

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

ПЕТРИЧЕНКО АЛЬОНА ІГОРІВНА



УДК504.45.058;628.16:628.3:66.097.5

**ЗАХИСТ ВОДОЙМ ВІД ЗАБРУДНЕННЯ СПОЛУКАМИ
АЗОТУ ТА ФОСФОРУ**

21.06.01 – екологічна безпека

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Київ – 2019

Дисертацією є рукопис

Робота виконана на кафедрі екології та технології рослинних полімерів Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» Міністерства освіти і науки України

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

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, доцент
Сакалова Галина Володимирівна
Вінницький державний педагогічний університет
імені Михайла Коцюбинського,
професор кафедри хімії та методики навчання хімії

кандидат технічних наук, доцент
Сабадаш Віра Василівна
Національний університет «Львівська політехніка»,
доцент кафедри екології та збалансованого
природокористування

Захист відбудеться "02" квітня 2019 р. о 14 год. 30 хв. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.002.05 у Національному технічному університеті України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» за адресою: 03056, м. Київ, просп. Перемоги, 37, корп. 19, ауд. 201/1.

З дисертацією можна ознайомитись у науково-технічній бібліотеці ім. Г. І. Денисенка Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», за адресою: 03056, м. Київ, просп. Перемоги, 37.

Автореферат розісланий "1" березня 2019 року.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради



О. І. Іваненко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. На сьогодні в усьому світі нагальною є проблема раціонального водокористування. З огляду на це актуальним залишається питання ефективної очистки стічних вод та якісної підготовки питної води.

Через зростаючу антропогенну діяльність щорічно збільшується споживання води. Відомо, що в Україні середньодобова витрата води на людину становить 250 – 300 дм³, і вода, яка подається споживачу, не завжди відповідає встановленим нормам. Це пояснюється надмірним забрудненням природних водойм та неспроможністю застарілих систем очистки води забезпечити якісну водопідготовку.

Результатом неналежної очистки стічних вод може стати прискорена евтрофікація водойм, головною причиною якої є надлишок біогенних елементів. До них відносяться сполуки азоту та фосфору, присутність яких сприяє розвитку водної флори та приросту зоопланктону, що спричиняє зниження концентрації кисню у воді. В подальшому евтрофні водойми заростають та з часом перетворюються на болота, що призводить до ряду проблем при водопідготовці з таких водойм.

Основними джерелами потрапляння біогенних елементів у природні водойми є господарсько-побутові стоки, скиди із тваринницьких ферм та комплексів, стоки від виробництва добрив, а також вимивання з ґрунту в результаті неправильного використання добрив.

Оскільки в деяких регіонах України до цього часу відчувається нестача якісної питної води, важливою є розробка нових і покращення існуючих технологій очистки та доочистки води.

Для видалення з води сполук азоту та фосфору зазвичай використовуються технології біологічного розкладу, що зазвичай протікають дуже повільно та багато в чому залежать від умов, в яких проходить процес. Також для видалення біогенних елементів можуть використовуватися іонообмінні, баромембранні та реагентні методи, але разом з тим виникає проблема утилізації концентрованих розчинів. Тому важливим є створення ефективних комплексних маловідходних технологій очищення води від біогенних сполук.

Зв'язок роботи з науковими роботами, планами, темами. Робота виконувалась на кафедрі екології та технології рослинних полімерів Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» по пріоритетному напрямку «Збереження навколишнього середовища та сталий розвиток» на замовлення Міністерства освіти і науки України в межах держбюджетних науково-дослідних робіт «Розробка нових реагентів, матеріалів та технологій водоочищення для замкнутих водоциркуляційних систем» (№ держреєстрації 0114U000546), «Захист поверхневих водойм від забруднення біогенними елементами та іонами важких металів» (№ держреєстрації 0116U003766), «Застосування електролізу при

створенні безвідходних процесів очищення води» (№ держреєстрації 0118U002086), в яких автор був виконавцем.

Мета і задачі досліджень. Метою роботи було створення ефективних технологій вилучення біогенних елементів із води, використовуючи для цього біологічні, іонообмінні та електрохімічні процеси з можливістю отримання рідких добрив.

Для досягнення поставленої мети і успішного вирішення задачі попередження евтрофікації водойм та підготовки якісної питної води були поставлені наступні завдання:

- вивчення біологічних процесів вилучення іонів амонію з води та визначення оптимального завантаження для ефективної адаптації та розвитку мікроценозу;

- оцінка процесів іонообмінного вилучення амонію з води на катіонітах в залежності від складу води, її жорсткості та форми іонів, розробка ефективних методів регенерації іонітів;

- визначення ефективності процесів вилучення іонів амонію на цеоліті в залежності від початкової концентрації амонію та присутності іонів жорсткості у воді;

- опрацювання процесів анодного окислення сполук амонію у однокамерному та двокамерному електролізерах, оцінка впливу хлоридів та сульфатів на процеси електролізу;

- вивчення процесів іонообмінного вилучення нітратів та фосфатів із води на аніонітах різної сили, розробка методів регенерації аніонітів з перспективою отримання матеріалів для виробництва рідких добрив;

- дослідження процесів реагентного висадження фосфатів сполуками магнію, заліза та алюмінію, вивчення процесів електрохімічного коагулювання фосфатів у однокамерному електролізері при використанні сталюого та алюмінієвого анодів.

Об'єкт дослідження – екологічна безпека в галузі промислового та господарсько-побутового водокористування.

Предмет дослідження – процеси біологічного, іонообмінного, реагентного та електрохімічного вилучення біогенних сполук із води, переробка та утилізація утворених відходів.

Методи дослідження. Лабораторні дослідження очистки води проводились при використанні біологічних, іонообмінних, реагентних та електрохімічних методів водоочистки. Для контролювання фізико-хімічних процесів очистки та вимірювання концентрацій речовин у воді застосовували титриметричний, спектрофотометричний і потенціометричний методи аналізу. Оцінку якості проведених досліджень та достовірності експериментальних даних проводили за допомогою математичних методів обробки даних.

Наукова новизна одержаних результатів. При вирішенні наукової задачі по встановленню основних закономірностей ефективного очищення води від сполук біогенних елементів – азоту та фосфору, визначенню основних

напрямків переробки утворених рідких відходів було

уперше:

- встановлено, що для ефективного біологічного окислення сполук амонію найкращим завантаженням біореактора є полістирольні блоки з додаванням глинистих матеріалів та інокуляційний матеріал, отриманий з гіполімніотичної зони озера;

- визначено закономірності вилучення іонів амонію, нітратів та фосфатів з водних розчинів з урахуванням селективності іонообмінних та сорбційних матеріалів по різних катіонах та аніонах в залежності від іонного складу водних розчинів, реакції середовища, лужності, жорсткості та інших характеристик води, визначено параметри процесів ефективної десорбції сполук біогенних елементів із забезпеченням повної переробки утворених відходів в мінеральні добрива;

- встановлено залежності ступеня конверсії іонів амонію від параметрів процесів його анодного окислення, включаючи реакцію середовища, іонний склад розчинів, анодну густину струму, час обробки розчину при проведенні електролізу в одно- та двокамерних електролізерах;

- визначено залежність ефективності процесів видалення фосфатів електрохімічним коагулюванням із розчинів у однокамерному електролізері від складу розчину, типу аноду та параметрів процесу електролізу;

удосконалено іонообмінні процеси розділення фосфатів, нітратів та сульфатів для забезпечення ефективною переробки сольових відходів з отриманням продуктів, придатних для повторного використання;

подальшого розвитку набуло уявлення про сорбційне вилучення іонів амонію на цеолітах в присутності іонів жорсткості.

Практичне значення одержаних результатів. В роботі визначено параметри виділення та адаптації необхідного для біологічного видалення амонію мікроценозу, що дозволить прискорити процес нарощування біоплівки.

Встановлено граничну ємність цеолітів по іонах амонію в присутності іонів жорсткості. Запропоновано використовувати насичені амонієм цеоліти як добриво з поступовим вивільненням амонію.

Визначено, що при використанні розчинів азотної та фосфорної кислот можливо ефективно регенерувати катіоніт з подальшою можливістю переробки отриманих регенераційних розчинів у мінеральні добрива.

Запропоновано комплексну технологію очистки води від фосфатів та нітратів, який включає процес регенерації аніонітів розчинами, що містять сполуки амонію та калію.

Розроблено технологію електрохімічної переробки розчинів, що містять амоній з одночасним знезараженням води сполуками кисню та активного хлору. Цей метод дозволяє повністю видаляти будь-які концентрації амонію з розчинів при невеликих затратах.

Вивчено процеси електрохімічного коагулювання фосфатів, що дозволить ефективно та швидко видаляти фосфати з води без надмірної витрати реагентів.

Приведено технологічні схеми процесів очистки води від біогенних елементів, які дають змогу вирішити проблему комплексної очистки стічних вод без утворення небезпечних концентратів.

Технологічні процеси вилучення нітратів та фосфатів із очищеної води апробовані на очисних спорудах Бортницької станції аерації, підприємством ТОВ «Аква Форсайт» впроваджена установка по доочищенню артезіанської води від нітратів.

Особистий внесок здобувача. Особисто здобувачем виконані критичний огляд та аналіз літератури, основні експериментальні дослідження, обробка отриманих результатів, презентація доповідей на наукових конференціях, підготовка та оформлення друкованих робіт, приведених в списку публікацій автореферату [1-33]. В спільних працях автору належить наступне: [1, 5] – вивчено процеси іонообмінного очищення води від нітратів та фосфатів та досліджено переробку регенераційних розчинів з метою отриманням рідких мінеральних добрив; [4, 6] – досліджено процеси іонообмінного вилучення амонію на катіонітах та цеоліті; [3] – вивчено ефективність вилучення амонію в залежності від використаного інокуляційного матеріалу та завантаження; [2, 7, 8] – визначено ефективність видалення амонію та фосфатів із води електрохімічним методом; [9] – запропоновано спосіб пом'якшення води.

