

Національна академія наук України
Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського

СЕМІНСЬКА ОЛЬГА ОЛЕГІВНА

УДК [628.316.12:661.63]66.067.14:66.081.63+628.345

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

21.06.01 – екологічна безпека

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Київ – 2018

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 керівник: 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 технічних наук, професор
Гомеля Микола Дмитрович,
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут»
імені Ігоря Сікорського,
завідувач кафедри екології та технології рослинних
полімерів

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

Захист відбудеться «25» жовтня 2018 р. о 14⁰⁰ год 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, 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, Київ-142, бульв. Акад. Вернадського, 42.

Автореферат розісланий «24» вересня 2018 р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради,
доктор хімічних наук

Н.О. Міщук

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

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

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

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

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

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

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

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

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, грантами. Дисертаційна робота виконувалась у відділі хімії, фізики та біології води Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України у відповідності до науково-дослідницьких тем НАН України: «Розробка нових підходів до оцінки і кондиціонування якості води» (2012-2016 рр., № державної реєстрації 0112U000040, виконавець); «Створення концепції управління біологічною активністю та фізико-хімічними властивостями води, у тому числі її ізотопним складом, при очищенні природних вод з урахуванням сучасних вимог до якості питної води» 2012-2016 рр., № державної реєстрації 0112U000038, виконавець); «Розвиток наукових основ хімії, фізики та біології води» (2017-2021 рр., № державної реєстрації 0117U000014, виконавець); «Фундаментальні основи ефективного використання комплексу хімічних, фізичних і біологічних методів дослідження водних систем» (2017-2021 рр., № державної реєстрації 0117U000016, виконавець) та науково-дослідної роботи молодих учених НАН України «Комплексне очищення води із переробкою відходів» (2017-2018 рр., № державної реєстрації 0117U006172, керівник).

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

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні задачі:

✓ дослідити ефективність попереднього очищення фосфатвмісних стічних вод із підвищеною каламутністю фільтруванням крізь зернисті завантаження, мікрофільтрацією крізь керамічні мікрофільтри із оксидної кераміки та керамічні мембрани із глинистих мінералів і ультрафільтрацією;

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

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

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

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

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

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

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

Наукова новизна отриманих результатів. На основі систематичних досліджень видалення фосфат-іонів із модельних розчинів та стічних вод різного складу із підвищеною каламутністю методами фільтрування крізь зернисті завантаження, мікрофільтрації, ультрафільтрації, нанофільтрації та зворотного осмосу низького тиску створено наукові засади глибокого видалення фосфатів екологічно сприятливими баромембранними методами із переробкою концентратів на добриво.

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

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

Вперше досліджено вплив типових макрокомпонентів природних та стічних вод на ефективність їх дефосфатування нанофільтрацією. Встановлено, що наявність у воді хлорид-, сульфат-, гідрокарбонат-іонів у концентраціях (25-500) мг/дм³ практично не впливала на затримуючу здатність мембрани ОПМН-П за фосфат-іонами при коефіцієнті відбору пермеату < 50 %, збільшення якого призводило до зниження досліджуваної

характеристики мембрани у зв'язку із виникненням концентраційної поляризації. Наявність іонів магнію ($250-500\text{мг/дм}^3$) та кальцію ($12,5-100,0\text{мг/дм}^3$) в фосфатвмісних водах приводило до підвищення значень затримуючої здатності мембрани за фосфатами, що обумовлено утворенням малорозчинних речовин.

Уточнені умови осадження фосфат-іонів та обрано склад осаджувача для максимального видалення фосфатів із розчинів (до 99,9 %) у вигляді комплексного мінерального добрива – магнійамонійфосфату (струвіту). Показано, що значний вплив на повноту проходження реакції має вихідний вміст фосфатів. Експериментально встановлено розміри оптичних неоднорідностей, які утворюються під час реагентного осадження при різних умовах проведення процесу.

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

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

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

Запропоновано проводити вилучення фосфатів із ретентатів, які утворюються в процесі баромембранного дефосфатування води, шляхом їх реагентного осадження у вигляді комплексного мінерального добрива пролонгованої дії – магнійамонійфосфату (МАФ), при цьому як осаджувач фосфат-іонів використовувати суміш хлориду амонію з гідроксидом амонію при їх молярному співвідношенні відповідно 1:4 і хлориду магнію.

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

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

Особистий внесок здобувача. Особистий внесок автора полягає в виконанні основного об'єму теоретичних та експериментальних досліджень, які викладені в дисертаційній роботі, а саме: фізико-хімічних досліджень процесів попередньої обробки води (фільтрування, мікро- та ультрафільтрації), нанофільтрації, зворотного осмосу низького тиску та реагентного осадження і пов'язаних із ними математичних розрахунків, спектрофотометричному визначенні каламутності, фотометричному визначенні концентрацій фосфат-іонів та іонів амонію, комплексонометричному визначенні іонів магнію та кальцію, меркуриметричному визначенні хлорид-іонів, титриметричному визначенні концентрацій гідрокарбонатів, обробці та аналізі отриманих даних, аналізі та оформленні результатів у вигляді статей та інших наукових публікацій. Постановка задач та узагальнення результатів досліджень виконані спільно із науковим керівником д.х.н. Кучеруком Д.Д. Консультації з теоретичних та експериментальних досліджень проведені із к.х.н. Балакіною М.М. та к.т.н. Кулішенком О.Ю. Інтерпретація отриманих результатів виконана спільно з к.х.н. Балакіною М.М. та науковим керівником д.х.н. Кучеруком Д.Д. Визначення хімічного складу стічних вод БСА м. Києва проведено співробітниками Науково-технічного центру досліджень води ІКХХВ ім. А.В. Думанського НАН України. Визначення вмісту загального органічного вуглецю методом каталітичного спалювання виконав к.т.н. Топкін Ю.В. Визначення вмісту та розмірів оптичних неоднорідностей у зразках стічної води, після кожної стадії її очищення і в процесі реагентного осадження фосфатів у вигляді струвіту, проводили спільно із к.т.н. Тарановим В.В. Підбір та наладку обладнання здійснювали спільно зі ст.н.с. Швиденком В.З., м.н.с. Пищаєм І.Я. та пров. інж. Барановим О.І.

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

IV Міжнародній науково-практичній конференції «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти» (Київ, Україна, 2016 р.); XI Всеукраїнській науково-практичній конференції молодих учених і студентів «Екологічна безпека держави» (Київ, Україна, 2017 р.); VIII Всеукраїнській науково-практичній конференції молодих учених, аспірантів і студентів «Вода в харчовій промисловості» (Одеса, Україна, 2017 р.); V Міжнародній науково-практичній конференції «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти» (Київ, Україна, 2017 р.).

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

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

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету, об'єкт, предмет та задачі роботи, показано її наукову новизну, теоретичне значення, практичну цінність, а також висвітлено особистий внесок здобувача.

