

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

**Балакіна Маргарита Миколаївна**

УДК [628.31:628.472.3](542.87+544.725.2)

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

21.06.01 – екологічна безпека

Автореферат  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
доктора хімічних наук

Київ – 2021

Дисертацією є рукопис

Робота виконана у відділі хімії, фізики та біології води Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського Національної академії наук України

**Науковий консультант:** доктор хімічних наук, старший науковий співробітник  
**Кучерук Дмитро Дмитрович,**  
Інститут колоїдної хімії та хімії води  
ім. А.В. Думанського НАН України,  
провідний науковий співробітник відділу  
хімії, фізики та біології води

**Офіційні опоненти:** доктор хімічних наук, професор  
**Максін Віктор Іванович,**  
Національний університет біоресурсів  
і природокористування України МОН України,  
зав. кафедри аналітичної і біонеорганічної хімії  
та якості води

доктор хімічних наук, старший науковий співробітник  
**Дзязько Юлія Сергіївна,**  
Інститут загальної та неорганічної хімії  
ім. В.І. Вернадського НАН України,  
провідний науковий співробітник відділу  
фізико-неорганічної хімії

доктор хімічних наук, старший науковий співробітник  
**Лавриненко Олена Миколаївна,**  
Інститут проблем матеріалознавства  
ім. І.М. Францевича НАН України,  
провідний науковий співробітник відділу  
функціональної кераміки на основі рідкісних земель

Захист відбудеться «14» квітня 2021 р. о 14<sup>00</sup> на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.183.01 в Інституті колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України за адресою: 03142, м. Київ-142, бульв. Акад. Вернадського, 42.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України за адресою: 03142, м. Київ-142, бульв. Акад. Вернадського, 42.

Автореферат розісланий «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2021 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради,  
доктор хімічних наук

М.В. Мілюкін

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

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

На території нашої країни щорічно утворюється близько 50 млн. м<sup>3</sup> побутових відходів. До речі, Україна відноситься до десятки країн з найбільшим об'ємом сміття на жителя.

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

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

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

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

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

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

Основною небезпечною причиною негативного впливу фільтратів полігонів на навколишнє природне середовище є проникнення в ґрунтові води, що призводить до поступового заміщення їх водами антропогенного походження, тобто до закономірної необоротної зміни макро- та

мікрокомпонентного складу природних вод. Негативний вплив фільтратів, зрештою, поширюється і на поверхневі води. При цьому забруднення відбувається не тільки в безпосередній близькості від полігонів, а й на величезній території, що є серйозною небезпекою для навколишнього середовища та людини.

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

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

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

Робота була виконана у відділі хімії, фізики та біології води Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України відповідно до науково-дослідних тематик відділу й Інституту: «Розробка промислових розчинів для промивки мембран установки очисних споруд «Рохем» на полігоні № 5» (2001 р., госпдоговір № 8/2001, виконавець); «Розробка технології знешкодження стічної води звалищ у с. Пирогове та с. В. Дмитровичі» (2002–2003 рр., реєстраційний номер РК 0103U008143, виконавець); «Розробка технології знешкодження фільтратів звалищ побутових відходів» (2003–2004 рр., № держреєстрації: 0103U008143, виконавець); «Розробка фізико-хімічних основ комплексної переробки стічних вод звалищ твердих побутових відходів» у рамках комплексної програми НАН України «Новітні медико-біологічні проблеми та оточуюче середовище людини» (2004–2006 рр., № держреєстрації 0104U007042, відповідальний виконавець); «Дослідження процесів виділення солей з концентратів, одержаних при обробці стічних вод звалищ твердих побутових відходів (ТПВ) електродіалізом. Розробка технологічної схеми утилізації концентратів стічних вод звалищ ТПВ» (2007–2009 рр., № держреєстрації 0107U005637, виконавець); «Стратегія розвитку досліджень у галузі хімії, фізики, біології води та фундаментальних основ колоїдної хімії» (2007–2011 рр., № держреєстрації 0107U000148, виконавець); «Створення наукових

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

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

*Задачі дослідження:*

- обґрунтувати екологічну доцільність процесу або поєднання декількох процесів попередньої обробки висококонцентрованих за органічними сполуками фільтратів ТПВ шляхом отримання й аналізу порівняльних даних про ефективність застосування цих методів обробки;
- обґрунтувати доцільність використання низьконапірного зворотного осмосу при очищенні висококонцентрованих за мінеральними речовинами фільтратів полігонів ТПВ;
- визначити специфічні умови раціонального застосування поліамідних мембран низького тиску при знесоленні та доочищенні стічних вод, висококонцентрованих за органічними та мінеральними речовинами;
- запропонувати, обґрунтувати та дослідити регенеруючу дію розчинів різного складу на поліамідні мембрани, що працюють в умовах знесолення та доочищення фільтрату полігону ТПВ, і оцінити їх ефективність;
- обґрунтувати та дослідити екологічно прийнятні методи ефективної утилізації амонійних сполук з концентрованих фільтратів шляхом отримання комплексного азотно-фосфатного добрива пролонгованої дії;

– визначити оптимальні умови концентрування ретентату після низьконапірного зворотноосмотичного знесолення шляхом використання вдосконаленої конструкції електродіалізатора-концентратора;

– проаналізувати й узагальнити отримані дані для створення наукових основ комплексного й екологічно безпечного знешкодження високотоксичних фільтратів «старих» і стабілізованих полігонів ТПВ.

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

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

**Методи дослідження.** Вибір методів знешкодження фільтратів полігонів захоронення ТПВ здійснювали, використовуючи сорбцію на глинистих мінералах і активованому вугіллі, окиснення діоксидом марганцю, пероксидом водню, гіпохлоритом кальцію й озонуванням, мікро-, ультра-, нанофільтрацію та низьконапірний зворотний осмос, коагулювання алюмо- та залізовмісними коагулянтами, електро- та гальванокоагуляцію, хімічне осадження й електродіаліз. В процесі зворотноосмотичної обробки визначали потенціал течії мембрани за методикою, запатентованою в ІКХХВ ім. А. В. Думанського НАН України. Експерименти з електродіалізу проводились в електродіалізаторі-концентраторі удосконаленої конструкції, також запатентованому та виготовленому в ІКХХВ ім. А. В. Думанського НАН України. При обробці експериментів використовували математичний апарат теорії конвективного фільтрування та графоаналітичний метод визначення порядку реакції.

Полярні обмежено-леткі органічні складові фільтрату полігонів ТПВ № 5 визначали хромато-мас-спектоскопічним методом. Визначення вмісту цілого ряду компонентів фільтрату до та після обробки проводили за стандартними методиками аналізу стічних вод.

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

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

– вперше встановлено межі вихідних концентрацій складових фільтратів полігонів ТПВ, при яких низьконапірна поліамідна зворотноосмотична мембрана придатна для їх ефективного видалення до регламентованих норм;

– запропоновано склад фосфатно-трилонового промивного розчину з добавкою додецилсульфату натрію й ізопропілового спирту для регенерації

поліамідних мембран при зворотноосмотичній обробці фільтратів полігонів ТПВ, на який отримано патент України 76544;

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

– досліджений процес концентрування-знесолення імітатів фільтрату з солевмістом, близьким до вмісту солей у ретентаті зворотного осмосу в електродіалізаторі-концентраторі удосконаленої конструкції, розробленої в Інституті колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського;

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

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

Розрахунки на основі встановлених при дослідженнях меж вихідних концентрацій складових фільтратів полігонів ТПВ, при яких низьконапірна поліамідна зворотноосмотична мембрана придатна для їх видалення до регламентованих норм, дозволили прогнозувати можливість застосування низьконапірного зворотного осмосу при очищенні не тільки фільтратів полігонів ТПВ № 1 і № 5, але й інших «старих» і стабілізованих полігонів. Проведено пілотні випробування роботи низьконапірного мембранного елемента в складі експериментальної установки продуктивністю 0,5 м<sup>3</sup>/год, на основі результатів роботи якої рішенням спільного засідання науково-технічних рад Держжитлокомунгоспу України та Київської міської адміністрації рекомендовано здійснити заходи по створенню першої промислової установки продуктивністю до 10 м<sup>3</sup>/год для знешкодження фільтрату, що накопичений на полігоні № 5. Розрахований на основі лабораторних досліджень солевміст одержаного пермеату практично співпав із солевмістом пермеату, отриманого за умов полігону на пілотній установці.

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

Розроблені на основі проведених досліджень принципові блок-схеми комплексної переробки фільтраційних вод київських полігонів ТПВ № 1 і № 5 дозволяють не тільки очищати фільтрати до регламентованих норм, але і передбачають переробку утворених відходів на цінні мінеральні речовини. Гнучкий блочний принцип розроблених схем дозволяє варіюванням кількістю

та порядком розташування блоків і тривалістю електродіалізної обробки обирати принципові блок-схеми та прогнозувати рівень очищення фільтраційних вод «старих» і стабілізованих полігонів ТПВ різного складу.

**Особистий внесок здобувача.** Авторів належать наукові ідеї та теоретичні висновки, що виносяться на захист. Вибір об'єктів дослідження, постановка задач, проведення експериментів, інтерпретація й узагальнення отриманих результатів і формулювання висновків виконано автором особисто. Спільно із академіком НАН України, д.х.н., проф. В.В. Гончаруком і д.х.н. Д.Д. Кучеруком проводилось планування окремих етапів роботи та обговорення результатів. Результати досліджень, виконаних у співавторстві та представлених у наукових статтях, одержані за особистою участю автора на всіх етапах. Всі співавтори брали участь в обговоренні спільних публікацій. Здобувачем опубліковано п'ять статей одноосібно.

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

**Апробація результатів дисертації.** Результати досліджень за темою дисертації представлені й обговорені на Міжнародних і Українських форумах, конгресах, конференціях, семінарах, симпозіумах: Міжнародному Водному Форумі «Аква Україна – 2003» (Київ, 2003), VII Polish-Ukrainian Symposium on Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Application (Lublin, 2003), Міжнародній науково-технічній конференції «Розроблення та виробництво продуктів функціонального харчування, інноваційні технології та конструювання обладнання для перероблення сільгоспсировини, культура харчування населення України (Київ, 2004), VIII Ukrainian-Polish Symposium “Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Application” (Odesa, 2004), Науково-практичній конференції III міжнародного водного форуму «Аква Україна – 2005», Міжнародному Водному Форумі «Аква Україна – 2006», Українському науковому семінарі «Мембранні і сорбційні процеси і технології» (Київ, 2009), XII Міжнародній науково-практичній конференції «Екологія. Людина. Суспільство» (Київ, 2009), XIII Міжнародній науково-практичній конференції «Екологія. Людина. Суспільство» (Київ, 2010), Міжнародному конгресі «Екологія. Технологія. Економіка. Водопостачання. Каналізація–2011» (Ялта, 2011 р.), 3-ому Міжнародному Екологічному форумі «Чисте місто. Чиста ріка. Чиста планета» (Херсон, 2011), 4-ому Міжнародному Екологічному форумі «Чисте місто. Чиста ріка. Чиста планета» (Херсон, 2012), 2-ой международной научно-практической конференции «Современные ресурсосберегающие технологии. Проблемы и



перспективи» (Одесса, 2012), Всеукраїнській науково-практичній конференції «Мембранні процеси та обладнання в інноваційних технологіях харчових виробництв» (Київ, 2012 р.), Міжнародному конгресі «Екологія. Технологія. Економіка. Водопостачання. Каналізація–2013» (Ялта, 2013 р.), Міжнародній науково-практичній конференції «Технології очищення води – технічні, біологічні та екологічні аспекти» (Київ, 2013), II Міжнародній науково-практичній конференції «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти» (Київ, 2014), Міжнародній науково-практичній конференції «Мембранні процеси та обладнання в харчових технологіях та інженерії» (Київ, 2014), XIV Всеукраїнській науково-практичній конференції «Екологічна безпека держави» (Київ, 2020).

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

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається з анотації, вступу, 7 розділів, висновків, 90 рисунків, 49 таблиць і списку використаних джерел з 534 найменувань. Робота викладена на 353 сторінках друкованого тексту.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

**У вступі** окреслено стан проблеми, обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, показано її зв'язок з науковими програмами, сформульовано мету та завдання дослідження, зазначено внесок автора, показана наукова новизна, практична значимість виконаних досліджень, представлено дані апробації отриманих результатів.

**У першому розділі** «Утворення, склад і способи знешкодження фільтраційних вод полігонів твердих побутових відходів» представлено критичний огляд зарубіжних і вітчизняних літературних джерел, який містить відомості відносно утворення фільтраційних вод полігонів захоронення твердих побутових відходів, впливу фільтратів полігонів ТПВ на навколишнє середовище та здоров'я людини, аналіз існуючих методів і технологій їх обробки. На підставі проведеного аналізу зроблено висновок, що оскільки хімічний склад фільтратів полігонів залежить від морфологічного складу ТПВ, місця розташування полігону, кількості атмосферних опадів, які проникають до його «тіла», а також від етапу життєвого циклу полігону, залежно від якого фільтрати прийнято розділяти на «молодий», «старий» і стабілізований, при проведенні комплексу досліджень необхідний індивідуальний підхід до кожного окремого випадку.

**У другому розділі** подано склад фільтратів Київських полігонів ТПВ №№ 1 і 5, на яких здійснювалися експерименти, а також характеристика матеріалів, методів дослідження та використаної апаратури. При дослідженні будови керамічного мікрофільтра використана електронна мікроскопія. Для

ідентифікації полярних обмежено-летких органічних сполук фільтрату полігону ТПВ застосована методика охарактеризування їх за молекулярно-масовим розподілом з використанням високоефективної рідинної хроматографії та хромато-мас-спектроскопії. Хімічний аналіз вихідних і очищених фільтратів виконувався за стандартними методиками.

**У третьому розділі** наведені результати обґрунтованого вибору методу домембранної обробки фільтратів полігонів ТПВ з метою попередження різкого зниження продуктивності зворотноосмотичних мембран.