Апробація результатів дисертації. Результати досліджень були апробовані та представлені на конференціях: ІХ Міжнародній науково-практичній конференції молодих вчених «Екологічний інтелект – 2014» (м. Дніпропетровськ, 2014 р.); Міжнародній науково-практичній конференції «Природне агровиробництво в Україні: проблеми становлення, перспективи розвитку» (м. Дніпропетровськ, 2015 р.); ІІІ – V Міжнародних науково-практичних конференціях «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти» (м. Київ, 2015 – 2017 рр.); X – XII Міжнародних науково-технічних конференціях «Проблеми екології та енергозбереження в суднобудуванні» (м. Миколаїв, 2015 – 2017 рр.); Міжнародному науковому симпозіумі «Неделя еколога 2015» (м. Дніпродзержинськ, 2015 р.); Всеукраїнській студентській науковій конференції з міжнародною участю «Наукова Україна» (м. Дніпропетровськ, 2015 р.); VII Міжнародній науково-технічній конференції «Сучасні проблеми технології неорганічних речовин та ресурсозбереження» (м. Дніпропетровськ, 2015 р.); XVIII Міжнародній науково-практичній конференції студентів, аспірантів і молодих учених «Екологія. Людина. Суспільство» (м. Київ, 2015 р.); XI Міжнародній науковій конференції студентів та молодих вчених «Наука и образование 2016» (м. Астана, 2016 р.); IV Міжнародному конгресі «Сталий розвиток: Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування» (м. Львів, 2016 р.); V Міжнародній науково-практичній конференції «Сучасні проблеми біології, екології та хімії» (м. Запоріжжя, 2017 р.); IV Міжнародному молодіжному конгресі «Захист навколишнього середовища. Збалансоване природокористування» (м. Львів, 2017 р.);

XI – XII Всеукраїнських науково-практичних конференціях молодих учених та студентів «Екологічна безпека держави» (м. Київ, 2017 – 2018 рр.); XX Міжнародній науково-практичній конференції «Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування» (м. Харків, 2017 р.); VI Всеукраїнському з'їзді екологів з міжнародною участю (м. Вінниця, 2017 р.); VII Всеукраїнській науково-практичній інтернет-конференції «Техногенно-екологічна безпека України: стан та перспективи розвитку» (м. Ірпінь, 2017 р.); XIII Міжнародній науково-практичній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Ресурсозберігаючі технології та обладнання» (м. Київ, 2017 р.); Науково-практичній конференції всеукраїнського конкурсу студентських наукових робіт з галузі знань «Екологія» (м. Полтава, 2018 р.).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 33 наукові праці, з яких 8 статей у наукових фахових виданнях (з них 5 входять до міжнародних наукометричних баз, з яких дві індексуються в наукометричній базі Scopus), 1 патент на корисну модель, 22 тези доповідей у збірниках матеріалів конференцій, 2 статті у інших наукових виданнях України.

Структура дисертаційної роботи. Дисертація складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків. Загальний обсяг складає 253 сторінки. Обсяг основного тексту становить 163 сторінки, з яких площа 26 сторінок повністю зайнята таблицями та рисунками. Робота містить 23 таблиці, 87 рисунків, 5 додатків, об'єм бібліографії складає 264 джерела.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано мету і задачі дослідження, визначено об'єкт і предмет дослідження, приведено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, представлено інформацію про апробацію результатів дослідження та їх публікації.

У **першому розділі** розглянуто патенти, статті та іншу науково-технічну літературу про відомі методи вилучення з води сполук азоту та фосфору.

В результаті аналізу показано, що основними методами очистки води залишаються сорбція та біологічна деструкція, які мають свої переваги та недоліки. Іонний обмін являє собою прийнятну альтернативу біологічним процесам видалення амонію, нітратів та фосфатів. Проте процеси регенерації іонітів та переробки регенераційних розчинів вивчені недостатньо. Крім того, недоліками вищезазначених методів є значна тривалість процесів та утворення додаткових відходів.

Для вирішення проблеми ефективного та маловідходного вилучення з води біогенних сполук постає необхідність удосконалити існуючі або розробити нові методи очистки, для чого була запропонована така програма досліджень:

- встановити умови, які необхідні для інтенсифікації біологічних процесів вилучення сполук азоту із води;
- дослідити та порівняти ефективність вилучення іонів амонію на цеоліті та катіонітах різної сили в залежності від складу розчину і концентраційного фактору;
- визначити тип та форму аніоніту, спроможного до ефективного та одночасного вилучення фосфатів і нітратів із води, а також перевірити вплив заважаючих іонів на процеси сорбції;
- вивчити процеси регенерації іонітів та означити умови, за яких можливе отримання корисних продуктів із регенераційних розчинів;
- опрацювати та сформулювати основні закономірності процесів електрохімічного окислення амонію та електрокоагуляції фосфатів;
- запропонувати та описати технологічні схеми очистки води від біогенних елементів.

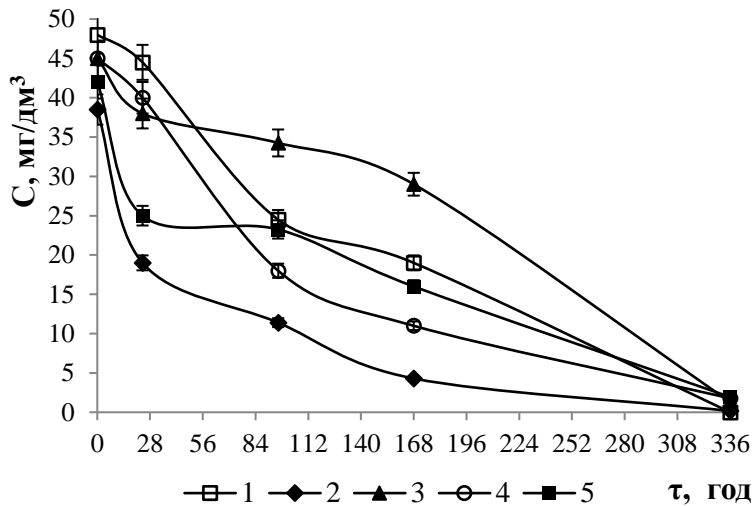
У **другому розділі** роботи наведено об'єкти та методи досліджень, що виконувались на установках у лабораторії кафедри екології та технології рослинних полімерів Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського». У розділі наведено інформацію щодо матеріалів, які використовувались в якості сорбентів, загрузки у біологічних реакторах, а також водних об'єктів дослідження. Описано методики проведення досліджень по біологічному та сорбційному видаленню іонів амонію, видаленню нітратів та фосфатів на аніонообмінних смолах різної сили, представлено опис електрохімічних процесів вилучення фосфатів та сполук азоту із води.

Третій розділ містить результати експериментальних досліджень по інтенсифікації біологічного вилучення амонію, сорбційних та електрохімічних процесів видалення амонію.

Одним з оптимальних рішень питання прискорення біологічного розкладу амонію є створення комбінованого біореактора, що включає процеси нітрифікації та денітрифікації. З огляду на це було досліджено можливість інтенсифікації біологічних процесів для вилучення сполук азоту з води при застосуванні різних інокуляційних матеріалів.

В порядку зниження ефективності вилучення амонію з води інокуляційні матеріали розміщуються в такій послідовності: мікробний консорціум з гіполімніотичної зони озера > активний мул > ґрунтова мікрофлора > мікроорганізми, отримані методом культур накопичення нітри- та денітрифікаторів.

Показано, що на формування біоплівки впливає геометрія та структура поверхні носія, а також самого біореактора. Найкращим типом завантаження реактора виявилось поєднання глини з пінополістирольними блоками (рисунок 1). Концентрацію іонів NH_4^+ поступово збільшували до 48 мг/дм^3 для адаптації культур мікроценозу.



$$y_1 = -0,0322x^3 + 0,8095x^2 - 8,5622x + 49,602; R^2 = 0,991; (0 \leq x \leq 336)$$

– крива 1;

$$y_2 = -5e^{-6x^3} + 0,0028x^2 - 0,507x + 38,19; R^2 = 0,938; (0 \leq x \leq 336)$$

– крива 2;

$$y_3 = -3e^{-6x^3} + 0,0011x^2 - 0,1915x + 43,885; R^2 = 0,994; (0 \leq x \leq 336)$$

– крива 3;

$$y_4 = -2e^{-6x^3} + 0,0014x^2 - 0,3959x + 46,395; R^2 = 0,993; (0 \leq x \leq 336)$$

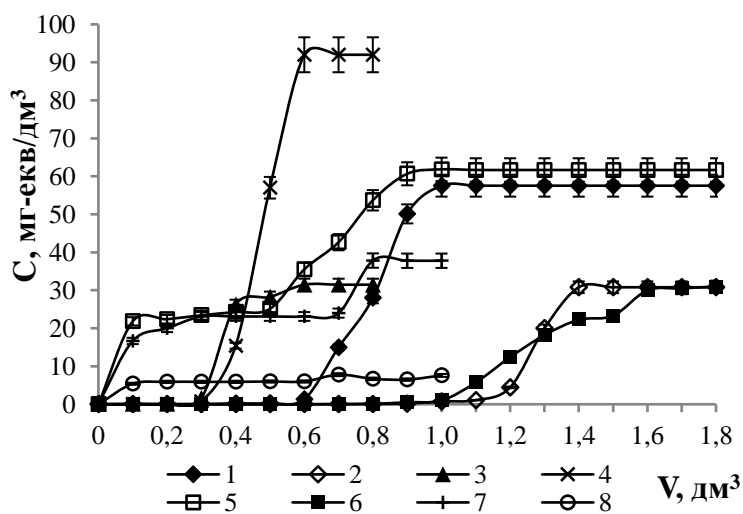
– крива 4.