У **першому розділі** описано форми знаходження фосфору у природі, в тому числі, і в морських та континентальних водоймах, розглянуто вплив фосфат-іонів на природне навколишнє середовище та живі організми. Наведено основні джерела надходження фосфат-іонів та їх вміст у поверхневих водоймах України. Представлено огляд основних методів очищення води від фосфат-іонів, в якому основну увагу приділено баромембранним. Проаналізовано доцільність використання методів нанофільтрації та зворотного осмосу низького тиску для очищення фосфатвмісних вод й отримання їх концентрованих розчинів з метою подальшої переробки останніх на комплексне мінеральне добриво. На основі проведеного аналізу сучасного стану проблеми очищення води від фосфат-іонів визначено наукові задачі, вирішення яких дає змогу досягти головної мети роботи.

У **другому розділі** наведено характеристики об'єктів дослідження, методики проведення експериментів та опис експериментальних установок. Приведено значення показників згідно нормативних документів України на скид вод у каналізацію щодо рН, каламутності, вмісту фосфат-, сульфат-, хлорид-, нітрит-іонів, іонів амонію, кальцію, магнію та загального органічного вуглецю. Наведено методи їх визначення у водних розчинах: фотометричний, спектрофотометричний, потенціометричний, методи титрування, а також метод каталітичного спалювання. Вказано характеристики ультрафільтраційної, нанофільтраційної та зворотноосмотичних мембран,

відповідно, УПМ-20, ОПМН-П, ESPA-1 і TFC-75 та зворотноосмотичного рулонного елемента ESPA1-4040. Описано методики вивчення процесів фільтрування, мікро-, ультра-, нанофільтрації, зворотного осмосу низького тиску та хімічного осадження, схеми фільтрувальних колонок, експериментальної мікрофільтраційної проточно-рециркуляційної установки, експериментальної баромембранної установки фронтального фільтрування, дослідно-промислової установки рулонного типу, а також пристрою для визначення розмірів та вмісту мікрочастинок у рідких та фазових середовищах «Кластер-1». Представлено методики розрахунку робочих характеристик фільтрів із зернистим завантаженням, мікро-, ультра-, нанофільтраційних та зворотноосмотичних мембран, а також достовірності експериментальних результатів.

Третій розділ роботи присвячено дослідженню фізико-хімічних закономірностей попередньої підготовки фосфатвмісних вод із підвищеною каламутністю для їх наступного очищення нанофільтрацією (НФ) та зворотним осмосом низького тиску (ЗО). Серед методів, які досліджувались для попередньої обробки цих вод (фільтрування крізь зернисті завантаження, мікро- та ультрафільтрація) було обрано послідовне поєднання фільтрування крізь кварцовий пісок із розміром фракції (1-2) мм та мікрофільтрації (МФ) крізь мікрофільтраційні мембрани із глинистих мінералів (МФМ), що дозволяє отримати пермеат, який відповідає вимогам, у тому числі і за каламутністю, до вхідної води для зворотноосмотичних установок.

Для вибору найбільш доцільного методу попередньої обробки стічної води використовували метод лазерної дифракції. На рис. 1 представлений розподіл мікрочастинок, що спричиняють каламутність води, за розмірами у стічній воді Бортницької станції аерації (БСА) м. Києва без її обробки. Показано, що майже половина (47,6%) мікрочастинок мали розмір (70-90) мкм, із яких 23,1% склали частинки із розміром 80 мкм.

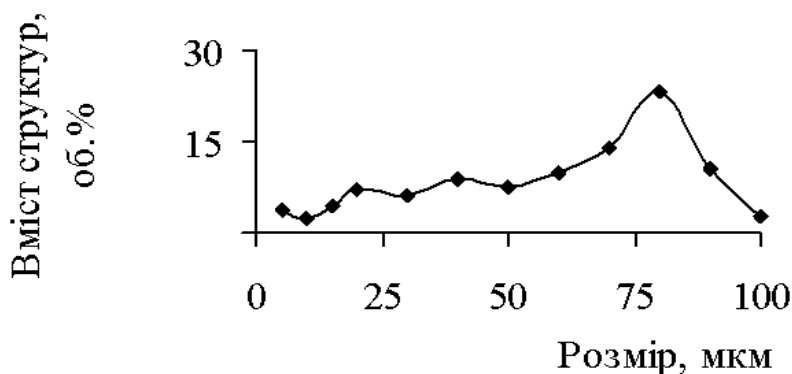


Рис. 1. Розподіл мікрочастинок за розмірами у стічній воді без обробки

Виходячи із отриманих даних, класифікації процесів підготовки води відповідно до фазово-дисперсного складу домішок у воді Л.А. Кульського та вмісту завислих речовин у воді для досліджуваної стічної води рекомендовано безреагентне видалення домішок шляхом її фільтрування крізь зернисті завантаження.

Фільтрування кризь зернисті завантаження проводили із використанням кварцового піску із розміром фракцій (0,5-1,5) мм та (1-2) мм і кварцу із розміром фракції (1-2) мм. При цьому застосування кварцового піску із розміром фракції (1-2) мм виявилось найбільш ефективним і забезпечило зниження каламутності на (58-81) % (рис. 2, крива 2), вмісту загального органічного вуглецю (ЗОВ) до 63,4 % та найменше зниження швидкості фільтрування (на 20,8 %) при тривалості процесу 8 год. Разом із тим вилучення фосфат-іонів при фільтруванні обраних стічних вод не відбувалося взагалі, що є передумовою для їх подальшої переробки.

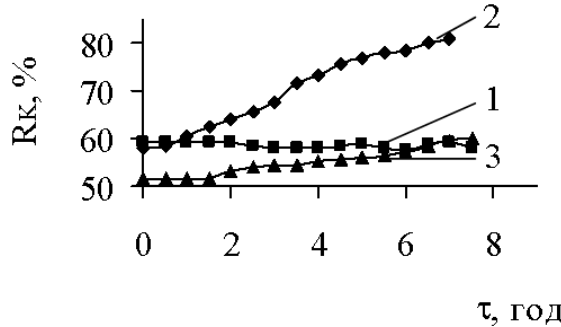


Рис. 2. Вплив тривалості фільтрування (τ) на ступінь вилучення каламутності води при використанні різних видів і фракцій фільтрувального завантаження: кварцового піску з розміром фракції (0,5-1,5) мм (1); кварцового піску з розміром фракції (1-2) мм (2) та кварцу із крупністю фракції (1-2) мм (3)

Промивку фільтрів здійснювали після кожного фільтроциклу зворотним потоком водопровідної води відповідно до вимог експлуатації фільтрів, що забезпечило відновлення робочих характеристик фільтрів на (92-94) %. Проте, при доцільності застосування для попереднього очищення стічних вод БСА фільтрування через кварцовий пісок із фракцією (1-2) мм не є достатнім для забезпечення подальшої ефективної та стабільної НФ та ЗО обробки води. Це пояснюється значеннями каламутності отриманих фільтратів ($33,4-58,2 \text{ мг/дм}^3$), що перевищують нормативи для вхідної води у НФ та ЗО установки ($< 0,6 \text{ мг/дм}^3$) у (55,7-97,0) разів.