Проведені хроматографічні та мас-спектроскопічні дослідження фільтрату полігону ТПВ № 5 дозволили виділити п'ять фракцій полярних обмежено летких органічних сполук: перша фракція містила амідини ( $0,0364 \text{ г/дм}^3$ ), друга – синтетичні поверхнево-активні речовини (СПАР), ксантіни та частково зелені та помаранчеві меланоїдіни ( $0,0794 \text{ г/дм}^3$ ), третя – СПАР, помаранчеві, жовті та червоні меланоїдіни ( $0,0822 \text{ г/дм}^3$ ), четверта – коричневі та бурі меланоїдіни ( $0,6008 \text{ г/дм}^3$ ) і п'ята – цукориди, аміноцукориди, глікозиди, нуклеозиди, нуклеїнові кислоти, амінокислоти, пептиди, білки й інші сполуки (біоПАР) ( $\sim 1,4012 \text{ г/дм}^3$ ). Більшу частину (64 %) становили меланоїдіни (азотовмісні поліконденсати, продукти складної окиснювально-відновлювальної взаємодії речовин, які мають вільні карбоксильні або глікозидні гідроксильні групи, з аміносполуками, аміаком або простими пептидами, так званої цукрово-амінної реакції) молекулярної маси від 1 000 до 100 000 Да.

Була оцінена ефективність окиснювальних, сорбційних і коагуляційних методів у видаленні органічних речовин з метою стабілізації роботи зворотноосмотичної мембрани. Методи окиснення та сорбції при раціональному використанні реагентів виявилися не ефективними. Кращі результати були одержані із залученням коагуляційних методів, серед яких були вивчені закономірності процесів реагентної коагуляції оксидом кальцію, сульфатом заліза (II) (СЗ), сульфатом і дігідроксосульфатом алюмінію (відповідно СА та ДГОСА). Обробка оксидом кальцію дозволила зменшити хімічне споживання кисню (ХСК) на 41 % при дозі  $20 \text{ г/дм}^3$ , при цьому рН підвищився до 10, що потребуватиме значної кількості кислоти для нейтралізації фільтрату перед подачею на мембрану. При коагулюванні СЗ був досягнутий ступінь очищення за ХСК 39,4 % (доза  $200 \text{ мг/дм}^3$ ), СА – 42,9 % (доза  $150 \text{ мг/дм}^3$ ), ДГОСА – 49 % (доза  $120 \text{ мг/дм}^3$ ).

Використання електрокоагуляції (ЕК), у процесі якої за рахунок електрохімічного розчинення залізних анодів утворюються катіони Fe(II), частина яких під дією розчиненого в воді кисню окиснюється біля анода до Fe(III), і надалі з електрогенерованих катіонів утворюються нерозчинні гідроксиди з подальшим формуванням з них пластівців коагулянту, виявилось ефективнішим порівняно з реагентною коагуляцією – при рН 5, густині струму  $5 \text{ А/дм}^2$  і тривалості процесу 10–15 хв ХСК фільтрату знизилося на 62 %.

Більш висока активність ЕК порівняно з реагентною коагуляцією обумовлена найвищою сорбційною активністю оксигідратів заліза в момент

утворення та синергетичною дією численних механізмів у процесі ЕК. Проте, незважаючи на суттєві переваги, ЕК висуває свої вимоги до технології обробки води: наявності електрообладнання та кваліфікованого персоналу, а також періодичної заміни електродного блоку.

Значно простішим є метод гальванокоагуляції (ГК), коли процес здійснюється за рахунок взаємодії напівелементів гальванопари (в даному випадку коксу та залізної стружки), а електроенергія витрачається тільки на роботу мотора для обертання гальванокоагулятора. ГК була внесена до реєстру ЮНЕСКО як екологічний метод очищення стічних вод.

Проведені лабораторні дослідження в гальванокоагуляторі барабанного типу об'ємом 1 дм<sup>3</sup> при швидкості його обертання 10 об/хв показали, що найкращими умовами очищення фільтратів полігонів ТПВ є масове співвідношення Fe : С = (3 : 1) ÷ (4 : 1) (Q),  $\tau = 50 \div 60$  хв і рН 5 (рис. 1). При таких умовах був отриманий ступінь зниження ХСК ~ 64 %. Цей результат можна порівняти (у межах помилки експерименту) з даними, отриманими при використанні ЕК.

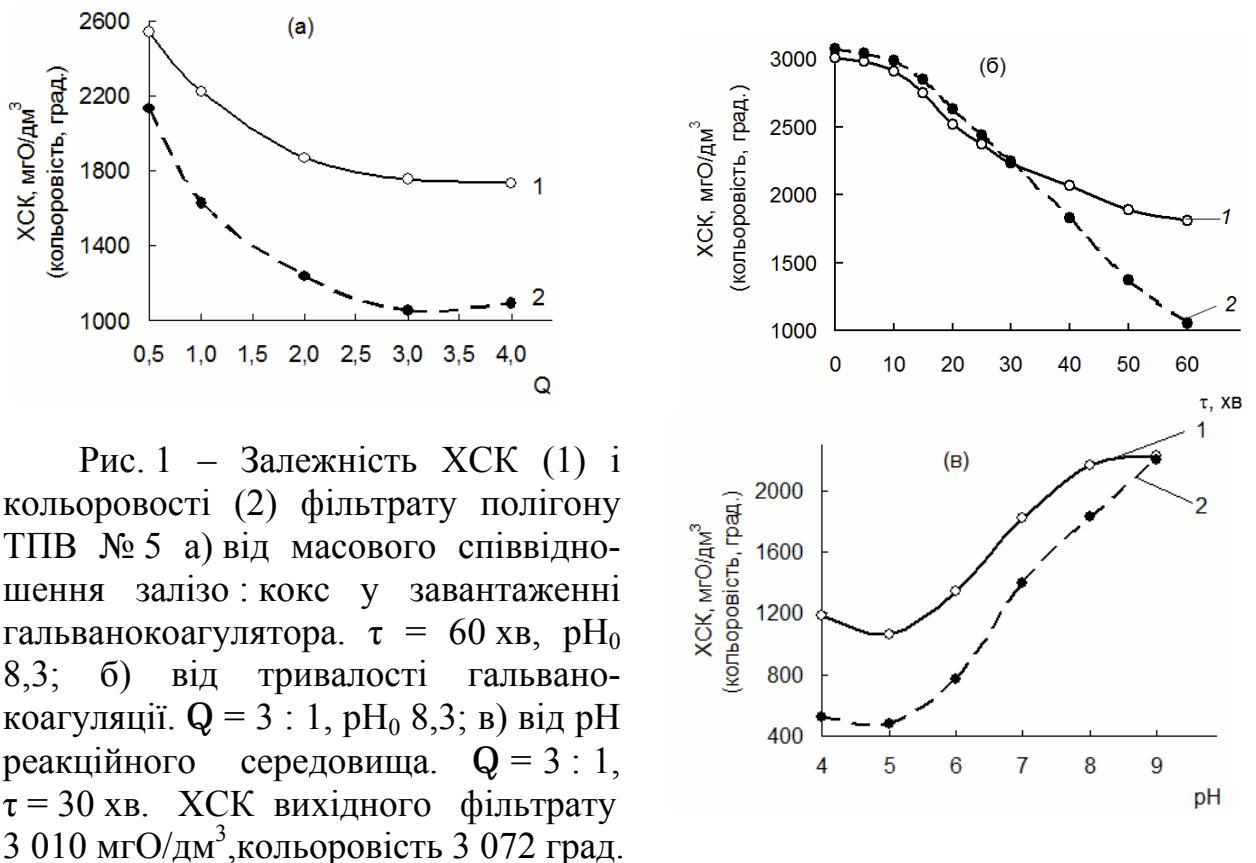
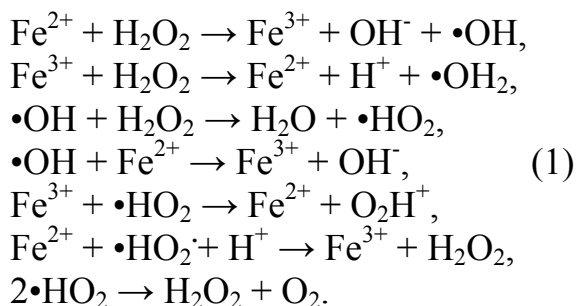


Рис. 1 – Залежність ХСК (1) і кольоровості (2) фільтрату полігону ТПВ № 5 а) від масового співвідношення залізо : кокс у завантаженні гальванокоагулятора.  $\tau = 60$  хв, рН<sub>0</sub> 8,3; б) від тривалості гальванокоагуляції. Q = 3 : 1, рН<sub>0</sub> 8,3; в) від рН реакційного середовища. Q = 3 : 1,  $\tau = 30$  хв. ХСК вихідного фільтрату 3 010 мгО/дм<sup>3</sup>, кольоровість 3 072 град.

Під час ГК у реакційному середовищі присутня значна кількість іонів Fe(II). При введенні в оброблюваний фільтрат пероксиду водню створюватимуться умови для поєднання гальванокоагуляційного очищення з деструктивним – відбуватиметься утворення системи Fe<sup>2+</sup>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – реагенту Фентона, який є одним з самих сильних окисників й одночасно найбільш

екологічно чистим і відносно економічним порівняно з використанням, наприклад, озону та перманганату калію.

Згідно із сучасними уявленнями, класичний радикальний механізм Фентона включає такі реакції:



Радикал  $\cdot\text{OH}$  характеризується підвищеним значенням вільної енергії, внаслідок чого проявляє високі окиснювальні властивості по відношенню до органічних речовин, тоді як коагуляція здійснюється за рахунок утворення гідроксокомплексів заліза, кількість яких збільшується згідно з реакцією (1).

Ефективність обробки при здійсненні процесу Фентона залежить у першу чергу від рН реакційного середовища та кількості  $\text{Fe(II)}$  і  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

При обробці досліджуваного фільтрату поєднанням ГК з каталітичним окисненням за механізмом Фентона концентрація  $\text{Fe(II)}$  задається умовами процесу гальванокоагуляції й її визначення ускладнено, оскільки  $\text{Fe(II)}$  окиснюється до  $\text{Fe(III)}$  і обидва катіони значною мірою зв'язуються в гідроксиди й інші сполуки та випадають в осад.

Залежність ефективності дії доданого пероксиду водню від його кількості при різних значеннях  $\text{pH}_0$  представлена на рис. 2.

Наведені дані показують, що при власному значенні рН фільтрату полігону (8,3) зменшення ХСК практично не спостерігалось до введення  $\text{H}_2\text{O}_2$  у концентрації 0,2 моль/дм<sup>3</sup>, але і при збільшенні дози  $\text{H}_2\text{O}_2$  ефективність очищення від органічних сполук була незначною. Видалення органічних забруднювачів зі зростанням концентрації пероксиду водню в реакційному середовищі покращувалося, проте, очевидно, за цих умов, по-перше, більша частина продуктованих іонів  $\text{Fe(II)}$  окиснюється до  $\text{Fe(III)}$ , які мають значно мен-

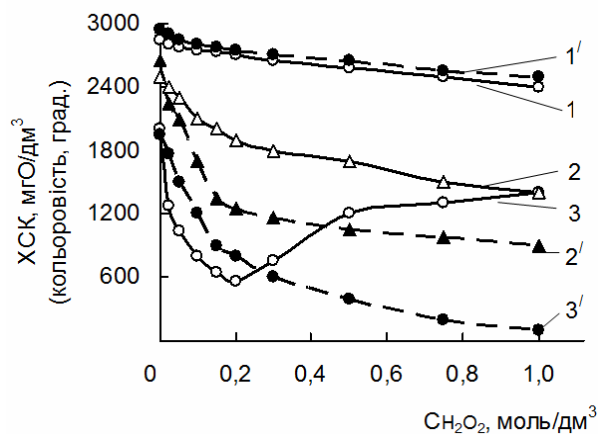


Рис. 2 – Залежність зниження ХСК (1–3) і кольоровості (1'–3') досліджуваного фільтрату від дози  $\text{H}_2\text{O}_2$  в системі при рН 8,3 (1, 1'), 7,0 (2, 2') і 5,0 (3, 3').  $Q = 3 : 1$ ,  $\tau = 30$  хв. ХСК вихідного фільтрату 3 010 мгО/дм<sup>3</sup>, кольоровість 3 072 град

ший каталітичний вплив на диспропорціонування  $\text{H}_2\text{O}_2$  і, по-друге, іони заліза утворюють гідроксосополуки. Очевидно, очищення в цьому випадку здійснювалось, в основному, за рахунок коагуляції.

Криві залежності ХСК і кольоровості при  $\text{pH}_0$  7,0 мали такий самий характер, як і при  $\text{pH}_0$  8,3, але хоч для зниження ХСК і був досягнутий кращий результат, для цього знадобилася значна кількість пероксиду водню.

Зниження  $\text{pH}_0$  до 5,0 суттєво змінило характер ГК: до вмісту  $\text{H}_2\text{O}_2$  0,2 моль/дм<sup>3</sup> спостерігалася інтенсифікація очищення від органічних сполук, і при  $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,2$  моль/дм<sup>3</sup> ступінь очищення дорівнював 81,4 %. Збільшення ступеня видалення органічних компонентів порівняно з двома попередніми випадками пов'язано, по-перше, з найвищою швидкістю розкладання пероксиду водню, яке спостерігається в слабнокислому середовищі при  $\text{pH}$  4,7, і швидко зменшується при  $\text{pH} > 6$ ; по-друге – з меншою здатністю  $\text{Fe(II)}$  до окиснення в слабнокислому середовищі, і, таким чином, з наявністю значної кількості каталізатору диспропорціонування  $\text{H}_2\text{O}_2$ , а оскільки  $\text{pH}$  гідратуутворення  $\text{Fe(OH)}_2$  знаходиться в області значень  $\text{pH} \sim 7$ , тут превалює процес окиснення.

Надалі ступінь зниження ХСК повільно погіршувався, що, ймовірно, пов'язано з явищем, яке спостерігалось неодноразово – збільшення дози  $\text{H}_2\text{O}_2$  ефективно тільки до певного порогового рівня. Важливим є не тільки збільшення кількості компонентів у системі Фентона, а й молярне співвідношення  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ , яке не повинно перевищувати 1,5–3,0.

