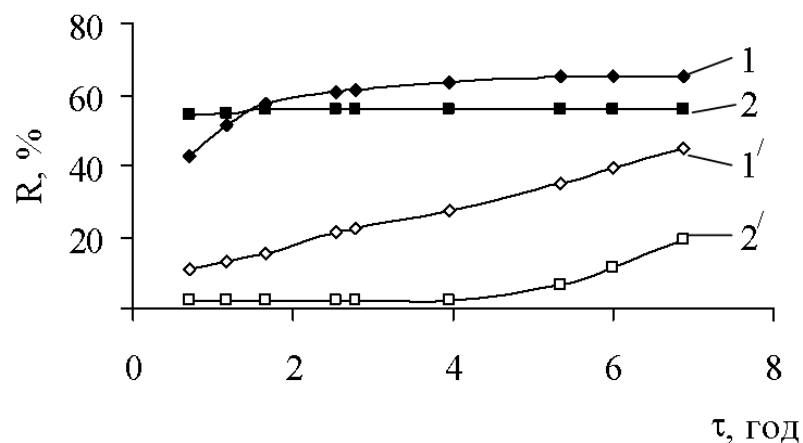


Рис. 3.16. Залежність затримуючої здатності за органічними речовинами (1, 1') та фосфат-іонами (2, 2') від тривалості процесу очищення стічної води на МФМ із глинистих мінералів без попередньої її обробки (1, 2) та з попереднім фільтруванням крізь піщаний фільтр (1', 2') при $P = 0,2$ МПа

Дані мікрофільтраційного очищення фосфатвмісних стічних вод м. Києва без та із попереднім їх фільтруванням крізь кварцовий пісок із розміром фракції (1–2) мм були оброблені графічним методом (рис. 3.17; 3.18).

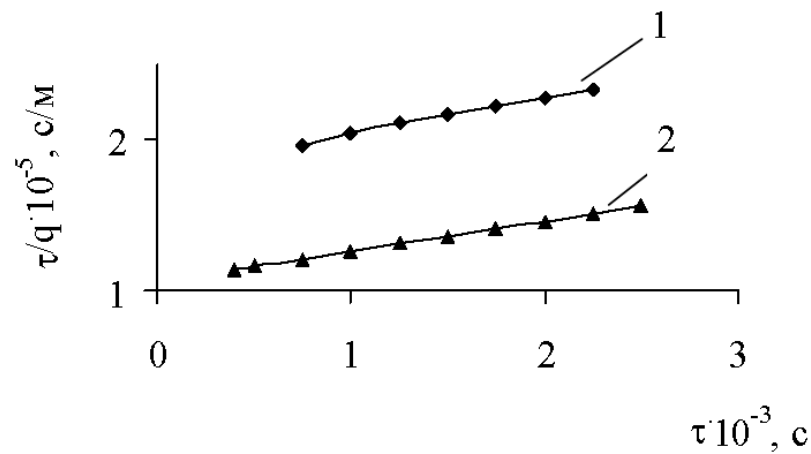


Рис. 3.17. Кінетика мікрофільтрації стічної води м. Києва через МФМ без попереднього фільтрування вихідної води (1) та після нього (2) в координатах механізму фільтрування із поступовим закупорюванням кожної пори багатьма частинками при робочому тиску $P = 0,2$ МПа

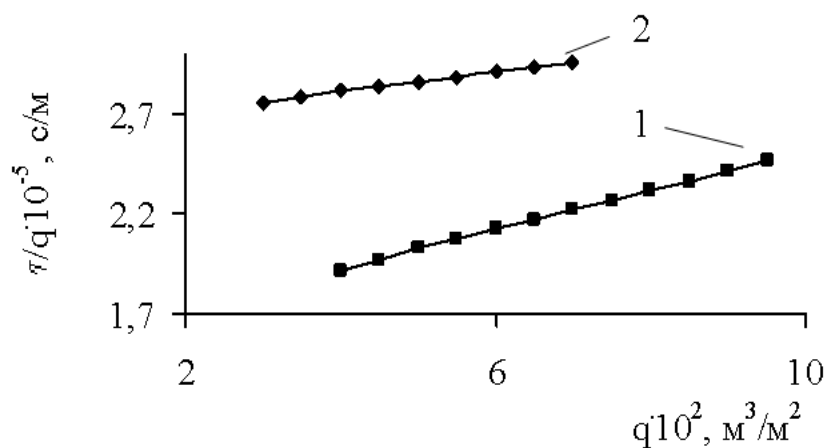


Рис. 3.18. Кінетика мікрофільтрації стічної води м. Києва через МФМ без попереднього фільтрування вихідної води (1) та після нього (2) в координатах механізму фільтрування із утворенням осаду на поверхні мембрани при робочому тиску $P = 0,2$ МПа

Із отриманих залежностей видно, що фільтрування через МФМ із глинистих мінералів в обох варіантах відбувалося зі зміною його механізму від поступового закупорювання пор декількома частинками до відкладення осаду забруднюючих речовин на поверхні мембрани. При цьому попередня обробка стічної води фільтруванням сприяла уповільненню процесу закупорювання пор МФМ, покращуючи умови її роботи (рис. 3.17), що підтверджується значеннями констант фільтрування (табл. 3.2) і пояснюється так само, як і у випадку використання мікрофільтрів із оксидної кераміки (підрозд. 3.2.1) [203].

Таблиця 3.2

Константи рівнянь фільтрування стічної води м. Києва крізь мікрофільтраційні мембрани із глинистих мінералів

Вид попередньої обробки стічної води	P, МПа	$k_2 \cdot 10^2, \text{м}^{-1}$	$k_4 \cdot 10^7, \text{м}^{-2} \cdot \text{с}$
МФ	0,2	0,240	0,1
Ф + МФ	0,2	0,201	0,051

Примітка: Ф – фільтрування; МФ – мікрофільтрація

В процесі очищення стічних вод м. Києва МФМ відбувалося погіршення їх робочих характеристик (при тривалості фільтрації ~ 7 год питома продуктивність мікрофільтраційних мембран знижувалася \sim в 2 рази) (рис. 3.15). Це викликає необхідність регенерації МФМ [135, 192], яку проводили зворотним потоком пермеату.

На рис. 3.19 показана ефективність промивки керамічних мікрофільтраційних мембран із глинистих мінералів із закупореними порами і шаром осаду на його поверхні, тобто за умов найбільш несприятливих для проведення даного процесу. Проведення промивки при тиску $P < 0,4$ МПа привело до відновлення характеристик МФМ менше, ніж наполовину через 20 хв після початку процесу (криві 1, 2), що призводить до збільшення об'єму промивних вод. При підвищенні тиску до 0,4 МПа (крива 3) вже через 5 хв спостерігалася відновлення I_w МФМ на 39,5 %, а через 20 хв ця величина

збільшилася у 2 рази. Підвищення тиску ($P > 0,4$ МПа) (крива 4) супроводжувалося незначним покращенням характеристик відновлення фільтруючого елементу у порівнянні із даними, отриманими при проведенні процесу при 0,4 МПа – на (2,4-2,8) %, що не є доцільним [210].

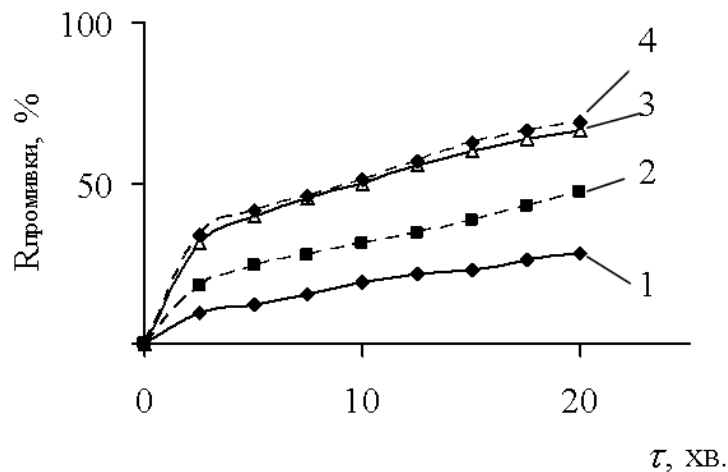


Рис. 3.19. Вплив тривалості регенераційної промивки МФМ на ефективність відновлення їх питомої продуктивності (за дистильованою водою) при різних тисках, МПа: 0,1 (1); 0,2 (2); 0,4 (3); 0,6 (4)

Для досягнення більшої ефективності регенераційних промивок їх необхідно проводити до того, як пори МФМ будуть закупорені забрудненнями води, тобто промивку таких мембран необхідно проводити через кожні (13-15) хв протягом (20-30) с [135, 189, 197, 206, 210].

Використання МФМ і мікрофільтрів із оксидної кераміки для очищення стічної води м. Києва після попередньої обробки останньої фільтруванням через кварцовий пісок із розміром фракції (1-2) мм забезпечило отримання фільтрату необхідної якості за каламутністю. При цьому при використанні керамічних мікрофільтраційних мембран із глинистих мінералів вилучення фосфат-іонів не відбувалося. Це створило сприятливі умови для подальшої нанофільтраційної або зворотноосмотичної обробки фосфатвмісних стічних вод, що підтверджується даними лазерного аналізу отриманого мікрофільтраційного пермеату, в якому переважна кількість частинок (84,3 %)

була розміром (0,5-5) мкм (рис. 3.20), що задовольняло необхідні вимоги до вхідної води [185, 186, 189, 192].

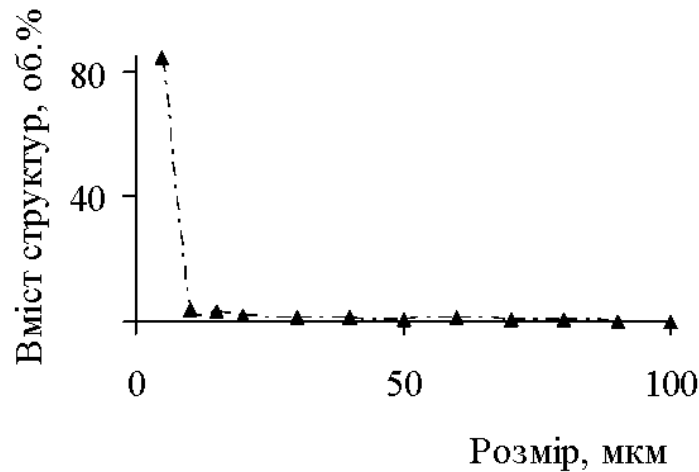


Рис.3.20. Розподіл мікрочастинок за розмірами у стічній воді після її фільтрування через кварцовий пісок фракцією (1,0-2,0) мм та очищення на керамічних МФМ

Разом із тим, застосування мікрофільтрів із оксидної кераміки супроводжувалось стрімким – (2-4) хв. – зменшенням I_w нижче встановленої межі, що негативно відображалось на тривалості їх роботи. Крім того, забруднення пор мікрофільтру із оксидної кераміки відбувалось швидше і інтенсивніше, ніж МФМ (табл. 3.2, 3.3), що викликало необхідність проведення додаткових промивок та негативно впливало на ефективність і стабільність процесу попередньої обробки води.

3.3. Фізико-хімічні закономірності ультрафільтраційної обробки води

В останні роки перспективним напрямком у проведенні попередньої обробки стічних та поверхневих вод перед їх нанофільтраційним або зворотноосмотичним очищенням є використання ультрафільтрації (УФ) [135, 138, 140, 142, 146, 157, 182, 186, 195, 197, 211-214]. Вона використовується

для видалення завислих речовин, крупних органічних та колоїдних домішок, бактерій та інших забруднень, розміри яких перевищують розміри пор УФ мембран. Це суттєво покращує роботу ЗО установок, подовжує міжрегенераційний період, значно знижує матеріальні витрати та об'єм відходів. Крім того, зацікавленість даним методом обумовлена можливістю широкого його впровадження як на очисних спорудах міст, так і в компактних установках середньої продуктивності, особливо при реконструкції систем хімічного водоочищення [157, 213, 215, 216].

Дослідження впливу робочого тиску на основні характеристики ультрафільтраційної мембрани УПМ-20 (затримуючу здатність та питому продуктивність) проводили на модельних розчинах із вихідною концентрацією фосфатів (31,5-560) мг/дм³ у дистильованій воді.

При підвищенні робочого тиску процесу від 0,1 до 0,5 МПа затримуюча здатність ультрафільтраційної мембрани зменшувалась практично до нуля, що відмічалось для всього діапазону обраних концентрацій та спричинене підвищенням рушійної сили процесу (рис. 3.21) [199].

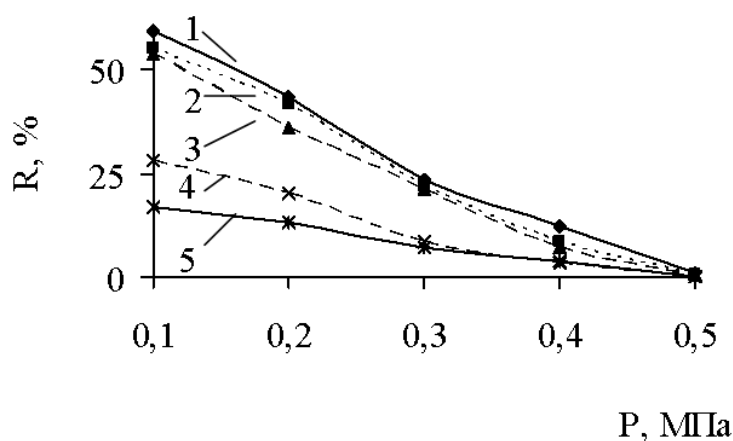


Рис. 3.21. Залежність затримуючої здатності (R) мембрани УПМ-20 за фосфат-іонами від величини робочого тиску при коефіцієнті відбору пермеату $k = 10\%$ та вихідній концентрації ($C_{\text{вих}}$) фосфатів, мг/дм³: 31,5 (1); 56,0 (2); 130 (3); 300 (4); 560 (5)

Максимальна затримуюча здатність за фосфатами (59,2 %) спостерігалась при найменшій їх концентрації (31,5 мг/дм³) і робочому тиску 0,1 МПа (рис. 3.23, крива 1). Отримані результати можна пояснити гідратацією мембрани з наступним утворенням на її поверхні шару зв'язаної води, в якому вода втрачає здатність розчиняти в собі електроліти, перешкоджаючи тим самим їх потраплянню у пермеат. Збільшення вихідної концентрації фосфатів при сталому робочому тиску, імовірно, супроводжувалося потоншенням шару зв'язаної води та зменшенням кількості вільної води в розчині з наступним її переходом у вторинні та первинні гідратні оболонки фосфат-іонів, що врешті сприяло зменшенню їх розмірів [146] і зниженню R мембрани в (1,1-3,5) рази.

Питома продуктивність мембрани УПМ-20 при підвищенні робочого тиску зростала лінійно (рис. 3.22, криві 1-3), що пов'язано зі збільшенням рушійної сили процесу і свідчить про відсутність деформацій мембрани. Незначні відхилення залежностей від лінійних (криві 4, 5) спричинені впливом концентраційної поляризації [135, 142, 146, 192, 202, 204, 213].

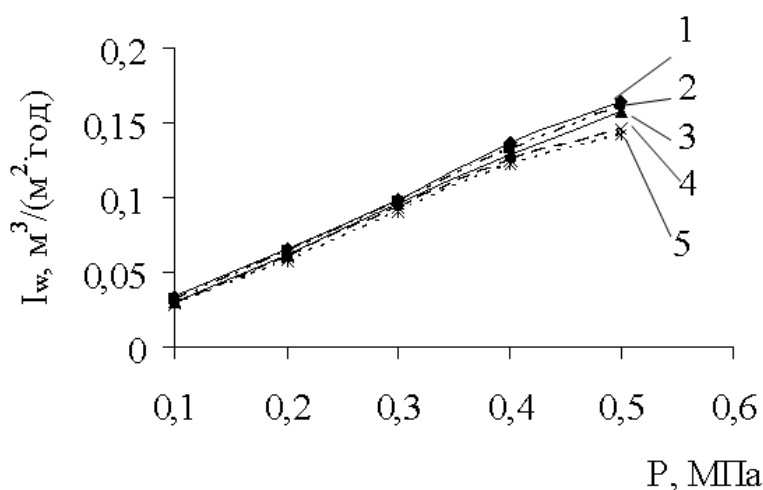


Рис. 3.22. Залежність питомої продуктивності (I_w) мембрани УПМ-20 від величини робочого тиску при коефіцієнті відбору пермеату $k = 10\%$ та вихідній концентрації ($C_{\text{вих}}$) фосфат-іонів, мг/дм³: 31,5 (1); 56,0 (2); 130 (3); 300 (4); 560 (5)

Підвищення вихідної концентрації фосфатів при постійних значеннях робочого тиску приводило до незначного зниження значень I_w мембрани, що пов'язане як із підвищенням осмотичного тиску розчину, так і зростанням опору зовнішньої дифузії (зі сторони розчину, який розділяється) [142, 204].

Таким чином, доцільним тиском для проведення УФ дефосфатування води є 0,5 МПа.

В практиці водоочищення ультрафільтрація використовується як самостійно, так і у поєднанні із іншими методами очищення води [135, 138, 140, 142, 186, 197, 212-214, 217, 218].

Ультрафільтраційну обробку стічної води м. Києва проводили при робочому тиску 0,5 МПа у двох варіантах. В першому – стічну воду безпосередньо подавали на мембранне очищення, у другому – після фільтрування крізь піщаний фільтр із фракцією кварцового піску (1-2) мм [189].

В обох випадках збільшення коефіцієнту відбору пермеату супроводжувалось зменшенням його каламутності відповідно на (96,0-98,3) та (99,4-99,9) % (рис. 3.23, криві 1, 1'). При цьому затримуюча здатність мембрани за фосфатами збільшувалась і при $k \sim 64$ % становила відповідно 48,9 та 53,6 % (криві 2, 2'). Отримані дані свідчать про утворення шару дрібнодисперсних домішок води на мембранній поверхні (рис. 3.1, 3.8), що в свою чергу створило додатковий бар'єр для переносу фосфатів через мембрану [135, 142, 146, 213]. Відмінність значень затримуючої здатності мембрани за фосфатами на початку процесу у 2,1 рази викликана різним ступенем забрудненості вихідної води, яка подавалась на УФ обробку. При цьому питома продуктивність УФ мембрани в обох варіантах обробки стічної води різко зменшилась (рис. 3.24), що викликано забрудненням пор мембрани із наступним утворенням шару осаду на її поверхні.

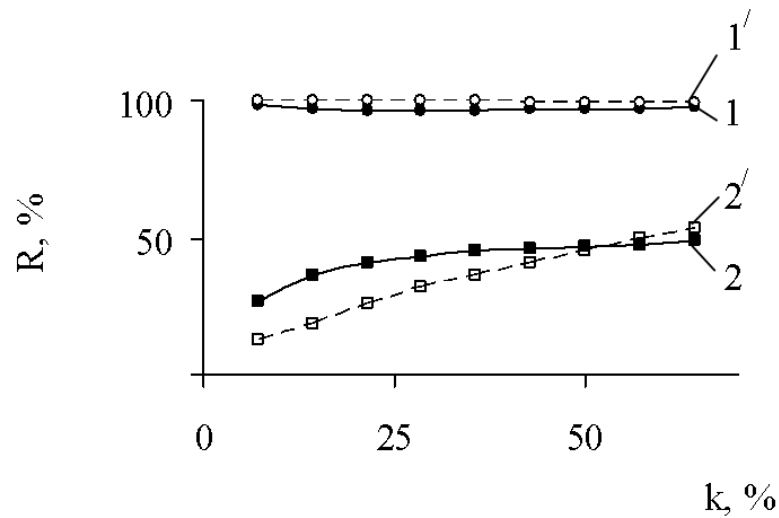


Рис. 3.23. Вплив коефіцієнту відбору пермеату на каламутність (1, 1') та затримуючу здатність за фосфат-іонами (2, 2') мембрани УПМ-20 при безпосередній обробці вихідної води (1, 2) та після її попереднього фільтрування через кварцовий пісок із крупністю фракції (1-2) мм (1', 2')

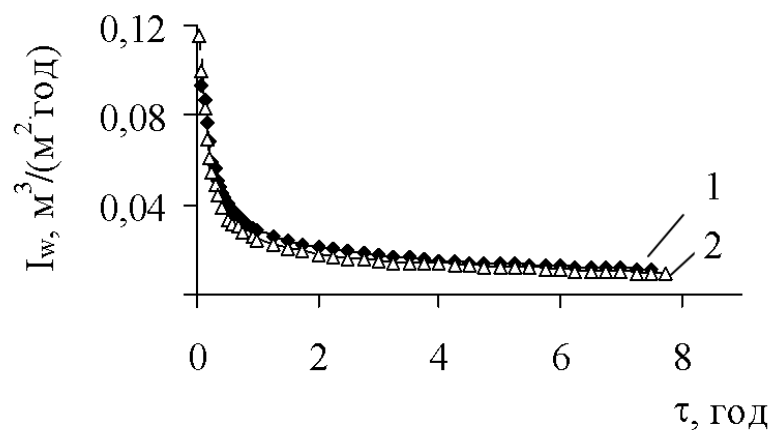


Рис. 3.24. Вплив тривалості ультрафільтраційної обробки на питому продуктивність мембрани при безпосередній обробці вихідної води (1) та після її попереднього фільтрування через кварцовий пісок із крупністю фракції (1-2) мм (2)

Значніше погіршення даної характеристики (I_w) спостерігалось для другого варіанту, оскільки мікрочастинки в попередньо відфільтрованій воді були більш дрібнодисперсними, що викликало щільніше закупорювання пор мембрани [142, 146, 213, 219]. При цьому потреба регенерації УФ мембрани в обох варіантах обробки води виникала вже через 10 хв після початку фільтрації, що відповідало (4,5-11,0) % відбору пермеату [135, 181, 192, 195].

Відомо, що однією із основних проблем обробки води ультрафільтрацією є забруднення мембрани, яке вкрай небажане, оскільки призводить до погіршення її робочих характеристик [135, 142, 186, 192, 202, 213, 217, 220]. Для визначення більш сприятливих умов роботи мембран була проведена графічна обробка кінетичних даних ультрафільтраційного очищення води (рис. 3.25, 3.26), що дозволило визначити механізм процесу [206, 219].

Із рис. 3.25 видно, що в обох випадках відбувалось закупорювання пор мембрани кількома частинками (криві 1, 1'). При цьому у випадку УФ обробки води попередньо очищеної фільтруванням, цей процес проходив швидше і інтенсивніше, про що свідчить відмінність тривалості процесів (56,5 та 39,5 хв). Експериментальні дані підтверджуються нахилом відповідних прямих та значеннями констант фільтрування (табл. 3.3) [146, 220].

Таблиця 3.3

Константи рівнянь ультрафільтрації стічної води м. Києва

Вид попередньої обробки стічної води	P, МПа	$k_2 \cdot 10^{-2}, \text{м}^{-1}$	$k_3 \cdot 10^{-2}, \text{м}^{-1}$	$k_4 \cdot 10^{-7}, \text{м}^{-2} \cdot \text{с}$
МФ	0,5	0,136	0,124	0,096
Ф + МФ	0,5	0,150	0,190	0,066

Примітка: Ф – фільтрування; МФ – мікрофільтрація

Подальша фільтрація проходила за проміжним механізмом (рис. 3.25, криві 2, 2'), інтенсивність якого у першому випадку була меншою, ніж у другому (табл. 3.3). Після цього відбувалася зміна механізму фільтрування і починалося відкладення шару осаду на мембранній поверхні (рис. 3.26).

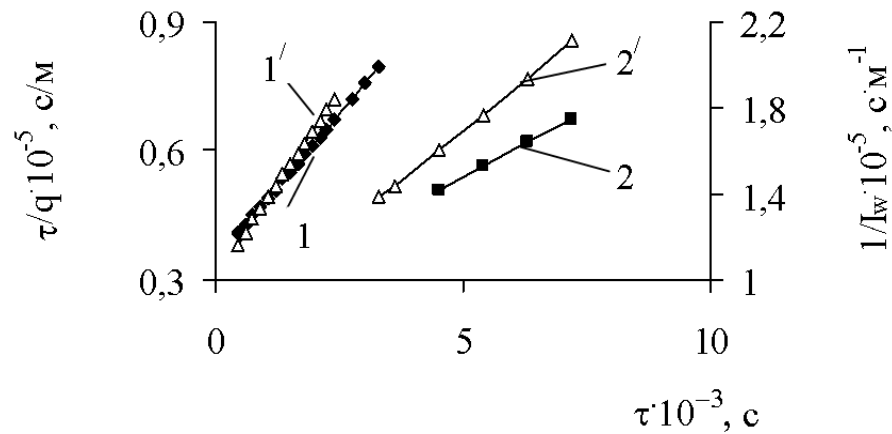


Рис. 3.25. Кінетика ультрафільтрації стічної води м. Києва без попереднього фільтрування вихідної води (1, 2) та після нього (1', 2') в координатах механізму фільтрування із поступовим закупорюванням кожної пори багатьма частинками (1, 1') та фільтрування за перехідним механізмом (2, 2'); $P = 0,5$ МПа

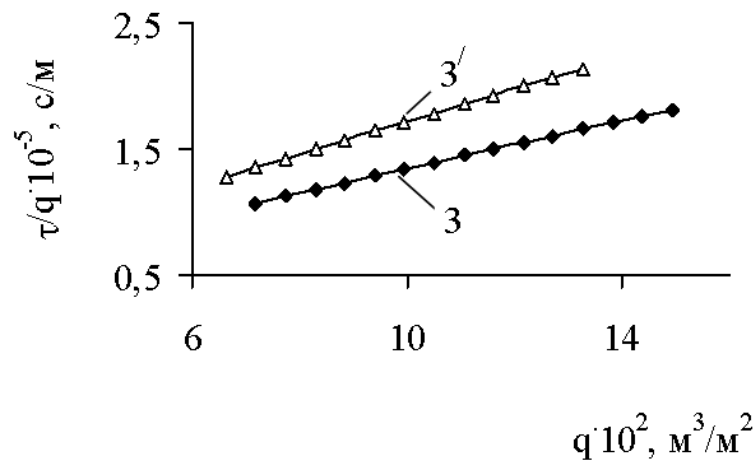


Рис. 3.26. Кінетика ультрафільтрації стічної води м. Києва без попереднього фільтрування вихідної води (3) та після нього (3') в координатах механізму фільтрування із відкладенням осаду на поверхні мембрани; $P = 0,5$ МПа

Таким чином, використання ультрафільтрації з метою попередньої підготовки стічної води м. Києва для їх подальшої нанофільтраційної або зворотноосмотичної обробки є недоцільним, оскільки в ході даного процесу відбувалось забруднення пор мембрани, що призводило до погіршення її робочих характеристик, викликаючи необхідність додаткових регенерацій. Разом із тим, в обох варіантах відбувалось вилучення із води фосфатів відповідно на (27-49) та (12,6-53,6) %, що є недостатнім для ефективної подальшої їх утилізації та потребує дефосфатування як пермеату, так і ретентату.

Висновки до розділу 3

Вивчено фізико-хімічні закономірності методів попередньої підготовки реальної води із підвищеною каламутністю (фільтрування крізь зернисті завантаження, мікрофільтрації крізь керамічні мембрани та ультрафільтрації) для їх подальшого баромембранного очищення.