Рисунок 1 – Кінетика вилучення іонів амонію з модельної води мікроценозом лімніону, імобілізованим на різних типах завантаження: пінополістирольні блоки; 2 – пінополістирол + глина; 3 – пінополістирол + керамзит; 4 – пінополістирол + керамзит + глина; 5 – глина при концентрації іонів NH_4^+ – 42 – 48 мг/дм³

В процесі адаптації кількість видів мікроорганізмів знизилась вдвічі, але загальне мікробне число суттєво зросло з $4,7 \cdot 10^5$ до $2,4 \cdot 10^7$ КУО/дм³.

Альтернативою біологічним методам видалення амонію є іонний обмін. Катіоніт КУ-2-8 досить ефективно очищував воду, що містить амоній у концентраціях 110 – 1825 мг/дм³. На 40 % вищу ефективність катіоніт показував у кислій формі порівняно з Na^+ -формою, що свідчить про низьку селективність іоніту в даній формі по іонам амонію.

На рисунку 2 показано, як на процес сорбції амонію на катіонітах КУ-2-8 в H^+ і Na^+ -формах та DOWEX MAC-3 в H^+ -формі впливає присутність іонів кальцію у співвідношенні до амонію 1:1 та 3:1.



$$y_1 = -0,0637x^3 + 1,7732x^2 - 8,4982x + 0,7634; R^2 = 0,936; (0 \leq x \leq 1,8)$$

– крива 1;

$$y_3 = -0,3583x^3 + 5,1766x^2 - 15,506x + 0,99; R^2 = 0,925; (0 \leq x \leq 0,8)$$

– крива 3;

$$y_5 = -0,0124x^3 + 0,1158x^2 + 5,2928x + 1,0965; R^2 = 0,941; (0 \leq x \leq 1,8)$$

– крива 5;

$$y_7 = -0,0497x^4 + 1,3082x^3 - 11,679x^2 + 42,743x - 32,41; R^2 = 0,964; (0 \leq x \leq 1,0)$$

– крива 7.

Рисунок 2 – Залежність концентрації іонів амонію (1; 3; 5; 7) та кальцію (2; 4; 6; 8) від пропущеного об'єму модельних розчинів NH_4Cl та CaCl_2 у співвідношеннях 1:1 (1; 2; 5; 6; 7; 8) та 1:3 (3; 4) через катіоніт КУ-2-8 в H^+ -формі (1; 2; 3; 4) та в Na^+ -формі (5; 6) та катіоніт DOWEX MAC-3 в H^+ -формі (7; 8) ($V_i = 20 \text{ см}^3$, $V_{\text{пр}} = 100 \text{ см}^3$)

Варто відмітити, що застосування іонного обміну для вилучення амонію в присутності іонів жорсткості не ефективне. Це обмежує та ускладнює використання іонообмінного методу для видалення амонію, оскільки потребує попереднього пом'якшення води.

При регенерації катіоніту КУ-2-8 розчинами хлориду натрію та соляної кислоти ефективність регенерації кислотою складала 90 %, а сіллю – 86,3 % при витраті регенераційного розчину $q_{\text{п}} = 4 \text{ см}^3/\text{см}^3$. В перспективі подальшого отримання рідких добрив використовували для регенерації азотну, сірчану та фосфорну кислоти. Ефективність регенерації становила відповідно 95 %, 77 % та 73 % при витраті $q_{\text{п}} = 5 \text{ см}^3/\text{см}^3$. Отже, регенерація кислотами проходить краще, а найменші витрати спостерігаються при використанні азотної кислоти.

Для оцінки ефективності вилучення амонію на природних сорбентах було вивчено процеси сорбції на цеоліті марки ЦПС (фракція 2,5 – 5,0 мм) в статичних умовах. Встановлено, що при сорбції іонів амонію з водопровідної води ($C(\text{NH}_4^+) = 5 - 100 \text{ мг/дм}^3$) іони жорсткості практично не перешкоджали його видаленню. Із збільшенням часу контакту та концентрації амонію в розчині до 3000 мг/дм^3 спостерігалися поступове збільшення граничної ємності цеоліту до 40 мг/г (рисунок 3). Регенерацію цеоліту проводили розчином NaNO_3 з концентрацією 120 г/дм^3 , та було досягнуто ступеню десорбції 100 % при ємності цеоліту по амонію 13 мг/г .

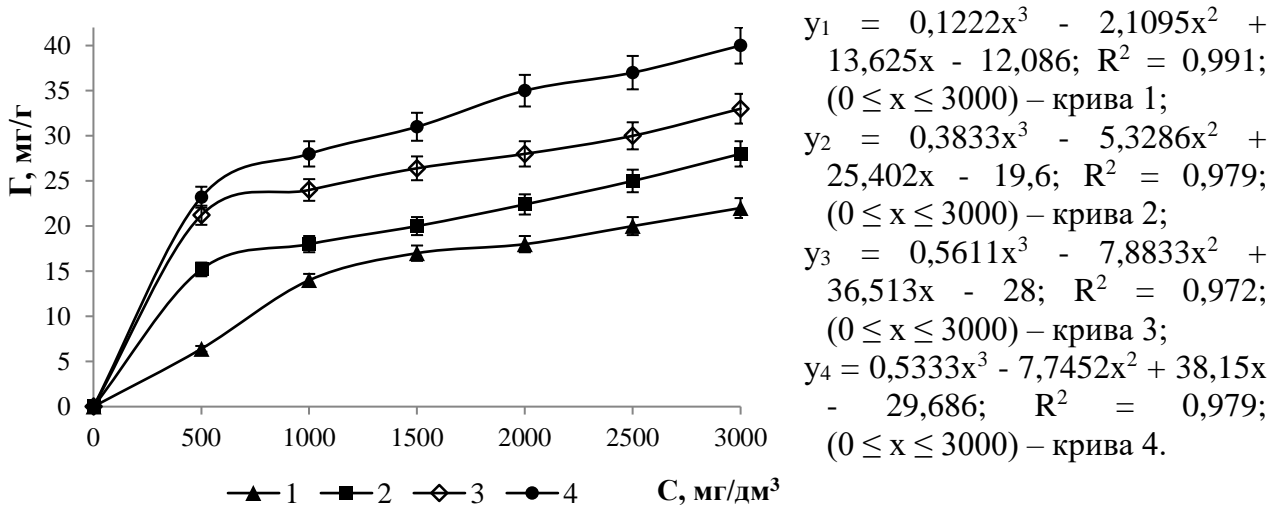


Рисунок 3 – Залежність сорбції іонів амонію на цеоліті через 4 (1), 24 (2), 48 (3), 144 (4), годин контакту розчину із сорбентом від вихідної концентрації амонію ($V_p = 0,2 \text{ дм}^3$, $m_{\text{ц}} = 1000 \text{ мг}$)

Для математичного опису процесів сорбції іонів амонію на катіоніті та цеоліті використовували повний факторний план типу 2^2 . На основі цього були виведені рівняння регресії, які показують взаємозалежність основних факторів даних процесів (рисунок 4 - 5).

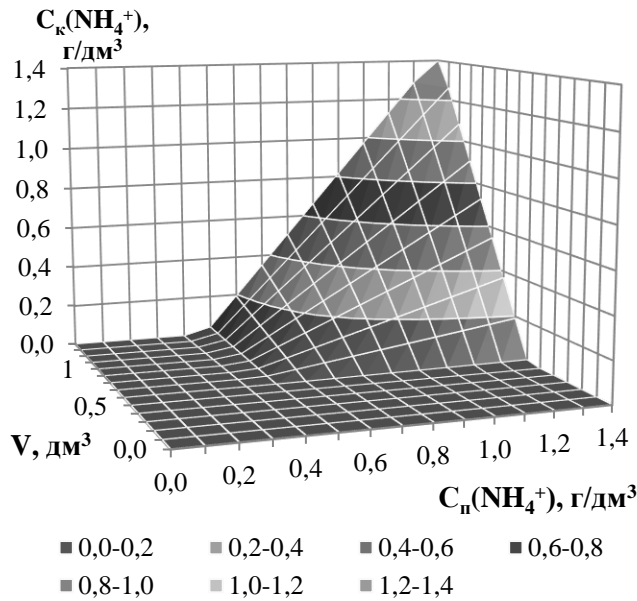


Рисунок 4 – Графічне відображення результатів розрахунку ПФП типу 2^2 при сорбції іонів амонію на катіоніті КУ-2-8 в H^+ -формі ($V_i = 20 \text{ см}^3$)

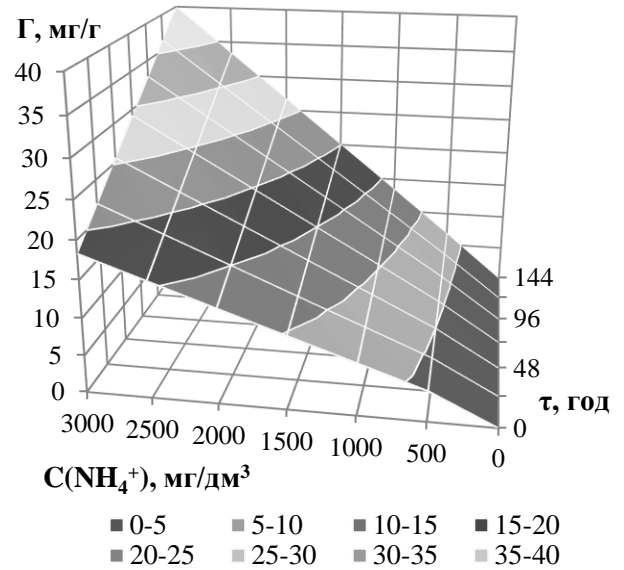


Рисунок 5 – Графічне зображення результатів ПФП типу 2^2 при встановленні граничної ємності цеоліту по амонію ($m_{ц} = 1000 \text{ мг}$; $V_p = 200 \text{ см}^3$)

В процесі сорбції амонію на катіоніті КУ-2-8 в H^+ -формі встановлено зв'язок між залишковою концентрацією іонів амонію у воді від початкової концентрації амонію та пропущеного об'єму розчину (рисунок 4). В процесі сорбції амонію на цеоліті було встановлено зв'язок граничної ємності цеоліту по амонію від початкової концентрації амонію та часу контакту розчину з сорбентом (рисунок 5).