Підвищення тривалості обробки понад 30 хв не доцільне, оскільки через 20 хв від початку процес розкладання пероксиду водню згасає або зовсім припиняється, і після 30 хв вплив  $\text{pH}$  нівелюється.

Результати, наведені в табл. 1, показують, що вже після обробки фільтрату ГК сполуки з молекулярною масою  $> 12\ 400$  Да там відсутні, посилення ГК каталітичним окисненням знижує кількість органічних сполук майже вдвічі, і після зворотноосмотичного доочищення ця кількість знижується ще в  $\sim 40$  разів.

У режимі  $Q = 3 : 1$ ,  $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,2$  моль/дм<sup>3</sup>,  $\text{pH}_0 = 5$ ,  $\tau = 30$  хв за умов полігону ТПВ № 5 було проведено гальванокоагуляцію в періодичному режимі (робочий об'єм гальванокоагулятора 176 дм<sup>3</sup>). Отримані результати, які наведені в табл. 2, показали, що крім значного зменшення вмісту органічних сполук знизилася жорсткість води, практично повністю видалилися важкі метали та майже на 35 % був зменшений вміст іонів амонію.

При реагентній коагуляції, ЕК або ГК використання за коагулянт сульфату заліза (III) в першому випадку та залізних анодів в інших двох призводить до появи в обробленій воді значної кількості залишкового заліза в іонній формі. Звичайно, зворотний осмос (ЗО) здатний позбавити пермеат від нього, але гідроксид заліза, що утворюється внаслідок гідролізу в порах мембрани, може призвести до їх розриву за рахунок збільшення об'єму.

Для визначення можливості знезалізнення фільтрату полігону після коагуляційної обробки на керамічному мікрофільтрі був використаний

прийом утворення на поверхні мікрофільтра так званої динамічної мембрани, коли в присутності полівалентних катіонів при значеннях рН, які дорівнюють або перевищують рН їх гідролізу, на поверхні мікрофільтраційної підкладки відкладаються відповідні гідроксиди, модифікуючи тим самим мікрофільтр.

Таблиця 1. Ефективність очищення фільтрату ТПВ від нелетких органічних сполук за результатами вискоефективної рідинної хроматографії та хромато-мас-спектроскопії

Фільтрат	Фракції ММР органічних сполук					Інтенсивність детектора
	1	2	3	4	5	
вихідний	100 000	45 000 – 25 000	20 000	12 000 – 5 800	5 800 – 1 000	900
фільтрат після						
ГК	100 000	—	—	12 400 – 5 000	5 000 – 1 000	525
ГК і гомогенного каталізу	—	—	—	12 400 – 5 000	5 000 – 1 000	270
Зворотного осмосу	—	—	—	12 400 – 1 000	—	7

Примітка: 1 фракція – амідини; 2 фракція – СПАР + ксантини та частково зелені та помаранчеві меланоїдини; 3 фракція – СПАР + помаранчеві, жовті та червоні меланоїдини; 4 фракція – коричневі та бурі меланоїдини; 5 фракція – цукориди, аміноцукориди, гликозиди, нуклеотиди, нуклеозиди, нуклеїнові кислоти, амінокислоти, пептиди, білки й інші сполуки (біоПАР).

Таблиця 2. Показники фільтрату до та після обробки гальванокоагуляцією за умов полігону

Показник	Склад фільтрату		Показник	Склад фільтрату	
	вихідний	після ГК		вихідний	після ГК
рН	8,6	5,7	Cu(II), мг/дм <sup>3</sup>	0,07	< 0,01
ХСК, мгО/дм <sup>3</sup>	3 451	697	Ni(II), мг/дм <sup>3</sup>	0,09	< 0,01
Кольоровість, град.	4 192	186	Pb(II), мг/дм <sup>3</sup>	0,11	< 0,01
Ca <sup>2+</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	62,2	10,5	Zn(II), мг/дм <sup>3</sup>	0,13	< 0,01
Mg <sup>2+</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	120	90,3	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	1 832	1 198
Mn(II), мг/дм <sup>3</sup>	0,39	< 0,01	Fe <sub>заг.</sub> , мг/дм <sup>3</sup>	21,7	32,9

Фільтрування на керамічному мікрофільтрі показало, що його використання виявилось не тільки ефективним при знезалізненні фільтрату за умов вихідного рН 4,0 і трансмембранному тиску ( $\Delta P$ ) 0,5 МПа, але і проявилось вторинне затримування – зменшився вміст на 50,8 % Ca<sup>2+</sup>, на

20,0 %  $\text{Na}^+$ , на 18,0 %  $\text{Cl}^-$  і на 25,2 %  $\text{SO}_4^{2-}$ , також на 16,1 % був знижений показник ХСК.

Одержані результати захищені патентами України 66206, 75182, 75215 і 75838.

**У четвертому розділі** «Низьконапірний зворотний осмос в очищенні фільтратів полігонів ТПВ» на основі детального аналізу мінерального складу досліджуваного фільтрату обґрунтована можливість застосування для його знесолення низьконапірного зворотного осмосу замість застосовуваного в даний час зворотного осмосу середнього та високого тиску, що має знизити економічні витрати на проведення процесу. Для досліджень була обрана тонкоплівкова композитна мембрана марки Hydranautics ESPA-1 (виробник Hydranautics A Nitto Group Company, США) – лідер у галузі водоочищення завдяки оптимальному співвідношенню продуктивності, селективності та низької енергоємності процесів при її використанні.

Досліджений склад фільтратів київських полігонів ТПВ № 1 і № 5 і літературні дані щодо складу фільтратів ще декількох «старих» і стабілізованих полігонів показує, що основний вклад в їх загальну мінералізацію вносять іони  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cl}^-$  і  $\text{SO}_4^{2-}$ . Результати експериментів з впливу трансмембранного тиску ( $\Delta P$ ) на затримуючу здатність ( $R$ ) і питому продуктивність ( $J_w$ ) мембрани відносно зазначених іонів показали, що підвищення  $\Delta P$  лінійно збільшувало  $J_w$ , що свідчить про відсутність ущільнення полімеру мембрани. У дослідженому діапазоні тиску з його збільшенням значення  $R$  мембрани в усіх випадках на початку зростали, але після досягнення  $\Delta P \approx 1,5$  МПа вони надалі залишались практично постійними (рис. 3), що можна пояснити зменшенням практично незалежного від тиску потоку розчиненої речовини. Одержані дані показали, що робочий тиск доцільно обирати в межах 1,5–2,0 МПа, оскільки знесолення при меншому його значенні здійснюватиметься з низькою продуктивністю, тоді як подальше збільшення не сприятиме суттєвому підвищенню  $R$  мембрани, а лише призведе до необґрунтованих витрат енергії.

Іншим фактором, який визначає параметри  $R$  і  $J_w$  мембрани, є вихідний вміст речовини ( $C_0$ ), по відношенню до якої здійснюється очищення.

Дані, наведені на рис. 4, показали, що у випадку іонів  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cl}^-$  і  $\text{SO}_4^{2-}$ , які присутні в фільтратах у достатньо великій кількості, на кривих залежності  $R-C_0$  і  $J_w-C_0$  спостерігалися дві ділянки – в області середніх концентрацій  $R$  залишалася практично постійною, але з подальшим підвищенням  $C_0$  затримування іонів мембраною різко знижувалося, що згідно з капілярно-фільтраційною моделлю механізму селективної проникності, яка на теперішній час є достатньо обґрунтованою, пояснюється потоншенням шару зв'язаної води в порах мембрани. Концентрація іонів  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  і  $\text{NO}_3^-$  у фільтратах полігонів ТПВ відносно невелика, і за цих умов їх затримуюча здатність і питома продуктивність не зазнавали помітних змін.

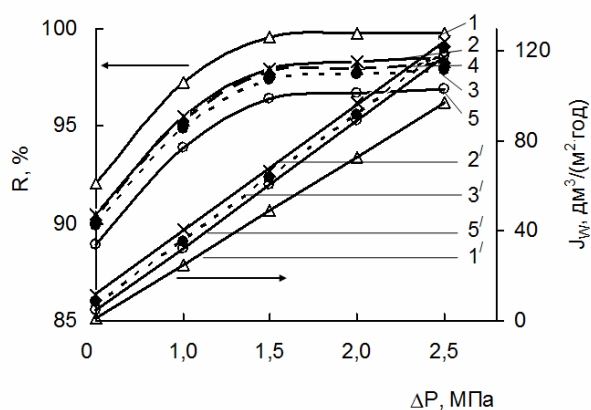


Рис. 3 – Залежність затримуючої здатності (1–5) та питомої продуктивності (1'–5') мембрани ESPA-1 від трансмембранного тиску для іонів  $\text{SO}_4^{2-}$  (1, 1'),  $\text{Na}^+$  (2, 2'),  $\text{K}^+$  (3, 3'),  $\text{Cl}^-$  (4) і  $\text{NH}_4^+$  (5, 5') при  $C_0$  2 000 мг/дм<sup>3</sup>

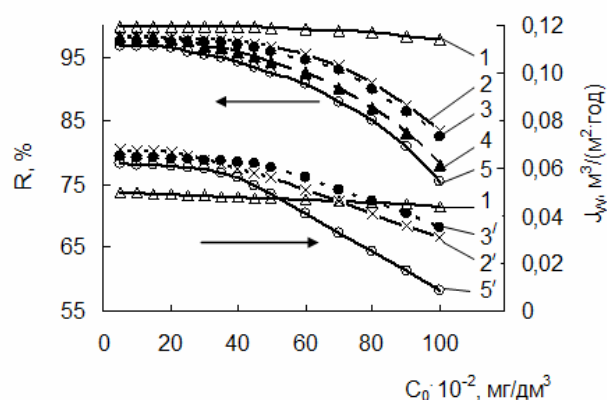


Рис. 4 – Залежність затримуючої здатності (1–5) та питомої продуктивності (1'–5') мембрани ESPA-1 від вихідного вмісту іонів  $\text{SO}_4^{2-}$  (1, 1'),  $\text{Na}^+$  (2, 2'),  $\text{K}^+$  (3, 3'),  $\text{Cl}^-$  (4) і  $\text{NH}_4^+$  (5, 5') при  $\Delta P = 1,5$  МПа

Однією з найважливіших характеристик зворотноосмотичного знесолення є залежність робочих характеристик ( $R$  і  $J_w$ ) мембрани від конверсійного співвідношення ( $k$ ) – відношення витрат очищеної води до витрат води, поданої на мембрану. Дослідження цього показника дозволили уточнити межі застосування мембрани, тобто оптимізувати зворотноосмотичний процес, забезпечуючи як належну якість пермеату, так і ефективну утилізацію ретентату (табл. 3).

Для іонів, залежність зворотноосмотичного фільтрування яких досліджувалася, ГДК на скидання на міські очисні споруди регламентована тільки на вміст натрію, амонію, сульфатів, хлоридів, нітратів, нітритів і фосфатів.

Таблиця 3. Залежність концентрації в пермеаті іонів, ГДК на скидання яких на міські очисні споруди регламентовані ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ), від конверсії пермеату та вихідного вмісту іонів

$C_0$ , мг/дм <sup>3</sup>	$k$ , %							
	10	20	30	40	50	60	70	80
1	2	3	4	5	6	7	8	9
	$\text{SO}_4^{2-}$ (ГДК 380,0 мг/дм <sup>3</sup> )							
4 000	8,0	8,9	10,1	11,4	13,2	16,0	59,9	226
5 000	10,0	11,1	12,5	14,3	16,7	59,4	200	*
6 000	12,1	13,3	15,0	17,4	59,7	240	*	*
7 000	14,2	15,6	17,5	60,0	<b>419</b>	<b>639</b>	*	*



Продовж. табл. 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\text{Na}^+$ (ГДК 200,0 мг/дм <sup>3</sup> )								
1 500	30,0	33,3	37,3	42,6	52,0	65,1	84,8	146
2 000	40,0	44,4	49,8	62,4	72,6	98,7	162,0	<b>351</b>
3 000	66	73,2	89,6	111	163	<b>254</b>	<b>510</b>	<b>1 389</b>
4 000	100	124	164	<b>226</b>	<b>353</b>	<b>646</b>	<b>1 387</b>	<b>2 586</b>
5 000	165	<b>216</b>	<b>310</b>	<b>444</b>	<b>766</b>	<b>1 443</b>	<b>2 187</b>	<b>3 367</b>
$\text{Cl}^-$ (ГДК 240,0 мг/дм <sup>3</sup> )								
1 000	18,0	20,0	22,5	25,6	29,8	43,6	61,7	108
1 500	27,0	31,6	39,2	46,8	61,9	94,7	140	<b>257</b>
2 000	44,0	53,2	62,2	109	166	<b>273</b>	<b>556</b>	<b>1 845</b>
3 000	96,0	110	142	191	<b>260</b>	<b>406</b>	<b>713</b>	<b>1 699</b>
4 000	168	217	<b>277</b>	<b>365</b>	<b>562</b>	<b>876</b>	<b>1 820</b>	<b>3 000</b>
$\text{NH}_4^+$ (ГДК 25,7 мг/дм <sup>3</sup> )								
200	6,4	7,1	8,0	9,0	10,5	12,5	15,6	<b>20,5</b>
300	9,6	10,6	11,9	13,6	15,8	18,8	<b>23,4</b>	<b>30,8</b>
400	12,8	14,2	15,9	18,9	<b>21,0</b>	<b>25,1</b>	<b>31,1</b>	<b>41,2</b>
500	16,0	17,7	19,9	<b>22,6</b>	<b>26,3</b>	<b>31,3</b>	<b>38,8</b>	<b>53,0</b>
$\text{NO}_3^-$ (ГДК 45,0 мг/дм <sup>3</sup> )								
300	10,8	12,0	13,4	15,2	17,7	21,1	26,1	34,6
400	14,4	15,9	17,9	20,3	23,6	28,1	34,9	<b>46,1</b>
500	18,0	19,9	22,3	25,4	29,5	35,2	43,7	<b>57,7</b>
700	25,5	27,9	31,3	35,6	41,3	<b>49,2</b>	<b>61,1</b>	<b>80,8</b>
1 000	36,0	39,9	44,7	<b>50,8</b>	<b>59,0</b>	<b>70,3</b>	<b>81,6</b>	<b>108</b>
$\text{NO}_2^-$ (ГДК 3,3 мг/дм <sup>3</sup> )								
30	2,6	2,6	2,5	2,3	2,0	1,8	2,1	2,6
40	2,2	2,2	1,9	1,9	1,8	2,2	2,7	<b>3,6</b>
50	1,9	1,9	1,9	2,2	2,3	2,7	<b>3,4</b>	<b>4,5</b>
60	2,2	1,9	2,1	2,4	2,7	<b>3,3</b>	<b>4,1</b>	<b>5,4</b>
70	2,2	2,2	2,4	2,8	3,2	<b>3,8</b>	<b>4,8</b>	<b>6,3</b>
80	2,2	2,5	2,7	3,2	<b>3,6</b>	<b>4,4</b>	<b>5,6</b>	<b>7,2</b>
$\text{PO}_4^{3-}$ (ГДК 8,0 мг/дм <sup>3</sup> )								
20	6,0	6,1	6,1	5,9	5,5	5,9	3,5	2,5
40	3,6	3,3	2,7	2,3	1,7	0,7	0,3	0,3
75	0,8	0,7	0,2	0,2	0,2	0,3	0,4	0,5
100	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,4	0,5	0,7

Примітка: у таблиці виділені концентрації іонів в пермеаті, що перевищують нормативні значення.