Встановлено, що використання фільтрування крізь кварцовий пісок із розміром фракції 1-2 мм сприяло зниженню каламутності води на (58-81) %, але не забезпечувало досягнення вимог на вхідну воду до нанофільтраційних та зворотноосмотичних установок.

Проведено випробування та показано можливості застосування керамічних мікрофільтрів із оксидної кераміки та мікрофільтраційних мембран із глинистих мінералів для попередньої підготовки вод із підвищеною каламутністю перед їх подальшим нанофільтраційним або зворотноосмотичним очищенням.

Встановлено механізм процесу мікрофільтрації фосфатвмісних вод. Показано, що використання керамічних мікрофільтраційних мембран із глинистих мінералів для попереднього очищення фосфатвмісних стічних вод із підвищеною каламутністю супроводжувалося меншим забиванням пор

фільтруючого елементу, що покращує умови роботи установки і сприяє подовженню терміну її експлуатації. Процес в обох випадках відбувався зі зміною механізму фільтрування від поступового закупорювання пор декількома частинками до відкладення осаду забруднюючих речовин на поверхні мембрани.

Встановлена висока ефективність поєднання фільтрування крізь кварцовий пісок та мікрофільтрації крізь МФМ для попередньої підготовки стічних вод із підвищеною каламутністю – пермеат відповідає вимогам за каламутністю до вхідної води для зворотноосмотичних установок.

Виявлено, що використання ультрафільтрації для попереднього очищення фосфатвмісних вод із підвищеною каламутністю є недоцільним, оскільки призводить до швидкого зниження питомої продуктивності мембрани та вилучення фосфат-іонів, що створює необхідність дефосфатування як ретентату, так і пермеату та є небажаним для подальшої утилізації фосфатів.

Отримані результати свідчать про доцільність застосування поєднання фільтрування крізь кварцовий пісок із крупністю фракції (1-2) мм та мікрофільтрації через фільтри із глинистих мінералів як попередньої обробки фосфатвмісних стічних вод із підвищеною каламутністю для їх подальшого очищення нанофільтруванням або зворотним осмосом.

РОЗДІЛ 4

ЗАКОНОМІРНОСТІ ДЕФОСФАТУВАННЯ ВОДИ НАНОФІЛЬТРАЦІЄЮ ТА ЗВОРОТНИМ ОСМОСОМ НИЗЬКОГО ТИСКУ

Альтернативою традиційним методам дефосфатування води є нанофільтрація та зворотний осмос низького тиску. Це пов'язано із ефективністю, економічністю та можливістю використання останніх як у локальних побутових, так і у промислових установках. У багатьох випадках мембрани виявляються єдиною доступною технологією, яка дозволяє знизити кольоровість, вміст органічних сполук і забруднень в іонній формі, в тому числі і нутрієнтів [155, 198, 221, 222]. В той же час, важливою умовою застосування цих методів для очищення води від фосфатів є можливість глибокого концентрування останніх, що дозволяє ефективно переробляти відходи, які утворюються. Однак, ЗО мембрани проявляють більшу селективність за умов знесолювання води, тоді як нанофільтраційні – мають більшу питому продуктивність, що, в свою чергу, знижує вірогідність впливу концентраційних явищ. Тому необхідно обґрунтувати межі концентрацій фосфат-іонів у воді, за яких використання зазначених методів буде найбільш доцільним.

4.1. Вплив робочого тиску, вихідної концентрації фосфат-іонів та коефіцієнту відбору пермеату на нанофільтраційне дефосфатування води

Нанофільтрацію використовують, як правило, у випадках, коли немає необхідності у значному затримуванні однозарядних іонів (натрію, калію, хлору і т.д.), однак необхідно видалити із розчину багатозарядні іони (кальцію, магнію, сульфатів), а також низькомолекулярні органічні сполуки [140, 221, 223, 224].

Робочий тиск, температура та вихідна концентрація розчинених речовин є визначальними факторами для ефективного баромембранного розділення і, навіть, можливості його проведення [169, 195, 225, 226].

Дослідження основних робочих характеристик мембран – затримуючої здатності (R) та питомої продуктивності (I_w) – здійснювали на модельних розчинах двоаміщеного фосфату натрію у дистильованій воді в інтервалі вихідних концентрацій фосфатів від 6 до 620 мг/дм³. Експерименти проводили в лабораторній комірці фронтального (непроточного) типу із використанням нанофільтраційної мембрани ОПМН-П (ЗАТ «Полімерсинтез», м. Володимир, Росія) [183].

Відомо, що солепроникність мембран зростає зі збільшенням температури. При цьому співвідношення між потоками солі і води, які проникають крізь мембрану, приблизно постійні при різних температурах. Тому вважають, що затримуюча здатність мембрани практично не залежить від температури. Зміни питомої продуктивності композитних мембран при зміні температури є незначними (табл. 4.1) [225].

Таблиця 4.1

Коефіцієнти температурної кореляції для питомої продуктивності поліамідних мембран

Температура, °С	4	10	16	21	25	27	32
Коефіцієнт температурної кореляції	0,48	0,60	0,73	0,88	1,00	1,06	1,26

Все сказане вище справедливе для температурного інтервалу від 20 до 40 °С. При більш високій температурі порушується впорядкованість у розташуванні води в порах мембрани і зменшується товщина шару зв'язаної води. Одночасно спостерігаються ефекти, пов'язані з дегідратацією іонів [225]. Також підвищення температури сприяє зростанню швидкості гідролізу полімеру мембрани, що скорочує тривалість її придатності.

Всі експерименти проводили при температурі $\sim 20^\circ\text{C}$, тому можна вважати, що цей фактор за даних умов практично не впливає на основні робочі характеристики процесів баромембранного розділення.

Залежність затримуючої здатності нанофільтраційної мембрани від величини робочого тиску показала, що при невеликому значенні вихідної концентрації ($C_{\text{вих}}$) фосфатів (6 мг/дм^3) підвищення робочого тиску від 0,5 до 2,0 МПа супроводжувалось зростанням R мембрани за фосфатами ($R_{\text{ф}}$) від 87,5 до 95 %. Це пов'язано із тим, що при збільшенні робочого тиску зростає потік води через мембрану та зменшується вклад дифузії у трансмембранний потік фосфатів. За таких умов знижується вплив внутрішньодифузійної кінетики на процес затримки компоненту (рис. 4.1, крива 1). При подальшому підвищенні тиску до 2,5 МПа значення $R_{\text{ф}}$ знижувалось до 92 % внаслідок посилення концентраційних явищ. Збільшення вихідної концентрації фосфат-іонів супроводжувалось незначним зниженням $R_{\text{ф}}$ мембрани ОПМН-П внаслідок посилення впливу концентраційної поляризації (КП) (криві 2, 3).

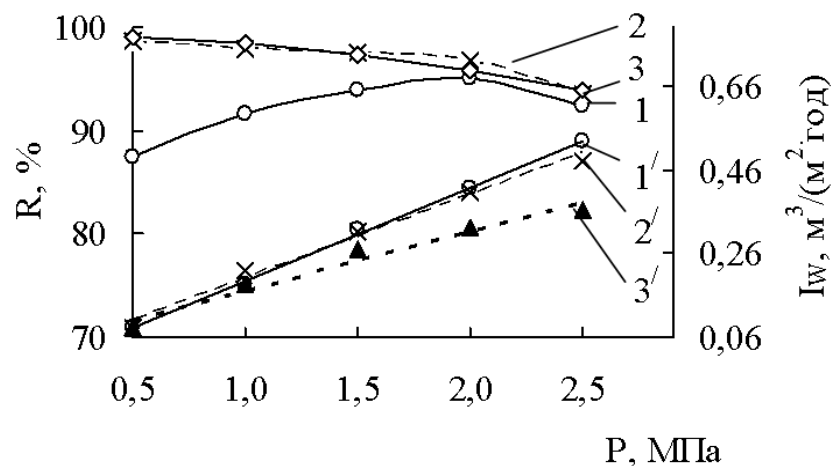


Рис. 4.1. Залежність затримуючої здатності за фосфат-іонами (1-3) і питомої продуктивності (1'-3') мембрани ОПМН-П від величини робочого тиску при коефіцієнті відбору пермеату $k = 10\%$ і вихідній концентрації фосфат-іонів, мг/дм^3 : 1, 1' – 6; 2, 2' – 62; 3, 3' – 620

Питома продуктивність мембрани ОПМН-П в інтервалі тисків (0,5-2,5) МПа зростала у всьому діапазоні концентрацій (рис. 4.1, криві 1'-3'), що пов'язано зі збільшенням рушійної сили процесу і незначним впливом концентраційної поляризації. Лінійний характер залежностей свідчить про відсутність деформацій мембрани.

Із отриманих даних видно, що дефосфатування води мембраною ОПМН-П доцільно проводити при робочому тиску 1,5 МПа, що підтверджується технічними характеристиками досліджуваної мембрани (табл. 2.3).

Одним із важливих чинників, які впливають на робочі характеристики мембран, є коефіцієнт відбору очищеної води (пермеату) (k). Встановлення залежності робочих характеристик мембрани від цього показника дозволяє досягти не тільки необхідної якості пермеату, але і дає змогу максимально сконцентрувати розчин. Слід відзначити, що отримання максимального значення k забезпечує як підвищення економічності процесу, так і можливість подальшої ефективної утилізації концентрату (ретентату).

Залежність затримуючої здатності від коефіцієнту відбору пермеату показана на рис. 4.2. Із отриманих даних (крива 1) видно, що нанофільтрація сильно розбавлених розчинів ($C_{\text{вих}} = 6 \text{ мг/дм}^3 = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$) супроводжувалось незначним збільшенням значень затримуючої здатності мембрани за фосфат-іонами при $k = (10-30) \%$, що можна пояснити зменшенням впливу внутрішньодифузійної кінетики на процес затримки компонентів. Подальше проведення процесу сприяло концентруванню розчину (концентрація фосфатів у ньому підвищувалась до $\sim 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$) і, як наслідок, досягненню постійних значень $R_{\text{ф}} = 97,5 \%$ при $k = (30-70) \%$. Підвищення коефіцієнту відбору пермеату супроводжувалось зниженням затримуючої здатності мембрани до $96,7 \%$ внаслідок КП [169, 185, 225].

Підвищення вихідної концентрації фосфатів до 30 та 60 мг/дм³ (відповідно $3,2$ та $6,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$) привело до досягнення постійних значень $R_{\text{ф}}$ при відповідно $k < 60$ та 50% із подальшим погіршенням даної

характеристики (рис. 4.2, криві 2, 3). Підвищення вмісту фосфатів у вихідному розчині до 120 та 200 мг/дм³ сприяло постійному зниженню R_f відповідно до 92,3 та 92,5 % при $k < 90$ % внаслідок впливу КП (криві 4, 5).

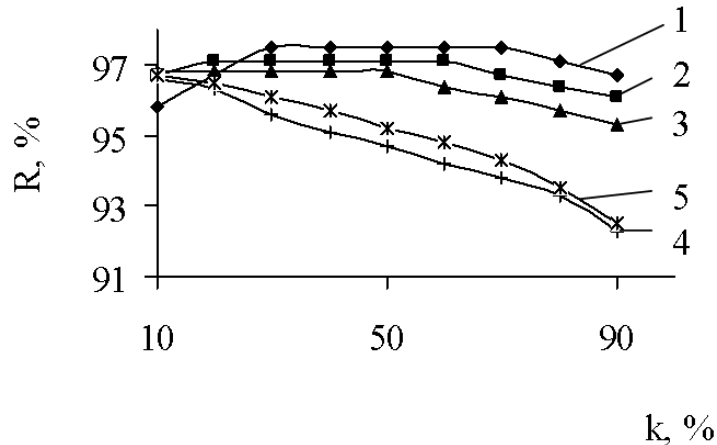


Рис. 4.2. Залежність затримуючої здатності за фосфат-іонами мембрани ОПМН-П від коефіцієнту відбору пермеату при $P = 1,5$ МПа і вихідній концентрації фосфат-іонів, мг/дм³: 1 – 6; 2 – 30; 3 – 60; 4 – 120; 5 – 200

Із отриманих даних (табл. 4.2) видно, що при нанофільтрації розчинів із вихідним вмістом фосфатів $C_{\text{вих}} < 100$ мг/дм³ ГДК за фосфатами на скид у каналізацію (8 мг/дм³) досягалось при максимальному відборі пермеату ($k < 90$ %). Очищення більш концентрованих розчинів, тобто із $C_{\text{вих}}$ фосфат-іонів, мг/дм³: 100; 120; 130; 150; 200 призводило до перевищення ГДК на скид у каналізацію за фосфатами при відповідно $k > 80$; 70; 70; 50; 30 %.

Таблиця 4.2

Вплив коефіцієнта відбору нанофільтраційного пермеату на вміст у ньому фосфат-іонів при їх різних вихідних концентраціях і $P = 1,5$ МПа

$C_{\text{вих}}$, мг/дм ³	Коефіцієнт відбору, % / $C_{\text{перм.}}$, мг/дм ³						
	30	40	50	60	70	80	90
1	2	3	4	5	6	7	8
6	0,15	0,15	0,15	0,15	0,2	0,2	0,2

Продовження таблиці 4.2

1	2	3	4	5	6	7	8
30	0,5	0,65	0,65	0,65	0,75	0,85	1,5
60	0,75	0,75	0,75	1,0	2,0	3,0	4,5
100	4,51	4,96	6,31	5,73	6,12	6,71	8,14
120	5,27	5,81	6,36	6,9	7,45	8,31	9,62
130	5,62	6,20	6,81	7,38	7,98	8,7	10,34
150	6,29	6,96	7,65	8,33	9,02	10,3	11,73
200	7,72	8,62	9,54	10,43	11,36	12,4	14,98

Примітка: жирним шрифтом відмічені значення концентрацій фосфат-іонів, які перевищують норми ГДК на скид у каналізацію (8 мг/дм³).

Питома продуктивність мембрани ОПМН-П залишалась постійною при фільтруванні розчинів у діапазоні концентрацій від 6 до 200 мг/дм³ при $k = (60-70) \%$ (рис. 4.3, криві 1-5). Погіршення значень I_w при подальшому збільшенні k пов'язано зі зменшенням впливу внутрішньодифузійної кінетики на процес. Так само пояснюються і менші значення питомої продуктивності при однаковому коефіцієнті відбору пермеату при фільтруванні більш концентрованих розчинів.

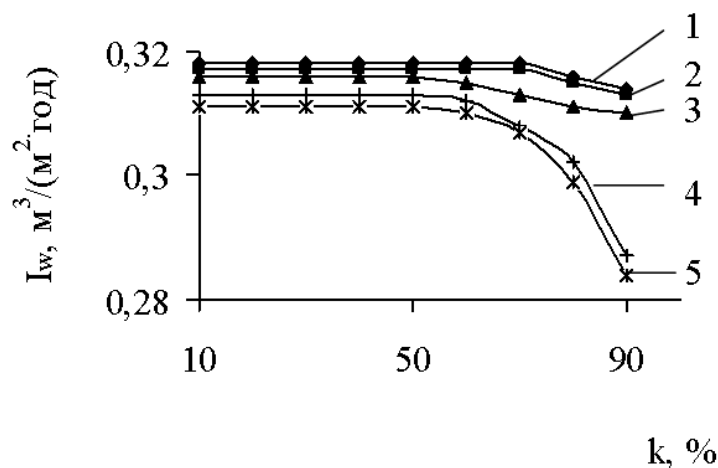


Рис. 4.3. Залежність питомої продуктивності мембрани ОПМН-П від коефіцієнту відбору пермеату при $P = 1,5$ МПа і вихідній концентрації фосфат-іонів, мг/дм³: 1 – 6; 2 – 30; 3 – 60; 4 – 120; 5 – 200

Проведені дослідження показали, що НФ є ефективним методом дефосфатування розчинів із вихідним вмістом у них фосфатів ≤ 130 мг/дм³.

4.2. Вплив фонового електроліту на дефосфатування води нанофільтрацією

Стічні води характеризуються широким спектром забруднень, які можуть суттєво впливати на процес розділення, тому необхідно визначити їх вплив на нанофільтраційне дефосфатування води. Дослідження впливу фонових електролітів на цей процес проводили на модельних розчинах на основі дистильованої води із вмістом фосфат-іонів 25,0 мг/дм³, що відповідало середній їх концентрації у фосфатвмісних стічних водах.

4.2.1. Вплив хлоридів на очищення води від фосфатів нанофільтрацією

Із рис. 4.4 видно, що збільшення вмісту хлорид-іонів від 25 до 500 мг/дм³ у вихідному розчині призводило до погіршення затримування фосфат-іонів нанофільтраційною мембраною як зі збільшенням коефіцієнту відбору пермеату, так і з підвищенням вихідної концентрації хлорид-іонів у розчині. Так, при $k = 10\%$ значення $R_{\text{ф}}$ становило 97,9 та 96,3 %, а при $k = 90\%$ зменшувалось до 88,5 та 83,1 % відповідно, при вихідному вмісті хлорид-іонів у розчині 25 та 500 мг/дм³. Це пояснюється збільшенням загальної мінералізації розчину внаслідок підвищення вмісту хлорид-іонів і приводить до зменшення радіусу гідратованих фосфат-іонів через видалення води із їх вторинних, а потім і первинних гідратних оболонок. При цьому більш концентровані розчини мають більший осмотичний тиск, що при сталому робочому тиску процесу спричиняє зменшення товщини шару зв'язаної води, який утворюється в порах і на поверхні мембрани та сприяє погіршенню її

селективності. Це відповідає капілярно-фільтраційній моделі мембранної проникності [146, 169, 225, 226]. Крім того, зі збільшенням іонної сили вихідного розчину та/або величини k відбувається посилення впливу КП, що також негативно відображається на R_{ϕ} мембрани.

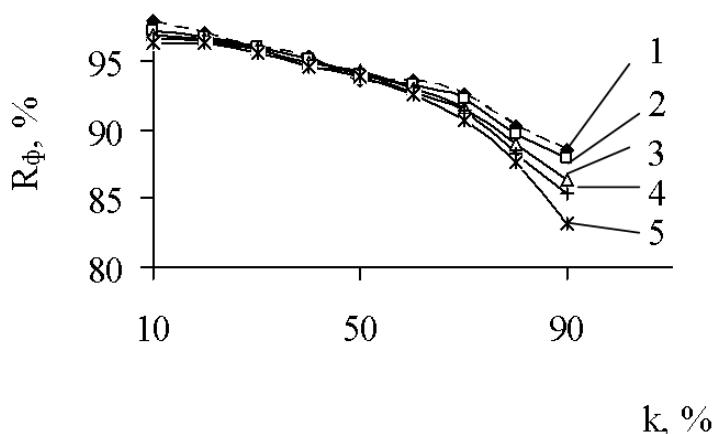


Рис. 4.4. Залежність затримуючої здатності за фосфат-іонами мембрани ОПМН-П від коефіцієнту відбору пермеату при $P = 1,5$ МПа при різних концентраціях СГ, мг/дм³: 1 – 25; 2 – 50; 3 – 100,2; 4 – 250; 5 – 500; $C_{\phi} = 25$ мг/дм³; рН $\sim 7,5$

Важливу роль при НФ розділенні відіграє зарядовий (електрохімічний) механізм мембранного проникнення [140, 142, 155, 221, 226-230]. Відомо, що мембрана ОПМН-П за умов проведення досліджень є негативно зарядженою (рН модельних розчинів 7,0-7,5) за рахунок дисоціації карбоксильних груп її поверхневого селективного поліамідного шару при контакті з водою із утворенням ПЕШ. У даному випадку залишки карбоксильних груп $-\text{COO}^-$ полімеру будуть потенціаловизначальними іонами, а іони H^+ – протиіонами, коіонами можуть виступати іони OH^- [155, 185, 224, 228, 230]. Оскільки фосфат-іони, які за даних умов містяться в основному у формі HPO_4^{2-} [174], також мають негативний заряд, то відштовхуються однойменно зарядженою мембранною поверхнею, дифундуючи від неї у розчин, що позитивно відображається на селективності ОПМН-П по відношенню до них.

Затримуюча здатність мембрани ОПМН-П по відношенню до хлорид-іонів є значно меншою, ніж до фосфат-іонів (рис. 4.5).

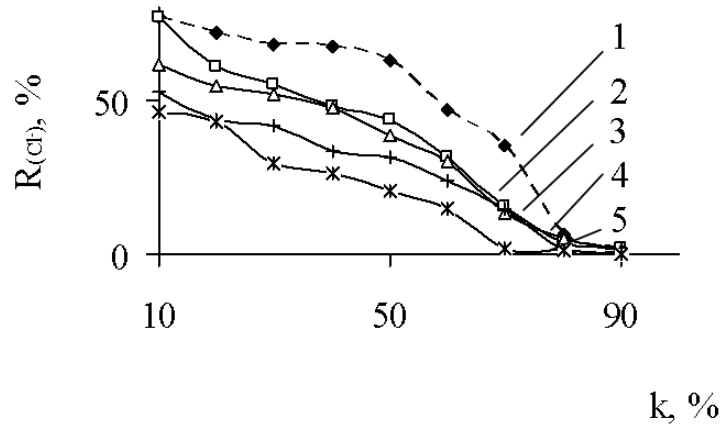


Рис. 4.5. Вплив коефіцієнту відбору пермеату на затримуючу здатність мембрани ОПМН-П за хлорид-іонами при їх вмісті у вихідному розчині, мг/дм³: 1 – 25; 2 – 50; 3 – 100,2; 4 – 250; 5 – 500, P = 1,5 МПа

Менші значення R_{Cl} пояснюються як співвідношенням розмірів пор мембрани до розміру (r) хлорид-іона ($r_{Cl} = 1,81 \text{ \AA}$), який є близьким до розміру молекули води ($r_{H_2O} = 1,38 \text{ \AA}$) [192, 231] і тому легко проходить крізь мембрану, так і менш від'ємним зарядом хлорид-іону по відношенню до заряду фосфат-іонів, що спричиняє слабше електростатичне відштовхування хлорид-, ніж фосфат-іонів від мембранної поверхні у розчин, зменшуючи стеричні перешкоди.

Отримані дані не суперечать капілярно-фільтраційній теорії, згідно з якою процес мембранного проникнення відбувається тим легше, чим меншим є значення енергії гідратації (ΔH), яка становить 352 та 2301 кДж/моль відповідно для хлорид- і гідрофосфат-іонів [169, 232]. Зменшення значень затримуючої здатності мембрани по відношенню до хлорид-іонів зі збільшенням коефіцієнту відбору пермеату можна, як і в попередньому випадку, пояснити впливом КП.

Зниження значень питомої продуктивності нанофільтраційної мембрани при дефосфатуванні розчину спостерігається для всього діапазону концентрацій хлоридів – (25-500) мг/дм³ – при $k = 10-90\%$ (рис. 4.6).

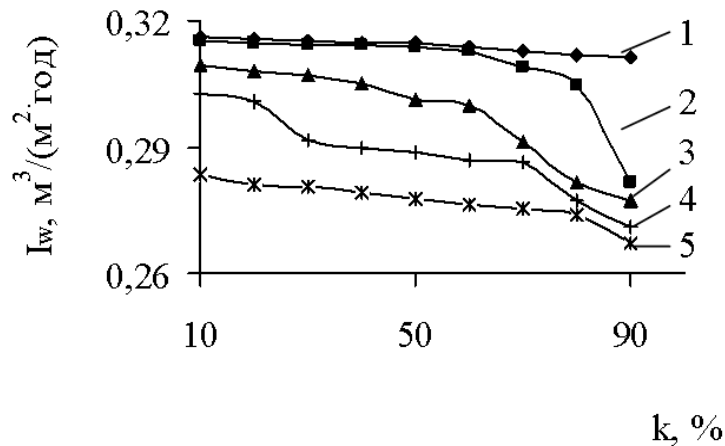


Рис. 4.6. Вплив коефіцієнта відбору пермеату на питому продуктивність мембрани ОПМН-П при очищенні бінарного розчину $\text{HPO}_4^{2-} - \text{Cl}^-$ із вмістом фосфат-іонів 25 мг/дм³ та Cl^- у ньому, мг/дм³: 1 – 25; 2 – 50; 3 – 100,2; 4 – 250; 5 – 500, $P = 1,5$ МПа

Отримані дані пояснюються посиленням впливу КП, яка виникає внаслідок підвищення концентрації солей поряд із мембранною поверхнею. При цьому додавання хлорид-іонів із концентрацією (26-500) мг/дм³ практично не впливає на затримуючу здатність мембрани за фосфатами при $k < 50\%$. Подальше підвищення значень останнього показника супроводжувалось зменшенням затримуючої здатності мембрани за фосфатами, що обумовлено впливом на процес концентраційної поляризації. Разом із тим вміст фосфат-іонів у пермеаті відповідає нормам ГДК на скид у каналізацію ($C_\phi = 4,2-5,5$ мг/дм³ при $k = 90\%$).

4.2.2. Вплив сульфатів на нанофільтраційне очищення води від фосфатів

Селективність НФ мембран по відношенню до одновалентних іонів є меншою, ніж до двовалентних, тому доцільно дослідити вплив сульфатів на дефосфатування води [142, 146, 221, 224, 226, 227].

Збільшення концентрації сульфатів у вихідному розчині від 25 до 500 мг/дм³ та k від 10 до 50 % не впливало на $R_{\text{ф}}$ мембрани ОПМН-П (рис. 4.7), що пояснюється впливом внутрішньодифузійної кінетики на процес. Подальше зменшення значень затримуючої здатності мембрани за фосфатами із підвищенням k обумовлено збільшенням загальної мінералізації розчину, що сприяє виникненню КП.

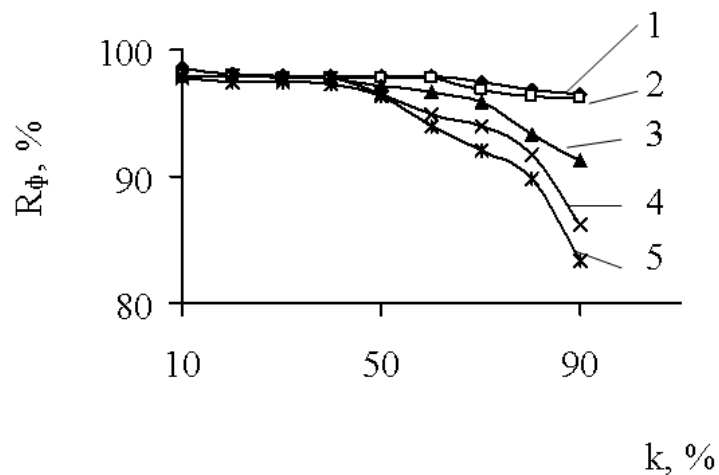


Рис. 4.7. Залежність затримуючої здатності за фосфат-іонами мембрани ОПМН-П від коефіцієнту відбору пермеату при $P = 1,5$ МПа при концентраціях фосфат-іонів 25 мг/дм³ та сульфат-іонів, мг/дм³: 1 – 25; 2 – 50; 3 – 100; 4 – 250; 5 – 500; рН = 7,5-7,6

У порівнянні з характеристиками процесу нанофільтраційного очищення розчину, який містить тільки фосфат-іони (рис. 4.2, крива 2), додавання до фосфатвмісного розчину сульфат-іонів в обраному діапазоні концентрацій, навіть при значному молярному перевищенні за сульфат-іонами ($\text{HPO}_4^{2-}:\text{SO}_4^{2-}$

= 1:20), практично не впливає на значення затримуючої здатності мембрани за фосфатами, що пояснюється конкуруючим переносом іонів через мембрану [169, 225, 226]. При цьому концентрація фосфат-іонів у пермеаті відповідає нормам ГДК на скид у каналізацію і становить (2,75-5,5) мг/дм³.