Після проведення всіх обчислень та перевірки рівняння на адекватність було отримано загальне рівняння регресії, що описує процес сорбції амонію на катіоніті (1) та цеоліті (2):

$$Y = 0,057 - 0,120 \cdot C_{NH_4^+} - 0,572 \cdot V + 1,201 \cdot C_{NH_4^+} \cdot V, \quad (1)$$

$$Y = 1,2183 + 0,00572 \cdot C_{NH_4^+} - 0,00726 \cdot \tau + 0,00005242 \cdot C_{NH_4^+} \cdot \tau. \quad (2)$$

Використовуючи дані рівняння регресії можна підрахувати необхідний об'єм розчину до вичерпання ємності катіоніту та встановити ємність цеоліту в залежності від часу контакту з ним та початкової концентрації амонію у розчині.

Враховуючи недостатню ефективність біологічних та сорбційних методів нами було вивчено процеси електрохімічного окислення амонію. В процесах електролізу використовували одно- та двокамерні електролізери, а також розчини аміаку, хлориду та сульфату амонію за різних концентрацій. Повне видалення амонію відбувалось за рахунок окислення азоту в молекулах аміаку киснем, перекисними сполуками або сполуками окисленого хлору, що утворюються на аноді. Слід відмітити, що рН середовища в аноліті в більшості

випадків знижувався до 2. Надлишок активного хлору видалявся з розчину внаслідок дегазації.

Встановлено, що з підвищенням концентрації хлоридів в розчині інтенсивність окислення амонію зростала на 60 % (рисунок 6), у той час як збільшення вмісту сульфатів дещо інгібувало процес окислення. Це підтверджується й даними по витраті електроенергії (таблиця 1). З таблиці видно, що при збільшенні вмісту хлоридів та мінералізації розчину енергії на окислення витрачалось менше, а процес проходив швидше.

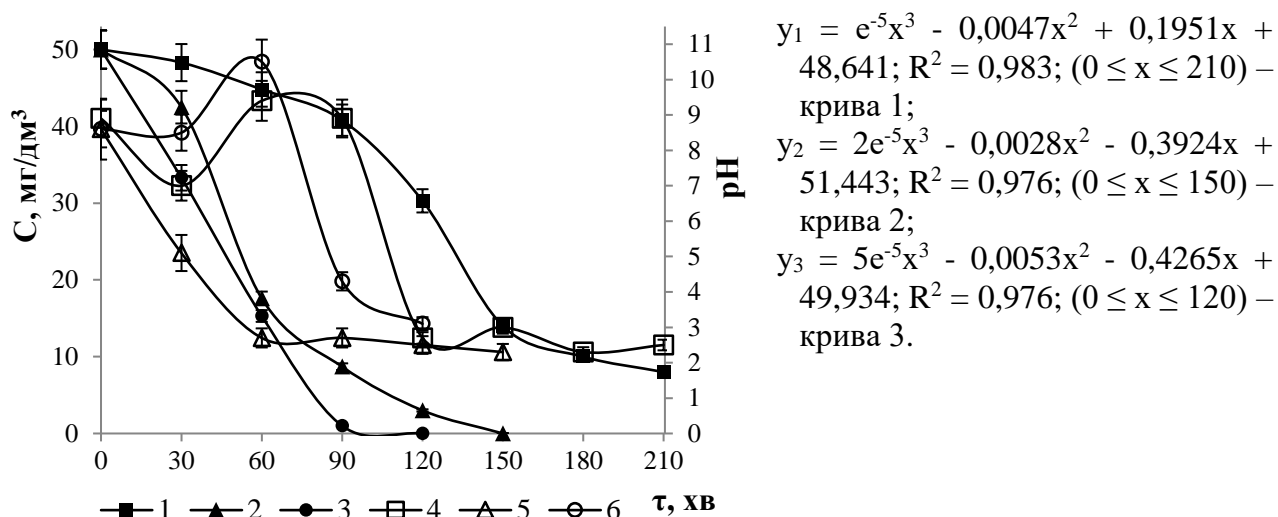


Рисунок 6 – Залежність концентрації амонію (1; 2; 3) та значення рН (4; 5; 6) в аноліті двокамерного електролізера (мембрана МА-41) від часу електролізу при щільності струму $172,4 \text{ A/m}^2$ при вихідній концентрації амонію (NH_4OH) 50 mg/dm^3 та концентрації хлоридів, mg/dm^3 : 17 (1; 4), 50 (2; 5), 100 (3; 6) у розчині водопровідної води

Таблиця 1 – Залежність витрати електроенергії на окислення амонію у розчині NH_4Cl від складу розчину та часу електролізу

τ , хв.	Витрата електроенергії, кВт·год/г-екв					
	$C(\text{NH}_4^+)/C(\text{Cl}^-)$, mg/dm^3			$C(\text{NH}_4^+)/C(\text{Cl}^-)/C(\text{SO}_4^{2-})$, mg/dm^3		
	10/60	20/80	50/135	100/209/16	100/209/84	100/209/150
10	26,47	43,01	6,75	3,54	7,30	9,44
20	38,23	30,58	8,99	5,40	9,25	3,44
30	36,86	28,28	6,58	7,29	5,60	2,99
40	30,58	27,52	6,53	6,24	7,86	4,08
50	-	-	-	7,15	8,99	4,99

Слід відмітити, що збільшення вмісту сульфатів спочатку сприяло ефективному окисленню амонію, але в подальшому підвищувало витрату енергії та дещо сповільнювало процес (рисунок 7). Це можна пояснити можливим утворенням на аноді персульфатів. Не дивлячись на це, процес окислення амонію проходив до повного його видалення.

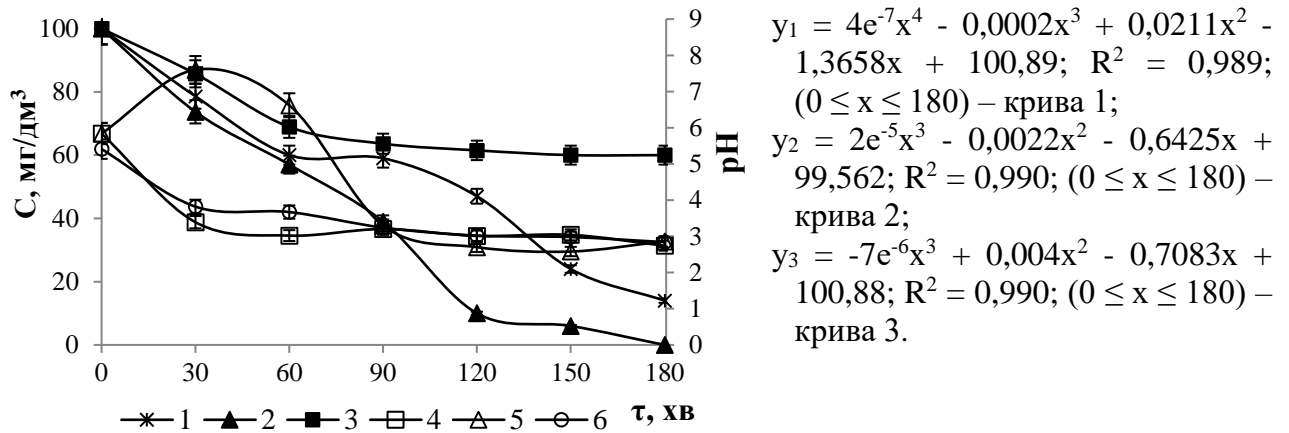


Рисунок 7 – Залежність концентрації амонію (1; 2; 3) та значення рН (4; 5; 6) в електроліті однокамерного електролізера (мембрана МА-41) від часу електролізу при щільності струму 111 A/m^2 (1; 4), 167 A/m^2 (2; 3; 5; 6) при використанні NH_4Cl (1; 2; 4; 5) та $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (3; 6) у дистильованій (1; 4) та водопровідній воді (2; 3; 5; 6) воді ($C(\text{NH}_4^+) = 100 \text{ мг/дм}^3$)

Також встановлено, що процеси окислення амонію у дистильованій чи водопровідній воді мало відрізняються. Але все ж у водопровідній воді енергозатрати нижчі за рахунок її вищої електропровідності.

Встановлено, що при використанні розчинів аміаку рН також знижувався до значень 2,3 – 5,7. Це пояснюється утворенням таких кислих продуктів як діоксид азоту та нітрати. Але значно повільніше розчини підкислювалися у однокамерному електролізері. Так при окисленні 100 мг/дм^3 амонію рН розчину зростав до 7,6, а потім знижувався до 6,62.

Отже, при незначних концентраціях амонію в природних водах, що завжди містять іони жорсткості та хлорид-аніони, можливе ефективне окислення амонію без суттєвого зниження рН середовища.

У четвертому розділі приведено результати маловідходних процесів вилучення нітратів та фосфатів із води при використанні собційних, реагентних та електрохімічних методів.