Діагностика отриманого фільтрату лазерним експрес-методом підтвердила необхідність подальшої більш глибокої попередньої обробки води, оскільки 88,6 % мікрочастинок, які залишилися у фільтраті, мали розмір (5-30) мкм, з яких 57 % становили частинки (5-15) мкм.

В останні роки для підготовки води перед її НФ або ЗО очищенням все частіше використовують мікрофільтрацію як самостійно, так і у поєднанні із іншими методами очищення води.

Ефективність процесів мікрофільтрації води для наступної її НФ або ЗО обробки визначали на прикладі очищення стічних вод м. Києва, використовуючи керамічні трубчасті мікрофільтри із оксидної кераміки (на основі Al_2O_3) виробництва фірми «Rauschert» (Німеччина) та мікрофільтраційні мембрани із глинистих мінералів, виготовлені в ІКХХВ ім. А.В. Думанського НАН України. Фільтрацію проводили в тангенціальному режимі, що особливо важливо для вод з високим вмістом завислих речовин, оскільки це дозволяє у декілька разів знизити частоту зворотних та хімічних промивок, тобто сприяє зменшенню капітальних та експлуатаційних витрат.

Регенерацію мікрофільтрів із оксидної кераміки та МФМ проводили зворотним потоком пермеату.

Показано, що використання керамічних МФМ для попереднього очищення фосфатвмісних стічних вод із підвищеною каламутністю супроводжується меншим забиванням пор фільтруючого елементу, що покращує умови роботи установки і сприяє подовженню терміну її експлуатації. Разом із тим, застосування мікрофільтрації як самостійного методу попереднього очищення призводить до різкого зменшення питомої продуктивності (I_w) фільтруючих елементів, що робить її використання недоцільним (рис. 3, крива 2). Встановлена висока ефективність послідовного поєднання фільтрування крізь кварцовий пісок та мікрофільтрації крізь МФМ і показано, що отриманий пермеат відповідає вимогам за каламутністю до вхідної води для ЗО установок (рис. 3, крива 1'). Подальше підвищення каламутності пермеату (при тривалості процесу $> 5,4$ год) зумовлене впливом концентраційної поляризації (КП). Разом зі зниженням каламутності фосфатвмісної води, відбувалось зменшення вмісту в ній загального органічного вуглецю (ЗОВ) (рис. 4, криві 1, 1'). Водночас при безпосередній МФ стічної води спостерігалось вилучення фосфатів на (54,1-56,1) % протягом усього процесу (~ 7 год), що пояснюється їх знаходженням у воді не лише в розчинному, але і в колоїдно-дисперсному та завислому станах (рис. 4, крива 2).

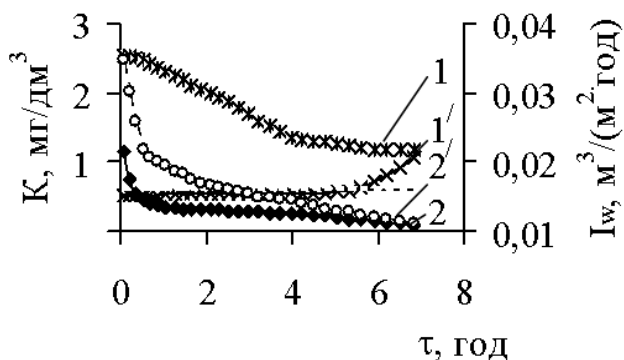


Рис. 3. Вплив тривалості процесу на каламутність (1, 1') та питому продуктивність (2, 2') при очищенні стічної води на керамічній МФМ без попередньої обробки води (1, 2) та із попереднім її фільтруванням крізь піщаний фільтр (1', 2') при $P = 0,2$ МПа. Горизонтальна пунктирна лінія відповідає вимогам за показником каламутності води, яка подається на ЗО очищення

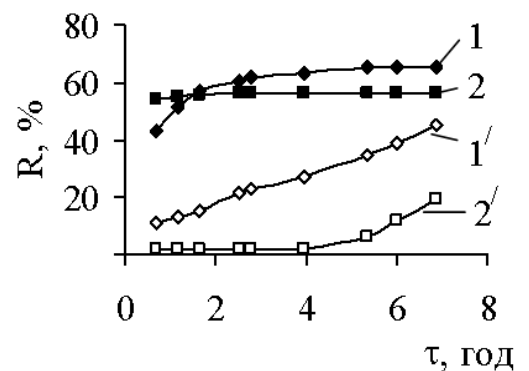


Рис. 4. Залежність коефіцієнту затримки органічних речовин (1, 1') та фосфат-іонів (2, 2') від тривалості процесу очищення стічної води на МФМ без попередньої її обробки (1, 2) та з попереднім фільтруванням крізь піщаний фільтр (1', 2') при $P = 0,2$ МПа

У випадку застосування попереднього фільтрування крізь пісок із розміром фракції (1-2) мм через менший вміст частинок забруднень в

отриманому фільтраті відбулося уповільнення забруднення МФМ завдяки чому вилучення фосфатів майже не відмічалось протягом ~ 4 год, що створило передумови для подальшої їх переробки. Дані лазерного аналізу отриманого МФ пермеату, в якому переважна кількість частинок (84,3 %) була розміром (0,5-5) мкм, підтвердили, що він задовольняє необхідні вимоги до вхідної води для ЗО установок.

Дані МФ очищення фосфатвмісних стічних вод м. Києва без та з попереднім їх фільтруванням крізь кварцовий пісок із розміром фракції (1-2) мм були оброблені графічним методом. На основі отриманих даних встановлено, що процес в усіх випадках відбувався зі зміною механізму фільтрування від поступового закупорювання пор декількома частинками до відкладення осаду забруднюючих речовин на поверхні мембрани. При цьому, попередня обробка стічної води фільтруванням сприяла уповільненню процесу закупорювання пор МФМ, покращуючи умови її роботи, що підтверджується значеннями констант фільтрування. Разом із тим застосування мікрофільтрів із оксидної кераміки супроводжувалось стрімким (2-4 хв) зменшенням значень питомої продуктивності нижче встановленої межі (10-15 %), що негативно відображалось на тривалості їх роботи. Крім того, забруднення пор мікрофільтру із оксидної кераміки відбувалось швидше і інтенсивніше, ніж МФМ, що викликало необхідність проведення додаткових промивок та негативно впливало на ефективність і стабільність процесу попередньої обробки води.