Значення R мембрани за сульфат- та фосфат-іонами були співрозмірні і становили ~ 98,5 % при $k < 70$ % для концентрації SO_4^{2-} у вихідному розчині (25-250) мг/дм³ (рис. 4.8, криві 1-4) та 98,2 % при $k < 50$ % для $C_{SO_4^{2-}} = 500$ мг/дм³ (крива 5). Подальше погіршення цієї характеристики із підвищенням коефіцієнту відбору пермеату спричинене сумісною дією зменшення гідратної оболонки іонів та виникненням КП [146, 169, 225].

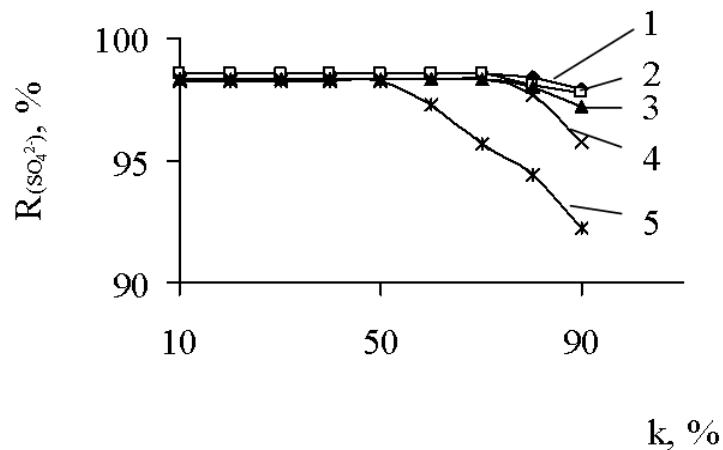


Рис. 4.8. Вплив коефіцієнту відбору пермеату на затримуючу здатність мембрани ОПМН-П за сульфат-іонами при їх вмісті у вихідному розчині, мг/дм³: 1 – 25; 2 – 50; 3 – 100,2; 4 – 250; 5 – 500 та вмісті фосфат-іонів 25 мг/дм³, P = 1,5 МПа

Приблизно однакові величини R мембрани за фосфат- та сульфат-іонами пояснюються співрозмірністю їх зарядів (основна частина фосфатів у розчині знаходиться у вигляді HPO_4^{2-}) та радіусів у гідратованій формі (0,260 та 0,273 нм відповідно) [146, 169, 225, 231, 233].

Однією із причин зниження значень I_w мембрани є вплив внутрішньодифузійної кінетики на процес (рис 4.9, криві 1-5), іншою – КП. Водночас деякі іони, наприклад сульфат-іони, здатні міцно зв'язувати воду не тільки в первинній, але і у вторинній гідратній оболонці, що призводить до зниження I_w вже при понижених концентраціях цих іонів у розчинах [225].

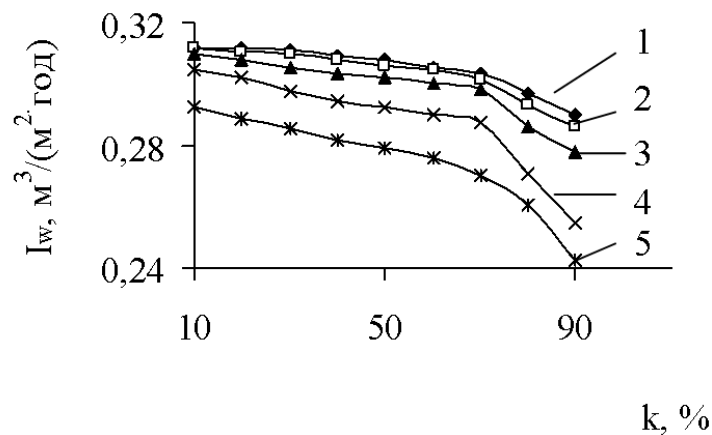


Рис. 4.9. Вплив коефіцієнта відбору пермеату на питому продуктивність мембрани ОПМН-П при очищенні бінарного розчину $\text{HPO}_4^{2-} - \text{SO}_4^{2-}$ із вмістом фосфат-іонів 25 мг/дм^3 та сульфатів у ньому, мг/дм^3 : 1 – 25; 2 – 50; 3 – 100,2; 4 – 250; 5 – 500, $P = 1,5 \text{ МПа}$

Таким чином, додавання сульфат-іонів до фосфатвмісних розчинів не впливало на ефективність вилучення фосфатів нанофільтрацією при $k < 50\%$ із подальшим зниженням даної характеристики при підвищенні ступеню відбору пермеата.

4.2.3. Вплив гідрокарбонат-іонів на дефосфатування води нанофільтрацією

Дослідження впливу гідрокарбонат-іонів на нанофільтраційне вилучення фосфат-іонів із бінарних розчинів показало, що в обраному діапазоні

концентрацій $C_{\text{HCO}_3^-} = (25-500) \text{ мг/дм}^3$ значення $R_{\text{ф}}$ мембрани майже не змінювалось і становило $\sim 98\%$ при $k = 10\%$ (рис. 4.10, крива 1). Подальше зниження зазначеної мембранної характеристики із підвищенням k спричинене впливом КП та зменшенням гідратної оболонки сольватованих іонів (крива 2).

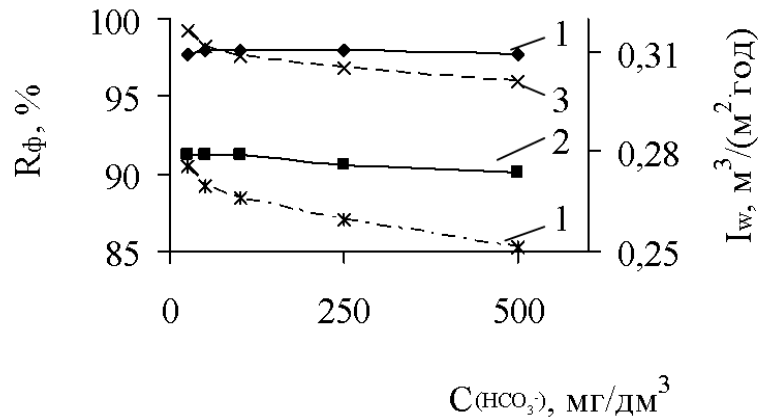


Рис. 4.10. Залежність затримуючої здатності мембрани ОПМН-П за фосфат-іонами (1, 2) та її питомої продуктивності (3, 4) від концентрації гідрокарбонат-іонів при $k = 10\%$ (1, 3) і $k = 90\%$ (2, 4), $P = 1,5 \text{ МПа}$ та концентрації фосфатів 25 мг/дм^3 ; $\text{pH} = 7,67-8,38$

Як видно із рис. 4.10, питома продуктивність мембрани зменшувалась як із підвищенням концентрації гідрокарбонат-іонів у вихідному розчині, так і зі збільшенням k , що пояснюється так само, як і у попередніх випадках (рис. 4.3; 4,6; 4,9).

Затримуюча здатність мембрани ОПМН-П за гідрокарбонат-іонами становила 92,7; 83,4 та 79,8 % відповідно при вихідній концентрації останніх (25-100); 250 та 500 мг/дм^3 та коефіцієнті відбору пермеату 10 % (рис. 4.11). Концентрування розчину у процесі нанофільтраційного очищення призводило до погіршення значень затримуючої здатності мембрани за гідрокарбонат-іонами.

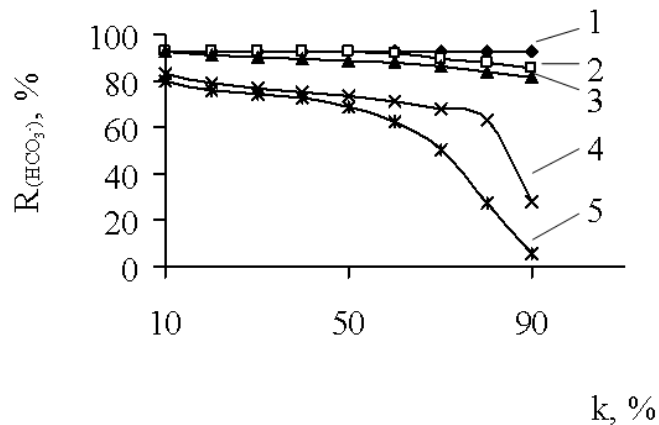


Рис. 4.11. Вплив коефіцієнту відбору пермеату на затримуючу здатність мембрани ОПМН-П за гідрокарбонат-іонами при очищенні бінарного розчину $\text{PO}_4^{3-}-\text{HCO}_3^-$ із вмістом гідрокарбонат-іонів у ньому, мг/дм^3 : 1 – 25; 2 – 50; 3 – 100,2; 4 – 250; 5 – 500; $P = 1,5 \text{ МПа}$, $C_{\text{ф}} = 25 \text{ мг/дм}^3$, $\text{pH} = 7,67-8,38$

Відомо, що для НФ розділення велике значення має рН розчину, який подається на очищення [225, 228, 230, 234]. Особливістю гідрокарбонат-іонів є те, що їх додавання до вихідного розчину приводить до підвищення рН останнього (табл. 4.3). Це робить заряд мембрани більш негативним, що сприяє посиленню електростатичного відштовхування однойменно заряджених іонів у розчин [228, 230] і, в даному випадку, є однією із причин високих значень затримуючої здатності мембрани ОПМН-П за фосфат-іонами. Виходячи із наведених у табл. 4.3 даних, можна стверджувати, що при отриманих значеннях рН у розчині знаходилися саме гідрокарбонат-іони (97,2 % при $\text{pH} \sim 8$) [235]. Водночас при $C_{\text{HCO}_3^-} = 500 \text{ мг/дм}^3$ з'являються CO_3^{2-} іони, частка яких складає $\sim 0,52 \%$

Таблиця 4.3

Залежність рН розчину від вихідного вмісту гідрокарбонат-іонів

$C_{\text{(HCO}_3^-)}, \text{ мг/дм}^3$	25	50	100	250	500
рН	7,70	7,74	7,85	8,26	8,39

Отримані дані показують, що затримуюча здатність за гідрокарбонат-іонами була меншою, ніж за фосфат-іонами. Це пояснюється розмірами їх гідратованих іонів (0,219 та 0,260 нм відповідно) [233] та більш негативним зарядом фосфат-іонів, що спричиняє сильніше їх електростатичне відштовхування від мембранної поверхні.

4.2.4. Вплив солей жорсткості на вилучення фосфат-іонів нанофільтрацією

Стічні води мають не тільки аніонну складову, тому доцільно дослідити вплив катіонів на дефосфатування води нанофільтрацією. Типовими компонентами стічних вод є «катіони жорсткості», одним із яких є іон магнію.

Дослідження впливу магній-іонів на НФ очищення водних розчинів від фосфат-іонів показало, що присутність у фосфатвмісних водах катіонів Mg^{2+} із концентрацією $< 50 \text{ мг/дм}^3$ при $k < 50 \%$ практично не впливала на затримуючу здатність мембрани за фосфатами (рис. 4.12, криві 1, 2), тоді як при концентрації Mg^{2+} у розчині до 100 мг/дм^3 затримуюча здатність мембрани за фосфатами знижувалась ($\sim 3 \%$) (крива 3), що пов'язано, очевидно, зі зменшенням негативного заряду мембрани. Це викликано тим, що двозарядні катіони не тільки беруть участь в утворенні ПЕШ із від'ємно зарядженим селективним шаром мембрани, що зумовлено дисоціацією карбоксильних груп полімера, а й сорбуються на мембранній поверхні і свідчить про переважання електростатичної складової у механізмі мембранного розділення [228]. При подальшому підвищенні концентрації іонів Mg^{2+} (до 250 та 500 мг/дм^3) затримуюча здатність мембрани за фосфатами зростала, що може бути пов'язано із утворенням у примембранній області малорозчинних фосфатів магнію (рис. 4.12, криві 4, 5). При цьому для всього діапазону концентрацій магній-іонів – $(25-500) \text{ мг/дм}^3$ зі збільшенням коефіцієнту відбору пермеату від 10 до 90 % відбувалось зменшення значень R за фосфат-іонами, викликане виникненням КП.

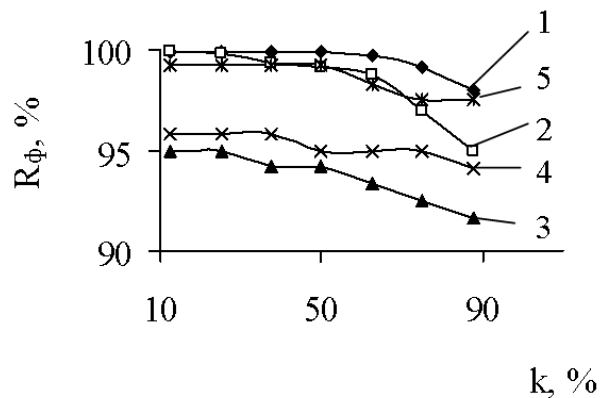


Рис. 4.12. Залежність затримуючої здатності за фосфат-іонами мембрани ОПМН-П від коефіцієнту відбору пермеату при $P = 1,5$ МПа при концентраціях магній-іонів, мг/дм^3 : 1 – 25; 2 – 50; 3 – 100; 4 – 250; 5 – 500; $C_\phi = 25 \text{ мг/дм}^3$

Дослідження затримуючої здатності мембрани за іонами магнію при дефосфатуванні водних розчинів показало, що при додаванні 50-500 мг/дм^3 магній-іонів ($2,06 \cdot 10^{-3}$ - $2,06 \cdot 10^{-2}$ моль/ дм^3) у фосфатвмісний розчин ($C_\phi = 25 \text{ мг/дм}^3$) відбувається зростання $R_{\text{Mg}^{2+}}$ до (78,8-91,0) % при $k = 10$ %, що пояснюється проходженням процесу за капілярно-фільтраційним механізмом. При цьому збільшення коефіцієнту відбору пермеату сприяло зменшенню затримуючої здатності мембрани за Mg^{2+} , що обумовлено підвищенням концентрації розчинених речовин біля мембранної поверхні.

При дослідженні впливу магній-іонів на очищення водних розчинів від фосфатів НФ для приготування модельних розчинів використовували хлорид магнію. Із отриманих даних (рис. 4.5) випливає, що хлорид-іони будуть міститися як в концентраті, так і в отриманому пермеаті. Наразі важливо, щоб вміст компонентів пермеату не перевищував регламентовані норми ГДК.

У ході експериментальних досліджень вимірювали концентрацію хлорид-іонів у пермеаті (табл. 4.4). Із отриманих результатів видно, що додавання хлориду магнію у кількості (25-250) мг/дм^3 за магнієм, що відповідає (70,7-634,9) мг/дм^3 за вмістом хлорид-іонів, не приводило до перевищення ГДК за

хлорид-іонами у пермеаті при $k < 87,5\%$. При цьому додавання 500 мг/дм^3 магній-іонів (вміст хлорид-іонів $1269,2 \text{ мг/дм}^3$), призвело до перевищення регламентованих норм при $k > 50\%$, що треба враховувати при проектуванні систем водоочищення.

Таблиця 4.4

Вплив коефіцієнту відбору пермеату на вміст у ньому іонів Cl^- при нанофільтраційному очищенні фосфатвмісних розчинів при різних концентраціях хлорид-іонів ($P = 1,5 \text{ МПа}$)

$C(\text{Cl}^-)$, мг/дм^3	Коефіцієнт відбору, %						
	12,5	25	37,5	50	62,5	75	87,5
70,7	27,8	38	36,4	34,8	35,6	35,6	45,4
137,7	40	44	46,2	49,5	53,4	55,7	62,2
276,7	59,1	74,4	66,4	78,3	80,4	87,3	116,1
634,9	88,2	2,2	103,6	110,0	131,9	157,0	231,4
1269,2	148,2	169,2	187,7	220,9	262,1	327,8	506,5

Примітка: вміст хлорид-іонів у стічних водах, які направляються у каналізацію, не повинен перевищувати 240 мг/дм^3 [48].

Питома продуктивність мембрани зменшувалась (рис. 4.13) як зі збільшенням вихідної концентрації розчинів, так і з підвищенням k [146, 225].

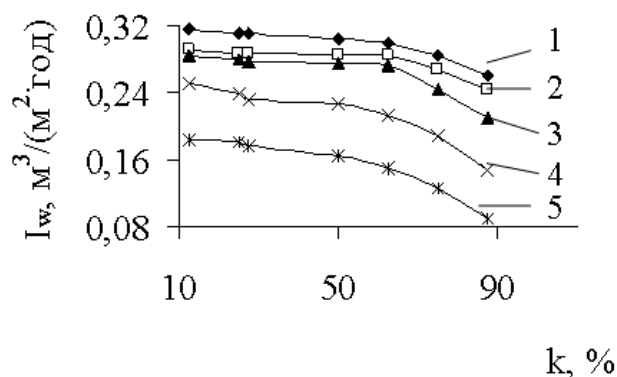


Рис. 4.13. Вплив коефіцієнту відбору пермеату на питому продуктивність мембрани ОПМН-П при очищенні розчину $\text{HPO}_4^{2-}-\text{Mg}^{2+}$ із вмістом іонів магнію у ньому, мг/дм^3 : 1 – 25; 2 – 50; 3 – 100,2; 4 – 250; 5 – 500, $P = 1,5 \text{ МПа}$, вміст фосфатів 25 мг/дм^3

Одним із макрокомпонентів природних та стічних вод є іони кальцію. Дослідження впливу іонів кальцію на затримуючу здатність нанофільтраційної мембрани показало, що навіть при невисоких їх концентраціях у розчині ($12,5 \text{ мг/дм}^3$), значення R_{ϕ} незначно збільшувалось (рис. 4.14, крива 1), що, імовірно, обумовлено утворенням осаду гідрофосфату кальцію, який є малорозчинною речовиною.

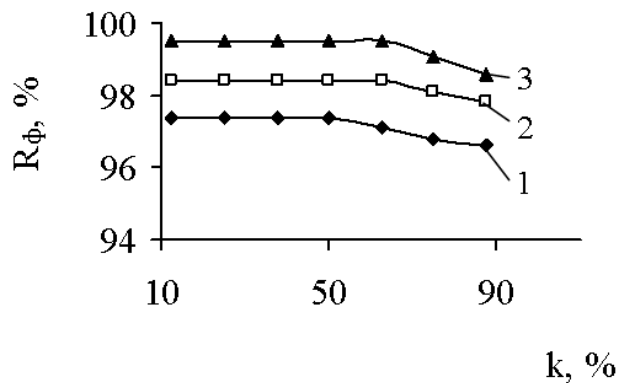


Рис. 4.14. Залежність затримуючої здатності за фосфат-іонами мембрани ОПМН-П від коефіцієнту відбору пермеату при $P = 1,5 \text{ МПа}$ при концентраціях іонів кальцію, мг/дм^3 : 1 – 12,5; 2 – 50; 3 – 100; $C_{\phi} = 25 \text{ мг/дм}^3$

Відомо, що повнота осадження осаду залежить від його розчинності, що при сталій температурі характеризується величиною добутку розчинності (ДР), значення якого для CaHPO_4 є достатньо великим і становить $2,7 \cdot 10^{-7}$ ($-\lg \text{ДР} = 6,57$). Це підтверджує можливість утворення відповідного осаду. Підвищення концентрації іонів кальцію у розчині до 100 мг/дм^3 (рис. 4.14, криві 2, 3) сприяло ще більшому зростанню значень R_{ϕ} (на $\sim 2\%$), що обумовлено підвищенням повноти осадження за рахунок збільшення кількості одноіменного електроліту у розчині.

Таким чином, показано, що НФ очищення фосфатвмісних розчинів ефективно при вихідній концентрації фосфат-іонів до 130 мг/дм^3 і відбувається при сумісній дії капілярно-фільтраційного та дифузійного

механізмів мембранної проникності й електростатичної взаємодії іонів розчину із зарядженою мембранною поверхнею, яке приводить до утворення ПЕШ. Встановлено, що додавання у вихідний розчин хлорид-, сульфат-, гідрокарбонат-іонів у концентраціях (25-500) мг/дм³ практично не впливала на затримуючу здатність мембрани ОПМН-П за фосфат-іонами до коефіцієнту відбору пермеату < 50 %. Подальше підвищення значень останнього показника супроводжувалось зменшенням затримуючої здатності мембрани за фосфатами на (2-10) %, що обумовлено впливом на процес концентраційної поляризації. Наявність у фосфатвмісних водах катіонів Mg²⁺ із концентрацією < 50 мг/дм³ при k < 50 % практично не впливала на затримуючу здатність мембрани за фосфатами, тоді як при концентрації Mg²⁺ у розчині до 100 мг/дм³ затримуюча здатність мембрани за фосфатами знижувалась (~ 3 %), що пов'язано, очевидно, зі зменшенням негативного заряду мембрани. При подальшому підвищенні концентрації іонів Mg²⁺ (до 250 та 500 мг/дм³) затримуюча здатність мембрани за фосфатами зростала, що, очевидно, пов'язано із утворенням у примембранній області малорозчинних фосфатів магнію. Присутність у фосфатвмісних водах іонів кальцію із концентрацією ≤ 100 мг/дм³ при коефіцієнті відбору пермеату < 90 % покращувала затримуючу здатність мембрани (на ~ 2,5 %), що спричинено утворенням малорозчинних фосфатів кальцію.

4.3. Дослідження впливу робочого тиску, вихідної концентрації фосфат-іонів та коефіцієнту відбору пермеату на ефективність дефосфатування води зворотним осмосом низького тиску

На сьогодні ЗО низького тиску проявив себе як високоефективний метод видалення багатьох видів забруднень, в тому числі і неорганічних, із водних розчинів. Оптимізація конструкції та зменшення товщини селективного шару мембрани низького тиску дозволяє досягти високого ступеня очищення вже

при (1-2) МПа [136, 169, 236]. Більш низький робочий тиск дозволяє використовувати установки меншої потужності, що знижує як їхню вартість, так і вартість процесу очищення в цілому. Наразі провідні світові виробники (FilmTec Corporation, Hydranautics, Osmonics Inc. та Toray Industries Inc.) мають у своєму активі мембрани низького тиску. При цьому більшість американських і європейських установок оснащені мембранами Hydranautics або FilmTec [135, 142, 237].

При цьому, як показано вище, НФ ефективна для очищення розчинів, вміст фосфатів в яких не перевищує 130 мг/дм^3 . Враховуючи, що концентрація фосфатів у стічних водах може перевищувати 130 мг/дм^3 (табл. 1.1), доцільно дослідити межі використання низьконапірного ЗО для дефосфатування води.

В експериментах використовували тонкоплівкові композитні мембрани TFC-75 (виробник Osmonics Desal, США) та ESPA-1 (виробник Hydranautics a Nitto Denko Group Company, США), які є лідерами у галузі водоочищення завдяки оптимальному співвідношенню продуктивності і селективності та низькій енергоємності процесів при їх використанні [135, 142]. Досліди проводили в лабораторній комірці фронтального (непроточного) типу на модельних розчинах двозаміщеного фосфату натрію із вмістом фосфатів (10-490) мг/дм^3 [184].

4.3.1. Дослідження впливу робочого тиску, вихідної концентрації фосфат-іонів та коефіцієнту відбору пермеату на основні робочі характеристики мембрани TFC-75

Як зазначалося вище (розд. 4.1), основними робочими характеристиками баромембранних процесів, у тому числі і ЗО низького тиску, є затримуюча здатність (R) та питома продуктивність мембрани (I_w), визначення яких дозволяє обґрунтувати необхідний режим його експлуатації. При цьому для ефективного розділення визначальними є робочий тиск процесу, температура

та вихідна концентрація розчинених речовин [169, 195, 225, 226]. Разом із тим встановлено, що температура в діапазоні (20-40)°С практично не впливає на R мембрани, а зміни питомої продуктивності є незначними (табл. 4.1) [225]. Оскільки всі експерименти проводились при температурі ~ 20 °С, надалі вважали, що даний чинник не впливає на робочі характеристики обраних зворотноосмотичних мембран.

Вплив тиску (P) на затримуючу здатність та питому продуктивність мембрани TFC-75 відносно фосфат-іонів був досліджений в інтервалі значень (0,5-2,5) МПа (рис 4.15) [184]. Із отриманих залежностей видно, що із підвищенням P від 0,5 до 1,5 МПа при вихідному вмісті фосфат-іонів у розчині $10,5 \text{ мг/дм}^3$ ($1,1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$) затримуюча здатність даної мембрани по відношенню до фосфат-іонів залишалась незмінною – 92,9 % (крива 1).

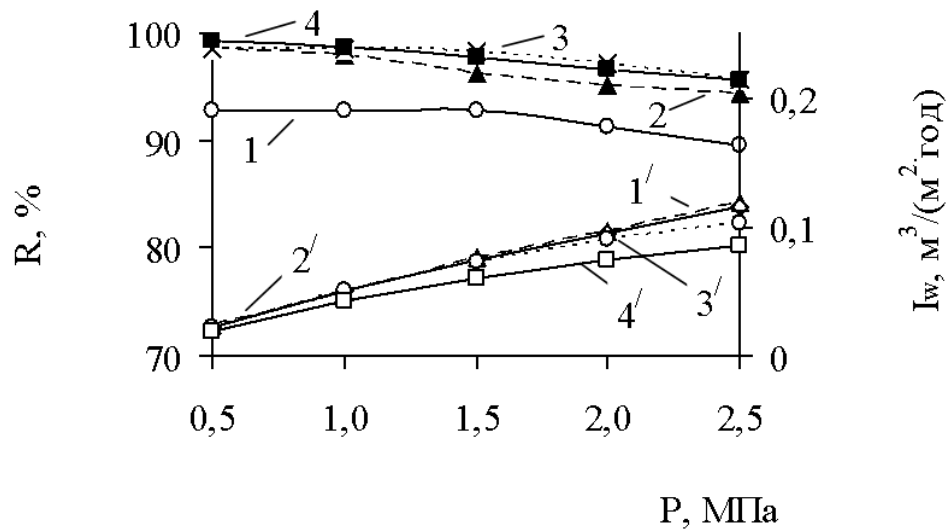


Рис. 4.15. Залежність затримуючої здатності за фосфат-іонами (1-4) та питомої продуктивності (1'-4') мембрани TFC-75 від величини робочого тиску та вихідної концентрації фосфат-іонів, мг/дм^3 : 10,5 – 1, 1'; 98,0 – 2, 2'; 247,5 – 3, 3'; 490,0 – 4, 4'; рН = 6,5-7,7

Подальше підвищення тиску до 2,5 МПа призводило до зниження $R_{\text{ф}}$ до 89,5 %, що пов'язано із впливом концентраційної поляризації. Зростання

вихідної концентрації фосфат-іонів до 490 мг/дм^3 (до $5,16 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$) при однакових значеннях тиску приводило до збільшення значень R до $\sim 99 \%$, тобто відбувалося досягнення концентрацій розчинів, за яких використання ЗО є максимально ефективним (рис. 4.15, криві 2-4) [169, 225].