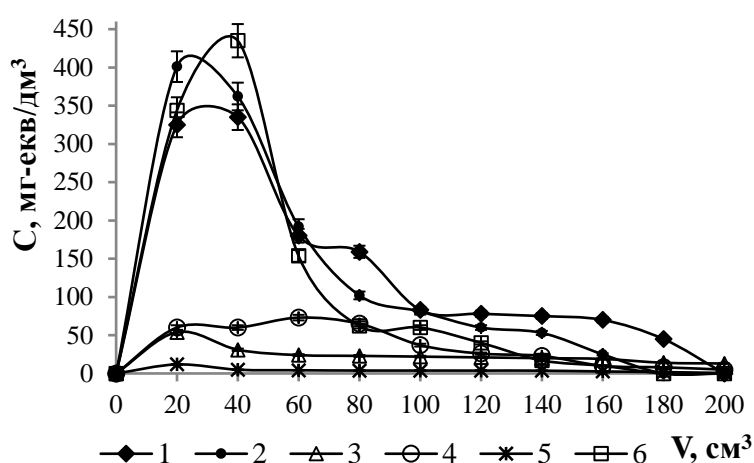
Дослідження по іонообмінному видаленню нітратів з води вивчені достатньо детально, тому дослідження в даній роботі направлені на уточнення даних по сорбції та визначення кращих реагентів для регенерації аніонітів.

Встановлено, що аніоніти АВ-17-8 та DOWEX MARATHON WBA у хлоридній та сульфатній формах мали високу ефективність вилучення нітратів. Але, в той же час, низькоосновний аніоніт DOWEX MARATHON WBA мав меншу повну обмінну ємність, ніж високоосновний АВ-17-8. Головною перевагою низькоосновного аніоніту є висока ефективність його регенерації, особливо в лужному та слаболужному середовищі.

Показано, що при високому вмісті сульфатів та хлоридів у воді ємність іонітів по нітратам до проскоку різко знижувалася, що пов'язано із прискоренням зворотнього процесу десорбції нітратів з іоніту. В даному випадку, звичайно, головним є концентраційний фактор.

Вивчення процесів регенерації аніонітів проводили розчинами хлоридів натрію та амонію, сульфатів натрію та амонію, карбонату калію, соди, гідроксиду калію та аміаку. Сполуки калію та амонію використовувались з перспективою подальшого застосування регенераційних розчинів у виробництві рідких добрив. Найбільш ефективним виявився розчин хлориду натрію, в той час як лужні розчини, амонійні та калійні солі показали нижчу ефективність десорбції нітратів.

Враховуючи одночасну сорбцію нітратів та сульфатів, було вивчено регенерацію аніонітів в змішаній сульфатно-натрієвій формі розчинами гідроксиду та карбонату калію, а також аміаку (рисунок 8).



$$y_1 = 6e^{-8x^5} - 4E-05x^4 + 0,008x^3 - 0,7762x^2 + 28,353x + 3,1836; R^2 = 0,977; (0 \leq x \leq 200) - \text{крива 1};$$

$$y_2 = e^{-7x^5} - 6E-05x^4 + 0,012x^3 - 1,0806x^2 + 36,426x + 4,8514; R^2 = 0,989; (0 \leq x \leq 200) - \text{крива 2};$$

$$y_3 = -6e^{-7x^4} + 0,0003x^3 - 0,0557x^2 + 3,5051x + 1,9371; R^2 = 0,957; (0 \leq x \leq 200) - \text{крива 3}.$$

Рисунок 8 – Вплив витрати регенераційних розчинів на вихідні концентрації нітратів (1; 2; 3; 4) та сульфатів (5; 6) при пропусканні цих розчинів (1Н КОН (1), 1Н К₂СО₃ (2), 10 % NH₄ОН (3; 5), 10 % NaCl (4; 6)) через аніоніт АВ-17-8 в NO₃⁻ (1; 2) та в змішаній NO₃⁻, SO₄²⁻-формі (3; 4; 5; 6) (V_i = 20 см³)

Найнижчий ступінь десорбції забезпечив розчин аміаку при регенерації АВ-17-8 – 54 %. Використання сполук калію підвищило ступінь десорбції нітратів до 84 %. А от для DOWEX MARATHON WBA аміак забезпечив значно вищі результати – 97 %.

Для вивчення процесів іонообмінного видалення фосфатів з води також використовували високоосновний аніоніт АВ-17-8 та низькоосновний аніоніт DOWEX MARATHON WBA в Cl⁻ та OH⁻-формі (рисунок 9). Використання аніоніту АВ-17-8 показувало високу ефективність сорбції фосфатів при застосовуванні іоніту в обох формах. Але порівняно вищу ємність до проскоку мав аніоніт в лужній формі – 995 проти 290 мг-екв/дм³ в сольовій формі. Це пояснюється тим, що у лужному середовищі фосфати дисоціюють повністю, а у Cl⁻-формі конкуренцію їм створюють хлориди, які поступово десорбуються з іоніту.

Використання DOWEX MARATHON WBA виявилось не доцільним для очищення води від фосфатів, оскільки вже з перших проб відбувався їх проскок, а ПОДС становило всього 641,5 мг-екв/дм³ для Cl⁻-форми. Ще нижчі значення ПОДС отримано для основної форми.

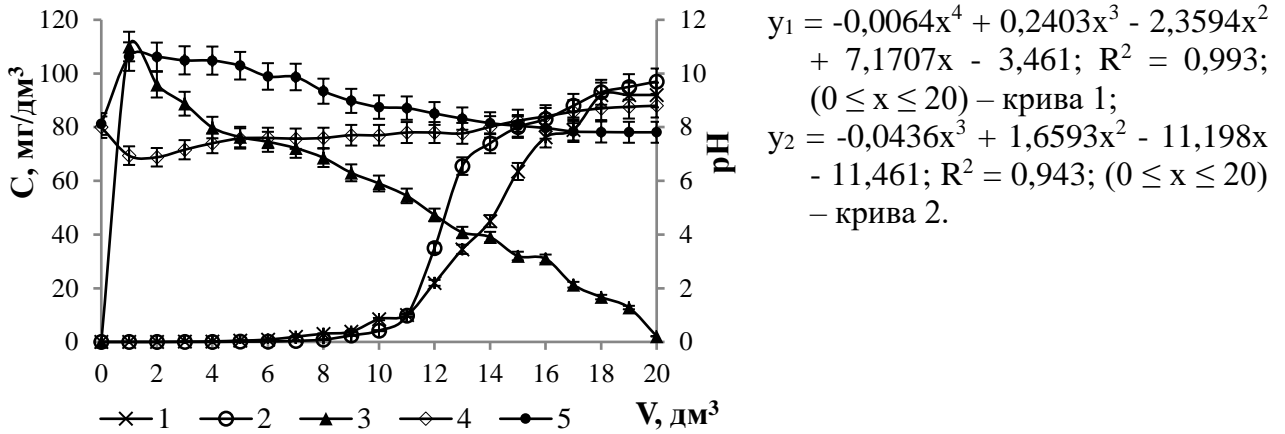


Рисунок 9 – Залежність вихідної концентрації фосфатів (1; 2), хлоридів (3), рН середовища (4; 5) від об'єму пропущеного розчину фосфату натрію ($C(\text{PO}_4^{3-}) = 92 \text{ мг/дм}^3$ (1; 3; 4), 97 мг/дм^3 (2; 5), $L = 1,5 \text{ мг-екв/дм}^3$, $\text{pH} = 8,00$) через аніоніт АВ-17-8 в Cl^- (1; 3; 4) та OH^- (2; 5) формі ($\text{ОДС}_1 = 290 \text{ мг-екв/дм}^3$, $\text{ПОДС}_1 = 1888 \text{ мг-екв/дм}^3$; $\text{ОДС}_2 = 995 \text{ мг-екв/дм}^3$, $\text{ПОДС}_2 = 1950 \text{ мг-екв/дм}^3$) ($V_i = 20 \text{ см}^3$)

Слід відмітити, що при наявності у вихідному розчині конкуруючих іонів нітратів та сульфатів ємність іоніту по фосфатах знижувалась, що обумовлено вищою селективністю АВ-17-8 по аніонах сильних кислот. При підвищенні вмісту сульфатів до 104 мг/дм^3 відбувалась десорбція фосфатів з сорбенту саме за рахунок вищої селективності іоніту по сульфатам. При очищенні води, що містить нітрати, фосфати та сульфати, в першу чергу сорбувались сульфати, а потім нітрати та фосфати. Але все ж за низької концентрації сульфатів аніоніт АВ-17-8 придатний для вилучення фосфатів з води. Так, при використанні аніоніту в хлоридній формі можна ефективно знижувати вміст фосфатів до $0,1 - 7,5 \text{ мг/дм}^3$, що дає можливість отримувати фосфорні добрива при доочищенні стічних вод.

Десорбція фосфатів проходила досить ефективно при використанні 10 – 15 % розчинів хлориду натрію та хлориду амонію (рисунок 10).