З використанням отриманих даних були здійснені розрахунки очікуваного вмісту основних неорганічних складових фільтрату полігону ТПВ

№ 5 в пермеаті. Їх порівняння з результатами зворотноосмотичної обробки цього ж фільтрату на дослідній установці в умовах полігону показало, що результати досить близькі, причому пермеат може бути скинутий не тільки на міські очисні споруди, а й у водойми за всіма розглянутими показниками, крім амонійного азоту, видалення якого до регламентованих норм ( $20 \text{ мг/дм}^3$ ) виявилось можливим тільки до вихідного змісту не більше  $400 \text{ мг/дм}^3$ , тоді як фільтрат полігону може містити їх до  $5 \text{ г/дм}^3$ .

Невисока затримуюча здатність іонів  $\text{NH}_4^+$  зворотноосмотичними мембранами пов'язана з їх відносно низькою гідратуючою здатністю – ступінь гідrataції іонів залежить як від величини заряду, так і від їх розміру. Чим вище заряд і менше розміри іону, т.е. чим вища питома густина заряду, тим сильніше виражена його гідратуюча здатність. Радіус іону  $\text{NH}_4^+$  ( $0,168 \text{ нм}$ ) значно більший, ніж, наприклад, іону  $\text{Na}^+$  ( $0,098 \text{ нм}$ ), тому і  $R_{\text{Na}^+} > R_{\text{NH}_4^+}$ .

Про ефективність очищення фільтрату з використанням комплексу запропонованих методів, а саме: гальванокоагуляції в поєднанні з каталітичним окисненням і зворотного осмосу низького тиску можна судити за результатами високоефективної рідинної хроматографії і хромато-мас-спектроскопії, що представлені у табл. 1.

Досвід показує, що застосування навіть найефективніших систем попереднього очищення не забезпечує повного запобігання відкладення осадів на поверхні мембран. У зв'язку з цим були проведені дослідження ефективності низки реагентів при очищенні поліамідних зворотноосмотичних мембран від забруднень, які відкладаються на їх поверхні в процесі обробки фільтратів полігонів ТПВ. Для експериментів були використані відпрацьовані поліамідні мембрани зі зворотноосмотичної установки ROСHEM на полігоні ТПВ № 5 з такими вихідними характеристиками:  $J_w = 0,0075 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$  і  $R_{\text{Ca}} = 97 \%$ , які після припинення використання мембран знизились відповідно до  $0,0025 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$  і до  $37,9 \%$ .

За вихідний був обраний відомий склад фосфатно-трилонового розчину, призначеного для очищення поліамідних мембран від органічних відкладень, заліза, силікатів і сульфату кальцію. При обробці забрудненої мембрани цим розчином її продуктивність підвищувалася незначно, затримуюча здатність за іонами кальцію практично не змінювалася (рис. 5). Для поліпшення регенеруючої дії розчину було досліджено вплив ПАР різних груп (табл. 4).

Додавання до фосфатно-трилоновому розчину катіоноактивного етонію мало найбільший вплив на відновлення затримуючої здатності мембрани (рис. 5), що є результатом дії двох факторів:

– меланоїдіни – продукти складної окиснювально-відновлювальної взаємодії аміносполук, які мають вільні аміногрупи, з речовинами, що містять вільні карбонільні та карбоксильні групи; при  $\text{pH} > 3$  меланоїдіни присутні в розчинах у вигляді поліаніонів за рахунок іонізації карбоксильних груп і пригнічення такої амінних, і, таким чином, катіонна ПАР сприяє кращій взаємодії з забруднювачем;

– дослідження заряду мембрани ESPA-1 показало, що вище ізоелектричної точки, що знаходиться при рН  $\sim 5,72$ , мембранна поверхня заряджена негативно (рис. 6), в результаті катіонна ПАР легко адсорбується на негативно зарядженій поверхні мембрани, покращуючи її затримуючу та одночасно погіршуючи пропускну здатність.

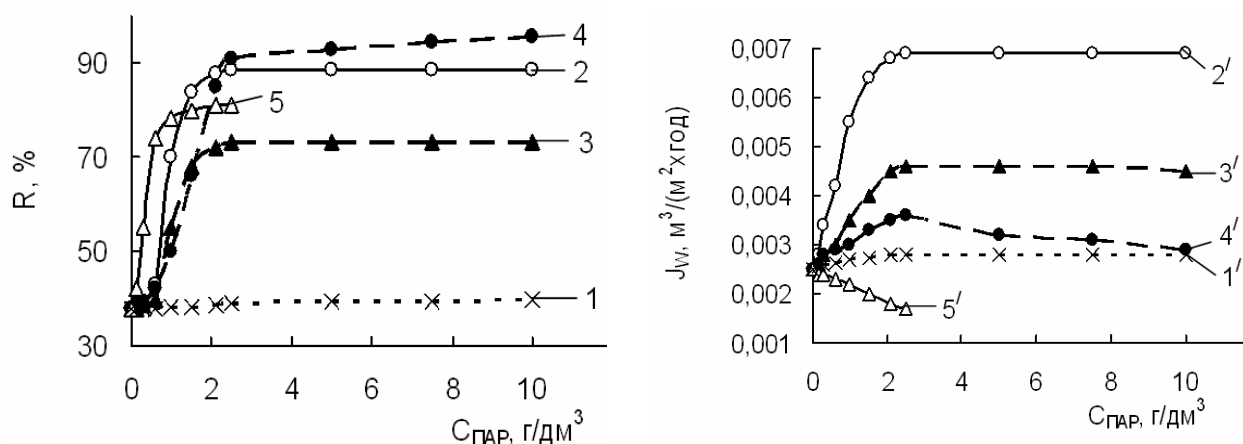


Рис. 5. Залежність затримуючої здатності за іонами  $\text{Ca}^{2+}$  (1–5) і питомої продуктивності (1'–5') поліамідної мембрани від кількості введених до промивного розчину NaДДС (2, 2'), сульфонолу (3, 3'), етонію (4, 4') і ОП-10 (5, 5'); 1, 1' – характеристики мембрани, обробленої промивним розчином, який не містив ПАР

Таблиця 4. Характеристики ПАР, які використані в регенеруючих розчинах

ПАР	Хімічний склад	ККМ, г/дм <sup>3</sup>
Додецилсульфат натрію	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3\text{Na}$	2,073
Сульфонол	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$ , де $n = 12-18$	1,88
Етоній	$\text{C}_{30}\text{H}_{62}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}_2$	1,87
ОП-10	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m$ , де $n = 8-10$ , $m = 10-12$	0,15

При введенні до регенеруючого розчину неіоногенного ОП-10 також спостерігалось зростання затримуючої здатності мембрани та одночасне зниження продуктивності навіть у порівнянні із забрудненою мембраною (рис. 5), що викликано набряканням поліамідних мембран в розчинах неіоногенних ПАР, яке неодноразово спостерігалось в таких розчинах.

При збільшенні в регенеруючому розчині кількості аніонного NaДДС спостерігалось істотне поліпшення як затримуючої здатності мембрани, так і її продуктивності, і при вмісті ПАР  $\approx$  ККМ  $\text{R}_{\text{Ca}^{2+}}$  відновилася на 57%,  $J_W$  – на 64% за рахунок солюбілізації (рис. 5).

Дія сульфонолу носила аналогічний характер, проте ефект був значно нижчим (рис. 5). Очевидно, наявність ароматичного ядра в молекулі сульфонолу створювала стеричні перешкоди підходу його молекул до частинок забруднень.

Додавання до розчину, який містив додецилсульфат натрію, ізопропілового спирту забезпечило відновлення робочих характеристик мембрани практично до вихідних значень (рис. 7), що можна пояснити підвищенням гідрофільності мембрани.

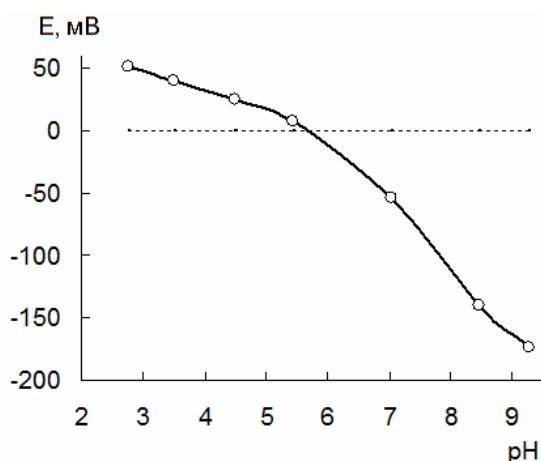


Рис. 6 – Залежність заряду мембрани ESPA-1 від рН

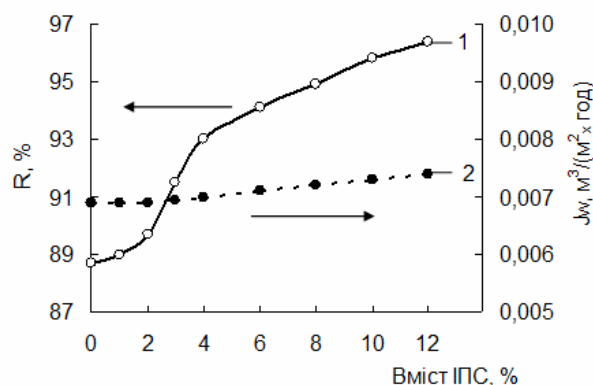


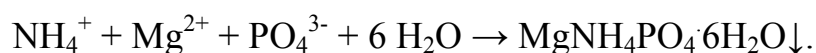
Рис. 7 – Залежність  $R_{Ca^{2+}}$  (1) і  $J_w$  (2) мембрани ESPA-1 від кількості введеного до промивного розчину ізопропілового спирту

Для перевірки ефективності дії промивного розчину була успішно проведена регенерація мембран установки очисних споруд ROCHEM Київського полігону № 5 за прийнятою на установці технологією.

Склад розробленого промивного розчину захищений патентом 76544 України.

**П'ятий розділ** «Видалення амонійних сполук із фільтратів полігонів ТПВ» присвячено дослідженню домембранного видалення іонів  $NH_4^+$  зв'язуванням їх у струвіт, оскільки низьконапірний ЗО здатний видаляти амонійні сполуки зі стічних вод при умові досягнення регламентованих норм на скидання на міські очисні споруди ( $20,0 \text{ мг/дм}^3$  за амонійним азотом) лише до вмісту іонів  $NH_4^+ \leq 400 \text{ мг/дм}^3$ , тоді як фільтрати полігонів ТПВ містять їх у значно більшій кількості.

На сьогодні спостерігається підвищена зацікавленість до видалення амонію із стічних вод осадженням його в вигляді струвіту – гексагідрату магнійамоній фосфату:



Однією з причин цього є той факт, що струвит може використовуватися в сільському господарстві як цінне мінеральне добриво пролонгованої дії, що містить азот, фосфор і магній одночасно, проте через високу вартість отримання струвит широко промисловістю не випускається.

Незважаючи на те, що реакція утворення струвіту неодноразово досліджувалася, відзначаються істотні розбіжності з приводу оптимального вихідного рН ( $pH_0$ ) його осадження та співвідношення компонентів реакції ( $NH_4^+ : PO_4^{3-} : Mg^{2+}$ ). Також не менш неоднозначний і вибір джерела іонів  $Mg^{2+}$ , який є лімітуючим елементом у даному процесі.

При дослідженнях як осаджувачі використовували оксид магнію та ортофосфатну кислоту, використання яких мінімізує підвищення мінералізації після осадження.

Результати з дослідження впливу  $pH_0$  показали, що при використанні оксиду магнію в усіх випадках протягом реакції спостерігалось підвищення рН ( $pH_K$ ) за рахунок гідратації  $MgO$ . Кількість іонів  $NH_4^+$ , зв'язаних у струвіт, зі збільшенням  $pH_0$  в межах значень 4,51÷6,29 збільшувалася, що обумовлено погіршенням його розчинності. Надалі  $pH_K$  зростав настільки, що починав суттєво впливати на трансформацію іонів  $NH_4^+$  у газоподібний  $NH_3$ . Це призводило до зменшення кількості зв'язаного в струвіт амонію. Отже, згідно з отриманими результатами найбільший вихід струвіту спостерігався в інтервалі вихідних значень  $pH_0$  6,2÷6,5 (табл. 5).