Питома продуктивність мембрани TFC-75 із підвищенням робочого тиску від 0,5 до 2,5 МПа при вихідних концентраціях фосфат-іонів від 10,5 до $490,0 \text{ мг/дм}^3$ зростала у (4,4-5,2) рази, що пов'язано із підвищенням рушійної сили процесу (рис. 4.15). Одночасно зі збільшенням C_f в діапазоні заданих концентрацій величина I_w зменшувалась внаслідок пониження градієнту робочого тиску. Лінійний характер кривих 1' та 2' на рис. 4.15, які відповідають вихідному вмісту фосфат-іонів 10,5 та $98,0 \text{ мг/дм}^3$, свідчить про відсутність усаджування та деформації пористої структури мембрани. Подальше підвищення їх концентрації призводило до посилення впливу концентраційної поляризації, що виражалось у відхиленнях отриманих залежностей від лінійних (криві 3', 4').

Із отриманих даних видно, що при дефосфатуванні води мембраною TFC-75 за робочий доцільно використовувати тиск 1,5 МПа, що співпадає із її паспортними даними (табл. 2.5).

Залежність робочих характеристик від коефіцієнту відбору пермеату (k) дозволяє уточнити межі застосування мембран, тобто оптимізувати процес дефосфатування води.

Із рис. 4.16 видно, що затримуюча здатність мембрани TFC-75 практично не змінювалась відносно своїх початкових значень до $k \leq 70 \%$. Подальший відбір пермеату супроводжувався зниженням R за фосфат-іонами на (3-7) %, що викликано посиленням впливу КП на процес. Разом із тим понижені значення затримуючої здатності при очищенні сильно розбавлених розчинів (крива 1) пов'язані із низькою ефективністю ЗО в даних умовах. Підвищення вихідних концентрацій від 48 до 254 мг/дм^3 (криві 2-4) приводить до збільшення затримуючої здатності мембрани за фосфатами, що пов'язано із

зменшенням вкладу дифузії в трансмембранний потік фосфатів. За таких умов зменшується вплив внутрішньодифузійної кінетики на процес затримки компонента. Збільшення концентрації фосфат-іонів у вихідному розчині призводить до збільшення концентрації фосфат-іонів в пермеаті із збільшенням коефіцієнту відбору пермеату, що обумовлено впливом КП на процес (рис. 4.17).

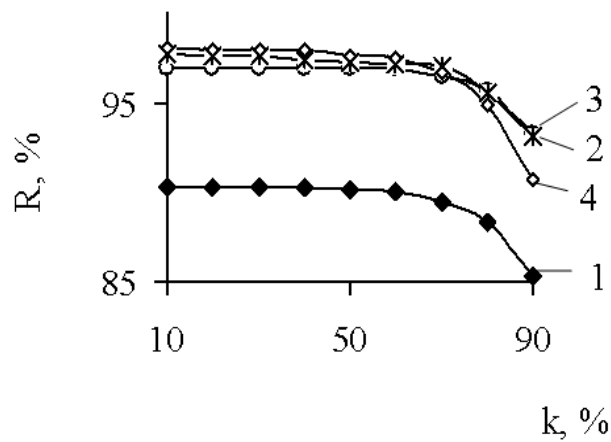


Рис. 4.16. Вплив коефіцієнту відбору пермеату на затримуючу здатність мембрани TFC-75 за фосфат-іонами при їх вихідному вмісті у розчині, мг/дм³: 1 – 10,25; 2 – 48; 3 – 102; 4 – 254 та $P = 1,5$ МПа

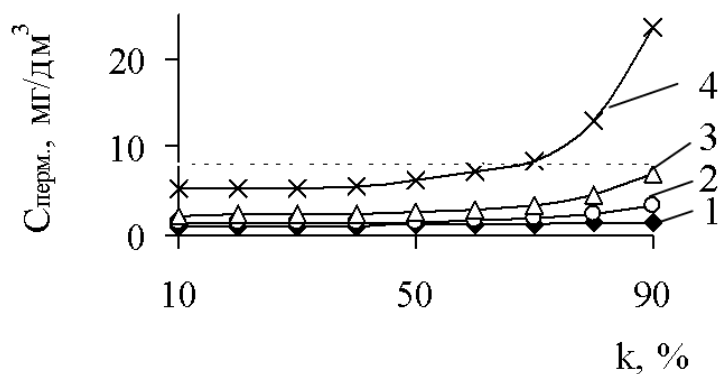


Рис. 4.17. Залежність залишкового вмісту фосфат-іонів у пермеаті від коефіцієнту його відбору при вихідному вмісті фосфат-іонів у розчині, мг/дм³: 1 – 10,3; 2 – 48,0; 3 – 102,0; 4 – 254,0; $P = 1,5$ МПа, $pH = 6,5-7,5$. Пунктирна лінія відповідає ГДК фосфатів на скид у каналізацію

При вихідному вмісті фосфат-іонів у воді 10,3; 48,0 та 102,0 мг/дм³ концентрація останніх у пермеаті зростала відповідно до 1,5; 3,2 та 7,0 мг/дм³ при $k = 90\%$, задовольняючи при цьому ГДК за фосфатами на скид у комплекс споруд систем водовідведення (рис. 4.17, криві 1-3). При підвищенні вихідної концентрації фосфат-іонів до 254 мг/дм³ необхідна якість пермеату досягається лише при 60 % його відборі (крива 4). Подальше підвищення C_{ϕ} робить недоцільним використання даної мембрани [184].

Питома продуктивність мембрани TFC-75 при очищенні розбавлених розчинів ($C_{\phi} = 10,3$ мг/дм³) не змінювалась при $k = (10-90)\%$ і становила 0,07 м³/(м²·год) (рис. 4.18, крива 1). Підвищення вихідної концентрації фосфат-іонів до 254 мг/дм³ сприяє збільшенню осмотичного тиску розчину і, відповідно, зниженню значень I_w . Крім того, вказаний показник в цих умовах знижується суттєво з підвищенням коефіцієнту відбору пермеату. Відхилення функції I_w-k від лінійності свідчить про посилення концентраційної поляризації (криві 2-4).

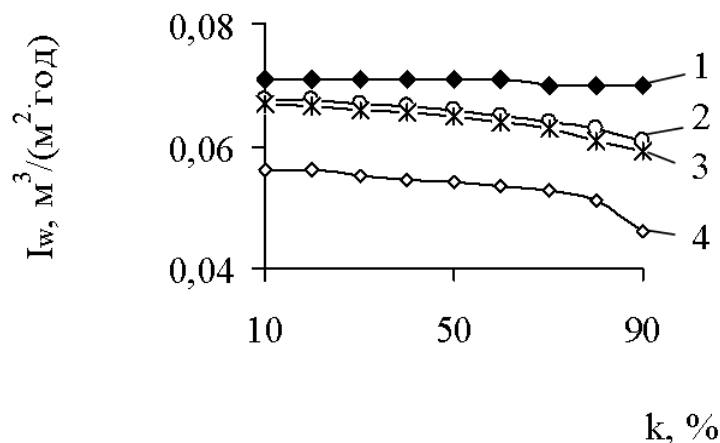


Рис. 4.18. Вплив коефіцієнту відбору пермеату на питому продуктивність мембрани TFC-75 при вихідному вмісті фосфат-іонів у розчині, мг/дм³: 1 – 10,3; 2 – 48,0; 3 – 102,0; 4 – 254,0; $P = 1,5$ МПа

Отже, мембрану TFC-75 доцільно застосовувати для дефосфатування розчинів із вмістом в них фосфат-іонів, який не перевищує ~ 250 мг/дм³. Очищення більш концентрованих розчинів потребує додаткової їх обробки.

4.3.2. Вплив робочого тиску, вихідної концентрації фосфат-іонів та коефіцієнту відбору пермеату на основні робочі характеристики мембрани ESPA-1

Результати дослідження впливу величини тиску на робочі характеристики ЗО мембрани низького тиску ESPA-1 при дефосфатуванні води [184] показали, що збільшення P від 0,5 до 1,5 МПа при вихідній концентрації фосфатів 10,3 мг/дм³ спричиняє підвищення затримуючої здатності мембрани по відношенню до фосфатів від 96,1 до 99,6 % із подальшим зниженням R_{ϕ} до 97,8 % при підвищенні тиску до 2,5 %, що пояснюється так само, як і у випадку використання мембрани TFC-75 (рис. 4.19, крива 1).

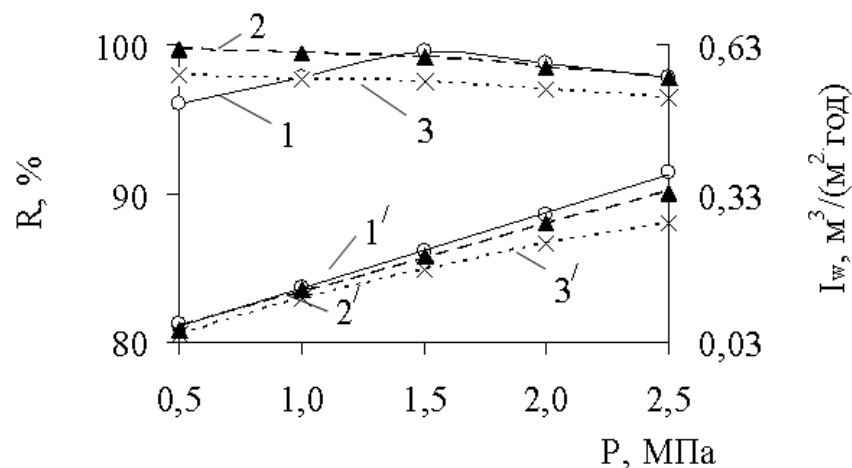


Рис. 4.19. Залежність затримуючої здатності за фосфат-іонами (1–3) та питомої продуктивності (1'–3') мембрани ESPA-1 від величини робочого тиску при вихідній концентрації фосфат-іонів, мг/дм³: 1, 1' – 10,3; 2, 2' – 132,4; 3, 3' – 482,0; рН = 6,5–7,9

Збільшення вихідної концентрації фосфат-іонів до $132,4 \text{ мг/дм}^3$ при тиску $0,5 \text{ МПа}$ супроводжувалось зростанням затримуючої здатності мембрани за фосфат-іонами до $97,7 \%$, що можна пояснити підвищенням R мембрани в інтервалі відносно невисоких концентрацій ($1,4 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$) (рис. 4.19, крива 2). Подальше підвищення вихідної концентрації фосфатів до $482,0 \text{ мг/дм}^3$ та/або збільшення тиску до $2,5 \text{ МПа}$ призводило до зниження R за фосфат-іонами, що викликано посиленням впливу КП (крива 3) [135, 169, 225].

Як видно із рис. 4.19, збільшення P від $0,5$ до $2,5 \text{ МПа}$ в діапазоні заданих концентрацій сприяло збільшенню питомої продуктивності мембрани в (5-6) разів, у той час як підвищення C_{ϕ} від $10,3$ до $482,0 \text{ мг/дм}^3$ супроводжувалось зниженням I_w мембрани внаслідок зменшення ефективного тиску. Разом із тим, залежності I_w-P при $C_{\phi} < 150 \text{ мг/дм}^3$ мали лінійний характер, що свідчить про відсутність деформаційних явищ мембрани (криві 1', 2'). Відхилення кривої 3' на рис. 4.19 від лінійності вказує на посилення впливу КП.

Із отриманих даних видно, що дефосфатування води за допомогою мембрани ESPA-1 доцільно проводити при робочому тиску $1,5 \text{ МПа}$, оскільки саме за цих значень досягається максимальна затримуюча здатність за фосфат-іонами при відносно високій питомій продуктивності мембрани, що не суперечить паспортним даним досліджуваної мембрани (табл. 2.4).

Для уточнення меж застосування мембрани ESPA-1 в очищенні водних розчинів від фосфатів було досліджено вплив коефіцієнту відбору пермеату на її робочі характеристики.

Із отриманих даних видно (рис. 4.20), що підвищення вихідної концентрації фосфат-іонів в інтервалі $200-350 \text{ мг/дм}^3$ практично не впливає на затримуючу здатність мембрани ESPA-1 за фосфат-іонами.

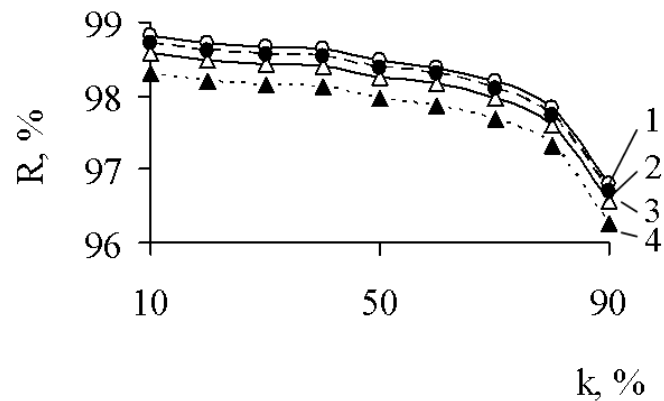


Рис 4.20. Вплив коефіцієнту відбору пермеату на затримуючу здатність мембрани ESPA-1 за фосфат-іонами при їх вихідній концентрації у розчині, мг/дм³: 1 – 200; 2 – 250; 3 – 300; 4 – 350 та P = 1,5 МПа

При вихідній концентрації фосфат-іонів ≤ 200 мг/дм³ та $k = 10-90$ % забезпечується необхідна якість пермеату ($C_{\text{ф}}$ в пермеаті (2,36-6,42) мг/дм³) (рис. 4.21, крива 1). Подальше підвищення її значень до 250; 300 та 350 мг/дм³ дозволило досягти необхідної якості пермеату (відповідно 5,7; 7,2 та 7,5 мг/дм³ за фосфатами) при 80; 80 та 60 %-ому його відборі (криві 2-4).

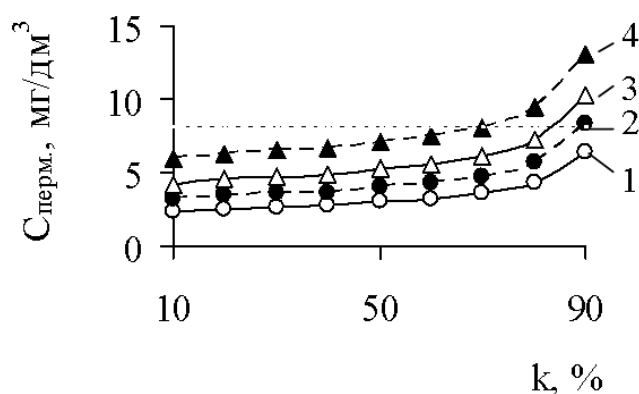


Рис. 4.21. Залишковий вміст фосфат-іонів у пермеаті в залежності від коефіцієнту його відбору при їх вихідному вмісті у розчині, мг/дм³: 1 – 200; 2 – 250; 3 – 300; 4 – 350; P = 1,5 МПа; рН = 7,4-7,8. Пунктирна лінія відповідає ГДК фосфатів на скид у каналізацію

Значення питомої продуктивності мембрани ESPA-1 залишаються постійними при $k \leq 80\%$ із подальшим їх зниженням при підвищенні коефіцієнту відбору пермеату, що спричинено посиленням впливу концентраційних явищ (рис. 4.22). Зменшення значень I_w зі збільшенням вихідної концентрації розчину в заданому її діапазоні також спричинено КП.

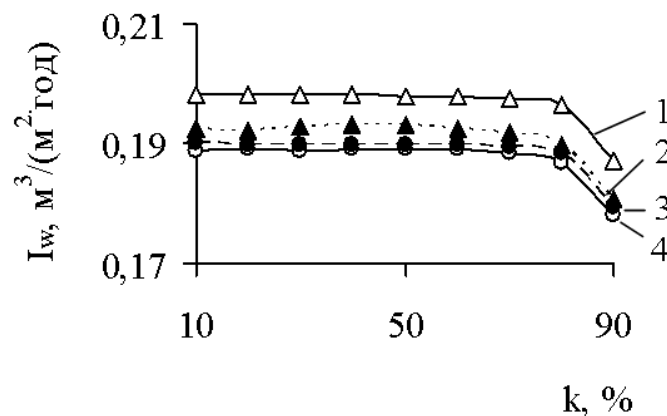


Рис. 4.22. Вплив коефіцієнту відбору пермеату на питому продуктивність мембрани ESPA-1 при вихідній концентрації фосфат-іонів у розчині, мг/дм³: 1 – 200; 2 – 250; 3 – 300; 4 – 350; P = 1,5 МПа; рН = 7,7-7,8

Отримані дані свідчать про високу ефективність дефосфатування води мембранами TFC-75 та ESPA-1 при максимальному відборі пермеату, яка забезпечує очищення води до норм ГДК. Відмінність значень питомої продуктивності досліджених мембран викликана неоднаковою природою матеріалів та їх розділювальних шарів і різними технологіями їх виробництва.

4.4. Дослідження ефективності очищення фосфатвмісних стічних вод Бортницької станції аерації м. Києва

Основні фізико-хімічні закономірності процесу баромембранного очищення води від фосфат-іонів були апробовані при обробці фосфатвмісних

стічних вод, відібраних після первинних відстійників Бортницької станції аерації м. Києва. Як видно із даних табл. 2.1, вміст фосфат-іонів в обраних стічних водах перевищує ГДК за фосфатами на скид у комплекс споруд систем водовідведення у (1,5-4,9) рази.

Стічна вода м. Києва характеризується підвищеною каламутністю. Для її зниження вихідну воду попередньо піддавали очищенню через піщані фільтри із розміром фракції (1-2) мм та наступною мікрофільтрацією крізь трубчасті керамічні мембрани із глинистих мінералів, що забезпечило необхідну якість води для подальшої її зворотноосмотичної обробки (рис. 3.20).

Дослідження проводили в лабораторній комірці фронтального типу з використанням мембран TFC-75 та на дослідно-промисловій установці рулонного типу із рециркуляцією при використанні мембран ESPA1-4040 [184, 189]. Вибір зазначених мембран обумовлений їх широким використанням у світовій практиці водоочищення. Схеми та загальний вигляд установок представлені у розд. 2 (рис. 2.4; 2.8).

Результати баромембранного очищення у лабораторній комірці фронтального типу попередньо обробленої стічної води (рис. 4.23) показали ефективність та стабільність роботи мембрани TFC-75 до $k \sim 80$ %. При цьому відбулось зменшення каламутності на 99,9 % (крива 1), вмісту фосфат-іонів на 98,8 % (крива 2), загального органічного вуглецю на (94,9-99,9) % (крива 3) при практично постійних значеннях I_w мембрани (крива 4). Подальше погіршення характеристик викликане посиленням впливу КП [135, 146].

Із рис. 4.23 видно, що незначні зміни I_w при сталості значень інших показників починали відбуватися вже при $k \sim 40$ %. Це свідчить як про вплив концентраційної поляризації, так і про вірогідність закупорювання пор мембрани дрібнодисперсними частинками органічної, органо-мінеральної, що обумовлено вмістом ЗОВ у вхідній воді, або бактеріальної природи, які могли залишитися після мікрофільтраційного очищення [146, 155, 201, 219]. При цьому значення питомої продуктивності мембрани при k 80 та 90 %

зменшувалось відповідно лише на 1,2 та 4,5 %, що вказує на відсутність необхідності додаткової регенерації мембрани [135, 185, 197].

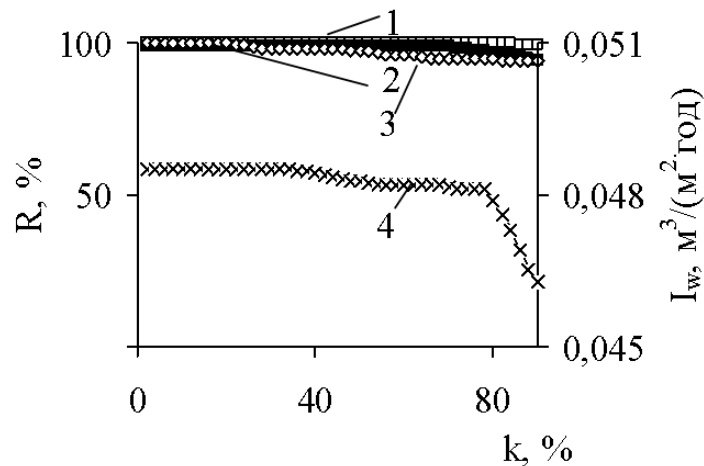


Рис. 4.23. Вплив коефіцієнту відбору пермеату на каламутність (1), затримуючу здатність за фосфатами (2), загальний органічний вуглець (3) і питому продуктивність (4) зворотньоосмотичної мембрани TFC-75 при очищенні води, попередньо відфільтрованої крізь піщаний фільтр та мікрофільтраційну керамічну мембрану із глинистих мінералів. Показники вхідної води, мг/дм³: каламутність – 0,529; $C_{\text{ф}} = 15,5$; ЗОВ = 7,29

Для визначення механізму зворотньоосмотичного очищення обраних стічних вод було проведено графічну обробку отриманих експериментальних даних (рис. 4.24) [155, 201, 207].

Результати обробки кінетичних даних ЗО очищення показали, що при $k \leq 38$ % забивання пор не відбувалось. Про це свідчить паралельність отриманої залежності $I_w - \tau/q$ до осі абсцис і, відповідно, нульове значення константи фільтрування k_1 (рис. 4.24, а, крива 1). Подальше підвищення коефіцієнту відбору пермеату супроводжувалось зміною механізмів, тобто переходом до фільтрування із поступовим закупорюванням пор кількома частинками (рис. 4.24, б, крива 2) і наступним проходженням процесу за проміжним механізмом (крива 3). При цьому константа фільтрування, яка характеризує інтенсивність найбільш невідгідного механізму фільтрування з точки зору

тривалості якісної експлуатації мембран (процесу закупорювання пор мембрани кількома частинками), мала відносно невелике значення і становила $k_2 = 0,0536 \cdot 10^{-8} \text{ м}^{-1}$. Отже, в даному випадку забивання пор мембрани практично не змінювало її робочих характеристик, про що свідчать експериментальні дані (рис. 4.23).

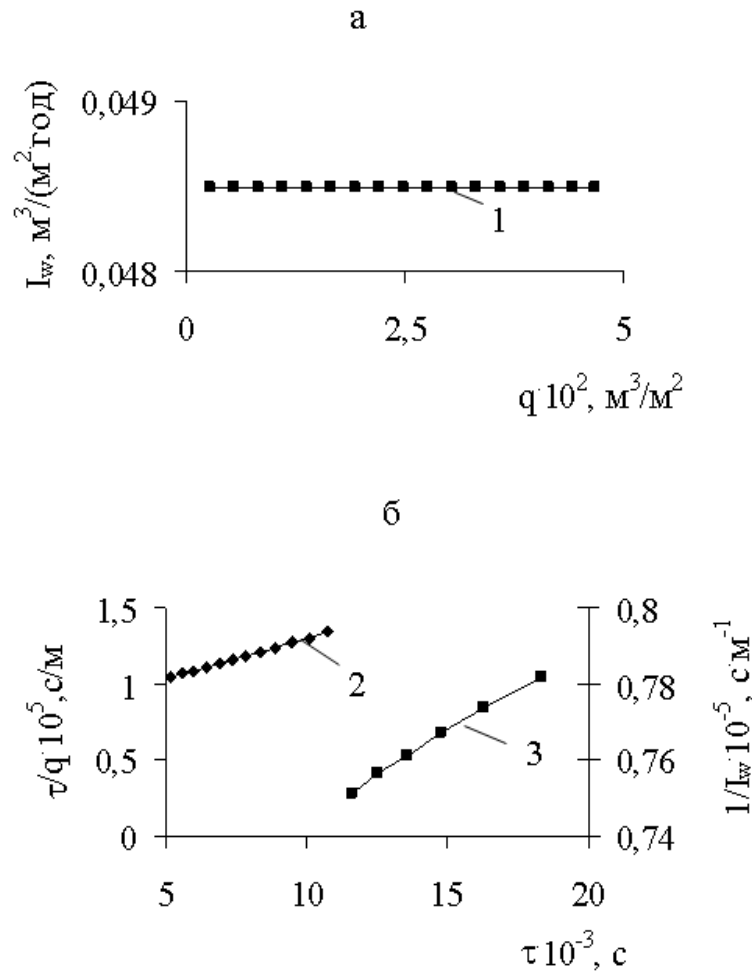


Рис. 4.24. Дані зворотньоосмотичного очищення стічної води м. Києва, попередньо обробленої фільтруванням крізь кварцовий пісок та мікрофільтраційну керамічну мембрану із глинистих мінералів в координатах механізмів фільтрування: 1 – із закупорюванням кожної пори однією частинкою; 2 – із поступовим закупорюванням кожної пори багатьма частинками; 3 – за проміжним механізмом

Дослідження ефективності зворотноосмотичного очищення обраної стічної води після її відповідної попередньої підготовки проводили на дослідно-промисловій установці із рециркуляцією з використанням мембранного елементу марки ESPA1-4040.

Із рис. 4.25 видно, що збільшення P від 0,3 до 1,1 МПа не впливало на затримуючу здатність мембранного елементу за фосфат-іонами, яка у визначеному діапазоні тисків становила 99,2 % і забезпечувала концентрацію фосфатів у пермеаті $\sim 0,2$ мг/дм³, що є значно нижчим, ніж їх ГДК (рис. 4.25, крива 1).

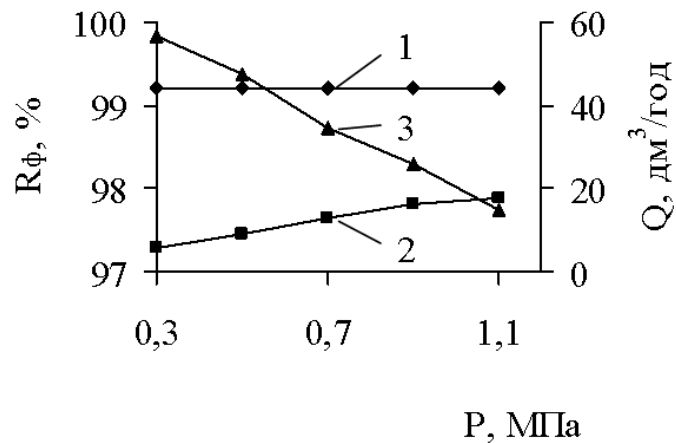


Рис. 4.25. Вплив робочого тиску на коефіцієнт затримки фосфат-іонів (1) та продуктивність мембрани за пермеатом (2) та ретентатом (3) при використанні зворотноосмотичного елементу ESPA1-4040; $C_{\phi} = 25,3$ мг/дм³; $pH = 7,02$

Збільшення робочого тиску в обраному діапазоні значень приводило до підвищення продуктивності установки за пермеатом від 5,6 до 18,0 дм³/год та зниження даної характеристики за концентратом від 56,6 до 15,0 дм³/год, що пов'язано зі збільшенням рушійної сили процесу (рис. 4.25, криві 2, 3). Виходячи із отриманих даних, за робочий було обрано тиск 1,0 МПа.