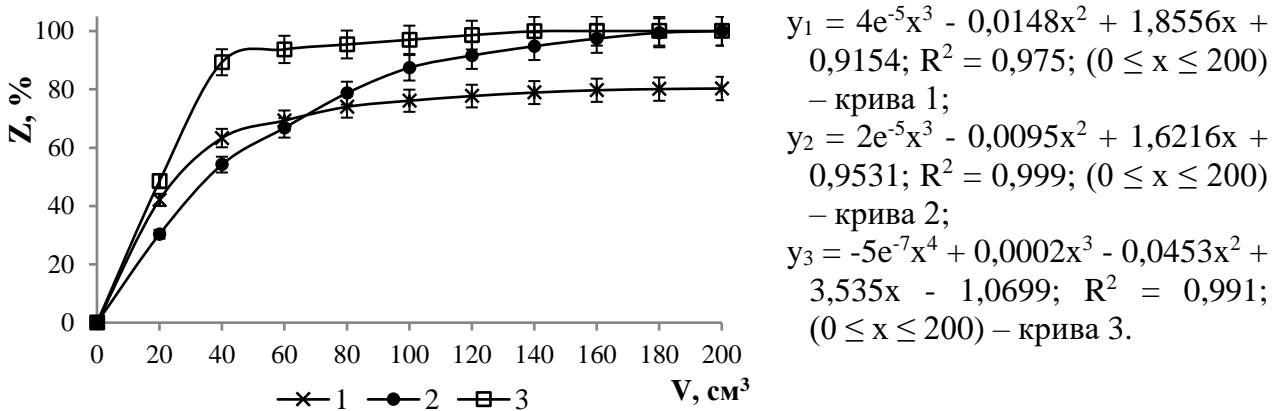


Рисунок 10 – Залежність ступеню десорбції фосфатів (1; 2; 3) від пропущеного об'єму розчину хлориду натрію концентрацією 10 % (1) та 15 % (2) та розчину хлориду амонію концентрацією 10 % (3) через аніоніт АВ-17-8 в PO_4^{3-} -формі ($V_i = 20 \text{ см}^3$)

Використання хлориду амонію дозволяє висаджувати з регенераційних розчинів магній-амоній фосфат (струвіт), що є цінним мінеральним добривом (таблиця 2):



З таблиці видно, що повне вилучення магнію та фосфатів відбувалось при рН = 10. Після висадження магній-амоній фосфату такі розчини можна повторно використовувати для повторної регенерації аніоніту.

У випадку, якщо аніоніт АВ-17-8 знаходиться одночасно в нітратній та фосфатній формі, для регенерації використовували лужні розчини. В подальшому такі розчини нейтралізували азотною чи фосфорною кислотою та використовували для виробництва добрив.

Таблиця 2 – Залежність залишкової концентрації фосфатів, магнію та рН середовища від витрати хлориду магнію при обробці розчину фосфату амонію ($C(\text{PO}_4^{3-}) = 0,63$ г-екв/дм³, $C(\text{NH}_4\text{Cl}) = 60$ г/дм³) при початкових значеннях рН: 8,0 (I); 9,0 (II); 10,0 (III)

[PO ₄ ³⁻]: [Mg ²⁺], моль/ моль	Витрата Mg ²⁺ , мг- екв/дм ³	C(PO ₄ ³⁻), мг/дм ³			C(Mg ²⁺), мг-екв/дм ³			рН		
		I	II	III	I	II	III	I	II	III
–	–	20000	20000	20000	–	–	–	8,00	9,00	10,00
1:1,00	421,0	6590	0,65	0,23	118	95	63	4,79	8,20	9,50
1:1,05	442,0	6575	0,59	0,18	125	105	71	7,80	8,17	9,42
1:1,07	450,4	6168	0,51	0,12	137	108	77	4,81	8,15	9,21
1:1,10	463,1	6240	0,53	0,08	149	119	85	4,77	8,12	9,10
1:1,15	484,2	6375	0,35	0,06	164	142	112	4,76	8,10	9,00
1:1,20	505,2	6462	0,32	0,03	198	149	117	4,74	8,05	8,98

Реагентне висадження фосфатів солями алюмінію та заліза проходило неефективно. Більш перспективним було висадження фосфатів методом електрокоагуляції в однокамерному електролізері.

В якості електродів використовували катод із нержавіючої сталі, стальний або алюмінієвий аноди. Процес електрокоагуляції проходив у кілька стадій, з утворенням малорозчинних фосфатів заліза та алюмінію. Анодні процеси проходили, головним чином, з окисленням металів та переходом у розчин катіонів Al³⁺ та Fe²⁺, який в подальшому окислюється киснем, що утворюється на аноді, до Fe³⁺. Саме тому висадження фосфатів при використанні алюмінієвих анодів проходило швидше.

Показано, що при обробці о-фосфату натрію у однокамерному електролізері за 2 години електролізу при щільності струму 0,45 А/дм² досягнуто повного вилучення фосфатів з води (рисунок 11). Ступінь видалення фосфатів сягав 90 % протягом перших 15 хвилин.

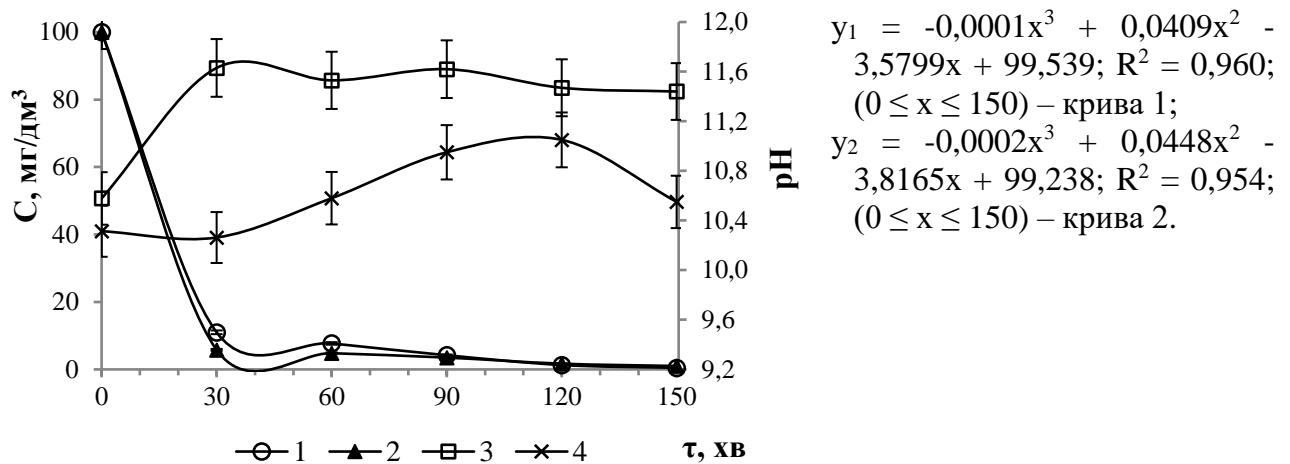
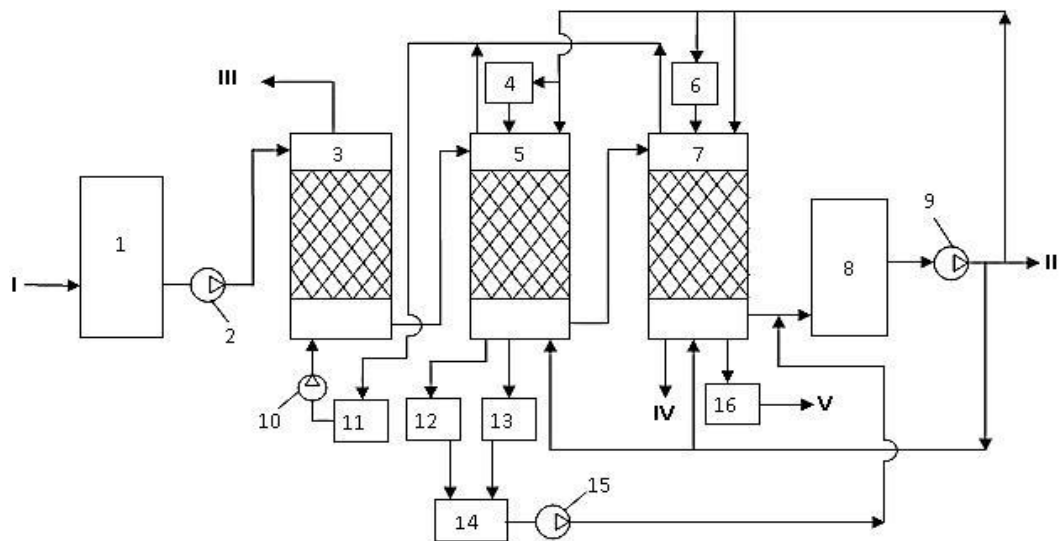


Рисунок 11 – Залежність концентрації фосфатів (1; 2) та рН середовища (3; 4) від часу електролізу розчину о-фосфату натрію ($C(\text{PO}_4^{3-}) = 100 \text{ мг/дм}^3$) у дистильованій воді при щільності струму $1,3 \text{ А/дм}^2$ в однокамерному електролізері при використанні катоду із нержавіючої сталі та аноду із сталі 20 (1; 3) та алюмінію АД-0 (2; 4)

На основі отриманих результатів щодо ефективності іонообмінного очищення води від нітратів та фосфатів розроблено маловідходну технологічну схему очищення води від даних речовин (рисунок 12).



1 – приймальна камера; 2, 9, 10 – насоси; 3 – механічний фільтр; 4 – витратний бак розчину NaCl; 5, 7 – аніонообмінні фільтри; 6 – витратний бак розчину хлориду амонію; 8 – резервуар очищеної води; 11 – резервуар збору води від спущення іоніту; 12, 13, 14, 16 – резервуари для збору промивних вод та регенераційних розчинів; 15 – насос дозатор;

I – подача води з очисних споруд; II – скид води у водойму; III – скид води у вторинні відстійники очисних споруд; IV – відведення промивних вод у камеру (1); V – подача розчину на виготовлення рідких добрив

Рисунок 12 – Принципова технологічна схема доочищення стічних вод від нітратів та фосфатів

Згідно цієї схеми передбачається послідовне очищення води на механічному фільтрі та двустадійне аніонування на АВ-18-7 в хлоридній формі. На першому аніоніті з води вилучаються сульфати, а нітрати та фосфати вилучаються на другому етапі аніонування.

Регенерація аніонітів проводилась відповідно розчинами хлориду натрію та амонію. Відпрацьовані регенераційні розчини, що містять нітрати та фосфати амонію, відправляються на виробництво рідких добрив. Очищена вода збирається у резервуарі, куди дозуються відпрацьований регенераційний розчин після першої стадії аніонування для забезпечення нормативних показників очищеної води.