В останні роки перспективним напрямком у проведенні попередньої обробки стічних та поверхневих вод перед їх НФ або ЗО очищенням є використання ультрафільтрації (УФ), що суттєво покращує роботу ЗО установок, подовжує міжрегенераційний період, значно знижує матеріальні витрати та об'єм відходів. Водночас було виявлено, що використання ультрафільтрації для попереднього очищення фосфатвмісних вод із підвищеною каламутністю є недоцільним, оскільки призводить до швидкого зниження питомої продуктивності мембран та вилучення фосфат-іонів, що викликає необхідність дефосфатування як ретентату, так і пермеату та є небажаним для подальшої переробки фосфатів.

У **четвертому розділі** з метою оцінки можливостей НФ та ЗО низького тиску для дефосфатування води було досліджено вплив параметрів процесу (робочого тиску (P), вихідної концентрації, коефіцієнту відбору пермеату (k)) і наявності типових макрокомпонентів природних та стічних вод – Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , Mg^{2+} і Ca^{2+} – на його основні характеристики (R та I_w).

Визначення впливу робочих параметрів на НФ та ЗО дефосфатування води проводили в лабораторній комірці фронтального типу на модельних розчинах двозаміщеного фосфату натрію у дистильованій воді із вихідною концентрацією фосфат-іонів від 6 до 620 мг/дм³ та стічних водах м. Києва із вмістом фосфат-іонів (12,0-39,5) мг/дм³ після попередньої обробки останніх. При проведенні досліджень були використані мембрани таких марок: нанофільтраційна ОПМН-П (виробник ЗАТ НТЦ „Владипор”, м. Володимир, Росія), зворотньоосмотичні низьконапірні ESPA-1 (виробник фірма

Hydronautics, Nitto Denco Group Company, США) та TFC-75 (виробник фірма Osmonics Desal., США). Експерименти проводили при температурі ~ 20 °С. На основі проведених досліджень впливу робочого тиску на основні характеристики мембран встановлено, що процеси доцільно проводити при $P = 1,5$ МПа, що не суперечить паспортним даним досліджуваних мембран.

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

На основі проведених досліджень були визначені межі використання НФ та ЗО низького тиску для дефосфатування води. Встановлено, що за допомогою НФ мембрани ОПМН-П можна очистити воду від фосфат-іонів до норм ГДК на скид у каналізацію (8 мг/дм^3) в інтервалі вихідних концентрацій фосфат-іонів (6-100) та (100-130) мг/дм^3 відповідно при k 90 та 70 %. При цьому використання з цією ж метою ЗО мембран низького тиску TFC-75 та ESPA-1 дозволяє ефективно (до норм ГДК) очищати воду від фосфат-іонів при вихідному вмісті останніх відповідно до 250 і 350 мг/дм^3 . Встановлено, що із підвищенням вихідної концентрації фосфат-іонів та коефіцієнту відбору пермеату затримуюча здатність (R) практично не змінюється, а залишковий вміст компоненту в пермеаті зростає (табл. 1, рис. 5-6).

Таблиця 1

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

$C_{\text{вих}}, \text{ мг/дм}^3$	Коефіцієнт відбору, % / $C_{\text{перм}}, \text{ мг/дм}^3$						
	30	40	50	60	70	80	90
6	0,15	0,15	0,15	0,15	0,2	0,2	0,2
30	0,5	0,65	0,65	0,65	0,75	0,85	1,5
60	0,75	0,75	0,75	1,0	2,0	3,0	4,5
100	4,51	4,96	6,31	5,73	6,12	6,71	8,14
120	5,27	5,81	6,36	6,9	7,45	8,31	9,62
130	5,62	6,20	6,81	7,38	7,98	8,7	10,34
150	6,29	6,96	7,65	8,33	9,02	10,3	11,73
200	7,72	8,62	9,54	10,43	11,36	12,4	14,98

Примітка: жирним шрифтом відмічені значення концентрацій фосфат-іонів, які перевищують норми ГДК на скид у каналізацію (8 мг/дм^3).

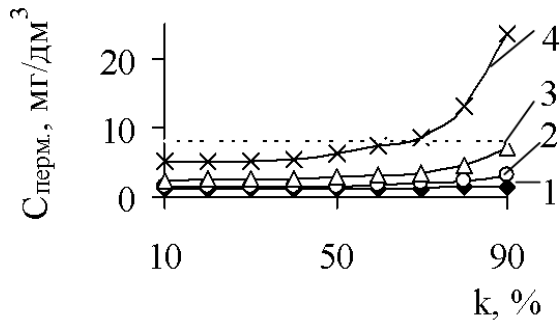


Рис. 5. Залежність залишкового вмісту фосфат-іонів у пермеаті від коефіцієнту його відбору при використанні мембрани TFC-75 та вихідному вмісту фосфат-іонів у розчині, мг/дм³: 1 – 10,25; 2 – 48; 3 – 102; 4 – 254; P = 1,5 МПа, pH = 6,5-7,5

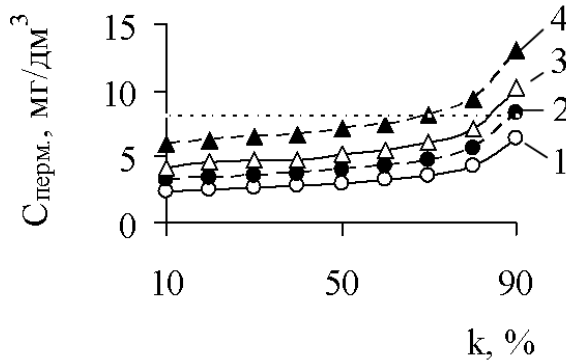


Рис. 6. Залежність залишкового вмісту фосфат-іонів у пермеаті від коефіцієнту його відбору при використанні мембрани ESPA-1 при вихідному вмісту фосфат-іонів у розчині, мг/дм³: 1 – 200; 2 – 250; 3 – 300; 4 – 350; P = 1,5 МПа; pH = 7,4-7,8

Примітка: пунктирна лінія відповідає ГДК фосфатів на скид у каналізацію

Стічні води характеризуються широким спектром забруднень, які можуть суттєво позначатися на ефективності процесу розділення, тому необхідно визначити їх вплив на НФ дефосфатування води. Дослідження типових макрокомпонентів природних та стічних вод на цей процес проводили при використанні модельних розчинів фосфат-іонів із концентрацією 25,0 мг/дм³ в дистильованій воді, що відповідало середній концентрації фосфат-іонів у стічних водах.

Встановлено, що наявність у воді інших аніонів, а саме хлорид-, сульфат-, гідрокарбонат-іонів у концентраціях (25-500) мг/дм³ практично не впливала на затримуючу здатність мембрани ОПМН-П за фосфат-іонами до коефіцієнту відбору пермеату < 50 % (рис. 7-8).