Таблиця 5. Вплив  $pH_0$  на  $pH_K$  на кількість зв'язаних у струвіт іонів  $NH_4^+$  при їх вихідному вмісті 1 000 мг/дм<sup>3</sup>, стехіометричному співвідношенні реагентів і тривалості процесу 30 хв

$pH_0$	Вміст, %		$S_C$ , мг/дм <sup>3</sup>	$pH_K$	Вміст, %		$S_C$ , мг/дм <sup>3</sup>	$Q_C$ %
	$NH_4^+$	$NH_3$			$NH_4^+$	$NH_3$		
4,51	100	практично відсутній	4 000	6,69	100	практично відсутній	271	60,0
5,28	100	те саме	1300	6,70	100	те саме	264	61,0
5,61	100	”	846	6,83	100	”	239	71,0
5,76	100	”	715	6,97	99,5	0,5	179	85,0
5,95	100	”	577	7,26	99,2	0,8	125	93,0
6,29	100	”	410	8,43	88,0	12,0	практично нерозчинний	95,2
6,45	100	”	343	8,73	75,0	25,0	то же	94,8
6,71	100	”	264	9,00	65,2	34,8	”	92,5
6,83	100	”	239	9,15	59,1	45,9	”	90,2
7,06	99,4	0,6	168	9,30	48,5	51,5	”	76,8
7,27	99,0	1,0	129	9,33	45,5	54,5	”	53,0

Примітка: вміст різних форм амонію та розчинність струвіту ( $S_C$ ) залежно від рН приведені за даними роботи [Andrade A., Schuiling R.D. The chemistry of struvite crystallization // Mineral. Journ. 2001. V. 23, No 5/6. P. 37–46].

При  $pH_0$  6,33 і стехіометричному співвідношенні реагентів ( $NH_4^+ : PO_4^{3-} : Mg^{2+} = 1 : 1 : 1$ ) був розглянутий перебіг реакції залежно від вихідної концентрації іонів  $NH_4^+$ . Результати досліджень показали, що при  $C_0$  від 250 до 5 000 мг/дм<sup>3</sup> амонійні сполуки зв'язувались у струвіт на 60–65 %, при цьому відносно стабільні значення кількості зв'язаних іонів  $NH_4^+$  встановлювались через ~ 60 хв від початку реакції. У той же час з розчину з вмістом іонів  $NH_4^+$  100 мг/дм<sup>3</sup> навіть за 180 хв було видалено їх всього лише 50 % (рис. 8). Інші автори також відзначали, що низькоконцентровані за амонієм води піддаються менш повному очищенню.

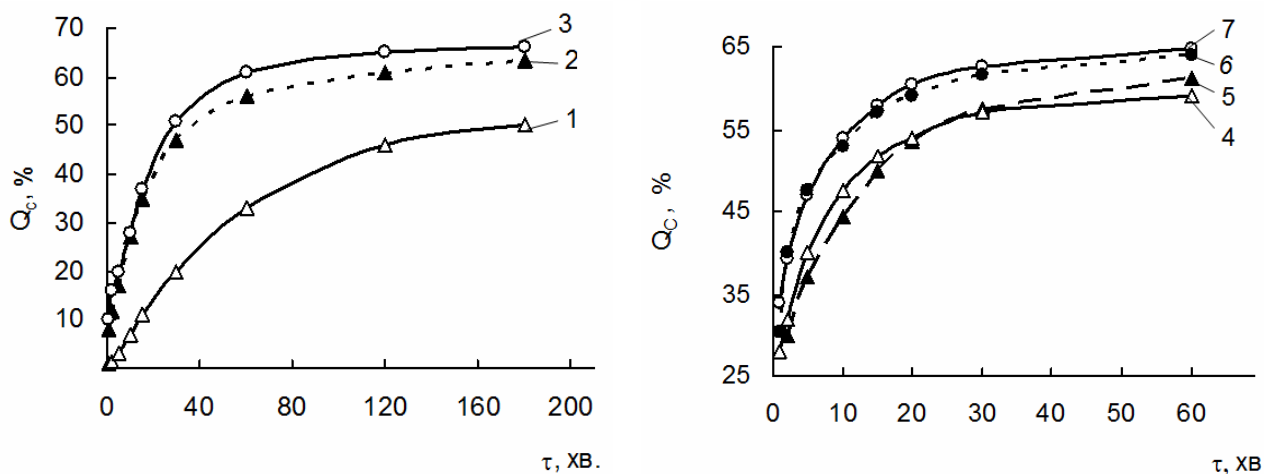


Рис. 8 – Залежність швидкості зв'язування іонів  $NH_4^+$  при їх вихідній концентрації: 1 – 100, 2 – 250, 3 – 500, 4 – 1 500, 5 – 2 000, 6 – 3 000, 7 – 5 000 мг/дм<sup>3</sup> іонів  $NH_4^+$ , співвідношення  $NH_4^+ : PO_4^{3-} : Mg^{2+} = 1 : 1$ ,  $pH_0$  6,33

Як і вихідне значення  $pH_0$ , при проведенні осадження струвіту співвідношення компонентів реакції є визначальним параметром. За оптимальне співвідношення  $NH_4^+$  і осаджувачів частина авторів вважає стехіометричне, але також іноді передбачається 2–3-кратний їх надлишок. Проведені дослідження показали, що зі збільшенням концентрації осаджувачів від  $NH_4^+ : PO_4^{3-} : Mg^{2+} = 1 : 1 : 1$  до  $NH_4^+ : PO_4^{3-} : Mg^{2+} = 1 : 1,5 : 1,5$  кількість зв'язаних іонів амонію зростала в порівнянні зі стехіометричним співвідношенням компонентів реакції і при цьому становила 99,3 %. При подальшому збільшенні кількості осаджувачів зростання  $Q_C$  не спостерігалось (табл. 6).

Наведені в табл. 6 результати показують, що допустима кількість іонів  $NH_4^+$  на скидання на міські споруди біологічного очищення (20 мг/дм<sup>3</sup>, або 26 мг/дм<sup>3</sup> за іонами  $NH_4^+$ ) досягалася лише при кількості осаджувача, що перевищував вміст іонів  $NH_4^+$  у 1,5 і 1,6 разів, причому в першому випадку це відбувалось через 15 хв від початку реакції, в другому – через 20 хв.

При обраному співвідношенні  $NH_4^+$  і осаджувачів ( $NH_4^+ : PO_4^{3-} : Mg^{2+} = 1 : 1,5 : 1,5$ ) були оброблені фільтрати київських полігонів ТПВ № 1 і № 5 (табл. 7). Через 30 хв у першому випадку амонійні іони були видалені на

95,7 %, крім того, на ~ 17 % знизився рівень ХСК. У другому випадку з фільтрату було видалено 93,9% амонійних сполук і одночасно на ~ 15 % знизився рівень ХСК.

Таблиця 6. Залежність залишкового вмісту іонів  $\text{NH}_4^+$  від кількості осаджувача ( $\text{PO}_4^{3-} + \text{Mg}^{2+}$ )

τ, хв.	Відношення кількості осаджувачів до кількості іонів $\text{NH}_4^+$								
	1 : 1	1 : 1,1	1 : 1,2	1 : 1,3	1 : 1,4	1 : 1,5	1 : 1,6	1 : 1,7	1 : 2
	залишковий вміст іонів $\text{NH}_4^+$ , мг/дм <sup>3</sup>								
1	1440	1300	1540	1480	1040	540	1080	960	1040
2	1360	1190	1414	1140	870	333	750	680	740
5	1230	1050	1100	870	600	180	212	400	470
10	1050	930	900	670	398	34,3	80,0	210	220
15	966	840	780	559	328	26,0	40,0	128	142
20	944	780	734	490	276	16,0	26,0	88,0	100
30	890	720	680	440	208	14,0	17,8	52,0	56,0
60	810	650	510	330	192	13,5	16,5	45,4	54,4

Примітка: вміст іонів  $\text{NH}_4^+$  у вихідному розчині 2 000 мг/дм<sup>3</sup>, рН<sub>0</sub> 6,3

Таблиця 7. Показники фільтратів київських полігонів ТПВ № 1 і № 5 у процесі очищення від амонійних сполук зв'язуванням у струвіт

Показник	τ, хв.					
	0	5	10	15	20	30
полігон ТПВ № 1						
Вміст іонів $\text{NH}_4^+$ , мг/дм <sup>3</sup>	370	77	46	35	27	21
ХСК, мгО/дм <sup>3</sup>	2038	1790	1730	1710	1700	1680
полігон ТПВ № 5						
Вміст іонів $\text{NH}_4^+$ , мг/дм <sup>3</sup>	1750	397	236	179	144	106
ХСК, мгО/дм <sup>3</sup>	3060	2750	2620	2600	2590	2580

Осаджений струвіт передбачається використовувати як цінне мінеральне добриво. Гідрофосфати кальцію і магнію та гідроксилапатит, які можуть співосаджуватися зі струвітом, також є фосфатними добривами.

Реакція осадження струвіту може бути використана не тільки для видалення іонів амонію при домембранному очищенні фільтратів полігонів ТПВ, але і для видалення струвіту з ретентатів, які утворюються при зворотноосмотичному доочищенні зазначених стічних вод.

У шостому розділі «Електродіалізне концентрування ретентату зворотноосмотичного знесолення фільтрату полігону ТПВ» наведено дослідження концентрування ретентату низьконапірного ЗО, одержаного при

знесоленні фільтрату полігону ТПВ, у електродіалізаторі-концентраторі вдосконаленої конструкції, розробленої в Інституті колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України.

Аналіз результатів зі знесолення фільтратів полігонів низьконапірним 30 підтвердив його придатність в цьому процесі. Проте суттєвим недоліком зворотного осмосу є утворення ретентату, солеміст якого ( $< 60\text{--}80\text{ г/дм}^3$ ) значно перевищує вихідний, але недостатній для його подальшої переробки.

Концентрування розчинів – одна з основних властивостей електродіалізу, завдяки якому він починає широко використовуватися в технологічних схемах. Однак типові електродіалізатори з багатьох причин малопродатні для цілей значного концентрування. Відмінною рисою вдосконаленої конструкції електродіалізатора-концентратора (ЕДК) є наявність пристрою для відведення розсолів з кожної камери концентрування окремо, що, на відміну від типових електродіалізаторів, роз'єднує камери концентрування з колектором і перешкоджає виникненню струму витоку з камер концентрування до розсольного колектора, ліквідуючи таким чином розігрівання й оплавлення мембран і рамок-прокладок. Це сприяє більш тривалій роботі електродіалізаційних установок, що практично обмежена тільки тривалістю служби іонообмінних мембран.

На модельних розчинах хлориду натрію з концентрацією  $30\text{ г/дм}^3$  були розглянуті закономірності роботи такого ЕДК. Процес здійснювався без прокачування вихідного розчину через камеру концентрування.

Показано, що з підвищенням густини струму від  $1,5$  до  $2,5\text{ А/дм}^2$  прискорюється досягнення стаціонарного процесу та підвищується ступінь концентрування, проте подальше підвищення густини струму призводить до погіршення концентрування через посилення концентраційних явищ внаслідок збільшення різниці між солемістом в камерах концентрування та знесолення (рис. 9 А). Отже, співставлення показників концентрування досліджених розчинів при різних значеннях густини струму показує, що доцільним виявляється здійснення процесу при  $i = 2,5\text{ А/дм}^2$ .

На користь цього вказують і величини енерговитрат на перенесення  $1\text{ кг}$  солі ( $E_B$ ) – при  $i = 2,5$  вони не на багато вищі, ніж при  $i = 1,5$  і  $2,0\text{ А/дм}^2$ , але при  $i > 2,5\text{ А/дм}^2$  енерговитрати суттєво зростають (рис. 9 Б). Також при  $i = 2,5\text{ А/дм}^2$  глибина концентрування  $C_k/C_0$  найвища (табл. 8).

При  $i = 2,5\text{ А/дм}^2$  був одержаний діалізат з концентрацією в  $3,3$  рази нижчою, ніж вихідний розчин, і розсіл із солемістом  $215,0\text{ г/дм}^3$  в об'ємі  $7,7\%$  від вихідного при виході за струмом  $73\text{--}77\%$  (рис. 9 В).

На основі результатів лабораторних експериментів були обрані робочі параметри процесу електродіалізу при випробуванні дослідно-промислового зразка ЕДК за умов Київського полігону ТПВ № 5.

Здійснення процесу концентрування-знесолення з метою запобігання осадоутворення на мембранах і в камерах концентрування у цьому випадку ілюструє рис. 10: ретентат зворотного осмосу після знесолення фільтрату полігону надходив до камери знесолення (4) ЕДК. Одночасно для створення



електропровідності до електродних камер (1) і камер знесолення (2 і 6) подавався допоміжний розчин хлориду натрію близької до ретентату концентрації. Під дією електричного поля з камери знесолення ретентату (4) його аніони мігрували до камери концентрування (3), куди також надходили катіони  $\text{Na}^+$  з камери (2). До камери концентрування (5) мігрували катіони ретентату з камери (4) і аніони  $\text{Cl}^-$  з камери знесолення (6).