Проведення ЗО дефосфатування води при тиску 1,0 МПа показало, що концентрація фосфат-іонів у пермеаті становила (0,21-0,55) мг/дм³ при $k \leq$

80 % (рис. 4.26, крива 1), що задовольняє необхідні вимоги ГДК. При цьому продуктивність установки залишалась практично незмінною (крива 2). Це вказує на доцільність та ефективність використання установки рулонного типу на основі мембрани ESPA1-4040.

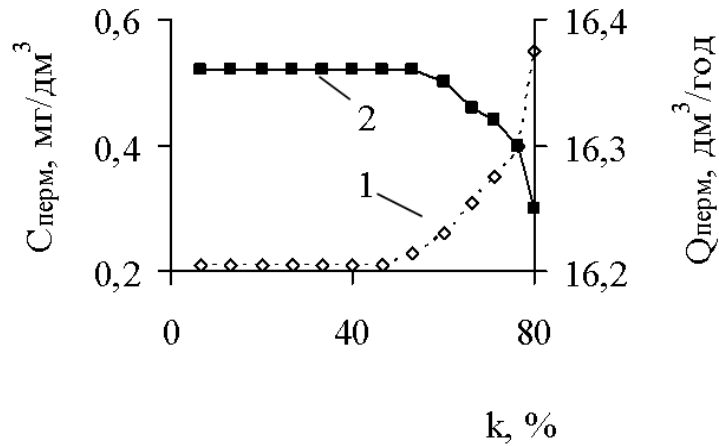


Рис. 4.26. Залежність концентрації фосфат-іонів у пермеаті (1) та продуктивності установки (2) від коефіцієнту відбору пермеату; $P = 1,0$ МПа;

Ресурсні випробування дослідно-промислової установки рулонного типу показали стабільність робочих характеристик мембранного елемента при очищенні фосфатвмісних стічних вод протягом 49 годин (рис. 4.27).

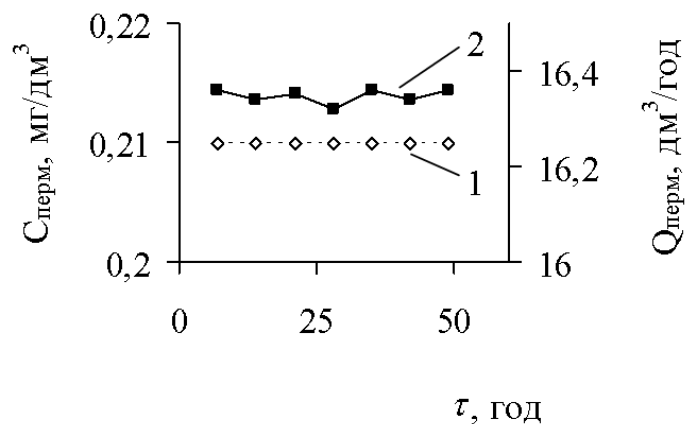


Рис. 4.27. Залежність концентрації фосфат-іонів у пермеаті (1) та продуктивності зворотноосмотичної установки (2) від тривалості її використання; $pH = 7,02$; $C_{\phi} = 25,3$ мг/дм³

Висновки до розділу 4

Досліджено основні фізико-хімічні закономірності процесу очищення модельних фосфатвмісних вод нанофільтрацією та зворотним осмосом низького тиску. Визначено раціональні умови дефосфатування води цими методами, за яких досягається норма ГДК фосфат-іонів на скид у каналізацію.

Показано, що за допомогою нанофільтраційної мембрани ОПМН-П можна очистити воду від фосфат-іонів до норми ГДК на скид у каналізацію в інтервалі вихідних концентрацій фосфат-іонів (6-100) та (100-130) мг/дм³ при коефіцієнті відбору пермеату відповідно до 90 та 70 %. Використання з цією ж метою зворотноосмотичних мембран низького тиску TFC-75 та ESPA-1 дозволяє дефосфатувати воду до норми ГДК при вихідному вмісті фосфат-іонів відповідно до 250 і 350 мг/дм³ при коефіцієнті відбору пермеату до 90 %. Показано, що із підвищенням вихідної концентрації фосфат-іонів та коефіцієнту відбору пермеату знижувалась затримуюча здатність і питома продуктивність досліджуваних мембран.

Встановлено, що наявність у воді інших аніонів, а саме хлорид-, сульфат-, гідрокарбонат-іонів і катіонів магнію в концентраціях (25-500) мг/дм³ практично не впливала на затримуючу здатність нанофільтраційної мембрани ОПМН-П за фосфатами до коефіцієнту відбору пермеату < 50 % і призводило до її зменшення при подальшому підвищенні даного показника, що обумовлено впливом концентраційної поляризації на процес. Присутність у фосфатовмісних водах магній-іонів при їх концентрації < 50 мг/дм³ практично не впливала на затримуючу здатність досліджуваної мембрани при коефіцієнті відбору пермеату < 50 %, тоді як підвищення вмісту магній-іонів у розчині до 100 мг/дм³ призводило до зниження значень затримуючої здатності мембрани за фосфатами, яке пов'язано із зменшенням її негативного заряду. Збільшення вмісту магній-іонів до (250-500) мг/дм³ спричинило зростання затримуючої

здатності НФ мембрани за фосфатами, що пов'язано із утворенням малорозчинних фосфатів магнію. Наявність іонів кальцію із концентрацією ≤ 100 мг/дм³ у фосфатвмісних водах при коефіцієнті відбору пермеату < 90 % покращувала затримуючу здатність мембрани (на $\sim 2,5$ %), що спричинено утворенням малорозчинних фосфатів кальцію.

Проведено випробування дослідно-промислової зворотноосмотичної установки рулонного типу, оснащеної рулонним елементом ESPA1-4040, виготовленої в ІКХХВ ім. А.В. Думанського НАН України, очищення фосфатвмісних стічних вод показали високу ефективність очищення реальних стічних вод від фосфатів. При концентрації фосфат-іонів (12,0-39,5) мг/дм³ у пермеаті залишилось тільки (0,21-0,56) мг/дм³, що значно менше, ніж норми ГДК. Визначені робочі параметри (робочий тиск, затримуюча здатність, питома продуктивність) зворотноосмотичного процесу очищення фосфатвмісних стічних вод в залежності від фізико-хімічних параметрів стічної води та вмісту фосфат-іонів.

Отримані результати свідчать про високу ефективність і доцільність використання нанofільтрації та зворотного осмосу низького тиску на основі мембран відповідно ОПМН-П та TFC-75 і ESPA-1 для очищення води від фосфатів до норм їх ГДК на скид у каналізацію та можуть бути використані для прогнозування якості пермеатів за вмістом цих іонів у залежності від складу води та умов її обробки.

РОЗДІЛ 5

ПЕРЕРОБКА РЕТЕНТАТІВ ПРОЦЕСУ БАРОМЕМБРАННОГО ОЧИЩЕННЯ ФОСФАТВМІСНИХ ВОД

Вивчення можливостей НФ та ЗО низького тиску відносно дефосфатування води дозволило встановити, що вилучення фосфат-іонів даними методами до норм ГДК на скидання в каналізацію ефективно до їх вихідного вмісту відповідно 130 та 350 мг/дм³ [183, 184]. При цьому застосування зазначених методів очищення води неминуче пов'язано з утворенням ретентату, в якому вміст фосфатів у рази більший за їх вихідну концентрацію, що викликає необхідність його переробки. Так, за експериментальними даними, очищення розчинів із вмістом фосфат-іонів (6-110) мг/дм³ нанофільтріцією та зворотним осмосом низького тиску при 90 %-ому відборі пермеату дозволяє сконцентрувати фосфат-іони в ретентаті до (57,7-1071,3) мг/дм³.

У практиці водоочищення проблема переробки фосфатвмісних ретентатів вирішується хімічним осадженням, адсорбцією на гранульованому гідроксиді заліза та електрохімічними методами. Проте, більшість з цих способів має низку недоліків, які обмежують область їх застосування.

Так, додаванням гідроксиду натрію здійснюють осадження фосфатів кальцію. Однак, необхідно зазначити, що даний процес проходить при підвищених значеннях рН. Це викликає необхідність подальшої нейтралізації розчину. Крім того, стічні води є багатоконпонентними системами, тому паралельно із реакцією осадження фосфатів кальцію, які можуть існувати в кількох формах у залежності від рН розчину, можуть проходити побічні реакції, що будуть впливати на повноту осадження продукту та його склад [238-244].

Адсорбція на гранульованому гідроксиді заліза ефективна лише при вмісті фосфатів у розчині від 4 до 400 мг/дм³ [238, 240], що унеможлиблює

використання даного методу для очищення ретентатів, утворених при обробці розчинів із вихідною концентрацією фосфат-іонів вище ~ 40 мг/дм³. Водночас використані адсорбенти потребують регенерації, а з часом і відповідної утилізації.

Вилучення фосфатів електрохімічним методом відбувається в лужному середовищі (при додаванні каустичної соди до рН = 8-10) і є досить ефективним (70-95 %), але пов'язане з високою енерго- та металоємністю процесу і, як наслідок, має невисоку продуктивність [245]. При цьому в результаті дії постійного електричного струму на воду можуть утворюватися токсичні або небезпечні для живих організмів речовини.

Альтернативним методом переробки фосфатвмісних ретентатів є вилучення фосфатів із водних розчинів у вигляді струвіту – магнійамонійфосфату (МАФ). Підвищений інтерес до цього методу [95, 246-248] зумовлений можливістю використання отриманого продукту в сільському господарстві як добрива, яке одночасно містить цінні поживні речовини – магній, амоній та фосфор [241, 249, 250], або меліоранту-стабілізатору для ремедіації ґрунтів, забруднених важкими металами [251, 252]. МАФ практично не розчиняється у воді при нейтральних і лужних рН [33, 252], тому його застосування не повинно підвищувати рівень нутрієнтів у природних водах. Внаслідок своєї нерозчинності струвіт має пролонговану дію – поживні речовини вивільняються з набагато меншою швидкістю, ніж при використанні інших добрив [251]. Рослина, відчуваючи дефіцит поживних речовин, генерує лимонну кислоту, що приводить до розчинення струвіту [253]. Важливою перевагою цього добрива є те, що при його осадженні кількість домішок, у тому числі і важких металів, яка захоплюється, є на 2-3 порядки меншою, ніж у випадку інших комерційних добрив [246, 251, 254]. У той же час через високу вартість сировини струвіт широко не випускається в промислових масштабах.

Незважаючи на те, що реакція отримання струвіту досліджувалась багатьма авторами [23, 246-248, 251, 253-255], спостерігаються значні розбіжності відносно основних параметрів, які впливають на ефективність його осадження. Як джерело іонів Mg^{2+} найчастіше використовують його оксид або хлорид [244, 246, 247, 251, 256-261], рідше сульфат [254, 261]. Для проведення процесу осадження струвіту автором даної роботи було обрано хлорид магнію, що обумовлено більшою його ефективністю при дефосфатуванні води у порівнянні із MgO [246]. Це пояснюється більш повною дисоціацією $MgCl_2$, що призводить до прискорення реакції у порівнянні із використанням $Mg(OH)_2$, який утворюється в результаті гідратації оксиду магнію [255, 257, 262].

5.1. Вибір джерела іонів амонію для ефективного осадження магнійамонійфосфату

Як правило, для отримання струвіту як джерело іонів амонію використовують хлорид амонію [23, 260], який є необхідним для запобігання утворенню осадів $Mg(OH)_2$ та $Mg_3(PO_4)_2$ [263, 264]. Проте за цих умов осадження струвіту не є повним, оскільки іони H^+ , які утворюються внаслідок реакції як побічний продукт, будуть розчиняти осад, що утворився. Для забезпечення умов більш повного осадження МАФ необхідна присутність NH_4OH , який створює умови меншої його розчинності внаслідок підлогування реакційного середовища, сприяючи утворенню виключно середніх солей (у випадку магнію – $MgNH_4PO_4$). Виходячи із вищенаведеного, як джерело іонів NH_4^+ автором роботи було обрано суміш хлориду та гідроксиду амонію. При цьому для попередження проходження побічних процесів, які заважають осадженню струвіту, необхідно встановити співвідношення хлориду амонію до гідроксиду амонію в складі осаджувача.

Досліди з визначення співвідношення концентрацій хлориду амонію до його гідроксиду (W) показали [265], що максимальне вилучення фосфат-іонів ($Q_{\text{ф}}$) – 51,8 % спостерігалось при $W = 1:4$ (рис. 5.1, крива 1). Подальше підвищення частки NH_4OH у суміші не сприяло покращенню зв'язування фосфат-іонів.

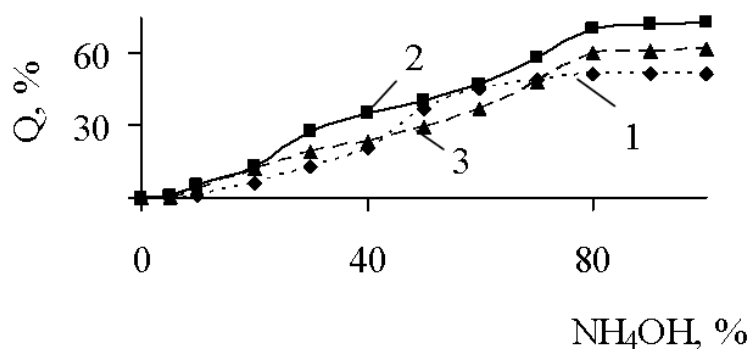


Рис. 5.1. Вплив відсоткового вмісту гідроксиду амонію в суміші реагентів NH_4Cl та NH_4OH на ступінь видалення, %: фосфатів (1); NH_4^+ (2); Mg^{2+} (3) з розчинів. $C_{\text{ф}} = 150 \text{ мг/дм}^3$; $\tau = 2,5 \text{ год}$; $\text{PO}_4^{3-} : \text{NH}_4^+ : \text{Mg}^{2+} = 1:1:1$

Разом із тим, збільшення кількості гідроксиду амонію у суміші $> 80 \%$ супроводжувалось підвищенням її вихідного значення рН ($\text{pH}_{\text{вих.}}$) до ~ 10 , що сприяло інтенсифікації процесу газоутворення NH_3 та початку випадіння осаду $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (рис. 5.1, криві 2, 3) [266]. Отже, відповідно до отриманих даних, найбільш повне осадження струвиту відбувалось при $W = 1:4$.

5.2. Вплив вихідного значення рН реакційного середовища на видалення фосфат-іонів у вигляді струвиту

Значення $\text{pH}_{\text{вих.}}$ реакційного середовища є одним із найважливіших факторів, які впливають на ефективність утворення струвиту [244, 248, 253,

257, 267, 268]. Наразі величина вихідного рН реакційного середовища є спірною і варіюється у межах 7,2-11,0. Так, наводяться значення 7,2-8,2 [247], 7,5-8,5 [257, 260], 8,0-9,0 [246], 8,0-9,5 [253, 262], 8,5-9,5 [261], 8,0-10,0 [23], 8,5-10,5 [256], 9,5 [255], 9,5-10,3 [269], 9,5-11,0 [244]. При цьому чим вища величина рН_{вих.} і більше концентрація фосфат-іонів у розчині [33, 248], тим швидше іде процес утворення струвіту [252, 256, 257].

Дослідження впливу вихідного рН реакційного середовища на ступінь осадження струвіту показало (рис. 5.2), що при низьких значеннях рН_{вих.} (6,0-8,0) видалення фосфат- та магній-іонів не відбувалось (криві 1, 3) внаслідок розчинності струвіту в кислому та слабколужному середовищі [33, 244, 252, 256]. У той же час кількість іонів амонію у розчині зменшилась на (1,6-2,3) % (крива 2) внаслідок їхньої трансформації у газоподібний аміак [33, 172]. Подальше підвищення величини рН_{вих.} приводило до осадження струвіту. Максимальне $Q_{\text{ф}}$ спостерігалось при рН_{вих.} = 10,5-11,0 і становило (50,6-53,5) %, що є відносно низьким показником і потребує коригування інших параметрів процесу.

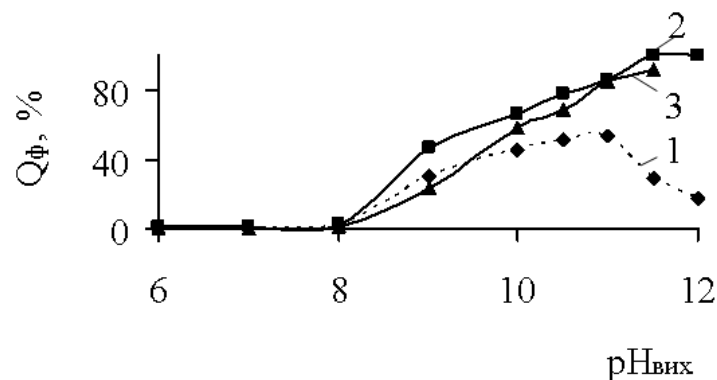
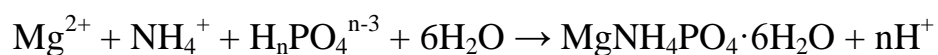


Рис. 5.2. Вплив вихідного значення рН реакційного середовища на ступінь видалення, %: фосфатів (1); NH_4^+ (2); Mg^{2+} (3) з розчинів. $C_{\text{ф}} = 150 \text{ мг/дм}^3$; $\tau = 2,5 \text{ год}$; $\text{PO}_4^{3-} : \text{NH}_4^+ : \text{Mg}^{2+} = 1:1:1$

Підвищення $\text{pH}_{\text{вих.}} > 11$ сприяло значному погіршенню осадження МАФ через збільшення його розчинності за даних умов, прискоренню перетворення NH_4OH у газоподібний NH_3 та перехід іонів Mg^{2+} в $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [33, 252, 266]. Разом із тим, каламутність маточного розчину через 3 год після початку процесу при $\text{pH}_{\text{вих.}} = 6,0-12,0$ була нульовою, що свідчить про його завершеність.

Осадження магнійамонійфосфату при $\text{pH}_{\text{вих.}} = 10,5-11$ супроводжувалось зниженням значень pH реакційного середовища до $8,5-9,7$, що пояснюється підкисленням розчину внаслідок проходження реакції гідролізу хлористого магнію (сіль основи середньої сили та сильної кислоти) з утворенням основної солі та вільної кислоти H^+ . Це свідчить про те, що утворення струвіту за даних умов відбувається за реакцією [33, 244, 247, 254, 262]:



Аналіз отриманих даних показує, що найбільший вихід струвіту спостерігався у інтервалі вихідних значень pH $10,5-11,0$.

5.3. Вплив співвідношення $\text{PO}_4^{3-}:\text{NH}_4^+:\text{Mg}^{2+}$ на вилучення фосфат-іонів

Так само, як і значення $\text{pH}_{\text{вих.}}$ реакційного середовища, одним із визначальних параметрів при осадженні струвіту є співвідношення $\text{PO}_4^{3-}:\text{NH}_4^+:\text{Mg}^{2+}$, при цьому в літературі оптимальне співвідношення компонентів осаджувача також відрізняється. Називають стехіометричне [23, 247, 261], а також 1,5 та 2-кратне перевищення дози реагентів [23, 246, 254, 256, 268].

Проведені дослідження показали (рис. 5.3), що збільшення кількості осаджувача сприяло підвищенню вилучення фосфат-іонів із розчину. Так, при стехіометричному співвідношенні $\text{PO}_4^{3-}:\text{NH}_4^+:\text{Mg}^{2+} = 1:1:1$ та вихідній

концентрації фосфат-іонів у розчині 150 мг/дм^3 вміст останніх знизився на відповідно 50,6 та 53,5 % при рН 10,5 та 11,0 (криві 1, 1'). Збільшення частки компонентів осаджувача по відношенню до частки фосфат-іонів ($\text{PO}_4^{3-}:\text{NH}_4^+:\text{Mg}^{2+} = 1:1,5:1,5$ та $\text{PO}_4^{3-}:\text{NH}_4^+:\text{Mg}^{2+} = 1:2:2$) показало, що ефективність зв'язування фосфату підвищилась і досягла відповідно (78,2-95,6) % (криві 5, 6, 5', 6').

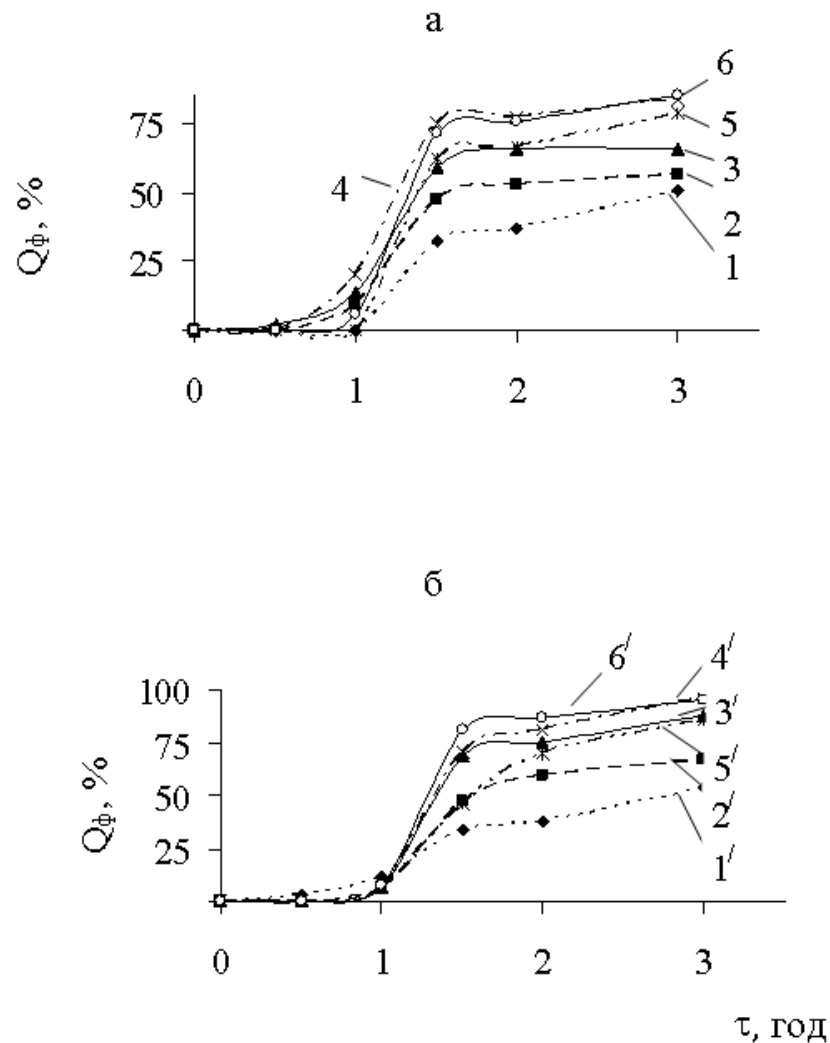


Рис. 5.3. Залежність ефективності дефосфатування розчинів при рН_{вих.} 10,5 (а) та 11,0 (б) від тривалості процесу та співвідношення компонентів осаджувача при $\text{PO}_4^{3-}:\text{NH}_4^+:\text{Mg}^{2+}$: 1:1:1 – (1, 1'); 1:1:1,25 – (2, 2'); 1:1:1,5 – (3, 3'); 1:1:2 – (4, 4'); 1:1,5:1,5 – (5, 5'); 1:2:2 – (6, 6') та $C_\phi = 150 \text{ мг/дм}^3$

При цьому подвійне підвищення лише частки Mg^{2+} у складі осаджувача забезпечило збільшення Q_{ϕ} до (83,6-96,6) % (криві 4, 4'), що свідчить про недоцільність перевищення стехіометричної кількості амонію в ньому.

Отримані дані можна пояснити тим, що вміст магній-іонів є лімітуючим фактором процесу осадження і росту кристалів струвіту [33, 244, 257, 268, 270], який визначається відповідно до закону добутку розчинності (ДР) малорозчинного електроліту (ДР є величиною постійною при постійних температурі, тиску та розчиннику), який для МАФ виражається:

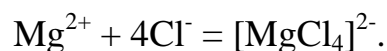
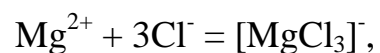
$$ДР_{NH_4MgPO_4} = [Mg^{2+}] \cdot f_{Mg^{2+}} [NH_4^+] \cdot f_{NH_4^+} [PO_4^{3-}] \cdot f_{PO_4^{3-}},$$

де f – коефіцієнт активності відповідних іонів (відношення активності складової електроліту до його концентрації); $[Mg^{2+}]$, $[NH_4^+]$, $[PO_4^{3-}]$ – концентрації іонів у розчині, г-іон/дм³.

Звідси випливає, що підвищення концентрації іонів Mg^{2+} та NH_4^+ , яка викликана додаванням надлишку осаджувача, повинно зменшити концентрацію іонів PO_4^{3-} у розчині, тобто збільшити повноту осадження.

Проте зі збільшенням кількості осаджувача зростає іонна сила розчину. Це посилює міжіонну взаємодію та зменшує коефіцієнт активності. Оскільки ДР – величина постійна, то зі збільшенням іонної сили розчину концентрація малорозчинного електроліту підвищується – спостерігається так званий сольовий ефект, який починає конкурувати із ефектом зниження розчинності струвіту, і покращення видалення фосфат-іонів не відбувається. Разом із цим, вміст солей амонію у складі осаджувача має великий вплив на розчинність, а отже і ефективність осадження струвіту [33, 261], що підтверджується експериментальними даними (рис. 5.3, криві 4-6, 4'-6').

Крім того, при великому надлишку NH_4Cl осадження струвіту може припинитися внаслідок утворення комплексних іонів [271]:



Таким чином, отримані результати свідчать, що дефосфатування ретентатів доцільно проводити при мольному співвідношенні компонентів осаджувача $\text{PO}_4^{3-}:\text{NH}_4^+:\text{Mg}^{2+} = 1:1:2$.

5.4. Вплив тривалості перемішування на видалення фосфат-іонів у вигляді струвіту

Перемішування є одним із основних фізичних параметрів, які впливають на кінетику зв'язування фосфат-іонів у струвіт, ріст та подальше осадження його кристалів, сприяючи зростанню останніх та покращуючи їх орієнтованість [241, 267].

Процес кристалізації, в тому числі і струвіту, прийнято поділяти на 2 стадії: нуклеація (зародження ядер кристалізації), яка зазвичай відбувається спонтанно або за допомогою вже наявних ядер, та зростання кристалів, що триває до моменту досягнення хімічної рівноваги [86, 241, 248, 257, 260].

Із наведених на рис. 5.3 експериментальних даних видно, що протягом всього часу перемішування (~ 60 хв) зв'язування фосфат-іонів практично не відбувалося, вірогідно, через руйнування ядер кристалізації [86]. Однак припинення перемішування сприяло не тільки видаленню фосфатів із розчину на (6,1-20,4) %, яке вже через 30 хв склало відповідно (32,6-81,4) % при $\text{pH}_{\text{вих.}}$ 10,5 та 11,0, а й зменшенню каламутності реакційного середовища в (2,4-6,9) рази. Наведені дані підтверджують необхідність дослідження впливу тривалості перемішування на ефективність видалення фосфатів у вигляді струвіту: відсутність перемішування негативно впливало на проходження процесу осадження, вірогідно, через зменшення імовірності зіткнення

частинок струвіту за даних умов (рис. 5.4, крива 1). При цьому 5-10-ти хвилинне перемішування сприяло максимальному вилученню фосфатів, яке через 30 та 60 хв після початку процесу становило відповідно (89,2-95,3) та (96,4-96,9) % (криві 2, 3). Завершеність процесу підтверджувалась відсутністю змін отриманих значень при подальшому відстоюванні розчинів протягом доби.