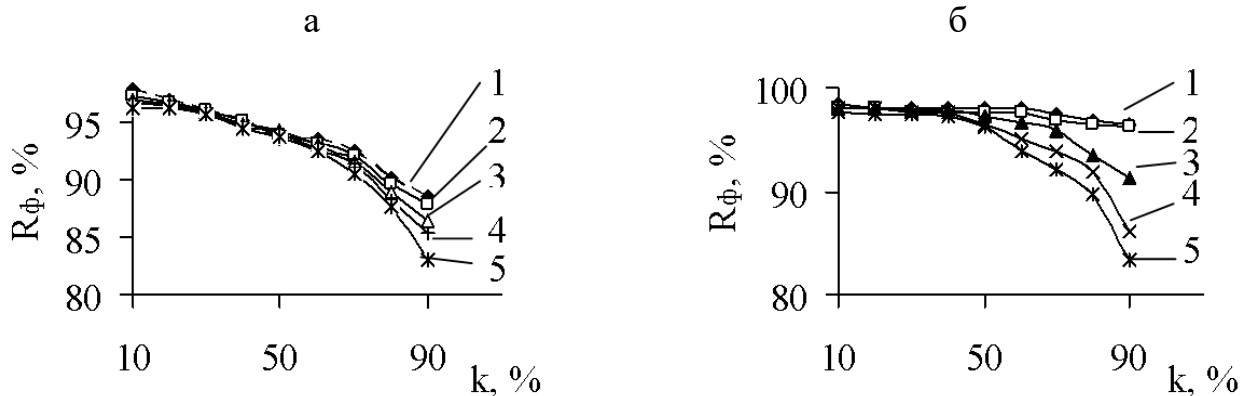


Рис. 7. Залежність затримуючої здатності за фосфат-іонами мембрани ОПМН-П від коефіцієнту відбору пермеату при P = 1,5 МПа і концентраціях хлорид-іонів (а) та сульфат-іонів (б), мг/дм³: 1 – 25; 2 – 50; 3 – 100,2; 4 – 250; 5 – 500

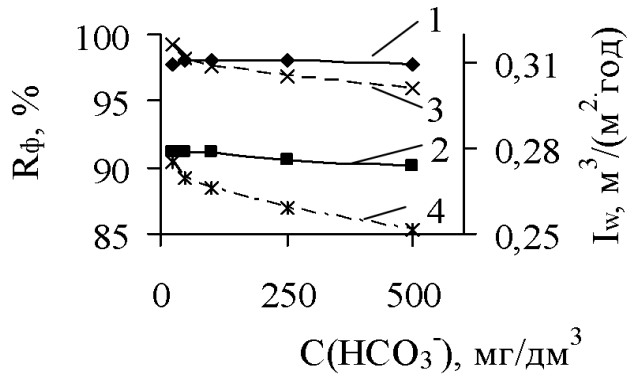


Рис. 8. Залежність затримуючої здатності мембрани ОПМН-П за фосфат-іонами (1, 2) та її питомої продуктивності (3, 4) від концентрації гідрокарбонат-іонів при $k = 10\%$ (1, 3) та $k = 90\%$ (2, 4); $P = 1,5 \text{ МПа}$; $C_\phi = 25 \text{ мг/дм}^3$; $C_\phi = 25 \text{ мг/дм}^3$, $\text{pH} = 7,67-8,38$

Подальше підвищення значень коефіцієнту відбору пермеату супроводжувалось зменшенням затримуючої здатності НФ мембрани за фосфатами на (2-10) %, що обумовлено впливом на процес КП.

Наявність у фосфатвмісних водах катіонів Mg^{2+} із концентрацією $< 50 \text{ мг/дм}^3$ при $k < 50\%$ практично не впливала на затримуючу здатність мембрани за фосфатами (R_ϕ) (рис. 9, криві 1-2), тоді як при концентрації Mg^{2+} у розчині до 100 мг/дм^3 значення R_ϕ знижувались (крива 3), що пов'язано зі зменшенням негативного заряду мембрани, обумовленим взаємодією катіонів магнію з її функціональними групами. При подальшому підвищенні концентрації іонів Mg^{2+} (до 250 та 500 мг/дм^3) R_ϕ зростала (криві 4-5), що, очевидно, пов'язано з утворенням у примембранній області малорозчинних фосфатів магнію. Присутність у фосфатвмісних водах іонів кальцію із концентрацією $\leq 100 \text{ мг/дм}^3$ при $k < 90\%$ покращувала затримуючу здатність мембрани (на $\sim 2,5\%$), що спричинено утворенням малорозчинних фосфатів кальцію (рис. 10).

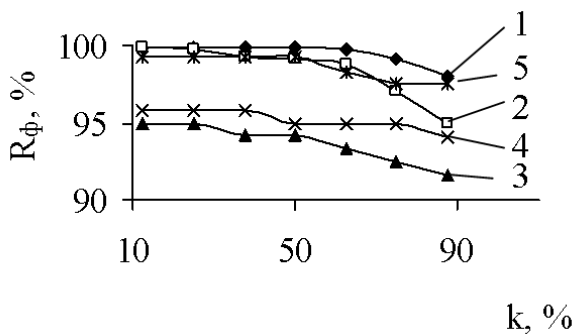


Рис. 9. Залежність затримуючої здатності за фосфат-іонами мембрани ОПМН-П від коефіцієнту відбору пермеату при $P = 1,5 \text{ МПа}$ при концентраціях магній-іонів, мг/дм^3 : 1 – 25; 2 – 50; 3 – 100,2; 4 – 250; 5 – 500; ; $C_\phi = 25 \text{ мг/дм}^3$

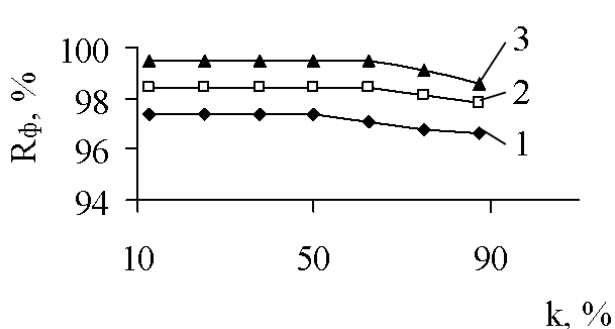


Рис. 10. Залежність затримуючої здатності за фосфат-іонами мембрани ОПМН-П від коефіцієнту відбору пермеату при $P = 1,5 \text{ МПа}$ при концентраціях іонів кальцію, мг/дм^3 : 1 – 12,5; 2 – 50; 3 – 100; $C_\phi = 25 \text{ мг/дм}^3$

Випробування дослідно-промислової установки рулонного типу, виготовленої в ІКХХВ ім. А.В. Думанського НАН України і оснащеної рулонним елементом ESPA1-4040, показали високу ефективність очищення реальних стічних вод від фосфатів – концентрація фосфат-іонів у пермеаті становила $\sim (0,21-0,56)$ мг/дм³, що є значно меншим за норми ГДК на скид у каналізацію. Отримані результати свідчать про ефективність і доцільність очищення фосфатвмісних вод у лабораторних (рис. 11) та промислових умовах методами НФ та ЗО низького тиску із використанням мембран відповідно ОПМН-П, TFC-75 та ESPA-1.