У **додатках** представлено результати математичної обробки експериментальних даних, акти впровадження результатів дисертаційної роботи та техніко-економічну оцінку схеми доочищення стічних вод. Встановлено, що комплексна технологія доочищення стоків БСА від нітратів та фосфатів забезпечить економічний ефект у 3,5 грн/м³.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі знайдені ефективні рішення вилучення із води сполук азоту та фосфору з отриманням корисних продуктів.

1. Встановлено, що найбільш придатним середовищем для ефективного вилучення з води іонів амонію методом одночасної нітри-денітрифікації в межах одного реактору є гіполіміотична зона водойм. Показано, що найкращим завантаженням для аеробно-анаеробного біореактору є полістирольні блоки з додаванням глинистих мінералів.

2. Визначено, що катіоніт КУ-2-8 має більшу селективність по іонам амонію в Н⁺-формі в порівнянні з Na⁺-формою. Досліджено вплив іонів жорсткості на ефективність видалення амонію та встановлено, що без попереднього пом'якшення води використання катіонітів недоцільне. Показано, що регенерація розчинами кислот була ефективнішою на 10 %.

3. Встановлено, що іони жорсткості мало впливають на вилучення амонію на цеоліті в порівнянні з іонним обміном. Гранична ємність цеоліту по іонам амонію становить 40 мг/г.

4. Вивчено процеси окислення амонію в двокамерному та однокамерному електролізері в залежності від складу розчину. Показано, що присутність хлоридів у аноліті каталізує процес окислення амонію, а зростання концентрації сульфатів сповільнює деструкцію аміаку, що збільшує витрату електроенергії.

5. Встановлено, що аніоніти АВ-17-8 та DOWEX MARATHON WBA у сульфатній та хлоридній формі добре сорбували нітрат-іони й забезпечували ступінь вилучення нітратів на рівні 90 %. Показано, що при високих концентраціях хлоридів та сульфатів у вихідних розчинах ємність іонітів по

нітратах вичерпується значно швидше та згодом відбувається зворотній процес десорбції нітратів.

6. Встановлено, що регенерація аніоніту в NO_3^- -формі проходить краще при використанні розчинів хлоридів для АВ-17-8, хлориду амонію, карбонату калію та аміаку для DOWEX MARATHON WBA. Ступінь регенерації сягає відповідно 94 та 97 %.

7. Показано, що використання DOWEX MARATHON WBA для вилучення фосфатів недоцільне, в той час як високоосновний аніоніт АВ-17-8 в хлоридній та основній формі забезпечував ефективно вилучення фосфатів з модельних розчинів. Встановлено, що у водопровідній воді ємність аніоніту АВ-17-8 по фосфатах практично не залежить від форми іоніту та суттєво залежить від концентрації сульфатів. Високих ступенів десорбції фосфатів можна досягти при використанні розчинів хлориду натрію або амонію концентрацією 10 – 15 %.

8. Показано, що фосфати ефективно вилучаються з розчину хлориду амонію при обробці його стехіометричною кількістю хлориду магнію при $\text{pH} \geq 9$. Відновлений таким чином регенераційний розчин придатний для повторного використання.

9. Досліджено ефективність вилучення фосфатів з розчинів у вигляді осаду при використанні методів електрокоагуляції. Визначено, що такий метод забезпечує 99 % вилучення фосфатів при використанні сталюого та алюмінієвого анодів. При цьому висадження фосфатів проходить краще при використанні алюмінієвих анодів порівняно зі стальними. Показано, що у слабкокислому середовищі або при наявності хлоридів у розчині електроди не пасивуються, що пришвидшує процес електрокоагуляції.

10. Запропоновано технологічні схеми вилучення сполук азоту та фосфору, які дозволяють одержувати очищену воду з можливістю отримання рідких добрив.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ АВТОРОМ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у фахових виданнях

1. Gomelya N. Study of using the anionites in low-waste processes of water purification from phosphates / N. Gomelya, **A. Petrychenko**, A. Trokhimenko, Y. Martyniuk // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2017. – № 3/10 (87). – P. 36 – 41. (Наукове фахове видання України, що включено до наукометричних баз Scopus, Index Copernicus, РИНЦ, CAS, BASE, OpenAIRE, EBSCO). *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень з іонообмінного вилучення фосфатів з води, узагальненні результатів та оформленні статті.*

2. **Petrychenko A.** Removal of ammonium ions from aqueous solutions using electrodialysis / **A. Petrychenko**, I. Makarenko, I. Radovenchyk, T. Shablii // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2018. – № 4/6 (94). – P. 26 – 34. (Наукове фахове видання України, що включено до наукометричних баз

Scopus, Index Copernicus, РИНЦ, CAS, BASE, OpenAIRE, EBSCO). *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень з електрохімічного окислення амонію, написанні та оформленні статті.*

3. Гомеля М. Д. Оптимізація умов формування біоплівки при очищенні води від сполук азоту / М. Д. Гомеля, В. В. Вембер, В. С. Камаєв, **А. І. Петриченко**, О. Ю. Кійченко // Интегрированные технологии и энергосбережение. – 2017. – № 4. – С. 62 – 65. (Наукове фахове видання України, що включено до міжнародної наукометричної бази Ulrich's Periodicals Directory). *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень з вилучення амонію в залежності від використаного інокуляційного матеріалу та завантаження, написанні статті.*

4. Макаренко И. Н. Исследование эффективности сорбционной очистки воды от ионов аммония на природных и искусственных сорбентах / И. Н. Макаренко, И. Н. Трус, **А. И. Петриченко**, А. Ю. Кийченко // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2017. – № 3. – С. 42 – 48. (Наукове фахове видання України, що включено до міжнародних наукометричних баз Ulrich's Periodicals Directory, ВІНІТІ РАН, NASPLIB). *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень по сорбційному вилученню амонію з води в присутності іонів жорсткості, обговоренні результатів та написанні статті.*

5. Гомеля М. Д. Іонообмінне вилучення з води нітратів / М. Д. Гомеля, І. М. Трус, **А. І. Петриченко**, Т. О. Шаблій // Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури. – 2015. – № 59. – С. 19 – 24. (Наукове фахове видання України, що включено до міжнародної наукометричної бази Index Copernicus). *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень з іонообмінного вилучення нітратів та визначення ефективності регенерації аніонітів у нітратній формі.*

6. Гомеля Н. Д. Исследование процессов сорбционной очистки воды от ионов аммония / Н. Д. Гомеля, И. Н. Трус, **А. И. Петриченко**, А. Ю. Кийченко // Проблемы водопостачання, водовідведення та гідравліки. – 2017. – № 28. – С. 113 – 119. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень з вилучення амонію на катіонітах в залежності від складу розчинів, оформленні результатів та написанні статті.*

7. Гомеля М. Д. Вилучення іонів амонію з води електролізом // М. Д. Гомеля, **А. І. Петриченко**, Т. О. Шаблій // Вчені записки Таврійського Національного Університету імені В. І. Вернадського. Серія «Технічні науки». – 2018. – №4 (68). – С. 99 – 105. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень з окислення амонію у електролізері, узагальненні результатів та оформленні статті.*

8. **Петриченко А. И.** Удаление фосфатов из воды методом химического и электролитического осаждения // **А. И. Петриченко**, Н. Д. Гомеля, Я. В. Радовенчик // Вчені записки Таврійського Національного Університету імені В. І. Вернадського. Серія «Технічні науки». – 2018. – № 4 (68). – С. 106 – 110. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень з електрохімічного висадження фосфатів з води, узагальненні результатів, написанні та оформленні статті.*

Патент на корисну модель

9. Патент на корисну модель 104001 Україна МПК⁷ C02F 5/00. Спосіб реагентного пом'якшення води / Гомеля М.Д., Трус І. М., Макаренко І. М., **Петриченко А. І.** // Заявл. 23.06.2015; Опубл. 12.01.2016, Бюл. № 1. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень з реагентного пом'якшення води ванном та алюмінатом натрію у присутності магnezиту.*

Статті у інших наукових виданнях

10. Гомеля М. Д. Дослідження вилучення фосфатів на аніонітах та створення безвідходної переробки регенераційних розчинів / М. Д. Гомеля, **А. І. Петриченко**, Г. Г. Трохименко, Я. П. Мартинюк // Вода и водоочистные технологии. – 2017. – № 1 (21). – С. 12 – 23. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень з іонообмінного вилучення та реагентного висадження фосфатів із розчинів.*

11. Вембер В. В. Інтенсифікація біологічних процесів при вилученні з води іонів амонію / В. В. Вембер, М. Д. Гомеля, **А. І. Петриченко** // Вісник національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут». Серія «Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження». – 2017. – № 1 (16). – С. 53 – 58. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень з ефективності видалення амонію в біореакторах, обговорення та узагальненні результатів.*

Тези доповідей в збірках матеріалів конференцій:

12. Гомеля М. Д. Джерела забруднення води амонієм та методи його вилучення / М. Д. Гомеля, **А. І. Петриченко**, В. М. Грабітченко, І. М. Трус, В. В. Макаренко // «Екологія. Людина. Суспільство»: XVIII міжн. наук.-практ. конф. студ., асп. і молод. уч., 27-29 березня 2015 р.: тези доп. – Київ, 2015. – С. 85 – 86.

13. Гомеля Н. Д. Обессоливание шахтных вод ионообменным методом / Н. Д. Гомеля, И. Н. Трус, В. Н. Грабитченко, **А. И. Петриченко** // «Неделя эколога 2015»: междунар. науч. симп., 13-16 апреля 2015 г.: тезисы докл. – Днепродзержинск, 2015. – С. 82 – 83.