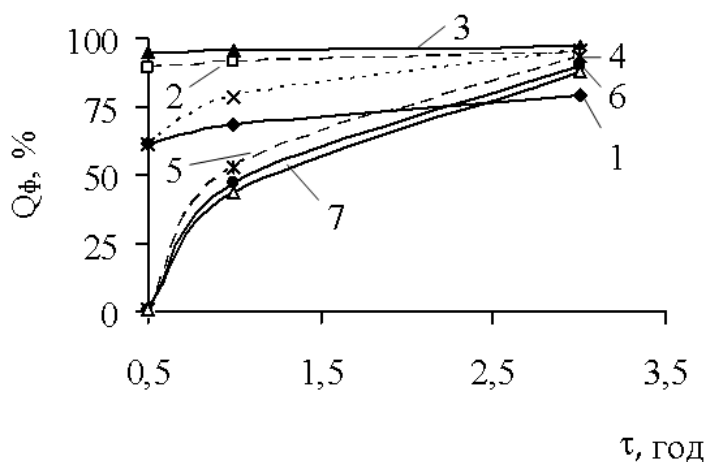


Рис. 5.4. Вплив тривалості осадження на ефективність видалення фосфат-іонів при тривалості перемішування реакційної суміші, хв.: 0 – (1); 5 – (2); 10 – (3); 15 – (4); 30 – (5); 45 – (6); 60 – (7), $C_{\text{ф}} = 150 \text{ мг/дм}^3$, $\text{PO}_4^{3-}:\text{NH}_4^+:\text{Mg}^{2+} = 1:1:2$ та $\text{pH}_{\text{вих.}} = 11,0$.

Збільшення тривалості перемішування реакційного середовища до 15 хв сприяло зниженню ефективності $Q_{\text{ф}}$ (34 % через 30 хв) (рис. 5.4, крива 4). Подальше підвищення тривалості перемішування, вірогідно, призводило до постійного руйнування зародків кристалізації під час роботи мішалки, про що свідчила відсутність вилучення фосфат-іонів із маточних розчинів протягом всього процесу перемішування. При цьому відстоювання отриманих розчинів на протязі 3 год забезпечило зменшення вмісту фосфат-іонів у них на (88,2-93,9) % (криві 5-7). Збільшення тривалості відстоювання до 24 год сприяло подальшому зменшенню концентрації фосфатів на (2,1-6,9) %.

5.5. Вплив вихідного вмісту фосфатів-іонів на ефективність їх вилучення у вигляді струвіту

Рушійною силою процесу кристалізації струвіту є величина перенасиченості розчину, яка залежить від його молярної концентрації та властивостей (мінімальної розчинності струвіту) і «провокує» нуклеацію [26, 247, 261, 267, 270]. При цьому, порядок реакції кристалізації струвіту є 2-им і це означає, що найбільш визначальним фактором, який сприяє зародженню ядер кристалізації, є саме концентрація фосфат-іонів у розчині [261]. Виходячи із вищенаведеного, необхідно дослідити вплив вихідної концентрації останніх на ефективність їх видалення із розчину у вигляді струвіту.

Дослідження проводили за умов, при створенні яких дефосфатування води було найбільш повним ($\text{PO}_4^{3-}:\text{NH}_4^+:\text{Mg}^{2+} = 1:1:2$, $\text{pH}_{\text{вих.}} = 11,0$ та 10-ти хвилинному перемішуванні розчину).

Результати досліджень (рис. 5.5) показали, що при вихідному вмісті фосфат-іонів (25-75) мг/дм³ ефективність процесу становила відповідно (37-80,7) % через 3 год та (48,6-89,8) % через 7 год після початку процесу (рис. 5.5, а, криві 1-3). Підвищення $C_{\text{ф}}$ до 100 мг/дм³ забезпечило $Q_{\text{ф}} = 95,1$ % (крива 4). Подальше підвищення $C_{\text{ф}}$ у діапазоні (250-3000) мг/дм³ супроводжувалось (99,1-99,9) % видаленням фосфатів із розчинів (рис 5.5, б, криві 6-10). Отримані дані пояснюються тим, що осадження не може бути повним, оскільки в природі не існує абсолютно нерозчинних речовин. Повнота осадження визначається розчинністю сполуки, яка осаджується [271]. Так, у даному випадку струвіт осаджувався при значенні $\text{pH}_{\text{вих.}} = 10,5-11,0$, яке в ході реакції знижувалось до 8,5-9,5. За цих умов струвіт є практично нерозчинним, а вилучення фосфат-іонів максимальним [33, 252].

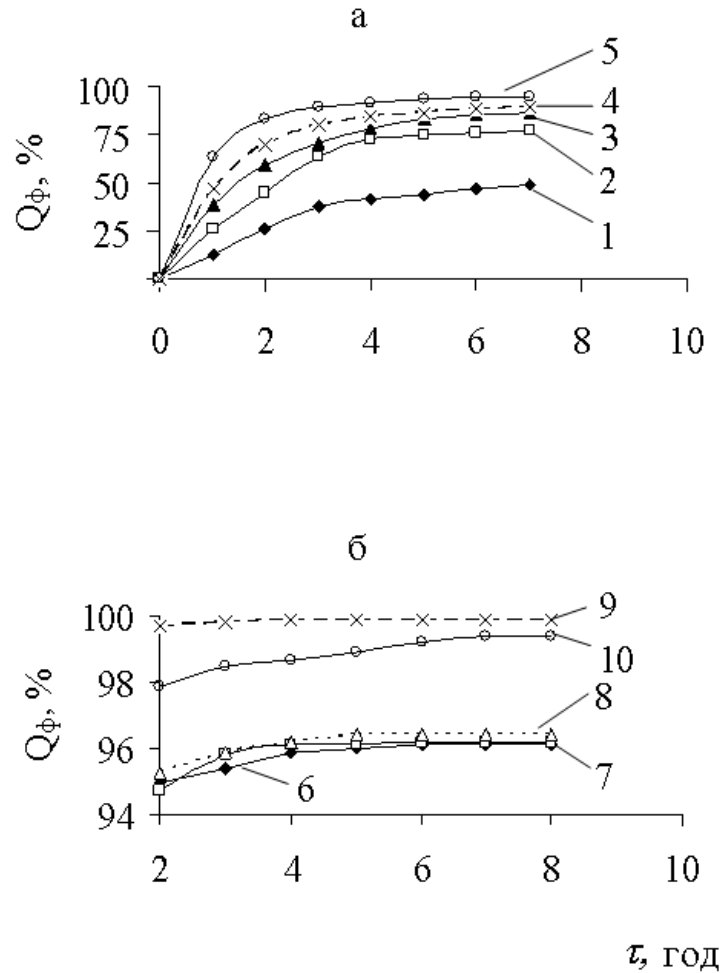


Рис. 5.5. Видалення фосфатів при співвідношенні $PO_4^{3-}:NH_4^+:Mg^{2+} = 1:1:2$ та $pH_{\text{вих.}} = 11,0$. а – при вихідній концентрації PO_4^{3-} , mg/dm^3 : 25 – (1); 40 – (2); 50 – (3); 75 – (4); 100 – (5); б – при вихідній концентрації PO_4^{3-} , mg/dm^3 250 – (6); 500 – (7); 1000 – (8); 1500 – 2500 – (9); 3000 – (10)

Отже, максимальне дефосфатування водних розчинів спостерігалось при використанні осаджувача зі стехіометричним співвідношенням компонентів $PO_4^{3-}:NH_4^+:Mg^{2+} = 1:1:2$, де джерелом іонів амонію є суміш $NH_4Cl:NH_4OH$ у співвідношенні відповідно 1:4, а джерелом магній-іонів – хлорид магнію, при $pH_{\text{вих.}} = 10,5-11,0$ та перемішуванні розчину протягом (5-10) хв (підрозділ 5.1-5.4).

5.6. Динаміка процесу кристалізації струвіту

У процесах осадження велике значення має розмір частинок, які утворюються. У випадку отримання струвіту розмір частинок не тільки є важливою характеристикою добрива, але і визначає його подальше сільськогосподарське призначення. Так, маленькі гранули струвіту використовуються для швидкого збагачення ґрунтів поживними речовинами, а великі – добриво подовженої дії [26, 270]. Наразі немає рекомендацій щодо розміру частинок струвіту, які мають бути отримані [26].

Багато авторів досліджували параметри, що впливають на ріст кристалів струвіту, але жоден із них не запропонував методологію контролю розміру частинок останнього [26].

Визначення розміру частинок та розподіл їх в об'ємі дисперсійного середовища здійснювали методом лазерної дифракції [171]. У роботах [26, 33, 256, 261, 271] зазначається, що на розмір та структуру частинок струвіту впливає рН і вміст магній-іонів у складі осаджувача, тому дослідження розміру кристалів та розподілу їх в об'ємі дисперсійного середовища здійснювали для трьох випадків: 1 – за умов максимального вилучення фосфат-іонів, 2 – за тих самих умов, але із підвищеною кількістю магній-іонів у складі осаджувача $\text{PO}_4^{3-}:\text{NH}_4^+:\text{Mg}^{2+} = 1:1:4$, 3 – за умов випадку 1, але при зменшенні величини рН середовища, $\text{pH}_{\text{вих.}} = 9,5$.

Із отриманих даних (рис. 5.6) видно, що в усіх трьох випадках найбільш представленими були групи (2,5-20) мкм (66,7-76 об.%), з яких більше половини складала фракція (6-20) мкм. При цьому вже через 2 хв після початку експерименту відзначалась наявність частинок із розміром (30-40) мкм – (7,3-11,4) об.% – та, навіть, невелика кількість (~ 1 об.%) (80-90) мкм частинок. Це свідчило про те, що процес нуклеації розпочався швидко і майже одночасно спостерігався ріст новоутворених кристалів. При цьому межі росту кристалів визначаються межами нуклеації, яка, в свою чергу,

залежить від насиченості розчину [248]. Підвищення вмісту іонів магнію у складі осаджувача (випадок 2) привело до збільшення об'ємної кількості часточок більшості фракцій і пояснюється тим, що вміст магнію є лімітуючим фактором процесу осадження і росту кристалів струвіту [33, 244, 257, 268, 270]. Зниження $pH_{\text{вих.}}$ реакційного середовища до 9,5 (випадок 3) привело до утворення частинок, які за фракційним складом майже відповідали випадку 1, але супроводжувалось погіршенням вилучення фосфатів на $\sim 20\%$ (рис. 5,2, 5,6).

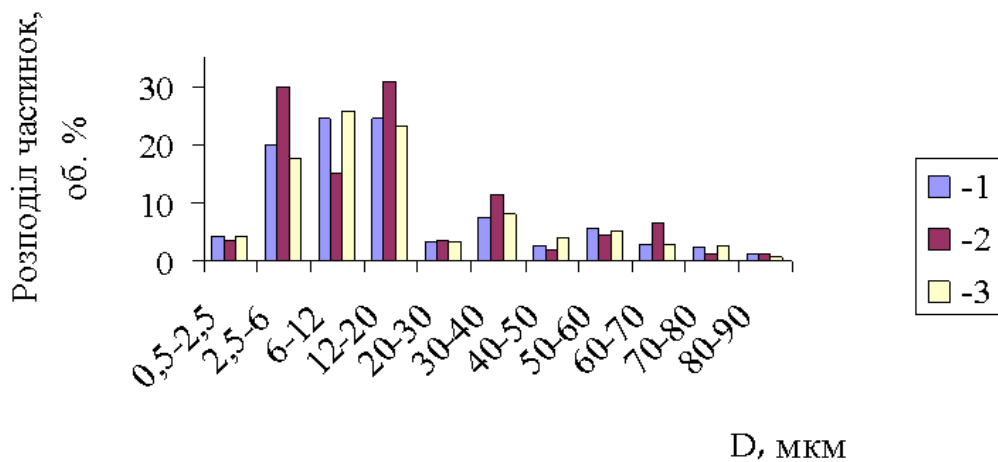


Рис. 5.6. Розподіл мікрочастинок за об'ємом через 2 хв після додавання осадуютьовача за умов забезпечення максимального ступеня вилучення фосфатів ($PO_4^{3-}:NH_4^+:Mg^{2+} = 1:1:2$, $pH_{\text{вих.}} = 10,5$) – 1, при збільшенні вмісту магнію в складі осаджувача $PO_4^{3-}:NH_4^+:Mg^{2+} = 1:1:4$ – 2, при $PO_4^{3-}:NH_4^+:Mg^{2+} = 1:1:2$ та зменшенні $pH_{\text{вих.}}$ до 9,5 – 3

Утворення дрібнодисперсного осаду в усіх випадках можна пояснити проведенням процесу при підвищених значеннях pH середовища ($pH = 9,5-10,5$), оскільки створення таких умов сприяло високій швидкості нуклеації внаслідок зменшення розчинності струвіту та низькій швидкості росту кристалів [256]. При цьому у ході процесу відбувалось зменшення pH реакційного середовища (підрозділ 5.2), що обумовало ріст кристалів.

Оскільки основним завданням переробки фосфатвмісного нанофільтраційного ретентату було максимальне вилучення фосфат-іонів із розчину, подальші дослідження росту кристалів проводились саме для випадку 1.

Із рис. 5.7 видно, що зі збільшенням тривалості процесу осадження відбувалось постійне зростання об'ємної кількості частинок із розміром (2,5-6) мкм (крива 1). Це можна пояснити величиною рН реакційного середовища і насиченістю розчину по всьому його об'єму у початковий період часу із поступовим переміщенням останньої у нижню частину реактора по мірі випадіння осаду (на ріст кристалів струвіту впливає масоперенос речовини із розчину до кристалічної решітки) [248]. При цьому через 15 хв після початку процесу кількість частинок із розміром (6-12) мкм починала зменшуватися (крива 2). Водночас спостерігалось збільшення кількості частинок фракції (12-20) мкм (крива 3), що спричинене поступовим зниженням рН реакційного середовища в ході процесу.

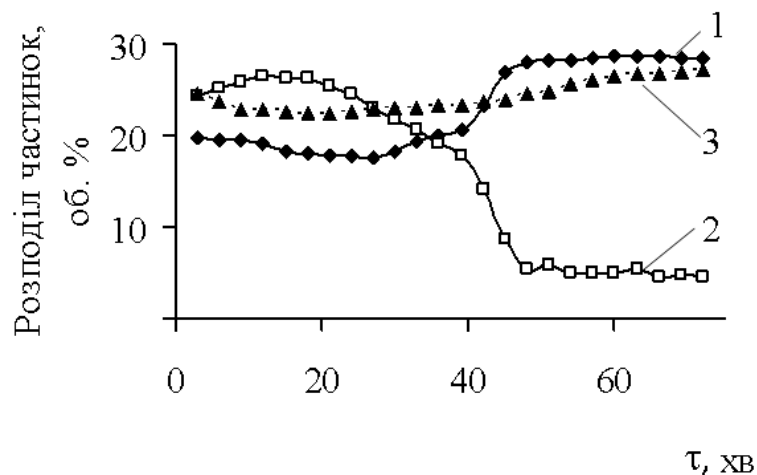


Рис. 5.7. Вплив тривалості процесу на фракційний склад струвіту, утвореного за умов максимального вилучення фосфат-іонів для фракції, мкм: (1) – (2,5-6); (2) – (6-12); (3) – (12-20)

Вміст інших фракцій (20-90 мкм) протягом першої години експерименту збільшився незначно (на $\sim 0,5\%$) або залишився незмінним, що обумовлено постійним проходженням нуклеації, через лужність реакційного середовища.

У результаті проведення реакції дефосфатування водних розчинів методом осадження струвіту за умов максимального вилучення фосфат-іонів було отримано струвіт із розміром фракції (6-20) мкм. Для збільшення розмірів частинок отриманого добрива рекомендовано збільшити тривалість реакції [26].

5.7. Випробування процесу видалення фосфатів із нанофільтраційних та зворотноосмотичних ретентатів господарсько-побутових стічних вод зв'язуванням у струвіт

Досліджений процес дефосфатування розчинів зв'язуванням фосфатів у струвіт було випробувано на фосфатвмісних ретентатах, отриманих шляхом послідовної обробки стічних вод Бортницької станції аерації м. Києва на фільтрі із зернистим завантаженням, керамічних МФМ та нанофільтраційній або зворотноосмотичній мембрані низького тиску. В отриманих ретентатах вміст фосфат-іонів становив (113,8-152,7) мг/дм³, при цьому каламутність розчинів склала (37,42-39,59) мг/дм³, що, як правило, не заважало процесу осадження [86].

Наряду з іонами Mg^{2+} у стічних водах БСА містяться іони Ca^{2+} , що неминуче призводить до їх потрапляння в баромембранні ретентати. При цьому наявність іонів кальцію впливає не тільки на результативність реакції утворення струвіту, а й на якість (чистоту) утворених кристалів, їх морфологію та розмір [33, 254, 259, 261, 268]. Визначальним є як співвідношення Ca^{2+}/Mg^{2+} , так і Ca^{2+}/PO_4^{3-} , значення яких в отриманих баромембранних ретентатах становлять відповідно (1,16-1,20) та (1,8-6,0). Вміст даних компонентів у наведених співвідношеннях приводить до

незначного уповільнення реакції утворення струвіту та протікання побічної реакції утворення фосфатів кальцію [23, 254, 256]. Враховуючи більш високу активність магнію та приблизно однакові концентрації іонів Ca^{2+} та Mg^{2+} в ретентатах, переважно буде відбуватися саме утворення МАФ [256, 257, 259]. Крім того, струвіт, на відміну від фосфатів кальцію, містить водорозчинний фосфор, що сприяє кращому засвоєнню даного компоненту рослинами, підвищуючи їх врожайність [249].

У результаті реагентної обробки ретентатів ефективність зв'язування фосфат-іонів становила (95,1-97,8) %, що забезпечило вміст фосфат-іонів у маточному розчині (4,8-6,9) мг/дм³, яке задовольняє вимогам ГДК за фосфатами на скид у каналізацію [162]. Дещо покращені результати видалення фосфат-іонів із баромембранних ретентатів стічної води БСА порівняно із результатами, що були отримані на модельних розчинах, пов'язані із підвищеним вмістом іонів кальцію по відношенню до фосфат-іонів, що забезпечує стабільно високу ефективність вилучення фосфат-іонів, збільшуючи ефективність дефосфатування розчинів за умов пригнічення утворення струвіту [33, 254, 259]. Отриманий осад піддається відстоюванню та зневодненню на фільтр-пресі і подається на подальшу обробку.

Проведені експерименти лягли в основу розробленого способу очищення побутових стічних вод від фосфатів [272].

Отриманий продукт (струвіт) передбачається використовувати як цінне мінеральне добриво, що одночасно містить три поживні елементи – магній, азот та фосфор та зменшує екологічне навантаження на навколишнє середовище [26, 241, 249, 250, 273]. Враховуючи багатокomпонентність фосфатвмісних стічних вод, можливе співосадження фосфатів кальцію та магнію. Ці сполуки також використовуються як фосфатні добрива [274].

Реакція осаждения струвіту може бути використана не тільки для видалення фосфатів із господарсько-побутових стічних вод, але і для очищення фільтратів звалищ твердих побутових відходів [275] та

концентратів, утворених при електродіалізованому знесоленні молочної сироватки [276, 277].

Висновки до розділу 5

Досліджено фізико-хімічні закономірності дефосфатування водних розчинів зв'язуванням фосфат-іонів у малорозчинну сполуку – струвіт. Оцінено вплив основних технологічних параметрів процесу на його ефективність.

Визначені раціональні значення технологічних параметрів для забезпечення високої ефективності процесу. Встановлено, що:

– як осаджувач доцільно використовувати суміш хлориду амонію та його гідроксиду при їх молярному співвідношенні відповідно 1:4, що запобігало утворенню побічних продуктів реакції (гідроксиду та/або фосфату магнію) і сприяло більш повному проходженню процесу, та хлориду магнію;

– збільшення кількості осаджувачів від $\text{PO}_4^{3-}:\text{NH}_4^+:\text{Mg}^{2+} = 1:1:1$ до $\text{PO}_4^{3-}:\text{NH}_4^+:\text{Mg}^{2+} = 1:1,5:1,5$ та $\text{PO}_4^{3-}:\text{NH}_4^+:\text{Mg}^{2+} = 1:2:2$ сприяло зростанню кількості зв'язаних іонів до 78,2 та 95,6 % відповідно, але збільшення тільки частки магнію у складі осаджувача $\text{PO}_4^{3-}:\text{NH}_4^+:\text{Mg}^{2+} = 1:1:2$ сприяло вилученню фосфатів до 96,6 %;

в усіх випадках при реакції осадження струвіту обраними реагентами спостерігалось зниження $\text{pH}_{\text{вих.}}$ реакційного середовища до 8,5-9,7 за рахунок гідролізу хлориду магнію, який спричиняв утворення H^+ ;

– 10-ти хвилинне перемішування суміші сприяло максимальному видаленню фосфат-іонів – (96,4-96,9) %, натомість відсутність або підвищення тривалості перемішування спричиняло погіршення цієї характеристики внаслідок зменшення імовірності зіткнення іонів та руйнування зародків кристалізації;

– водні розчини із відносно низькою концентрацією фосфат-іонів ($C_{\text{ф}} < 100 \text{ мг/дм}^3$) піддавались менш повному очищенню ($Q_{\text{ф}} = 12,8-95,1 \%$).

Проведено визначення розміру частинок струвіту та розподілу їх в об'ємі дисперсійного середовища методом лазерної дифракції. Показано, що (66,7-76) об.% фракційного складу осаду представлено частинками розміром (2,5-20) мкм, з яких більше половини мають розмір (6-20) мкм.

Показана доцільність використання обраного методу для дефосфатування баромембранних ретентатів стічних вод Бортницької станції аерації, що привело до зниження вмісту фосфат-іонів (95,1-97,8 %). При цьому, наявність іонів кальцію хоча і сприяла незначному уповільненню утворення струвіту, але спричиняла більш повне осадження фосфатів завдяки проходженню побічного процесу – утворення фосфатів кальцію, які також використовують як мінеральне добриво.

Процес осадження струвіту може бути використаний не тільки для видалення фосфатів із господарсько-побутових стічних вод, але і для очищення фільтратів звалищ твердих побутових відходів та концентратів, утворених при електродіалізованому знесоленні молочної сироватки.

ВИСНОВКИ

У роботі вирішена важлива екологічна проблема – встановлено умови дефосфатування стічної води баромембранними методами до концентрацій фосфат-іонів нижче їх ГДК на скид у каналізацію із переробкою одержаних концентратів шляхом отримання комплексних мінеральних добрив та виключенням вторинного забруднення довкілля сполуками фосфору.

1. Встановлено, що для попередньої підготовки стічної води Бортницької станції аерації (БСА) м. Києва (каламутність води 98,0-176,5 мг/дм³) перед подальшою її нанофільтраційною або зворотноосмотичною обробкою доцільно послідовно використовувати фільтрування крізь пісок із розміром фракції (1-2) мм та керамічні мембрани із глинистих мінералів, які розроблені в Інституті колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України. Це забезпечувало досягнення норми на вхідну воду до зворотноосмотичних установок за каламутністю (0,6 мг/дм³). Використання ультрафільтрації на основі мембрани УПМ-20 призводило до вилучення фосфат-іонів зі стічної води на (12,6-53,6) %, що було недоцільним для стадії передмембранної обробки фосфатвмісних вод.

2. Показано, що використання нанофільтрації та зворотного осмосу низького тиску дозволяє досягти норми ГДК на скид у каналізацію за фосфатами при використанні мембран ОПМН-П при вихідному вмісті фосфат-іонів до 100 та 130 мг/дм³, TFC-75 – до 100 та 250 мг/дм³ та ESPA-1 до 250 та 350 мг/дм³ при коефіцієнті відбору пермеату відповідно 90 та 70 %.

3. Встановлено, що наявність у фосфатвмісних водах іонів Cl⁻, SO₄²⁻ та HCO₃⁻ у концентраціях (25-500) мг/дм³ практично не впливала на затримуючу здатність мембрани ОПМН-П за фосфат-іонами до коефіцієнту відбору пермеату < 50 %. Підвищення значень останнього показника супроводжувалось зменшенням затримуючої здатності мембрани за фосфатами на (2-10) %, що обумовлено впливом на процес концентраційної

поляризації. Присутність у фосфатвмісних водах катіонів Mg^{2+} із концентрацією $< 50 \text{ мг/дм}^3$ при коефіцієнті відбору пермеату до 50 % практично не впливала на затримуючу здатність мембрани за фосфатами, тоді як при концентрації Mg^{2+} у розчині до 100 мг/дм^3 затримуюча здатність мембрани за фосфатами знижувалась що пов'язано зі зменшенням негативного заряду мембрани. При подальшому підвищенні концентрації іонів Mg^{2+} (до 250 та 500 мг/дм^3) затримуюча здатність мембрани за фосфатами зростала, що може бути пов'язано із утворенням у примембранній області малорозчинних фосфатів магнію. Наявність у фосфатвмісних водах іонів кальцію із концентрацією $\leq 100 \text{ мг/дм}^3$ при коефіцієнті відбору пермеату $< 90 \%$ покращувала затримуючу здатність мембрани (на $\sim 2,5 \%$), що спричинено утворенням малорозчинних фосфатів кальцію.

4. Показано, що при дефосфатуванні стічних вод БСА м. Києва із вихідним вмістом фосфатів $(12,0-39,5) \text{ мг/дм}^3$ на дослідно-промисловій зворотноосмотичній установці з мембранним рулонним елементом ESPA1-4040 при робочому тиску 1,0 МПа та коефіцієнті відбору пермеату 80 % концентрація фосфат-іонів у пермеаті зменшувалась до $(0,21-0,55) \text{ мг/дм}^3$, що значно нижче їх ГДК на скид у каналізацію. Ресурсні випробування показали стабільну роботу дослідно-промислової установки.