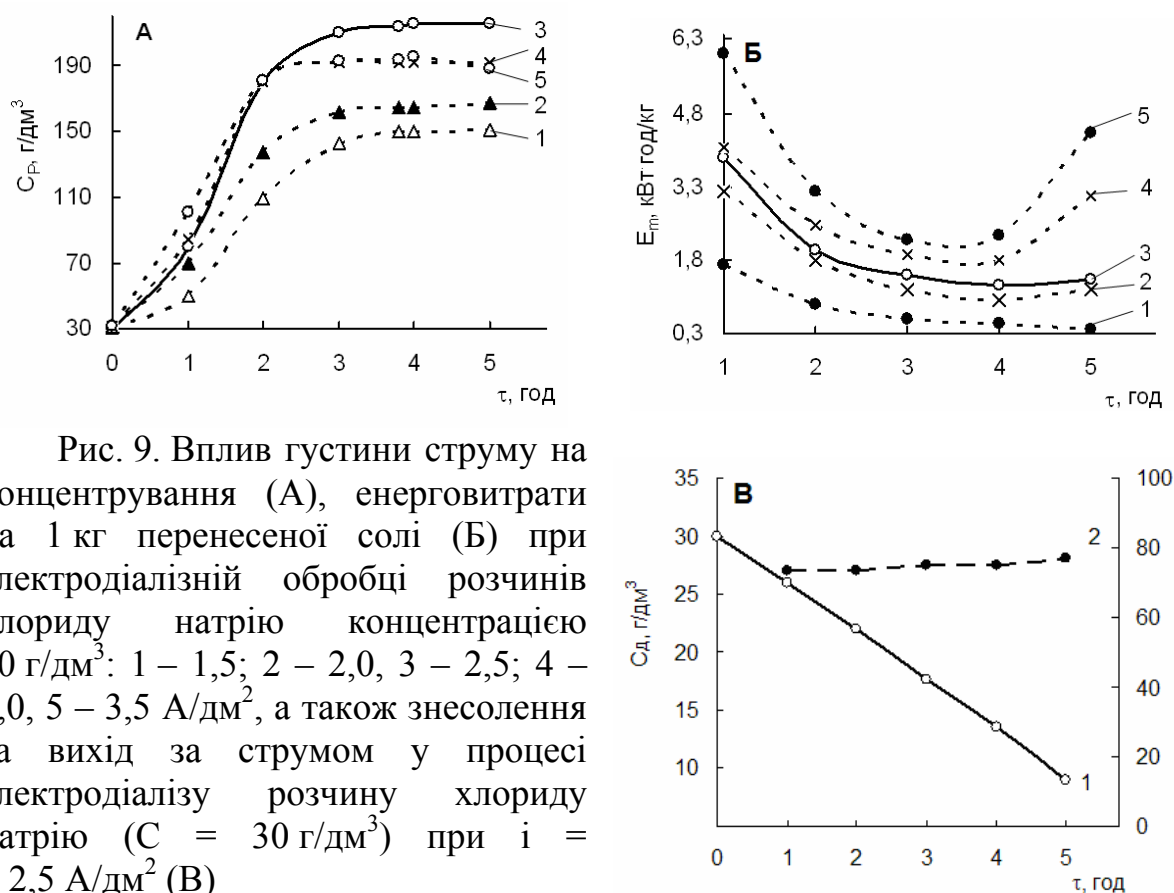


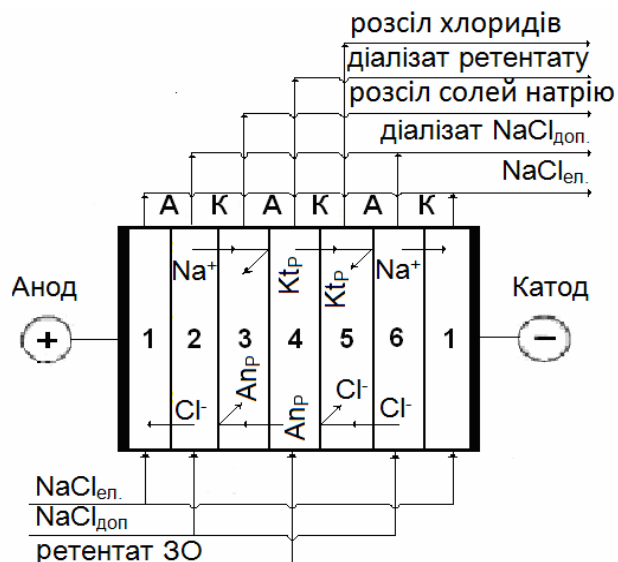
Рис. 9. Вплив густини струму на концентрування (А), енерговитрати на 1 кг перенесеної солі (Б) при електродіалізній обробці розчинів хлориду натрію концентрацією 30 г/дм<sup>3</sup>: 1 – 1,5; 2 – 2,0, 3 – 2,5; 4 – 3,0, 5 – 3,5 А/дм<sup>2</sup>, а також знесолення та вихід за струмом у процесі електродіалізу розчину хлориду натрію ( $C = 30$  г/дм<sup>3</sup>) при  $i = 2,5$  А/дм<sup>2</sup> (В)

Таблиця 8. Залежність глибини концентрування розчинів хлориду натрію ( $C = 30$  г/дм<sup>3</sup>) в ЕДК від густини струму

$i$ , А/дм <sup>2</sup>	$\tau = 1$ год	$\tau = 2$ год	$\tau = 3$ год	$\tau = 4$ год	$\tau = 5$ год
	$C_k/C_0$				
1	2	3	4	5	6
1,5	1,6	3,5	4,6	4,8	4,9
2,0	2,2	4,3	5,1	5,2	5,3
2,5	2,70	6,0	7,0	7,2	7,2
3,0	2,7	5,7	6,0	6,0	6,0
3,5	3,1	5,6	6,0	6,1	5,0
3,5	1,3	1,7	2,2	3,2	5,3

Рис. 10. Схема роботи ЕДК при концентруванні-знесоленні ретентату зворотньоосмотичної обробки фільтрату полігону ТПВ № 5:

**А** – аніонітова мембрана; **К** – катіонітова мембрана;  $K_{rp}$  – катіони ретентату;  $A_{rp}$  – аніони ретентату; **1** – електродні камери; **2** – камера знесолення допоміжного розчину  $NaCl$ ; **3** – камера концентрування солей  $Na^+$ ; **4** – камера знесолення ретентату зворотного осмосу; **5** – камера концентрування хлоридів



При проведенні випробування дослідно-промислового зразка ЕДК за умов Київського полігону ТПВ № 5 були отримані два типи розсолів, один з яких із солевмістом  $189,5 \text{ г/дм}^3$  містив катіони з фільтрату в основному у вигляді хлоридів, до складу іншого з концентрацією  $165,3 \text{ г/дм}^3$  входили переважно хлориди, сульфати та гідрокарбонати натрію. Протягом 5 годин роботи електродіалізатора напруга на ньому підтримувалась у межах 7–12 В, температура не піднімалась вище  $23\text{--}25^\circ\text{C}$ . Утворення осадів у камерах і на мембранах не було відмічено.

Великі витрати електроенергії при електродіалізі вважаються одним з його недоліків, проте зниження вартості процесу може бути досягнуто за рахунок регенерації або утилізації одержуваних компонентів.

У розділі 7 «Варіанти комплексної переробки фільтраційних вод полігонів ТПВ» обговорюється розроблена та запропонована концепція створення принципів схем комплексної переробки фільтратів полігонів ТПВ, які базуються на гнучкому блочному принципі, що дозволяє варіювати кількістю та порядком розташування блоків залежно від складу вихідної води. Запропоновані схеми ґрунтуються на використанні двох мембранних методів – зворотного осмосу низького тиску й електродіалізу. Усі інші методи й обладнання, що тим або іншим чином забезпечують вирішення поставлених завдань, можуть доповнювати зазначені блоки з урахуванням складу конкретних фільтраційних вод. При цьому значна увага приділена не тільки очищенню фільтратів, але й використанню виділених з них компонентів в якості вторинної сировини. Зазначені задачі вирішуються декількома способами, захищеними патентами України (66206, 75182, 75215, 75838, 85802, 95026 і 97302).

Передбачені схеми можуть включати такі блоки:

– **блок механічного очищення** на піщаному фільтрі із зворотною промивкою, призначений для затримування завислих забруднюючих домішок;

- **блок гальванокоагуляції**, призначений для домембранної обробки фільтратів. Шлам після ГК може бути використаний у виробництві залізооксидного пігменту
- **блок реагентного видалення амонію**. Продукт осадження – струвіт – цінне мінеральне добриво;
- **адсорбційний блок**, призначений для видалення низькомолекулярних органічних речовин, які не видаляються коагуляцією та зворотним осмосом;
- **блок знезараження УФ-опромінюванням**;
- **блок мікрофільтрації**, призначений для тонкого механічного очищення від завислих частинок розміром  $< 0,05$  мкм з метою захисту мембранних елементів;
- **блок низьконапірного зворотного осмосу**, призначений для знесолення очищеного від органічних і амонійних сполук фільтрату полігону ТПВ;
- **блок електродіалізу** може бути використаний як для знесолення фільтрату полігону ТПВ, так і для глибокого концентрування ретентату ЗО;
- **блок кристалізації**, призначений для розділення хлоридних і сульфатних солей з розсолів, отриманих при електродіалізному концентруванні. Виділений сульфат натрію може бути використаний, наприклад, при виробництві кальцинованої соди та скла, маточний розчин придатний для одержання хлору електролізом хлориду натрію. В цьому випадку одночасно з хлором отримуються каустична сода та водень;
- **блок електролізного одержання гіпохлоритів**.

Для очищення фільтратів київських полігонів ТПВ № 5 і № 1 запропоновані схеми, представлені на рис. 11 і рис. 12 (для спрощення на схемах наведені тільки основні блоки).

Київський полігон ТПВ № 5 експлуатується з 1986 р. Відповідно до терміну експлуатації, а також за показниками рН, ХСК і вмісту амонійних сполук може бути віднесений до «старих» полігонів.

Солевміст фільтрату полігону ( $13\ 150$  мг/дм<sup>3</sup>) дозволяє здійснювати його зворотноосмотичне знесолення, що, однак, потребує домембранного гальванокоагуляційного видалення органічних сполук і осадження сполук амонію. Після знесолення на зворотноосмотичному блоці тільки вміст амонійних сполук у пермеаті не дозволяє його скидання у водойми, і, таким чином, він повинен бути відправлений до міських очисних споруд, що в світовій практиці вважається припустимим. Ретентат ЗО підлягає концентруванню в електродіалізному блоці, при цьому повинна виконуватись умова не тільки належного концентрування, але й отримання діалізату, що за рівнем мінералізації не перевищує фільтрат, який надходить до зворотноосмотичного блоку для уникнення підвищення мінералізації в ньому. За 3 год при густині струму  $2,5$  А/дм<sup>3</sup> в електродіалізаторі-концентраторі утворюються два концентровані розсоли, що відправляються на переробку. Ділюат подається до зворотноосмотичного блоку (рис. 11 А).

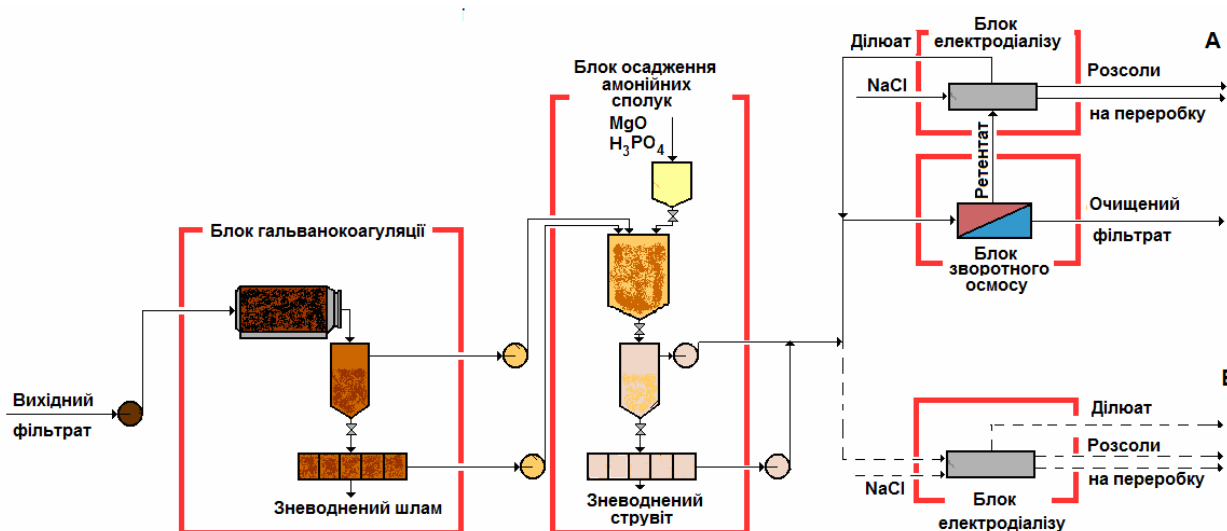


Рис. 11. Принципова блок-схема комплексної переробки фільтрату Київського полігону ТПВ № 5

Проте, при тому солемісті, який має фільтрат після гальванокоагуляції та видалення амонійних сполук, можливий і інший варіант обробки фільтрату цього полігону: електродіалізне знесолення при густині струму  $2,5 \text{ А/дм}^3$  протягом 3 год дає змогу отримати ділюат, який не відповідає нормам на скидання в водойми культурно-побутового призначення тільки через підвищений вміст амонійних сполук, і, таким чином підлягає скиданню в систему міської каналізації. Але, якщо тривалість електродіалізу збільшити до 3,5 год, рівень загальної мінералізації знижується, і, відповідно, знижується вміст амонійних сполук, досягаючи значень, нижчих від регламентованих на скидання до водойм культурно-побутового призначення. Розсоли, що утворюються при цьому, перероблюються аналогічно першому випадку (рис. 11 Б).

Таким чином, застосування електродіалізного знесолення-концентрування з використанням ЕДК удосконаленої конструкції дозволяє знесолити фільтраційну воду Київського полігону ТПВ № 5 залежно від тривалості процесу до норм на скидання в водойми культурно-побутового призначення або в систему міської каналізації й отримати розсоли, концентрація яких дозволяє їх подальшу переробку. Якщо врахувати, що склад фільтратів не є постійним і зазнає змін, наприклад, сезонних, солеміст знесолоної води може бути скорегований варіюванням тривалості обробки.

В ІКХХВ ім. А. В. Думанського НАН України була виготовлена експериментальна установка продуктивністю  $0,5 \text{ м}^3/\text{год}$ , і на основі результатів її роботи рішенням спільного засідання науково-технічних рад Держжитлокомунгоспу України та Київської міської адміністрації було рекомендовано здійснити заходи по створенню першої промислової установки продуктивністю до  $10 \text{ м}^3/\text{год}$  для знешкодження фільтрату, що накопичений на полігоні № 5.

Київський полігон ТПВ № 1 експлуатувався з 1952 р. і у 1986 р. був повністю закритий. Таким чином, цей полігон може бути віднесений до стабілізованих. Його мінералізація ( $14\,877\text{ мг/дм}^3$ ) вища за мінералізацію фільтрату полігону ТПВ № 5, що обумовлює використання для його знесолення зворотного осмосу. Також фільтрат містить значно меншу кількість іонів  $\text{NH}_4^+$  ( $370\text{ мг/дм}^3$  проти  $1\,750\text{ мг/дм}^3$ ) – це вказує на доцільніше видалення амонійних сполук не з вихідного фільтрату, а з розсолу електродіалізного концентрування (рис. 12). Згідно з проведеними розрахунками, отриманий після знесолення в блоці ЗО пермеат за всіма показниками відповідає нормам, регламентованим на скидання на міські очисні споруди.