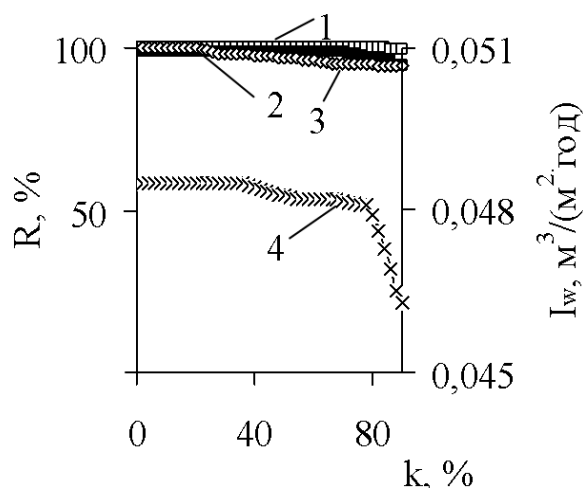


Рис. 11. Вплив коефіцієнту відбору пермеату на каламутність (1), затримуючу здатність за фосфат-іонами (2), загальний органічний вуглець (3) і питому продуктивність (4) зворотньоосмотичної мембрани TFC-75 при очищенні води, попередньо відфільтрованої крізь піщаний фільтр із наступною її мікрофільтрацією крізь керамічну мембрану із глинистих мінералів. Показники вхідної води, мг/дм³: каламутність – 0,529; $C_{\text{ф}} = 15,5$

Результати обробки кінетичних даних ЗО очищення показали, що при $k \leq 38\%$ забивання пор не відбувалось. Подальше підвищення коефіцієнту відбору пермеату супроводжувалось зміною механізмів із переходом до фільтрування із поступовим закупорюванням пор кількома частинками та наступним проходженням процесу за проміжним механізмом. При цьому константа фільтрування, яка характеризує інтенсивність процесу закупорювання пор мембрани кількома частинками, який вважається найбільш невідгідним механізмом фільтрування з точки зору тривалості ефективної експлуатації мембран, мала відносно невелике значення і становила $k_2 = 0,0536 \cdot 10^{-8} \text{ м}^{-1}$. Отже, в даному випадку забивання пор мембрани практично не змінювало її робочих характеристик, про що свідчать експериментальні дані (рис. 11). Ресурсні випробування дослідно-промислової установки рулонного типу показали стабільність робочих характеристик мембранного елементу при очищенні фосфатвмісних стічних вод.

П'ятий розділ роботи присвячено переробці фосфатвмісних ретентатів, які утворилися при НФ та ЗО дефосфатуванні води, у комплексне мінеральне добриво (струвіт).

Встановлено, що очищення розчинів із вмістом фосфат-іонів (6-110) мг/дм³ нанофільтрацією та зворотним осмосом низького тиску при 90 %-ому відборі пермеату дозволяє сконцентрувати фосфат-іони в ретентаті до (57,7-1071,3) мг/дм³, що викликає необхідність їх подальшої обробки, яку проводили шляхом вилучення фосфатів із водних розчинів у вигляді струвіту

– комплексного мінерального добрива пролонгованої дії, що містить одночасно азот, фосфор та магній.

Визначено оптимальні значення технологічних параметрів для забезпечення високої ефективності процесу (96,4-96,9 %). За осаджувач було обрано суміш хлориду амонію та його гідроксиду при їх молярному співвідношенні відповідно 1:4 та хлориду магнію, вихідне значення рН реакційної суміші 10,5-11,0 і співвідношення $\text{PO}_4^{3-}:\text{NH}_4^+:\text{Mg}^{2+} = 1:1:2$. Встановлено, що водні розчини із відносно низькою концентрацією фосфат-іонів ($C_{\text{ф}} < 100 \text{ мг/дм}^3$) піддаються менш повному очищенню (рис. 12).

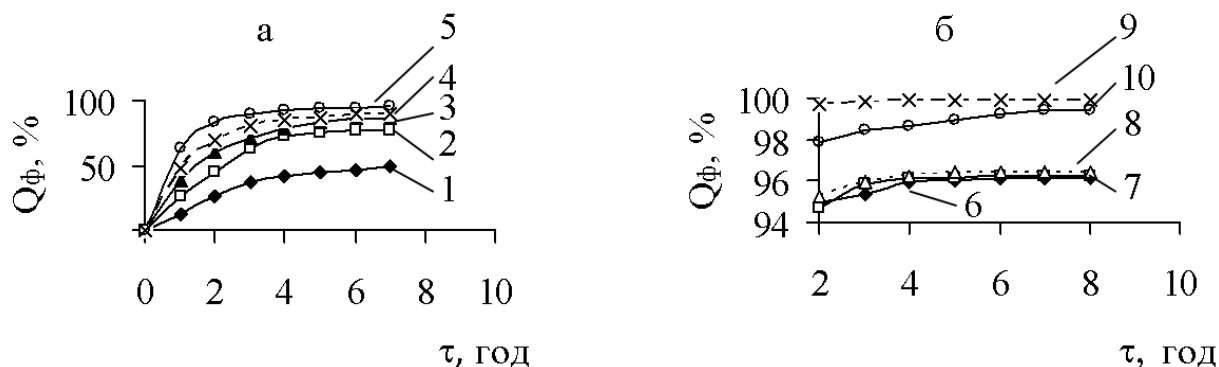


Рис. 12. Видалення фосфат-іонів при співвідношенні $\text{PO}_4^{3-}:\text{NH}_4^+:\text{Mg}^{2+} = 1:1:2$ та $\text{pH}_{\text{вих.}} = 11,0$. а – при вихідній концентрації PO_4^{3-} , мг/дм^3 : 25 – (1); 40 – (2); 50 – (3); 75 – (4); 100 – (5); б – при вихідній концентрації PO_4^{3-} , мг/дм^3 250 – (6); 500 – (7); 1000 – (8); 1500-2500 – (9); 3000 – (10)

Проведено визначення розміру частинок струвиту та розподілу їх в об'ємі дисперсійного середовища методом лазерної дифракції (рис. 13). Показано, що (66,7-76) об.% фракційного складу осаду представлено частинками розміром (2,5-20) мкм, з яких більше половини мають розмір (6-20) мкм.