5. В процесі запропонованого баромембранного очищення стічних вод БСА досягнуто максимальне концентрування фосфатів у ретентатах заключної стадії обробки (нанофільтрація або зворотний осмос низького тиску). Запропоновано використовувати суміш хлориду амонію з гідроксидом амонію при їх молярному співвідношенні відповідно 1:4 і хлориду магнію при іонному співвідношенні $PO_4^{3-}:NH_4^+:Mg^{2+} = 1:1:2$, вихідному значенні рН середовища 10,5-11,0 та тривалості перемішування (5-10) хв для осадження фосфатів із отриманих концентратів у вигляді струвіту (вихід фосфат-іонів в осад – 95,1-97,8 %). Встановлено, що (66,7-76,0) об.% фракційного складу осаду представлено частинками (2,5-20) мкм.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Савлущинська М.О., Горбатюк Л.О. Фосфор у водних екосистемах // Наукові записки Тернопільського національного педагогічного університету. Серія Біологія. 2014. №4(61). С. 153–162.
2. Романенко В.Д. Основи гідроекології. Київ: Обереги, 2001. 728 с.
3. Егоров К. Фосфаты в сточных водах. Скрытая угроза – серия первая // Водопостачання та водовідведення. 2012. №2. С. 22–28.
4. Астафьева Л.С. Экологическая химия. Москва: Издательский центр «Академия», 2006. 224 с.
5. Андрусина И. Берегись – фосфаты! // Вода и водоочистные технологии. 2012. №5(65). С. 4–9.
6. Correll D.L. The role of phosphorus in the eutrofication of receiving waters: A review // Journal of Environmental Quality. 1998. No27. P. 261–266.
7. К вопросу оценки негативных последствий использования химических удобрений для гидросферы / Тяпкин О.К., Подрезенко И.Н., Остапенко Н.С. и др. // Екологія і природокористування. 2015. Вип. 19. С. 128–138.
8. Трушина Т.П. Экологические основы природопользования. Изд. 6-е. Ростов н/Д.: Феникс, 2010. 407 с.
9. Динамика поступления соединений фосфора в украинские прибрежные воды Черного моря и комплекс водоохранных мероприятий / Кресин В.С., Еременко Е.В., Захарченко М.А., Юрченко А.И. // Екологія довкілля та безпека життєдіяльності. 2008. №5. С. 28–33.
10. Степова О.В. Аналіз фосфатного забруднення поверхневих водойм Полтавської області // Вісник ХНУ ім. В.Н. Каразіна серія «Екологія». 2016. Вип. 14. С. 78–82.
11. Колдбридж Д. Фосфор: Основы химии, биохимии, технологии: пер. с англ. Москва: Мир, 1982. 680 с.

12. Podorvan N.I., Globa L.I., Kulikov N.I., Gvozdyak P.I. // *Journal of water chemistry and technology*. 2004. V. 26, No 6. P. 44–54.
13. Гидрохимические показатели состояния окружающей среды: справочные материалы / под ред. Т.В. Гусевой. М.: ФОРУМ: ИНФРА-М, 2007. 192 с.
14. Авраменко Н.І. Евтрофікаційні процеси річки Ворскла // *Вісник Полтавської державної аграрної академії*. 2010. №4. С. 179–181.
15. Мирон І.В. Викорстання та якість води річки Десни в межах Чернігівської області // *Наукові праці УкрНДГМІ*. 2003. Вип. 251. С. 150–155.
16. Phosphates from detergents and eutrophication of surface water ecosystem in India / Kundu S., Vassanda C.M., Rajendiran S. et al. // *Current Science*. 2015. V. 108, No 7. P. 1320–1325.
17. Очистка сточных вод: пер. с англ. / Хенце М., Армоэс П., Ля-Кур-Янсен Й, Арван Э. М.: Мир, 2009. 480 с.
18. Нові технології біологічного очищення господарсько-побутових і виробничих стічних вод / Саблій Л.А., Кузьмінський Є.В., Жукова В.С., Козар М.Ю. // *Водопостачання та водовідведення*. 2014. №3. С. 24–33.
19. Кичигин В.И., Стрелков А.К., Цыпин А.В. Локальная очистка производственных сточных вод Самарского резервуарного завода перед сбросом в городскую канализацию // *Водоснабжение и санитарная техника*. 2011. №9, ч. 2. С. 59–62.
20. Сапронова Ж.А. Разработка комплексной технологии очистки сточных вод нефтехимических предприятий на основе активированных отходов сахарной промышленности на примере Белгородской области // *Диссертация на соискание ученой степени доктора наук*. Белгород, 2016. 450 с.
21. Очистка сточных вод предприятий мясоперерабатывающей промышленности / Щетинин А.Т., Агафонкин В.В., Костин Ю.В.,

- Тщмилов С.М. и др. // Водоснабжение и санитарная техника. 2010. №11. С. 43–48.
22. Яромский В. Особенности состава и современные способы очистки сточных вод пищевых предприятий // Строительная наука и техника. 2011. Т. 36, №3. С. 29–31.
23. Warmadewanthi, Liu J. C. Recovery of phosphate and ammonium as struvite from semiconductor wastewater // Separation and Purification Technology. 2009. V. 64, No 3. P. 368–373.
24. Экология очистки сточных вод физико-химическими методами / Серпокрылов Н.С., Вильсон Е.В., Германцев С.В., Марочкин А.А. Москва: Издательство Ассоциации строительных вузов, 2009. 264 с.
25. Совершенствование технологии очистки производственных стоков Кудряшовского свиного комплекса Новосибирской области / Амбросова Г.Т., Смирнов В.П., Функ А.А., Гуедырева Т.М. и др. // Водоснабжение и санитарная техника. 2011. №2. С. 47–51.
26. Controlling struvite particles' size using the up-flow velocity / Tarrago E., Puig S., Rusalleda M., Balaguer M.D. et al. // Chemical Engineering Journal. 2016. No 302. P. 819–827.
27. Павлов Р.Д., Шариков Ю.В. Организация замкнутой системы водооборота на металлургических производствах с повышенным содержанием фосфатов в отработанной воде // Записки Горного института. – 2010. – Т. 187. – С. 104–108.
28. Наркевич И.П., Печковский В.В. Утилизация и ликвидация отходов в технологии неорганических веществ. М.: Химия, 1984. 240 с.
29. Проскуряков В.А., Шмидт Л.И. Очистка сточных вод в химической промышленности. Л.: Химия, 1977. 464 с.
30. Electrodialytic removal of fluoride and calcium ions to recover phosphate from fertilizer industry wastewater / Bagastyo A.Y., Anggrainy A.D., Nindita C.S., Warmadewanthi // Sustainable Environment Research. 2017.

- V. 27. P. 230–237.
31. Запольський А.К. Водопостачання, водовідведення та якість води. Київ: Вища школа, 2005. 671 с.
 32. Одум Ю. Экология. Т.1. Пер. с англ. М.: Мир, 1986. 328 с.
 33. Andrade A., Schuiling R.D. The chemistry of struvite crystallization // Mineral. Journal. 2001. V. 23, No 5/6. P. 37–46.
 34. Первов А.Г. Решение проблем сброса сточных вод автономных промышленных объектов // Водоснабжение и санитарная техника. 2011. №11. С. 15–23.
 35. Смирнов В.Б. Пути организации обработки сточных вод молочных предприятий // Молочная промышленность. 2015. №8. С. 21–23.
 36. Очистка сточных вод промышленных предприятий от поверхностно-активных веществ / Эпоян С., Штонда Ю., Зубко А., Шаляпин С. и др. // MOTROL. Commission of motorization and energetic in agriculture. 2015. Т. 17, №6. С. 46–52.
 37. Köhler J. Detergent Phosphates: an EU Policy Assessment // Journal of Business Chemistry. 2006. V. 3, No 2. P. 15–30.
 38. Логинова Е.В., Лопух П.С. Гидроэкология. Минск: БГУ, 2011. 300 с.
 39. Розумная Л.А. Антропогенная эвтрофикация пресноводных озер средней полосы России // Достижения науки и техники АПК. 2011. №2. С. 78–80.
 40. Закон України станом на 04.10.2016 р. «Про внесення змін до деяких законодавчих актів України щодо впровадження інтегрованих підходів в управлінні водними ресурсами за басейновим принципом» // Відомості Верховної Ради України. 2016. №46. С. 780.
 41. Баженов В.И., Денисов А.А. Проектирование современных комплексов биологической очистки сточных вод // Экология и промышленность России. 2009. февраль. С. 26–31.
 42. Биологическая очистка городских стоков от соединений углерода, азота

- и фосфора. Рекомендации для расчетов / Кашковский В.И., Евдокименко В.А., Евдокименко А.Н., Каменских Д.С. // Водопостачання та водовідведення. 2013. №3. С. 26–33.
43. Correll D.L. Phosphorus: A rate limiting nutrient in surface waters // Poultry Science. 1999. V. 78, No 5. P. 674–682.
44. Дедков Ю.М., Коничев М.А., Кельина С.Ю. Методи доочистки сточних вод от фосфатов // Водоснабжение и санитарная техника. 2003. №11. С. 25–32.
45. Степова О.В., Рома В.В. Оцінка біогенного забруднення поверхневих водойм Полтавської області // Вісник Полтавської державної аграрної академії. 2016. № 1–2. С. 93–97.
46. Paerl H.W., Paul V.J. Climate change: Links to global expansion of harmful cyanobacteria // Water Research. 2012. V. 46. P. 1349–1363.
47. EU Environment decorate. Phosphates and Alternative Detergent Builders – Final Report. WRC Ref: UC 4011. – June, 2002. – 186 p. URL: http://ec.europa.eu/environment/water/pollution/phosphates/index_en.htm. (дата звернення 29.01.2018).
48. Правила приймання стічних вод абонентів у систему каналізації міста Києва: розпорядження Київської міської Ради від 12.10.2011 № 1879.
49. ДСТУ 7525:2014. Вода питна. Вимоги та методи контролювання якості. – К.: Мінекономрозвитку України, 2014. 30 с.
50. Джигирей В.С., Сторожук В.М., Яцюк Р.А. Основи екології та охорона навколишнього природного середовища. Львів: Афіша, 2001. 272 с.
51. Закон України станом на 21.12.2010 р. «Про Основні засади (стратегію) державної екологічної політики України на період до 2020 року» // Відомості Верховної Ради України. 2011. №26. С. 218.
52. Тучковенко Ю.С., Сапко О.Ю. Оценка эвтрофикации вод Одесского региона северо-западной части Черного моря // Вісник Одеського державного екологічного університету. 2006. Вип. 2. С. 224–227.

53. Пашков А.П. Проблеми забруднення поверхневих, підземних і стічних вод та заходи щодо їх ліквідації і запобігання в Україні // Безпека життєдіяльності. 2011. №4. С. 10–16.
54. Гончарук В.В. Наука о воде. К.: Наукова думка, 2010. 512 с.
55. Державне агентство водних ресурсів України. Дніпровське басейнове управління водних ресурсів. Стан Дніпровського басейну протягом грудня 2017р. URL: <http://dbuwr.com.ua/3819-stan-vod-dniprovs-kogo-basejnu-protyagom-grudnya-2017-roku.html> (дата звернення 19.01.2018).
56. Державне агентство водних ресурсів України. Щодо ситуації на Каховському водосховищі станом на 7 жовтня 2017 р. URL: <http://www.scwm.gov.ua/tshodo-situacii-na-kahovskomu-vodoshovitshi-stanom--na-7-zhovtnya-2017-roku> (дата звернення 23.01.2018).
57. Содержание фосфатов в р. Днестр и сточных водах г. Одесса / Полищук А.А., Яловский Г.В., Мозолевская Т.Н., Гольцов В.И. // Український гідрометеорологічний журнал. 2012. №11. С. 195–201.
58. Шандорович Т.В. Підвищення рівня екологічної безпеки шляхом удосконалення роботи міських очисних споруд: дисертація на здобуття наук. ступеня канд. тех. наук. Львів, 2015. 178 с.
59. Yanko N.V., Stankevich V.V., Koval N.M. Anthropogenic eutrophication of the Shatsky lales // Environment Health. 2014. №3. P. 51–55.
60. Третьяков О.В., Безсонний В.Л. Оцінка впливу стічних вод на екологічний стан річки Сіверський Донець // Вестник ХНАДУ. 2015. Вып. 71. С. 103–108.
61. Харитонов М.М., Анісімова Л.Б. Екологічна оцінка якості поверхневих вод басейну річки Дніпро у Дніпропетровській області // Екологія і природокористування. 2013. Вип. 17. С. 75–86.
62. Долина Л.Ф. Очистка сточных вод от биогенных элементов: Монография. Днепропетровск.: Континент, 2011. 198 с.
63. Суходольська І.Л., Грюк І.Б. Сезонна мінливість хімічного складу

- поверхневих вод річки Устя // «Біологічні дослідження-2014»: Збірник наукових праць V Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих учених і студентів. Житомир: Вид-во ЖДУ ім. І. Франка, 2014. С. 437–440.
64. Данильченко О.С. Річка як індикатор ландшафтно-екологічної ситуації (на прикладі р. Сумки) // Гідрологія, гідрохімія, гідроекологія. 2011. – Т. 4, №25. С. 179–188.
65. Бабенко Т.В., Почта Ю.В. Системи водопостачання населених пунктів України // Науковий вісник Національного гірничого університету. 2012. №2. С. 105–108.
66. Ресурсосберегающие технологии очистки сточных вод / Душкин С.С., Коваленко А.Н., Дегтярь М.В., Шевченко Т.А. Х.: ХНАГХ, 2011. 146 с.
67. СНиП 2.04.03-85. Канализация. Наружные сети и сооружения. М.: Стройиздат, 1986. 72 с.
68. Дефосфотизация биологически очищенных сточных вод / Серпокрылов Н.С., Вильсон Е.В., Куделич В.А., Черникова Л.Ю. // Известия строительных вузов. 2001. №4. С 93–99.
69. Воронов Ю.В., Яковлев С.В. Водоотведение и очистка сточных вод. М.: Издательство Ассоциации строительных вузов, 2006. 704 с.
70. Залетова Н.А. Особенности химического удаления фосфора при биологической очистке сточных вод // Водоснабжение и санитарная техника. 2011. №11. С. 40–46.
71. Водоотведение / Воронов Ю.В., Алексеев Е.В., Саломеев В.П., Пугачев Е.А. М.: ИНФРА-М, 2012. 415 с.
72. Амбросова Г.Т., Бойко Т.А., Ксенофонтова О.В. Изучение способа удаления фосфора из сточной воды // СтройПРОФИль. 2006. №8. С. 24–31.
73. Способ очистки сточных вод от фосфатов: пат. 2 498 942 Россия / Мазитов Л.А., Финатов А.Н., Финатова И.Л., Осмоловская Л.П.

- Опубл 20.11.2013, Бюл. 32.
74. Способ очистки сточной воды от фосфатов: пат. 2 496 722 Россия / Мазитов Л.А., Финатов А.Н., Финатова И.Л. Опубл 27.10.2013, Бюл. 30.
75. Биогальванический метод удаления фосфатов из сточных вод / Пупырев Е.И., Захватаева Н.В., Шеломков А.С., Кожушко А.Ю. // Водоснабжение и санитарная техника. 2009. №8. С. 55–59.
76. Реагентный способ удаления соединений фосфора из сточных вод / Гандурина Л.В., Буцева Л.Н., Штондина В.С., Акимов В.Ю. и др. // Водоснабжение и санитарная техника. 2001. №6. С. 18–20.
77. Кримець Г.В., Астрелін І.М., Федоров О.С. Очистка стічних вод від фосфоровмісних поллютантів // Праці Одеського політехнічного університету. 2013. Вип. 3(42). С. 278–280.
78. Шевченко Т.А. Основные факторы, влияющие на выбор типа реагента при удалении соединений фосфора из бытовых сточных вод // Гідромеліорація та гідротехнічне будівництво. Збірник наукових праць. 2009. Вип. 34. С. 303–308.
79. Павлов Р.Д., Шариков Ю.В. Организация замкнутой системы водооборота на металлургических производствах с повышенным содержанием фосфатов в отработанной воде // Записки горного института. 2010. Т. 187. С. 104–108.
80. Слатонцев Д.О., Іванченко А.В., Крюковська О.А. Дослідження та математичний опис впливу температури на кінетику вилучення фосфатів і завислих речовин зі стічних вод // Вісник КрНУ імені Михайла Остроградського. 2016. Вип. 2. Ч. 1 С. 70–75.
81. Стандартизація та контроль за дотриманням вмісту фосфатів у міських стічних водах / Іващенко А.В., Волошин М.Д., Дмитрієнко Г.В., Корогодін І.С. // Збірник наукових праць Дніпродзержинського державного технічного університету. Серія Технічні науки. 2011. Вип. 2. С. 303–306.

82. Howe K.J., Clark M.M. Влияние коагуляционной предочистки воды на процесс мембранной фильтрации // Вода и экология. Проблемы и решения. 2007. №2. С. 18–44.
83. Клещев В.В. Сравнительная оценка технологий удаления фосфора из городских сточных вод // Вестник магистратуры. 2017. №3-1(66). С. 12–13.
84. Коваленко А.Н., Благодарная Г.И., Шевченко Т.А. Анализ методов очистки сточных вод от биогенных элементов // Научно-технический сборник. Комунальное хозяйство городов. 2006. №74. С. 185–190.
85. Химия промышленных сточных вод / под. ред. Рубина А. М.: Химия, 1983. 360 с.
86. Кульский Л.А. Основы химии и технологии воды. К.: Наукова думка, 1991. 568 с.
87. Очистка производственных сточных вод / Яковлев С.В., Карелин Я.А., Ласков Ю.М., Воронов Ю.В. М.: Стройиздат, 1979. 320 с.
88. Кульский Л.А., Строкач П.П. Технология очистки природных вод. К.: Вища школа, 1986. 352 с.
89. Phosphate removal from membrane concentrates / Spelish A., Wegmann C., Ernst M., Jekel M. / 2nd Scientific Meeting (Israel, Tel-Aviv, 25 – 29 November 2007). URL: http://www.switchurbanwater.eu/outputs/pdfs/W2-0_POS_Phosphate_removal_from_membrane_concentrates.pdf (дата звернення 27.02.2018).
90. Душкин С.С., Благодарная Г.И. Прогрессивные технологии в области очистки природных и сточных вод // Коммунальное хозяйство городов. Научно-технический сборник. 2010. №93. С. 3–11.
91. Харькин С.В. Организация процессов удаления фосфора из сточных вод // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. 2013. №11. С. 52–59.
92. Саблий Л.А., Жукова В.С., Козарь М.Ю. Удаление соединений азота и

- фосфора: проблемы и их решения // *Водоочистка*. 2014. №1. С. 17–23.
93. Nitrogen and phosphate removal from wastewater with a mixed microalgae and bacteria culture / Delgadillo-Mirquez L., Lopez F., Taidi B., Pareau D. // *Biotechnology Reports*. 2016. №11. P. 18–26.
94. Новый фактор управления сооружениями биологического удаления фосфатов из сточной воды / Козлов М.Н., Харькина О.В., Николаев Ю.А., Дорофеев А.Г. и др. // *Водоснабжение и санитарная техника*. 2011. №3. С. 55–59.
95. Levlin E., Hultman B. Phosphorus recovery from phosphate rich side-streams in water treatment plants // *Joint-Polish Swedish Reports*. 2003. No 10. P. 47–56.
96. Дубовик О.С., Маркевич Р.М. Совершенствование биотехнологий удаления азота и фосфора из голодских сточных вод // *Труды Белорусского государственного технологического университета*. 2016. №4. С. 232–238.
97. Козар М.Ю. Поєднання біологічних методів видалення сполук фосфору для підвищення ефективності очищення стічної води. Матер. III Міжнарод. наук.-практ. конференції «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти» (28–30 жовт. 2015, м. Київ, Україна). Київ, 2015. С. 102–103.
98. Удаление азота и фосфора на канализационных очистных сооружениях / Беляев А.Н., Васильев Б.В., Маскалева С.Е., Мишугов Б.Г. и др. // *Водоснабжение и санитарная техника*. 2008. №9. С. 38–43.
99. Технологии биологического удаления азота и фосфора на станциях аэрации / Васильев Б.В., Мишуков Б.Г., Иваненко И.И., Соловьева Е.А. // *Водоснабжение и санитарная техника*. 2001. №5. С. 22–25.
100. Крупномасштабные сооружения биологической очистки сточных вод с удалением биогенных элементов / Данилович Д.А., Козлов М.Н., Мойжес О.В., Шотина К.В. и др. // *Водоснабжение и санитарная*

- техника. 2008. №10. С. 45–51.
101. Игнатчик В.С., Игнатчик С.Ю. Реконструкция канализационных очистных сооружений г. Пушкина / Кармазинов Ф.В., Ерминова Т.А., Гребенская Т.М., Ильин Ю.А. // Водоснабжение и санитарная техника. 2006. №9, Ч.1. С. 2–5.
102. Савичев О.Г., Базанов В.А., Ломакина Н.Ю. Анализ эффективности очистки коммунально-бытовых сточных вод в Томской области // Вестник науки Сибири. 2012. №1(2). С. 17–24.
103. Козар М.Ю., Саблій Л.А. Охорона навколишнього середовища (інженерна екологія) і ресурсозбереження // Вісник інженерної академії України. 2013. №3–4. С. 209–212.
104. Гавриляка Г.В., Боровков Ю.Н. Локальные очистные сооружения – современная технология очистки хозяйственно-бытовых сточных вод // Вода: Химия и экология. 2016. №11. С. 88–93.
105. Промышленные испытания биолого-реагентного удаления фосфора на московских очистных сооружениях / Храменков С.В., Пахомов А.Н., Козлов М.Н., Николаев Ю.А. и др. // Водоснабжение и санитарная техника. 2011. №10. С. 49–54.
106. Харькин С.В. Реконструкция очистных сооружений под технологии удаления азота и фосфора – мифы и реальность // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. 2014. №1. С. 22–31.
107. Васильев Б.В., Мишуков Б.Г., Соловьева Е.А. Реагентное удаление фосфора из городских сточных вод // Водоснабжение и санитарная техника. 2009. №2. С. 58–60.
108. Эффективная очистка городских сточных вод от биогенных элементов на ЦСА Санкт-Петербурга / Крючихин Е.М., Николаев А.Н., Жильникова Н.А., Рублевская О.Н. и др. // Водоснабжение и санитарная техника. 2009. №12. С. 59–62.
109. Спосіб доочистки стічних вод від сполук фосфору: пат. 60792 Україна /

- Очеретнюк О.Р., Іванченко А.В., Волошин М.Д.; № u201015403; опубл. 25.06.2011, Бюл. №12.
110. Спосіб очистки стічних вод від фосфатів та азоту амонійного: пат. 36471 Україна / Волошин М.Д., Іванченко А.В., Артеменко Л.О.; № u200806987; опубл. 27.10.2008, Бюл. №20.
111. Спосіб глибокої доочистки стічних вод з високим вмістом фосфатів: пат. 74350 Україна / Іванченко А.В., Шестозуб А.Б., Волошин М.Д., Очеретнюк О.Р.; № u201204284; опубл. 25.10.2012, Бюл. №20.
112. Спосіб очистки стічних вод від сполук фосфору: пат. 75630 Україна, / Очеретнюк О.Р., Іванченко А.В., Волошин М.Д., Корогодін І.Ю.; № u201205931. Опубл. 10.12.2012, Бюл. №23.
113. Момот М.Р., Саблій Л.А. Сучасні технології біологічного очищення стічних вод від сполук фосфору // Матеріали III Міжнарод. наук.-практ. конф. «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти» (28–30 жовт. 2015, м.Київ, Україна). Київ, 2015. С. 145–147.
114. Василенко Т.А. Очистка фосфатсодержащих сточных вод модифицированным шлаком электросталеплавильного производства: диссертация на получение степени канд. Тех. Наук. Белгород, 2005. 178 с.
115. Ragheb S.M. Phosphate removal from aqueous solution using slag and fly ash // HBRC Journal. 2013. No 9. P. 270–275.
116. Сорбція фосфатів оксигідратами заліза (III) різної модифікації / Лісничка Т.В., Теріковська Т.Є., Зикова О.П., Ходаковська Т.А. та ін. // Наукові вісті НТУУ «КПІ». 2014. №1. С. 106–109.
117. Bhatnagar A., Sillanpää M. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment – A review. // Chemical Engineering Journal. 2010. No 157. P. 277–296.
118. Особливості сорбції фосфатів гідратованими оксидами елементів III й IV груп / Лісничка Т.В., Теріковська Т.Є., Вислогузова Н.М.,

- Кирилов С.О. // Наукові вісті НТУУ «КПІ». 2014. №5. С. 124–129.
119. Strong adsorption on phosphate by amorphous zirconium oxide nanoparticles / Su Y., Cui H., Li Q., Gao Sh. Et al. // *Water Research*. 2013. V. 47, No 14. P. 5018–5026.
120. Yildiz E., Phosphate removal from water by fly ash using crossflow microfiltration // *Separation and Purification Technology*. 2004. V. 35, No 3. P. 241–252.
121. Simultaneous removal of ammonium and phosphate by zeolite synthesized from coal fly ash as influenced by acid treatment / Zhang B.H, Wu D.Y., Wang Ch., He S.B. et al. // *Journal of Environmental Science*. 2007. No. 19. P. 540–545.
122. Chen J., Luan Z. Enhancing phosphate removal by coagulation using polyelectrolytes and red mud // *Fresenius Environmental Bulletin*. 2010. V. 19, No 10. P. 2200–2204.
123. Phosphorus removal from wastewater using mussel shell: Investigation on retention mechanisms / Paradelo R., Conde-Cid M., Cutillas-Barreiro L., Arias-Estevez M. et al. // *Ecological Engineering*. 2016. No 97. P. 558–566.
124. Sabadash V., Gumnitsky J., Hyvlyud A. Mechanism of phosphates sorption by zeolites depending on degree of their substitution for potassium ions // *Chemistry&Chemical Technology*. 2016. V. 10, No 2. P. 235–240.
125. Дослідження вилучення фосфатів на аніонітах та створення безвідходної переробки регенераційних розчинів / Гомеля М.Д., Петриченко А.І., Трохименко Г.Г., Мартинюк Я.П. // *Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті*. 2017. Т. 21, №1. С. 12–23.
126. Study of using the anionites in low-waste processes of water purification from phosphates / Gomelya N., Petrychenko A., Trokhimenko A., Martyniuk Y. // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2017. V. 87, No 3/10. P. 36–41.
127. Highly efficient and selective phosphate removal from wastewater by

- magnetically recoverable $\text{La}(\text{OH})_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanocomposites / Wu B., Fang L., Forther J.D., Guan X. et al. // *Water Research*. 2017. No 126. P. 179–188.
128. Effective removal of phosphate from aqueous solution using humic acid coated magnetite nanoparticles / Rashid M., Price N.T., Pinilla M.A.G., O'Shea K.E. // *Water Research*. 2017. No 123. P. 353–360.
129. Phosphate recovery from wastewater using engineered superparamagnetic particles modified with layered double hydroxide ion exchangers / Drenkova A., Mandel T.K., Paulus A., Meyer C. et al. // *Water Research*. 2013. V. 47, No 15. P. 5670–5677.
130. Removal of phosphate from aqueous solutions by electro-coagulation / Bektaş N., Akbulut H., Inan H., Dimolgo A. // *Journal of Hazardous Materias*. 2004. V. 106, Part B. P. 101–105.
131. Removal of phosphate from surface and wastewater via electrocoagulation / Franko D., Lee J., Arbelaez S., Cohen N. et al. // *Ecological Engineerion*. 2017.V. 108, Part B. P. 589–596.
132. Electrodialytic removal of fluoride and calcium ions to recover phosphate from fertilizer industry wastewater / Bagastyo A.Y., Anggrainy A.D., Nindita C.S., Warmadewanthi // *Sustainable Environment Research*. 2017. V. 27. P. 230–237.
133. Чернышев В.Н., Куликов Н.И., Ракульцев А.А. Очистка сточных вод от фосфатов (в порядке обсуждения) // *Водоснабжение и санитарная техника*. 2001. №1. С. 18–20.
134. Акыева Ш.Ч., Беркелиева Л.К., Евжанов Х.Н. Очистка сточных вод от фосфат-ионов электродиализным методом // *Химия и технология воды*. 2008. Т. 30, №4. С. 437–443.
135. Первов А.Г. Современные высокоэффективные технологии очистки питьевой и технической воды с применением мембран: обратный осмос, нанофильтрация, ультрафильтрация. Москва: Издательство Ассоциации строительных вузов, 2009. 232 с.