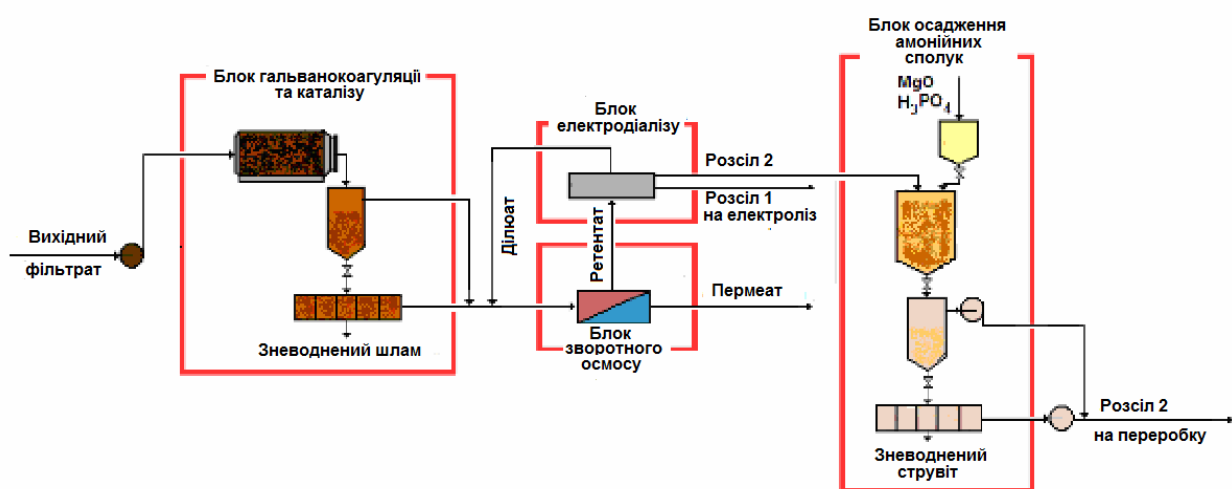


Рис. 12. Принципова блок-схема комплексної переробки фільтрату Київського полігону ТПВ № 1

Гнучкий блочний принцип дозволяє варіюванням кількістю та порядком розташування блоків і тривалістю електродіалізної обробки обирати принципові блок-схеми та прогнозувати рівень очищення фільтраційних вод «старих» і стабілізованих полігонів ТПВ різного складу. Як приклад, на основі аналізу можливостей ЕД та ЗО запропоновані принципові блок-схеми очищення фільтратів трьох полігонів України – міст Василькова (Київська обл.), Львіва та Сум.

Міське звалище в м. Васильків функціонує з 2005 р. Лужне значення рН (9,1), відносно невисоке ХСК ( $1602\text{ мгО/дм}^3$ ) і вміст амонію ( $1496\text{ мг/дм}^3$ ) вказують на те, що це «старе» захоронення ТПВ.

У даному випадку мінералізація фільтрату ( $18\,309\text{ мг/дм}^3$ ) вища, ніж мінералізація Київського полігону ТПВ № 1, і внаслідок цього після очищення від органічних домішок і амонійних сполук знизити її зворотним осмосом низького тиску до норм на скидання виявляється неможливим. Виходом може стати використання часткового електродіалізного знесолення фільтрату до

солевмісту, який дозволить зворотним осмосом довести цей показник до регламентованих норм на скидання – електродіалізний блок все одно повинен бути наявним у схемі для концентрування зворотноосмотичного ретентату (рис. 13).

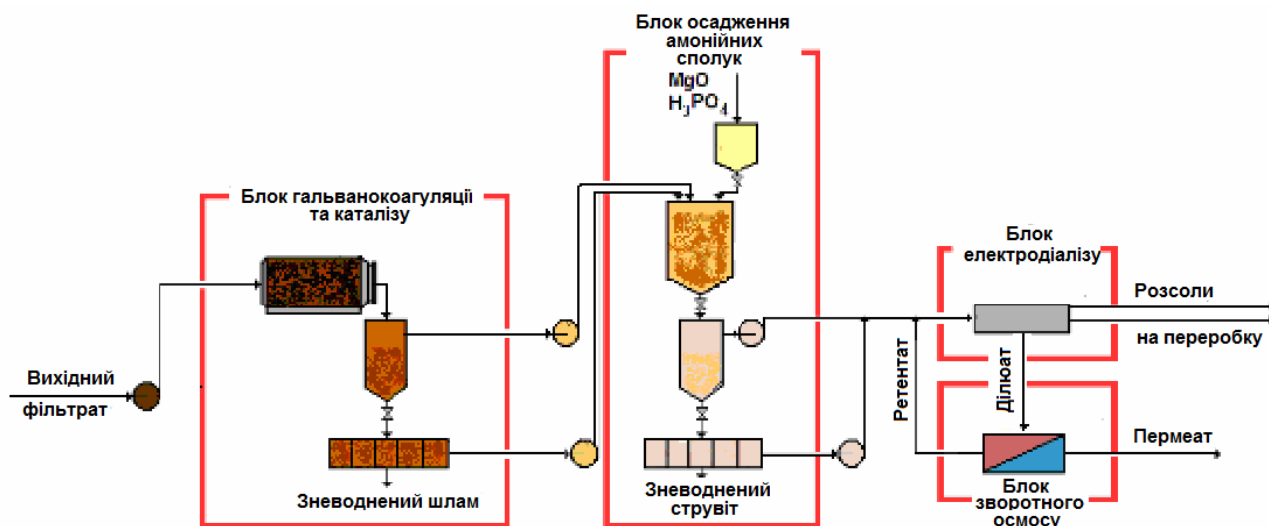


Рис. 13. Запропонована блок-схема комплексної переробки фільтрату звалища м. Васильків

Полігон ТПВ м. Львова було створено у 1957 році. За терміном використання його можна віднести до стабілізованих полігонів.

Солевміст фільтрату Львівського полігону ТПВ ( $18\,373\text{ мг/дм}^3$ ) дуже близький до солевмісту фільтрату Васильківського звалища. Таким чином, навантаження на зворотноосмотичну мембрану повинно бути знижено за допомогою попереднього електродіалізного знесолення. Відносно невеликий вміст амонійних сполук ( $324\text{ мг/дм}^3$ ) вказує на більшу доцільність осадження їх не з вихідного фільтрату, а з електродіалізного розсолю, і тоді варіант схеми очищення для цього полігону дещо зміниться (рис. 14).

Полігон ТПВ м. Суми діє з серпня 2007 р. і враховуючи термін його функціонування може бути віднесений до «старих» полігонів.

Концентрація іонів  $\text{NH}_4^+$  у фільтраті ( $2\,459\text{ мг/дм}^3$ ) диктує необхідність видалити їх до знесолення. Фільтрат має дуже високий рівень мінералізації ( $25\,937\text{ мг/дм}^3$ ), і навіть після електродіалізного знесолення в ЕДК відповідно до проведених розрахунків мінералізація становитиме  $\sim 16,5\text{ г/дм}^3$ . Для знесолення розчину такого солевмісту зворотним осмосом необхідно використовувати мембрани високого тиску. Проте, згідно з розрахунками, виконаними за допомогою програми ROSA (Reverse Osmosis System Analysis), здійснення одноступеневого знесолення на мембрані високого тиску майже в 1,4 рази дорожче двоступеневого знесолення на низьконапірних мембранах за рахунок ультратонкого бар'єрного шару останніх. Таким чином, у даному

випадку доцільніше використати два ступеня низьконапірного зворотного осмосу (рис. 15).

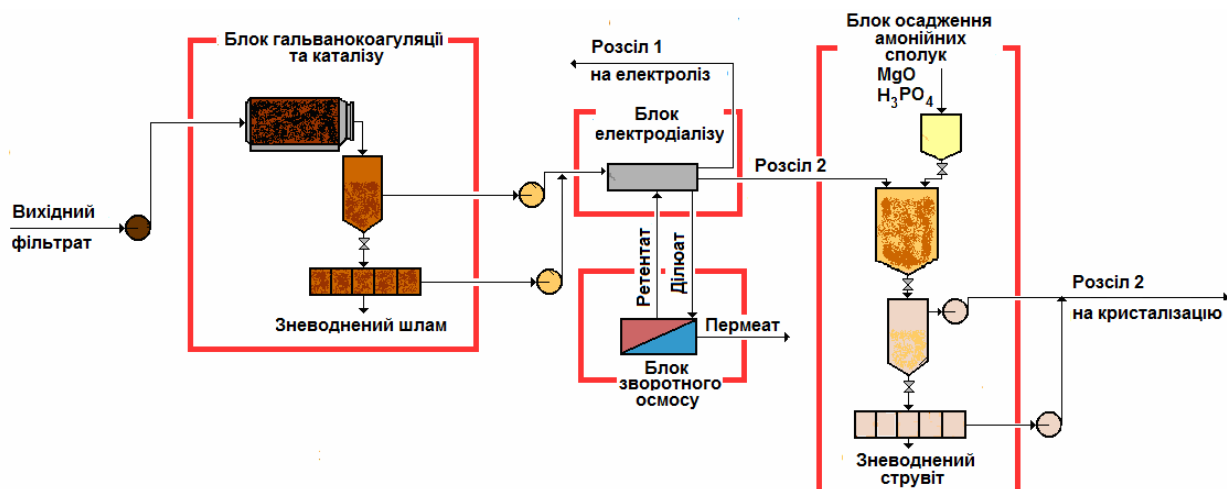


Рис. 14. Запропонована блок-схема комплексної переробки фільтрату полігону ТПВ м. Львова

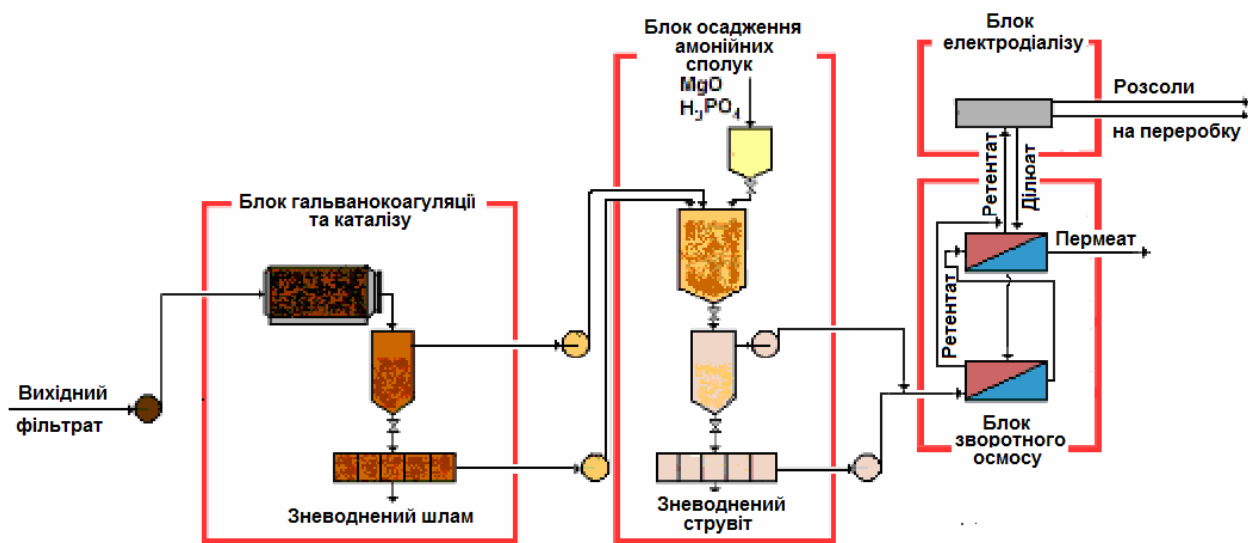


Рис. 15. Запропонована блок-схема комплексної переробки фільтрату полігону ТПВ м. Суми

## ВИСНОВКИ

На підґрунті проведених систематичних досліджень створено наукові засади фізико-хімічних основ комплексного вирішення проблеми знешкодження екологічно небезпечних високонцентрованих за органічними та мінеральними речовинами фільтратів «старих» і стабілізованих полігонів захоронення ТПВ. Розроблено нові підходи до раціонального попереднього очищення вказаних фільтратів методом гальванокоагуляції в поєднанні з

каталітичним окисненням для видалення органічних поллютантів з метою захисту зворотноосмотичних мембран, до низьконапірного зворотного осмосу та електродіалізу з глибоким концентрування розсолів та переробкою останніх на вторинні матеріальні ресурси.

1. Вперше для домембранної обробки фільтратів полігонів ТПВ запропоновано метод гальванокоагуляції у поєднанні з каталітичним окисненням, як найбільш раціональний у порівнянні з іншими дослідженими методами: окисненням, сорбцією, мікро-, ультра- та нанофільтрацією, коагуляцією й електрокоагуляцією. Використання запропонованого методу дозволило знизити ХСК обробленого фільтрату на  $> 80\%$ , вміст у ньому сполук  $\text{NH}_4^+$  (на  $> 30\%$ ), а також загальний солевміст, що істотно зменшує навантаження на зворотноосмотичні мембрани.

2. Встановлено межі вихідних концентрацій основних неорганічних складових фільтратів полігонів ТПВ, при яких характеристики низьконапірної зворотноосмотичної поліамідної мембрани дозволяють видаляти ці складові до регламентованих норм, і спрогнозована можливість ефективного використання низьконапірного зворотного осмосу для очищення фільтратів «старих» і стабілізованих полігонів ТПВ.

3. Встановлено раціональні параметри процесу знесолення фільтратів полігонів ТПВ низьконапірним мембранним елементом, і на цій основі запропоновано розрахунковий метод їх визначення. Ефективність і достовірність запропонованого підходу підтверджена випробуваннями роботи низьконапірного мембранного елемента в умовах полігону ТПВ. Показано, що отриманий пермеат відповідає регламентованим нормам за всіма показниками, крім амонійного азоту, видалення якого до гранично-допустимої концентрації за цих умов можливе лише при його концентрації у вихідному фільтраті до  $400 \text{ мг/дм}^3$ .