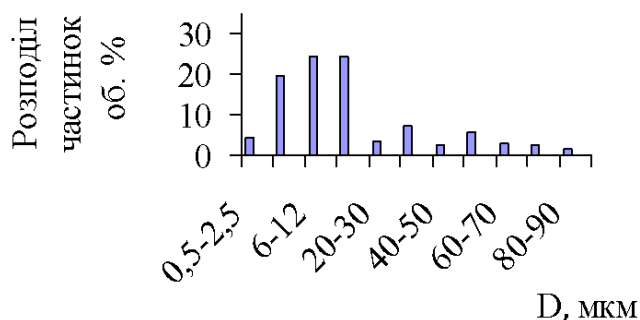


Рис. 13. Розподіл мікрочастинок за об'ємом через 2 хв після додавання осадуювача за умов забезпечення максимального ступеня вилучення фосфатів ($\text{PO}_4^{3-}:\text{NH}_4^+:\text{Mg}^{2+} = 1:1:2$, $\text{pH}_{\text{вих.}} = 10,5$)

Встановлена доцільність використання обраного методу для дефосфатування баромембранних ретентатів стічних вод БСА м. Києва, яке привело до зниження вмісту фосфат-іонів на (95,1-97,8)% і їх вміст у маточному розчині становив (4,8-6,9) мг/дм^3 , що задовольняє вимогам ГДК за фосфатами на скид у каналізацію (8 мг/дм^3). При цьому, наявність іонів кальцію сприяє незначному уповільненню утворення струвиту та спричиняє повніше висадження фосфатів внаслідок проходження побічного процесу –

утворення фосфатів кальцію, що також використовують як мінеральні добрива.

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

ВИСНОВКИ

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

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

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

3. Встановлено, що наявність у фосфатвмісних водах іонів Cl^- , SO_4^{2-} та HCO_3^- у концентраціях ($25-500$) мг/дм³ практично не впливала на затримуючу здатність мембрани ОПМН-П за фосфат-іонами до коефіцієнту відбору пермеату < 50 %. Підвищення значень останнього показника супроводжувалось зменшенням затримуючої здатності мембрани за фосфатами на ($2-10$) %, що обумовлено впливом на процес концентраційної поляризації. Присутність у фосфатвмісних водах катіонів Mg^{2+} із концентрацією < 50 мг/дм³ при коефіцієнті відбору пермеату до 50 % практично не впливала на затримуючу здатність мембрани за фосфатами, тоді як при концентрації Mg^{2+} у розчині до 100 мг/дм³ затримуюча здатність мембрани за фосфатами знижувалась (~ 3 %) що пов'язано зі зменшенням негативного заряду мембрани. При подальшому підвищенні концентрації іонів Mg^{2+} (до 250 та 500 мг/дм³) затримуюча здатність мембрани за фосфатами зростала, що може бути пов'язано із утворенням у примембранній області малорозчинних фосфатів магнію. Наявність у фосфатвмісних водах іонів кальцію із концентрацією ≤ 100 мг/дм³ при коефіцієнті відбору пермеату

< 90 % покращувала затримуючу здатність мембрани (на ~ 2,5 %), що спричинено утворенням малорозчинних фосфатів кальцію.

4. Показано, що при дефосфатуванні стічних вод БСА м. Києва із вихідним вмістом фосфатів (12,0-39,5) мг/дм³ на дослідно-промисловій зворотноосмотичній установці з мембранним рулонним елементом ESPA1-4040 при робочому тиску 1,0 МПа та коефіцієнті відбору пермеату 80 % концентрація фосфат-іонів у пермеаті зменшувалась до (0,21-0,55) мг/дм³, що значно нижче їх ГДК на скид у каналізацію. Ресурсні випробування показали стабільну роботу дослідно-промислової установки.

5. В процесі запропонованого баромембранного очищення стічних вод БСА досягнуто максимальне концентрування фосфатів у ретентатах заключної стадії обробки (нанофільтрація або зворотний осмос низького тиску). Запропоновано використовувати суміш хлориду амонію з гідроксидом амонію при їх молярному співвідношенні відповідно 1:4 і хлориду магнію при іонному співвідношенні $\text{PO}_4^{3-}:\text{NH}_4^+:\text{Mg}^{2+} = 1:1:2$, вихідному значенні рН середовища 10,5-11,0 та тривалості перемішування (5-10) хв для осадження фосфатів із отриманих концентратів у вигляді струвіту (вихід фосфат-іонів в осад – 95,1-97,8 %). Встановлено, що (66,7-76,0) об.% фракційного складу осаду представлено частинками (2,5-20) мкм.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

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

Проведення експериментів зі зворотноосмотичного та нанофільтраційного очищення води від фосфат-іонів та визначення їх концентрації. Обговорення результатів та написання статті.

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

Планування та проведення основного обсягу експериментальних робіт з очищення води від фосфат-іонів зворотним осмосом низького тиску та визначення їх концентрацій. Обробка й узагальнення отриманих даних та написання статті.

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

Планування та проведення експериментальних робіт з передмембранного очищення фосфатовмісних стічних вод із підвищеною каламутністю методами фільтрування крізь зернисті завантаження, мікро- та ультрафільтрації. Визначення каламутності та концентрації фосфат-іонів отриманих фільтратів. Обробка й обговорення результатів, написання статті.

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

Планування та проведення основного обсягу експериментальних робіт з переробки ретентатів зворотноосмотичного дефосфатування, аналіз очищеної води на вміст фосфат-іонів, іонів магнію й амонію, рН та каламутність. Обговорення й узагальнення отриманих результатів. Написання та оформлення статті.

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

Планування та проведення основного обсягу експериментальних робіт з мікрофільтраційної обробки господарсько-побутових стічних вод. Визначення каламутності та вмісту фосфат-іонів в отриманих фільтрах. Обробка отриманих даних та написання статті.

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

Планування та проведення експериментів з очищення фосфатовмісних стічних вод із підвищеною каламутністю та переробки утворених ретентатів. Визначення каламутності і рН утворених розчинів та аналіз останніх на вміст фосфат-іонів, іонів амонію та магнію. Обробка й узагальнення отриманих даних. Написання та оформлення патенту.

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

8. Семінська О., Балакіна М., Кучерук Д. Дослідження можливостей наночільтрації в очищенні фосфатовмісних вод // Мембранні процеси та обладнання в харчових технологіях та інженерії: Збірка тез доповідей Всеукраїнської наук.-практ. конференції молодих учених і студентів (Київ, 25-26 листопада 2014). Київ, 2014. С. 32.

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

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

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

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

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

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

15. Семінська О.О., Балакіна М.М., Кучерук Д.Д. Передмембранна обробка стічних вод м. Києва // Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти: Матеріали IV Міжнародної науково-практичної конференції (26-28 жовтня 2016 р., м. Київ, Україна). Київ, 2016. С. 163-164.