136. Френкель В.С. Мембранные технологии: прошлое, настоящее и будущее // Водоснабжение и санитарная техника. 2010. №8. С. 48–54.
137. Reverse osmosis desalination: Water sources, technology, and today's challenges / Greenlee L.F., Lawler D.F., Freeman B.D., Marrot B. et al. // Water Research. 2009. V. 43, No 9. P. 2317–2348.
138. Первов А.Г., Смирнов Д.Г., Мотовилова Н.Б. Мембраны в очистке сточных вод // Водоснабжение и санитарная техника. 2009. №7. С. 29–39.
139. Первов А.Г., Смирнов Д.Г., Мотовилова Н.Б. Мембранные технологии для доочистки сточных вод и их повторного использования // Водоснабжение и санитарная техника. 2009. №7. С. 48–52.
140. Экологические аспекты современных технологий охраны водной среды / под. ред. Гончарука В.В. К.: Наукова думка, 2005. 400 с.
141. Свитцов А. мембранные технологии в России // The Chemical Journal. 2010. Октябрь. С. 22–26.
142. Singh R. Membrane technology and engineering for water purification. Application, Systems Design and Operation, 2nd edition. USA.: Elsevier, 2015. 450 p.
143. Новые технологии обработки поверхностных вод с применением нанофильтрации // Водоснабжение и санитарная техника / Первов А.Г., Андрианов А.П., Козлова Ю.В, Мотовилова Н.Б. 2007. №5. С. 9–13.
144. Goncharuk V.V., Kavitskaya A.A., Skil'skaya M.D. Nanofiltration in drinking water supply // Journal of Water Chemistry and Technology. 2011. V. 33, No 1. P. 37–54.
145. Membrane-based processes for wastewater nutrient recovery: Technology, challenges, and future direction / Xie M., Shon H.K., Gray S.R., Elimelech M. // Water Research. 2016. No 89. P. 210–221.
146. Свитцов А.А. Введение в мембранную технологию. М.: ДеЛи принт, 2007. 208 с.

147. Павлов Д.В., Варакин С.О., Колесников В.А. Очистка сточных вод и обратное водоснабжение прачечных предприятий // Сантехника. 2010. №4. С. 34–38.
148. Guastalli A.R., Llorens J., Labanda J. Separation of phosphoric acid from an industrial rinsing water by means of nanofiltration // Desalination. 2009. V. 243. P. 218–228.
149. Phosphorus removal using nanofiltration membranes / Leo C.P., Chai W.K., Mohammad A.W., Qi Y. et al. // Water Science & Technology. 2011. V. 64, No 1. P. 199–205.
150. Visvanathan C., Roy P.K. Potential of nanofiltration for phosphate removal from wastewater // Environmental Technology. 1997. V. 18. P. 551–556.
151. Dolar D., Košutić K., Vučić B. RO/NF treatment of wastewater from fertilizer factory – removal of fluoride and phosphate // Desalination. 2011. V. 265, No 1-3. P. 237–241.
152. Performance studies of phosphorus removal using cross-flow nanofiltration / Lee W.P.C., Mah S.K., Leo C.P., Wu Y. et al. // Desalination and Water Treatment. 2014. V. 52, No 31–33. P. 5974–5982.
153. Santos C., Ribeiro A., Teixeira M.R. Phosphorus recovery from waters using nanofiltration // Desalination and Water Treatment. 2015. V. 55, No 5. P. 1308–1315.
154. Effect of operating parameters on the selectivity of nanofiltration phosphates transfer through a Nanomax-50 membrane / Abidi A., Gherraf N., Ladjel S., Rabiller-Baudry M. et al. // Arabian Journal of Chemistry. 2016. V. 9. P. 334–341.
155. Новые тенденции в разработке современных нанофильтрационных систем для подготовки питьевой воды высокого качества / Первов А.Г., Андрианов А.П., Ефремов Р.В., Козлова Ю.В. // Критические технологии. Мембраны. 2005. Т. 25, №1. С. 18–34.
156. Pilot studies on high recovery BWRO-EDR for near zero liquid discharge

- approach. / Oren Y., Korngold E., Daltrophe N. et al. // *Desalination*. 2010. V. 261, No 3. P. 321–330.
157. Первов А.Г., Швецов В.Н. Международная конференция по мембранным технологиям в Москве – новый шаг к развитию отечественных мембран // *Водоснабжение и санитарная техника*. 2008. №11. С. 4–7.
158. Membrane Bioreactor (MBR) as an advanced wastewater treatment technology / Radjenovic J., Matošic M., Mijatovic I., Petrovic M. Et al. // *The Handbook of Environmental Chemistry*. 2008. No 5, Part S/2. P. 37–101.
159. Герасимов Г.Н. Мембранный биологический реактор BMR (опыт обработки промышленных и городских сточных вод) // *Водоснабжение и санитарная техника*. 2004. №1, ч. 1. С. 43–47.
160. Теоретические и технологические аспекты применения биомембранных технологий глубокой очистки сточных вод / Швецов В.Н., Морозова К.М., Нечаев И.А., Киристаев А.В. // *Водоснабжение и санитарная техника*. 2007. №1. С. 10–13.
161. Влияние химических промывок мембран на процессы биологической очистки / Степанов С.В., Солкина О.С., Морозова К.М., Степанов А.С. и др. // *Водоснабжение и санитарная техника*. 2017. №4. С. 19–24.
162. Правила приймання стічних вод підприємств у комунальні та відомчі системи каналізації населених пунктів України: затв. Наказом Держбуду України від 19.02.2015 № 37
163. Фрог Б.Н., Левченко А.П. Водоподготовка. М.: Издательство МГУ, 1996. 680 с.
164. Фильтрующие мембраны и модули. Каталог. URL: http://rauschert.ru/catalog/filtruyuschie_membranyi_i_moduli/ (дата звернення 13.09.2017).
165. Полимерные мембраны «Владипор». ЗАО НТЦ «Владипор»: Владимир,

1999. 23 с.
166. Мембранные элементы серии ESPA. Каталог Co HYDRANAUTICS, 2000. 8 с.
167. Каталог фирмы «GE Osmonics Desal.». GE Osmonics Desal.: Minnetoka, 2001. 207 р.
168. 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.
169. Дытнерский Ю.И. Обратный осмос и ультрафильтрация. М.: Химия, 1978. 352 с.
170. Hydranautics ESPA1-4040 – Membrane Element. URL: <http://www.lenntech.com/Data-sheets/Hydranautics-ESPA1-4040.pdf> (дата звернення 14.09.2017).
171. Пристрій для визначення часток: пат. 96787 Україна / Гончарук В.В., Таранов В.В., Самсоні-Тодоров О.О., Дроздович С.В. та ін.; № а 200908748/09; опубл. 12.12.2011, Бюл. № 23.
172. Новиков Ю.В., Ласточкина К.О., Болдина З.И. Методы исследования качества воды водоемов. М.: Медицина, 1990. 400 с.
173. Иономер лабораторный И-160 М. Руководство по эксплуатации. Гомель: «Антекс», 2002. 70 с.
174. Аналітична хімія поверхневих вод / Набиванець Б.Й., Осадчий В.І., Осадча Н.М., Набиванець Ю.Б. К.: Наукова думка, 2007. 455 с.
175. Унифицированные методы анализа вод / под ред. Ю.Ю. Лурье. М.: Химия, 1974. 336 с.
176. ГОСТ 23268.4-78. Воды минеральные питьевые, лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. Метод определения сульфат-ионов. –

- Утв. постановлением Гос-го комитета СССР по стандартам от 01.09.1978 г.
177. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Теоретические основы. Количественный анализ. Том 2. М.: Химия, 1971. 456 с.
 178. Аналізатор ТОС VCSN. URL: <http://www.shimadzu.com/an/toc/lab/tocv-csh.html> (дата звернення 21.09.2017).
 179. Методические указания по статистической обработке результатов измерений в лабораториях физического практикума / В.И. Голубев, Г.И. Успенская, Т.Ф. Федорова. Нижний Новгород: НГПИ, 1991. 27 с.
 180. Батунер Л.М., Позин М.Е. Математические методы в химической технике. Ленинград: Химия, 1971. 824 с.
 181. Иванченко А.В., Волошин Н.Д. Возможности получения биофосфатного удобрения из осадков городских сточных вод после реагентно-адсорбционной доочистки от фосфатов // Вестник Нац. техн. ун-та "ХПИ": сб. науч. тр. темат. вып.: Химия, химическая технология и экология. Харьков: НТУ "ХПИ". 2010. № 10. С. 141–147.
 182. Эффективность ультрафильтрационных мембран при очистке москворецкой воды / Беляк А.А., Гонтовой А.В. Смирнов А.Д., Коверга А.В., Арутюнова И.Ю. // Водоснабжение и санитарная техника. 2008. № 7. С. 15–20.
 183. 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.
 184. Основные закономерности обратноосмотического дефосфатирования воды / Семинская О.О., Балакина М.Н., Кучерук Д.Д., Гончарук В.В. // Химия и технология воды. 2016.Т. 38, №1. С. 67–76.
 185. Черкасов С. Обратный осмос. Теория, практика, рекомендации // Сантехника. Отопление. Кондиционирование. 2005. №11. С. 18–24.
 186. Использование ультрафильтрации для подготовки питательной

- воды обратноосмотических установок / Громов С.Л., Ковалев М.П., Сидоров А.Р., Лыченко С.Е. и др. // *Водоочистка*. 2009. № 11. С. 24–30.
187. Федоренко В.И. Основные критерии для технологического расчета и эксплуатации мембранных систем водоподготовки // *Критические технологии. Мембраны*. 2003. №17. С. 22–29.
188. Prihasto N., Kim S.-H. The sensitivity of SDI and MFI under saline conditions // *Journal of Water Reuse and Desalination*. 2012. V. 2, No 3. P. 140–148.
189. Выбор наиболее эффективной предварительной очистки городских сточных вод для их последующей обратноосмотической обработки / Семинская О.О., Балакина М.Н., Кучерук Д.Д., Кулишенко А.Е., Гончарук В.В. // *Химия и технология воды*. 2017. Т. 39, №1. С. 36–45.
190. Тарасевич Ю.И. Поверхностные явления на дисперсных минералах. К.: Наукова думка, 2011. 390 с.
191. Семінська О.О., Балакіна М.М., Кучерук Д.Д. Передмембранна обробка стічних вод м. Києва // *Матеріали IV Міжнародної науково-практичної конференції «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти» (26–28 жовт. 2016 р., м. Київ, Україна)*. К.: НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сікорського», 2016. С. 163–164.
192. *Водоподготовка* / под ред. С.Е. Беликова. М.: Аква-Терм, 2007. 240 с.
193. Сергеев В.Н. Курс коллоидной химии для медицинских вузов. М.: Медицинское информационное агенство, 2007. 174 с.
194. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. М.: Наука, 1987. 238 с.
195. Копылов А.С., Очков В.Ф., Чудова Ю.В. Процессы и аппараты передовых технологий водоподготовки и их программированные расчеты: учеб. пособие для вузов /. М.: Издательский дом МЭИ, 2009. 222 с.
196. Ellouze E., Ben Amar R., Ben Salah A.M. // *Desalination*. 2005. V. 177,

- № 1–3. Р. 229–240.
197. Развитие мембранных технологий и возможность их применения для очистки сточных вод предприятий химии и нефтехимии / Баландина А.Г., Хангильдин Р.И., Ибрагимов И.Г., Мартяшева В.А. // Нефтегазовое дело. 2015. №5. С. 336–375.
 198. Перспективы развития фундаментальных и прикладных исследований в области физики, химии и биологии воды / под. ред. В.В. Гончарука. К.: Наукова думка, 2011. 408 с.
 199. Ismail A.F., Rana D., Matsuura T., Foley H.C. Carbon-based Membranes for separation processes. NY.: Spingler Science + Business Media LLC, 2011. 341 p.
 200. Gitis V., Rozenberg G. Ceramic membranes. New opportunities and practical Applications. – Weinheim: Wiley-VCH, 2016. 389 p
 201. Мудлер М. Введение в мембранную технологию. М.: Мир, 1999. 513 с.
 202. Брик М.Т. Енциклопедія мембран. Том 1. К.: Видавничий дім «Києво-Могилянська академія», 2005. 656 с.
 203. Микрофилтрационная обработка хозяйственно-бытовых сточных вод / Семинская О.О., Балакина М.Н., Кучерук Д.Д., Гончарук В.В. // Химия и технология воды. 2017. Т.39, №4. С. 418–426.
 204. Дытнерский Ю.И. Баромембранные процессы. Теория и расчет. М.: Химия, 1986. 272 с.
 205. Семінська О., Балакіна М. Домембранна підготовка міських стічних вод // Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції «Мембранні процеси та обладнання в харчових технологіях та інженерії» (11–13 жовт. 2016, м. Київ, Україна). К.: НУХТ, 2016. С. 43–44.
 206. Жужиков В.А. Фильтрование: Теория и практика разделения суспензий. М.: Химия, 1980. 400 с.
 207. Начинкин О.И. Полимерные микрофилтры. М.: Химия, 1985. 216 с.

208. Comparison of ceramic capillary membrane and ceramic tubular membrane with inserted static mixer / Gaspar I., Koris A., Bertalan Z., Vatai G. // *Chemical Papers*. 2011. V. 65, No 5. P. 596–602.
209. 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, No 6. P. 396–404.
210. Очищення міських стічних вод мембранними методами / Семінська О.О., Кучерук Д.Д., Балакіна М.М., Гончарук В.В. // *Доповіді НАН України*. 2016. №11. С. 112–116.
211. Андрианов А.П., Первов А.Г. Оптимизация процесса обработки воды методом ультрафильтрации // *Водоснабжение и санитарная техника*. 2003. №6. С. 7–9.
212. Герасимов Г.Н. Адаптация технологии обработки питьевой воды к новым условиям: применение ультрафильтрации. Часть 2 // *Водоснабжение и санитарная техника*. 2003. №7. С. 21–26.
213. Wenten I.G. Ultrafiltration in water treatment and its evaluation as pre-treatment for reverse osmosis system / Banburg Institute of Technology, Indonesia. – 1996. URL: www.researchgate.net/publication/228912158. (дата звернення 02.02.2018).
214. Ультрафильтрация – технология будущего / Первов А.Г., Дудкин Е.В., Мотовилова Н.Б., Андрианов А.П. // *Водоснабжение и санитарная техника*. 2001. №9. С. 9–12.
215. Герасимов Г.Н. Адаптация технологии обработки питьевой воды к новым условиям: применение ультрафильтрации. Часть 1 // *Водоснабжение и санитарная техника*. 2003. №6. С. 11–17.
216. Рейдерман И.Б. Сравнительная оценка ультрафильтрационных установок при очистке воды из Ладожского озера и доочистке невоской водопроводной воды // *Водоснабжение и санитарная техника*. 2010. №3. С. 43–48.

217. Zheng X., Liang Zh., Jekel M. Slow sand filtration of treated domestic wastewater as a pretreatment to ultrafiltration: effects of operation conditions on pilot scale // *International Journal of Multidisciplinary Research and Development*. 2015. V. 2, No 4. P. 320–325.
218. Первов А.Г., Андрианов А.П. Метод ультрафильтрации в современном водоснабжении: проблемы и перспективы // *Сантехника*. 2006. №5. С. 12–20.
219. Первов А.Г., Андрианов А.П. Современное состояние вопроса очистки поверхностных вод с помощью ультрафильтрации // *Вестник МГСУ*. 2010. №4. С. 9–16.
220. Fouling of reverse osmosis and ultrafiltration membranes: A critical review / Goosen M.F.A., Sablani S.S., Al-Hinar H., Al-Obeidani S, Al-Belushi R and Jackson D. // *Separation Science and Technology*. 2004. С. 39, No 10. P. 2261–2298.
221. Nanofiltration for water and wastewater treatment – a mini review / Shon H.K., Phuntsho S., Chaudhary D.S., Vigneswaran S., Cho J. // *Drinking Water Engineering and Science*. 2013. No 6. P. 47–53.
222. Удаление минеральных и органических веществ из поверхностных вод с использованием нанофильтрационных мембран / Касперчик В.П., Яцкевич А.Л., Бильдюкевич А.В., Полешко Г.Д., Гулис И.Г. // *Вестні Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі*. 2014. №4. С. 21–25.
223. Дубяга В.П., Бесфамильный И.Б. Нанотехнологии и мембраны // *Критические технологии. Мембраны*. 2005. №3(27). С. 11–16.
224. Брык М.Т., Нигматулин Р.Р. Нанофильтрация и нанофильтрационные мембраны // *Химия и технология воды*. 1995. Т. 38, №4. С. 375–397.
225. Кочаров Р.Г. Теоретические основы обратного осмоса. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2007. 143 с.
226. Baker R.W. *Membrane Technology and Applications*, 3rd ed. Chichester: John Wiley and Sons Ltd, 2012. 588 p.

227. Nanofiltration separation of polyvalent and monovalent anions in desalination brines / Perez-Gonzalez A., Ibanez R., Gomez P., Urtiaga A.M. et al. // *Journal of Membrane Science*. 2015. No 473. P. 16–27.
228. Голованева Н.В. Особенности механизма и влияние основных технологических параметров на характеристики нанофильтрационных мембран: автореф. дис. на соискание степени канд. тех. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2015. 18 с.
229. Nanofiltration membranes review. Recent advances and future prospects / Mohammad A.W., Teow Y.H., Ang W.L., Chung Y.T., Oatley-Rwdcliffe D.L., Hilal N. // *Desalination*. 2015. No 356. P. 226–254.
230. Голованева Н.В. Особенности нанофильтрационной очистки вод от ионов металлов // *Успехи в химии и химической технологии*. 2014. Т. XXVIII, № 2. С. 16–19.
231. Geise G.M., Paul D.R., Freeman B.D. Fundamental water and salt transport properties of polymeric materials // *Progress in Polymer Science*. 2014. No 39. P. 1–42.
232. Яцимирский К.Б. Термохимия комплексных соединений. М.: Издательство АН СССР, 1951. 252 с.
233. Influence of the anion specificity on the electrochemical corrosion of anodized aluminium substrates / Trompette J.L., Arurault L., Fontorbes S., Massot L. // *Electrochimia Acta*. 2010. No 55. P. 2901–2910.
234. Голованева Н.В., Каграманов Г.Г., Фарносова Е.Н. Нанофильтрационная очистка воды от солей жесткости // *Вода: химия и экология*. 2014. №5. С. 36–41.
235. Копылов А.С., Лавыгин В.М., Очков В.Ф. Водоподготовка в энергетике. М.: Издательский дом МЭИ, 2006. 309 с.
236. Бредихин М.Н. Мембранные методы очистки воды // *Инновации. Технологии. Решения*. 2007. №7. С. 20–23.
237. Костриков В.В. Основные сравнительные характеристики мембранных

- рулонных обратноосмотических элементов ведущих мировых производителей / В.В. Костриков, С.А. Хаханов // Сантехника. 2006. №6. С. 26–27.
238. Treatment of membrane concentrates: phosphate removal and reduction of scaling potential / Sperlich A., Warschke D., Wegmann C., Ernst M., Jekel M. // Water Science and Technology. 2010. V. 61, No 2. P. 301–306.
239. Wastewater reuse treatment of membrane concentrates by induced precipitation / Sperlich A., Ernst M., Warschke D., Wegmann C., Jekel M. 4th Scientific Meeting Delft (4–7 October 2009, The Netherlands). The Netherlands, 2009. URL: http://www.switchurbanwater.eu/outputs/pdfs/W2-0_PAP_Wastewater_reuse_Treatment_of_membrane_concentrates.pdf.
(дата звернення 03.01.2018).
240. Phosphate removal from membrane concentrates / Sperlich A., Wegmann C., Ernst M., Jekel M. 2nd Scientific Meeting (25–29 November 2007, Tel-Aviv, Israel). Tel-Aviv, 2007. URL: http://www.switchurbanwater.eu/outputs/pdfs/W2-0_POS_Phosphate_removal_from_membrane_concentrates.pdf.
(дата звернення 03.01.2018).
241. Regy S., Mangin D., Klein J.P., Lieto J. Phosphate recovery by struvite precipitation in a stirred reactor // Centre European d'Etudes des Polyphosphates, 2002. 66 p.
242. Технологія NP-удобрень. Управління іонними рівновагами / Рыщенко И.М., Ведь М.В., Савенков А.С., Сахненко Н.Д. // Хімічна промисловість України. 2012. №1. С. 43–45.
243. Рыщенко И.М., Ведь М.В., Савенков А.С. NP-удобрения. Моделирование взаимосвязей «свойства-состав» в технологии // Хімічна промисловість України. 2011. №5. С. 73–79.
244. Ковальчук В. Исследование эффективности технологии реагентного удаления аммонийного азота из сточных вод в виде струвита //

- MOTROL. Commission of motorization and energetic in agriculture. 2014. T. 16, №6. P. 27–34.
245. Electrochemical phosphate recovery from nanofiltration concentrates / Kappel C., Yasadi K., Temmink H., Metz S.J. et al. // Separation and Purification Technology. 2013. No 120. P. 437–444.
246. Ковальські Е., Мазерські Є. Відбір фосфору з комунальних стічних вод методом осадження // Наука и техника. 2009. Т. 144, № 5. С. 18–21.
247. Phosphorus recovery from wastewater through struvite formation in fluidized bed reactors: a sustainable approach / M.I.H. Bhuiyan, D.S. Mavinic, F.A. Koch // Water Science and Technology. 2008. V. 57, No 2. P. 175–181.
248. Bhuiyan I.H. Investigation into struvite solubility, growth and dissolution kinetics in the context of phosphorus recovery from wastewater: Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in The University of British Columbia. Vancouver, 2007. 231 p.
249. Johnston A.E., Richards I.R. Effectiveness of different precipitated phosphates as phosphorus source for plants // Phosphorus Research Bulletin. 2004. V. 15. P. 52–59.
250. Большой энциклопедический словарь. Химия / под. ред. Кнунянц И.Л., 2-е изд., 1998. 792 с.
251. Munch E., Barr K. Controlled struvite crystallization for removing phosphorus from anaerobic digester side streams // Water Research. 2001. V. 35, No 1. P. 151–159.
252. Леонтьева Г.В., Вольхин В.В., Силуянова М.Ю. Растворимость $MgNH_4PO_4$ в водной среде при разных значениях рН и его влияние на подвижность ионов тяжелых металлов в почве // Химическая технология и биотехнология. 2012. № 14. С. 178–184.
253. Dastur M.B. Investigation onto the factors affecting controlled struvite crystallization at the bench-scale. Vancouver: IWA publishing, 2001. 146 p.

254. Engineered struvite precipitation: Impact 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.
255. Kazi P. Fattah Development of control strategies for the operation of a struvite crystallization process: Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in The University of British Columbia. Vancouver, 2010. 211 p.
256. Лобанов С.А, Пойлов В.З. Очистка сточных вод от ионов аммония методом осаждения // *Журнал прикладной химии*. 2006. Т. 79, № 9. С. 1489–1493.
257. Assessing the potential for struvite recovery at sewage treatment works / Parsons S.A., Wall F., Doyle J., Oldring K., Churchley J. // *Environmental Technology*. 2001. V. 22, No 11. P. 1279–1286.
258. Selective separation of seawater Mg^{2+} ions for use in downstream water treatment processes / Telzhensky M., Birnhack L., Lehmann O., Windler E., Lahav O. // *Chemical Engineering Journal*. 2011.V. 175. P. 136–143.
259. Phosphate removal in agro-industry: pilot and full-scale operational considerations of struvite crystallization / Moerman W., Carballa M., Vandekerckhove A., Derycke D., Verstraete W. // *Water Research*. 2009. V. 43, No 7. P. 1887–1892.
260. Tang P., Huan-lin Ma Effects of solution pH and seed material on MAP crystallization // *International Journal of Environmental Protection and Policy*. 2016. V. 4, No 6. P. 171–177.
261. Suschka J., Kwalski E., Poplawski S. Study of effects of the reactor hydraulics on struvite precipitation at municipal sewage works. CEEP. 2003. 47 p.
262. Optimization of process parameters for manure landfill leachate pretreatment using MAP precipitation / Li W., Ding X., Liu M., Gou Yu., Liu L. // *Frontiers of Environmental Science and Engineering*. 2012. V. 6, No 6. P. 892–900.

263. Кертман Л. Качественный химический полумикроанализ. М.–Л.: Госхимиздат, 1949. 414 с.
264. Петрашень В.И. Качественный химический анализ. М.: Госхимиздат. 1948. 574 с.
265. Семинская О.О., Балакина М.Н., Кучерук Д.Д. Переработка ретентатов обратноосмотической очистки фосфатсодержащих сточных вод // Химия и технология воды. 2017. Т. 39, № 3. С. 308–317.
266. Справочник химика: В 4-х т. / под. ред. Б.П. Никольского. М.–Л.: Химия, 1965. Т. 4. 920 с.
267. Zhang Y. Struvite crystallization from digester supernatant-reducing caustic chemical addition by CO₂ stripping. Vancouver: IWA publishing, 2006. 158 p.
268. Le Corre K.S., Valsami-Jones E., Hobbs P., Parsons S. Impact of calcium on struvite crystal size, shape and purity // Journal of Crystal Growth. 2005. V. 283, No 3–4, P. 514–522.
269. Nutrients removal and recovery by crystallization of magnesium ammonium phosphate from synthetic swine wastewater / Song Y.H., Yuan P., Zhang B.H. et al. // Chemosphere. 2007. No 69. P. 319–324.
270. Kazi P.F. Assessing struvite formation potential at wastewater treatment plants // International Journal of Environmental Science and Development. 2012. V. 3, No 6. P. 548–552.
271. Крешков А.П. Основы аналитической химии в 3 т., т. 1. М.: Химия, 1970. 475 с.
272. Спосіб очищення побутових стічних вод від фосфатів: пат. 116074 Україна / Гончарук В.В., Семінська О.О., Балакіна М.М., Кучерук Д.Д., № а201702056; опубл. 25.01.2018, Бюл. №2.
273. Struvite precipitation as a technology to be integrated in a manure anaerobic digestion treatment plant – removal efficiency, crystal characterization and agricultural assessment / Cerrillo M., Palatsi J., Camas J., Visens J.,

- Bonmati A. // *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 2015. No 90. P. 1135–1143.
274. Князев Д.А., Смарыгин С.Н. Неорганическая химия. М.: изд-во Юрайт, 2014. 592 с.
275. Балакина М.Н. Реагентная очистка сточных вод от аммонийных соединений // *Химия и технология воды*. 2015. Т. 37, №4. С. 331–341.
276. Heterogeneous membranes modified with nanoparticles of inorganic ion-exchangers for whey demineralization / Dzyazko Yu., Rozhdestvenskaya L., Zmievsii Yu., Volkovich Yu. et al. // *Materials Today: Proceedings*. 2015. V. 2, No 6. P. 3864–3873.
277. Ecer J., Kincl J., Curda L. Using foil membranes for demineralization of whey by electrodialysis // *Desalination and water treatment*. 2015. V. 56, No 12. P. 3273–3277.