4. Запропоновано склад фосфатно-трилонових регенераційних розчинів з добавками аніонних, катіонних та неіоногенних ПАР для відновлення робочих характеристик поліамідних мембран при їх використанні для знесолення та доочищення фільтратів ТПВ. Показано, що розчин, який містить  $\sim 2 \text{ г/дм}^3$  додецилсульфату натрію і  $12\%$  ізопропілового спирту, забезпечує відновлення робочих характеристик відпрацьованих мембран зі зворотноосмотичної установки РОСНЕМ, яка працює на Київському полігоні № 5, практично до вихідного рівня. Розроблений розчин був рекомендований ВАТ «Київспецтранс» для регенерації мембран в експлуатаційних умовах на установці очисних споруд РОСНЕМ.

5. Для забезпечення екологічної прийнятності процесу знешкодження фільтратів полігонів ТПВ запропоновано видаляти з них амонійні сполуки осадженням оксидом магнію та ортофосфатною кислотою у вигляді струвіту – цінного мінерального добрива пролонгованої дії. Показано, що при обраних оптимальних параметрах – співвідношенні компонентів реакції  $\text{NH}_4^+ : \text{PO}_4^{3-} : \text{Mg}^{2+} = 1 : 1,5 : 1,5$ , вихідному значенні рН середовища в межах  $6,2 \div 6,5$  і



тривалості осадження 15÷20 хв – з фільтрату видаляється > 90 % сполук  $\text{NH}_4^+$ . Крім того, на ~ 15 % знижується рівень ХСК обробленого фільтрату.

6. Показано, що концентрування ретентату після зворотноосмотичного знесолення фільтрату полігону в електродіалізаторі удосконаленої конструкції при густині струму 2,5 А/дм<sup>2</sup> дозволяє одержувати ділюат з концентрацією в 3,3 рази нижчою, ніж вихідний розчин, і розсіл із солевмістом 215,0 г/дм<sup>3</sup> в об'ємі 7,7 % від об'єму вихідного розчину. Вперше в умовах полігону ТПВ для концентрування ретентату зворотного осмосу використано дослідно-промисловий зразок електродіалізатора-концентратора, що дозволило отримати два типи розсолу – один з вмістом, в основному, хлоридних солей присутніх в фільтраті катіонів, інший – з вмістом хлоридів, сульфатів і гідрокарбонатів одновалентних катіонів, що виключає осадоутворення на іонообмінних мембранах.

7. Запропоновано концепцію створення принципів схем комплексної переробки фільтратів «старих» і стабілізованих полігонів ТПВ, які базуються на гнучкому блочному принципі, в основу якого покладено використання двох мембранних методів – зворотного осмосу та електродіалізу, що успішно доповнюють один одного, з домембранною обробкою фільтратів методом гальванокоагуляції в поєднанні з каталітичним окисненням. Комплексна переробка фільтратів ТПВ передбачає використання шламу після гальванокоагуляції у виробництві залізооксидного пігменту, продукту осадження амонію – для отримання цінного мінерального добрива (струвіту). Із розсолів, що утворюються при електродіалізному концентруванні фільтрату полігону, можна отримувати сульфат, хлорид натрію та гіпохлорити. Гнучкий блочний принцип дозволяє варіюванням кількістю та порядком розташування блоків, а також тривалістю електродіалізної обробки обирати принципіві блок-схеми та прогнозувати рівень очищення фільтраційних вод полігонів ТПВ різного складу.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Гончарук В.В., Кучерук Д.Д., Скубченко В.Ф., Цапюк Є.А., Бадеха В.П., Кочкодан В.М., **Балакіна М.М.** Комплексна переробка мінералізованих природних вод з метою одержання питної води та цінних мінеральних речовин. *Доповіді НАН України*. 2002. № 6. С. 179–183.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

*Часткове виконання експериментів, участь у обговоренні даних.*

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

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

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

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

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

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

*Часткове виконання експериментальних робіт.*

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

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

23. Osipenko V.O., **Balakina M.N.**, Kucheruk D.D. Nitrate-containing brakish water treatment with the obtaining of ammonium fertilizers by electro dialysis. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2015. V. 37, N 1. P. 38–43.

*Часткове виконання експериментальних робіт.*

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

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

26. Семінська О.О., Кучерук Д.Д., **Балакіна М.М.**, Гончарук В.В. Використання зворотного осмосу та нанофільтрації в очищенні стічних вод від фосфатів. *Доповіді НАН України*. 2015. № 7. С. 150–156.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

42. **Балакіна М.М.**, Кучерук Д.Д., Швиденко В.З., Семінська О.О. Поліпшення якості питної води нанофільтрацією. «Аква Україна–2006»:

матеріали наук.-практ. конф. міжнар. водн. Форуму. 3–6 жовтня 2006 р. Київ. С. 376–377.

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

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

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

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

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

48. Гончарук В.В., Деремешко Л.А., **Балакіна М.М.**, Кучерук Д.Д. Очищення фторовмісних вод зворотним осмосом низького тиску. *Чисте місто. Чиста ріка. Чиста планета*: матеріали 4-го міжнар. екологічний форуму. 13–14 вересня 2012 р. Херсон. С. 30–33.

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

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

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

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

53. **Балакіна М.М.** Очищення амонієвмісних стічних вод поєднанням реагентного осадження та зворотного осмосу низького тиску. *Мембранні*

*процеси та обладнання в харчових технологіях та інженерії*: матеріали міжн. наук.-практ. конф. 25–26 листопада 2014 р. Київ. С. 30.

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

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

56. Семінська О.О., **Балакіна М.М.**, Кучерук Д.Д. Очищення води від фосфатів зворотним осмосом. *Мембранні процеси та обладнання в харчових технологіях та інженерії*: матеріали Всеукраїнської науково-практичної конференції. 25–26 листопада 2014 р. Київ. С. 40.

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

[37–57] *Участь у загальній постановці задач роботи, планування досліджень та безпосередня участь в їх проведенні та трактуванні отриманих результатів, написання тез доповідей і представлення їх на конференціях.*

## АНОТАЦІЯ

**Балакіна М. М.** Знешкодження фільтратів полігонів твердих побутових відходів електрохімічними та мембранними методами. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 21.06.01 – екологічна безпека. – Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України, Київ, 2021.

Дисертаційна робота присвячена створенню наукових основ знешкодження та переробки фільтратів «старих» і стабілізованих полігонів захоронення твердих побутових відходів.

Обґрунтовано можливість застосування для знесолення фільтратів полігонів твердих побутових відходів (ТПВ) низьконапірного зворотного осмосу. Показана ефективність для домембранної обробки фільтратів гальванокоагуляції в поєднанні з каталітичним окисненням. Розроблено регенеруючий розчин для поліамідних мембран, які працюють в умовах знесолення та доочищення фільтратів. Досліджено закономірності вилучення сполук амонію з фільтратів ТПВ шляхом отримання цінного комплексного добрива. Визначено оптимальні умови концентрування ретентату зворотного осмосу з використанням електродіалізатора-концентратора вдосконаленої конструкції.

Запропоновано принципову блок-схему комплексної переробки «старих» і стабілізованих фільтратів полігонів ТПВ.

**Ключові слова:** фільтрати «старих» і стабілізованих полігонів твердих побутових відходів, низьконапірний зворотний осмос, електродіаліз, домембранна підготовка, коагуляція, електрокоагуляція, гальванокоагуляція, регенерація мембран.

## ABSTRACT

**Balagina M. N.** The decontamination of landfill leachate by electrochemical and membrane methods. – Manuscript.

The thesis for a Doctor of Science Degree in Chemistry, Speciality 21.06.01 – Ecological safety. – Dumansky Institute of Colloid Chemistry and Water Chemistry of NAS of Ukraine, Kyiv, 2021.

The thesis is dedicated to creating scientific principles for disposal and recycling of toxic multi-component “old” and stabilized landfill leachate of municipal solid waste (MSW) normative indicators using a complex of physicochemical and electrochemical processes aimed to reduce the contamination risk of groundwater and surface water, and their implementation. On the example leachate from Kiev stabilized landfill MSW # 1 and “old” landfill MSW # 5 was discussed the possibility of implementing two membrane methods – low-pressure reverse osmosis (RO) because until today only membranes of medium and high pressure are used for this purpose, and electro dialysis (ED).

However, both the first and second methods require prior treatment of the source water to prevent membrane contamination, especially organic compounds. The effect of oxidative, adsorption and coagulation methods was evaluated for the reasonable choice of the method of pre-membrane purification of the filtrate, the latter being given preference. The most effective of the tested coagulants – aluminum dihydroxosulfate, permits to reduce chemical oxygen demand (COD) by 49 %. Electrocoagulation with the use of iron anode reduced the COD of MSW # 5 leachate by 62 %. The method of galvanic coagulation (GC), which is included in the UNESCO Register as the recommended ecological method of sewage treatment, when using iron / coke galvanic couple allowed to reduce the COD of MSW leachate by ~ 64 %, the combination of GC with Fenton oxidation – by 80 %.

The parameters that determine the course of the RO process are investigated: operating pressure, initial concentration of pollutants, and conversion ratio of the volumes of permeate obtained and the source water ( $k$ ). Based on the determination of these parameters, the expected content of the main constituents of MSW # 5 leachate in the RO permeate was calculated, and the comparison with the salt content of the permeate obtained under real conditions showed a satisfactory coincidence. Comparison of the results of determination of  $k$  with the content of the main inorganic components of the leachates of several MSW of Ukraine allowed to make a positive conclusion about the possibility of using low-pressure RO in cleaning not only the MSW # 5 leachate, but also the leachates of other polygons. However, it turned out that low-pressure RO removes ammonium compounds to the regulated norms only at their initial content up to 400 mg/dm<sup>3</sup>. Thus, at their higher



initial concentrations, reverse osmosis should be preceded by another process capable of significantly reducing the content of  $\text{NH}_4^+$  ions.

It is established that the use of even the most effective pre-cleaning does not completely avoid contamination of membranes, therefore, the efficacy of a number of compounds as components of the wash solution was investigated using the example of spent polyamide membranes from the ROCHEM reverse osmosis unit at the MSW # 5 for the cleaning of polyamide reverse osmosis membranes from contamination which are deposited on their surface during the treatment of MSW landfill leachate. It is shown that phosphate-trilon solution with the addition of sodium dodecyl sulfate and isopropyl alcohol provides recovery of membrane performance to almost baseline and were identified on the membranes install treatment plants ROCHEM at MSW # 5.

In order to solve the problem of ammonium compounds removal, the process of their deposition in the form of struvite, a valuable complex mineral fertilizer, was thoroughly studied. It was found that the use of excess precipitator ( $\text{MgO}$  and  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) with respect to the stoichiometric, pH 6,2 ÷ 6,5 deposition and duration 15-20 minutes removed from MSW # 5 leachate not only 99.3 % of ions  $\text{NH}_4^+$ , but and the COD of the leachate is reduced by ~ 15%.

The study of the basic laws of operation of the electro-dialyzer-concentrator of the advanced design showed that its use in concentrating the retentate of RO allows to obtain dialysate with a concentration of 3.3 times lower than the original filtrate, and brine with a salt content of 215 g/dm<sup>3</sup> in the volume of 7.7 % from the original, which greatly simplifies its rework.

On the basis of the analysis of the capabilities of the low-pressure RO and ED, the concept of developing the basic schemes for the complex processing of "old" and stabilized landfills leachates were offered.

The proposed schemes are based on the use of two membrane methods – reverse osmosis and electro-dialysis. All other methods and equipment, in one way or another providing the solution of the set tasks, can supplement the specified blocks taking into account structure of concrete filtration waters. The flexible block principle allows to vary the number and order of blocks depending on the composition of the filtrate to choose the basic block diagrams and predict the level of purification of leachate landfills of different composition, as shown by the filtrates of three "old" landfills and two stabilized.

In the development of these schemes considerable attention is paid not only to the purification of the leachate, but also to the complex processing of the components recovered during purification: sludge after galvanic coagulation can be used in the production of iron oxide pigment, precipitated struvite is a valuable complex fertilizer, 90–95% sodium sulfate can be isolated from electro-dialysis brines by crystallization, which is used, for example, in the production of caustic soda and glass, mother liquor of electro-dialysis brine is suitable for chlorine production by electrolysis of sodium chloride. It can also be processed into hypochlorite, which can be used directly at the landfill. Thus, it is ensured that purified water is obtained that meets the standards for discharge into natural

reservoirs or city sewage treatment plants, provides for the recovery of components suitable for recycling from the filtrate which excludes secondary environmental pollution.

**Keywords:** “old” and stabilized landfills leachates, low-pressure reverse osmosis, electro dialysis, pretreatment for membranes, coagulation, electrocoagulation, galvanic coagulation, regeneration of the membranes.

## АННОТАЦИЯ

**Балакина М. Н.** Обезвреживание фильтратов полигонов твердых бытовых отходов электрохимическими и мембранными методами. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 21.06.01 – экологическая безопасность. – Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАН Украины, Киев, 2021.

Диссертационная работа посвящена созданию научных основ обезвреживания и переработки фильтратов «старых» и стабилизированных полигонов захоронения твердых бытовых отходов.

Обоснована возможность применения для обессоливания фильтратов полигонов твердых бытовых отходов (ТБО) низконапорного обратного осмоса. Показана эффективность для предметранной обработки фильтратов гальванокоагуляции в сочетании с каталитическим окислением. Разработан регенерирующий раствор для полиамидных мембран, работающих в условиях обессоливания и доочистки фильтратов. Исследованы закономерности извлечения соединений аммония из фильтратов ТБО путем получения ценного комплексного удобрения. Определены оптимальные условия концентрирования ретентата обратного осмоса с использованием электродиализатора-концентратора усовершенствованной конструкции.

Предложена принципиальная блок-схема комплексной переработки «старых» и стабилизированных фильтратов полигонов ТБО.

**Ключевые слова:** фильтраты «старых» и стабилизированных полигонов твердых бытовых отходов, низконапорный обратный осмос, электродиализ, предметранная подготовка, коагуляция, электрокоагуляция, гальванокоагуляция, регенерация мембран.