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

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

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

7-18: Планування та проведення експериментальних робіт. Аналіз вихідної води, пермеату, ретентату та маточного розчину на вміст фосфат-, сульфат-, хлорид-, гідрокарбонат-іонів, іонів амонію та магнію, визначення каламутності та рН досліджуваних водних розчинів. Обробка отриманих даних, написання та оформлення тез доповідей.

АНОТАЦІЯ

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

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

Дисертаційна робота присвячена створенню наукових засад комплексного очищення води від фосфатів із отриманням добрива на основі

баромембранних та інших фізико-хімічних методів, спрямованих на зниження ризику забруднення природних вод.

Встановлено, що поєднання фільтрування крізь кварцовий пісок із розміром фракції (1-2) мм з наступною мікрофільтрацією через мембрани із глинистих мінералів є найбільш раціональним методом попередньої обробки фосфатвмісних стічних вод із підвищеною каламутністю для їх подальшого НФ або ЗО очищення. Показано, що наявність хлорид-, сульфат- та гідрокарбонат-іонів у фосфатвмісних водах при коефіцієнті відбору < 50 % практично не впливає на затримуючу здатність мембрани ОПМН-П за фосфатами. При цьому присутність іонів магнію ($250-500 \text{ мг/дм}^3$) або кальцій-іонів ($> 12,5 \text{ мг/дм}^3$) приводить до підвищення затримуючої здатності досліджуваної мембрани за фосфатами. Визначено межі застосування методів НФ та ЗО низького тиску для дефосфатування води, що дозволяє очищувати воду до норм ГДК за фосфатами, та умови максимального видалення фосфат-іонів (95,1-97,8 %) із утворених ретентатів у вигляді комплексного мінерального добрива (струвіту). Розроблено спосіб очищення побутових стічних вод від фосфатів.

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

АННОТАЦИЯ

Семинская О.О. Дефосфатирование сточных вод баромембранными методами с получением удобрения. – Квалификационная научная работа на правах рукописи.

Диссертация на соискание научной степени кандидата химических наук (доктора философии) по специальности 21.06.01 «Экологическая безопасность». – Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАН Украины, Киев, 2018.

Диссертационная работа посвящена созданию научных основ комплексной очистки воды от фосфатов с получением удобрения на основе баромембранных и других физико-химических методов, направленных на снижение риска загрязнения природных вод.

Установлено, что сочетание фильтрования через кварцевый песок с размером фракции (1-2) мм с последующей микрофильтрацией через мембраны из глинистых минералов является наиболее рациональным методом предварительной обработки фосфатсодержащих сточных вод с повышенной мутностью для их дальнейшей нанофильтрационной (НФ) или обратноосмотической (ОО) очистки. Показано, что присутствие хлорид-, сульфат- и гидрокарбонат-ионов в фосфатных водах при коэффициенте отбора пермеата < 50 % практически не влияет на задерживающую способность мембраны ОПМН-П по фосфатам. При этом присутствие ионов магния ($250-500$) мг/дм^3 или кальция ($> 12,5 \text{ мг/дм}^3$) приводит к повышению задерживающей способности исследованной мембраны по фосфатам.

Определены границы применения методов НФ и ОО низкого давления для дефосфатирования воды, что позволяет очищать воду до норм ПДК по фосфатам, и условия максимального удаления фосфат-ионов (95,1-97,8 %) из полученных ретентатов в виде комплексного минерального удобрения (струвита). Разработан способ очистки бытовых сточных вод от фосфатов.

Ключевые слова: сточные воды, очистка, фосфаты, домембранная подготовка, керамические микрофльтрационные мембраны из глинистых минералов, нанофльтрация, обратный осмос низкого давления, струвит.

ABSTRACT

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

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

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

For this purpose, the possibility of implementing two membrane methods – nanofiltration (NF) and low pressure reverse osmosis (RO) were considered on the example of Bortnichesky Station of Aeration (BSA) sewage of Kyiv. However, the use of both baromembrane methods for the purification of phosphate-containing wastewater that is usually characterized by high content of suspended matter and turbidity requires preliminary preparation of the source water to prevent damage and contamination of the membranes.

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

On the basis of obtained data the usages of non-reagent impurities extraction by filtration of water through granular media was recommended. The application of quartz sand with a fraction of (1-2) mm proved to be the most effective and provided a reduction of turbidity by (58-81) %, a content of total organic carbon (TOC) to 63.4 % and a slight decrease in the filtration rate (by 20.8 %) with a duration of 8 hours. At the same time the removal of phosphate ions during the filtration of selected sewage have not occur at all, that is a prerequisite for their further processing. It is expedient to use filtering through quartz sand with a fraction of (1-2) mm for pretreatment of BSA sewage. It is not sufficient to provide further effective and stable nanofiltration and reverse osmosis water treatment. It could be explained by turbidity of the obtained filtrates (33.4-58.2 mg/dm³), that exceeds the standards for the feed water at (55.7-97.0) times.

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

microfilters made of oxide ceramics (manufactured by Rauschert, Germany) and microfiltration membranes (MFM) from clay minerals (manufactured by the A.V. Dumansky Institute of Colloid and Water Chemistry (ICWC) of NAS of Ukraine). The obtained results testify to the expediency of using a combination of filtration through quartz sand with a grain size of (1-2) mm fraction, followed by microfiltration through membranes from clay minerals as a method of pretreatment of phosphate-containing wastewater with high turbidity for their subsequent NF or RO purification.

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

It has been established that the addition of chloride, sulphate, and bicarbonate ions in concentrations (25-500) mg/dm³ in the initial solution practically did not affect the lagging capacity of the OPMN-P membrane for phosphate ions to the permeate selection coefficient < 50 %. The presence in phosphate-containing water magnesium or calcium ion concentration of (250-500) mg/dm³ or ≤ 100 mg/dm³ respectively with a coefficient selection permeate <90% improved trapping ability of the membrane, that is caused by the formation of insoluble magnesium phosphate or calcium phosphate.

Testing of a pilot-industrial installation of a roll type, manufactured in A.V. Dumansky ICWC of NAS of Ukraine and equipped with a roll element ESPA1-4040 showed a high efficiency of purification of real waste water from phosphates (the concentration of phosphate ions in permeate was ~ (0.21-0.56) mg/dm³, that is significantly lower than the MAD. The obtained results show the efficiency and expediency of phosphate-containing waters treatment in laboratory and industrial conditions by the methods of NF and RO using membranes, respectively, OPMN-P, TFC-75 and ESPA-1.

Optimal values of technological parameters of processing phosphate-containing concentrates were determined (efficiency of the process was 96.4-96.9 %). It was found that aqueous solutions with a relatively low concentration of phosphate ions ($C < 100$ mg/dm³) are subjected to less complete purification.

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

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