14. **Петриченко А. И.** Методы очистки амиачных стоков / **А. И. Петриченко**, В. Н. Грабитченко, И. Н. Трус, Н. Д. Гомеля // «Наукова Україна»: всеукр. студ. наук. конф. з міжн. уч., 25 травня 2015 р.: мат. конф. – Дніпропетровськ, 2015. – С. 308 – 309.

15. Гомеля Н. Д. Методы очистки сточных вод от соединений аммонийного азота и фосфора / Н. Д. Гомеля, **А. И. Петриченко**, В. Н. Грабитченко, И. Н. Трус // «Проблеми екології та енергозбереження в суднобудуванні»: X міжн. наук.-техн. конф., 5-7 червня 2015 р.: тези доп. – Миколаїв, 2015. – С. 99 – 100.

16. Трус І. М. Розділення нітратів і хлоридів при використанні методів іонного обміну / І. М. Трус, В. М. Грабітченко, **А. І. Петриченко**, М. Д. Гомеля // «Сучасні проблеми технології неорганічних речовин та ресурсозбереження»:

VII міжн. наук.-техн. конф., 30 вересня – 2 жовтня 2015 р.: мат. конф. – Дніпропетровськ, 2015. – С. 68.

17. **Петриченко А. І.** Ионообменная очистка сточных вод от нитратов / **А. І. Петриченко**, І. М. Трус, М. Д. Гомеля // «Природне агровиробництво в Україні: проблеми становлення, перспективи розвитку»: міжн. наук.-практ. конф., 22-23 жовтня 2015 р.: мат. конф. – Дніпропетровськ, 2015. – С. 383 – 384.

18. **Петриченко А. І.** Очищення води від сполук амонію / **А. І. Петриченко**, В. М. Грабітченко, М. Д. Гомеля // «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти»: III міжнар. наук.-практ. конф., 28-30 жовтня 2015 р.: тези доп. – Київ, 2015. – С. 158 – 159.

19. Трус И. Н. Применение ионообменных методов для очистки воды от нитратов / И. Н. Трус, **А. И. Петриченко**, Н. Д. Гомеля // «Наука и образование 2016»: XI междунар. науч. конф. студ. и мол. уч., 14 апреля 2016 г.: мат. конф. – Астана, 2016. – С. 970 – 972.

20. **Петриченко А. І.** Вилучення нітратів зі стічних вод при використанні методів іонного обміну / **А. І. Петриченко**, І. М. Трус, В. В. Вембер, М. Д. Гомеля // «Проблеми екології та енергозбереження в суднобудуванні»: XI міжн. наук.-техн. конф., 20-22 травня 2016 р.: тези доп. – Миколаїв, 2016. – С. 61 – 64.

21. **Петриченко А. І.** Очистка стічних вод від амонію методом біологічного розкладу / **А. І. Петриченко**, М. Д. Гомеля, В. В. Вембер // «Сталий розвиток: Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування»: 4-й міжн. конгрес, 21-23 вересня 2016 р.: тези доп. – Львів, 2016. – С. 133.

22. **Петриченко А. І.** Очищення стічних та природних вод від біогенних елементів / **А. І. Петриченко**, В. В. Вембер, Я. П. Мартинюк, О. Ю. Кійченко // «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти»: IV міжнар. наук.-практ. конф, 26-28 жовтня 2016 р.: тези доп. – Київ, 2016. – С. 148 – 149.

23. **Петриченко А. І.** Інтенсифікація біологічних процесів видалення сполук нітрогену з води / **А. І. Петриченко**, В. В. Вембер, О. Ю. Кійченко // «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти»: V міжнар. наук.-практ. конф, 26-27 жовтня 2017 р.: тези доп. – Київ, 2017. – С. 171.

24. Гомеля М. Д. Застосування іонітів у процесах очищення води від фосфатів / М. Д. Гомеля, **А. І. Петриченко**, Я. П. Мартинюк // «Сучасні проблеми біології, екології та хімії»: V міжн. наук.-практ. конф., 26-28 квітня 2017 р.: тези доп. – Запоріжжя, 2017. – С. 235 – 236.

25. **Петриченко А. І.** Визначення ефективності вилучення фосфатів з води іонообмінним методом / **А. І. Петриченко**, М. Д. Гомеля, Я. П. Мартинюк, О. Ю. Кійченко // «Проблеми екології та енергозбереження в суднобудуванні»: XII міжн. наук.-техн. конф., 22-24 вересня 2017 р.: тези доп. – Миколаїв, 2017. – С. 116 – 119.

26. **Петриченко А. І.** Використання аніонітів у процесах очищення води від фосфатів / **А. І. Петриченко**, Я. П. Мартинюк, М. Д. Гомеля // «Захист навколишнього середовища. Збалансоване природокористування»: 4-й міжн. молод. конгр., 26-27 квітня 2017р.: тези доп. – Львів, 2017. – С. 83 – 84.

27. Вембер В. В. Вилучення амонію з води методом біологічного розкладу / В. В. Вембер, **А. І. Петриченко**, О. Ю. Кійченко // «Екологічна безпека держави»: XI всеукр. наук.-практ. конф. мол. уч. та студ., 20 квітня 2017 р.: тези доп. – Київ, 2017. – С. 118.

28. Гомеля М. Д. Розробка ефективних біологічних процесів для вилучення з води іонів амонію / М. Д. Гомеля, В. В. Вембер, **А. І. Петриченко**, О. Ю. Кійченко // «Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування»: XX міжн. наук.-практ. конф., 19-22 квітня 2017 р.: мат. конф. – Харків, 2017. – С. 64 – 65.

29. **Петриченко А. І.** Сорбционное извлечение аммония на природных и искусственных сорбентах / **А. І. Петриченко**, И. Н. Трус, А. Ю. Кійченко, Я. П. Мартинюк // VI всеукр. з'їзд екологів з міжнародною участю, 20-22 вересня 2017 р.: збір. пр. – Вінниця, 2017. – С. 205.

30. **Петриченко А. І.** Вивчення процесів вилучення іонів амонію із води на різних сорбентах / **А. І. Петриченко**, О. Ю. Кійченко, М. Д. Гомеля // VII всеукр. наук.-практ. інт.-конф., 13-20 листопада 2017 р.: матер. конф. – Ірпінь, 2017. – С. 86 – 88.

31. **Петриченко А. І.** Дослідження ефективності сорбційної очистки води від іонів амонію / **А. І. Петриченко**, І. М. Трус, О. Ю. Кійченко // «Ресурсозберігаючі технології та обладнання»: XIII міжн. наук.-практ. конф. студ., асп. та мол. вч., 29-30 листопада 2017 р.: тези доп. – Київ, 2017. – С. 72 – 73.

32. Вембер В. В. Сравнение эффективности извлечения ионов аммония из воды на разных сорбентах / В. В. Вембер, **А. І. Петриченко**, А. Ю. Кійченко // «Екологічна безпека держави»: XII всеукр. наук.-практ. конф. мол. уч. та студ., 19 квітня 2018 р.: тези доп. – Київ, 2018. – С. 128.

33. Кійченко О. Ю. Оцінка ефективності сорбційного очищення води від іонів амонію / О. Ю. Кійченко, **А. І. Петриченко**, М. Д. Гомеля // «Екологія»: наук.-практ. конф. всеукр. конкурсу студ. наук. робіт, 28-30 березня 2017 р.: тези доп. – Полтава, 2018. – С. 26.

АНОТАЦІЯ

Петриченко А. І. Захист водойм від забруднення сполуками азоту та фосфору. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 21.06.01 – екологічна безпека. – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» МОН України, Київ, 2019.

Дисертація присвячена створенню ефективних комплексних та маловідходних технологій очищення води від біогенних елементів з природних та стічних вод.

Встановлено, що на біологічний розклад амонію впливають температура, освітленість та глибина реактору, носій та якість інокуляційного матеріалу, необхідного для формування біоплівки.

Визначено, що ефективність сорбції іонів амонію на катіонітах КУ-2-8 та DOWEX знижується по мірі зростання значення жорсткості у воді. Показано, що ефективність іонообмінного вилучення нітратів і фосфатів залежить від вмісту сульфатів та хлоридів у розчині.

Вперше вивчено процеси електрохімічного розкладу сполук амонію у одно- та двокамерному електролізерах. Встановлено вплив хлоридів та сульфатів на ефективність окислення амонію. Досліджено метод електрохімічного висадження фосфатів при використанні сталюого та алюмінієвого анодів.

Запропоновано технологічні схеми очистки води від біогенних елементів, які дозволять вирішити питання очистки стічних та природних вод без утворення небезпечних концентратів.

Ключові слова: біогенні елементи, амоній, нітрати, фосфати, біореактор, інокуляційний матеріал, іонний обмін, осадження, електроліз.

АННОТАЦІЯ

Петриченко А. И. Защита водоемов от загрязнения соединениями азота и фосфора. - На правах рукописи.

Диссертация на соискание научной степени кандидата технических наук по специальности 21.06.01 – экологическая безопасность. – Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского» МОН Украины, Киев, 2019.

Диссертация посвящена созданию эффективных комплексных и малоотходных технологий очистки воды от биогенных элементов из природных и сточных вод.

Установлено, что на биологическое разложение аммония влияют температура, освещенность и глубина реактора, носитель и качество инокуляционного материала, необходимого для формирования биопленки.

Определено, что эффективность сорбции ионов аммония на катионитах КУ-2-8 и DOWEX снижается по мере роста значения жесткости в воде. Показано, что эффективность ионообменного удаления нитратов и фосфатов из воды зависит от содержания сульфатов и хлоридов в растворе.

Впервые изучены процессы электрохимического разложения соединений аммония в одно- и двухкамерном электролизерах. Установлено влияние хлоридов и сульфатов на эффективность окисления аммония. Исследован метод

электрохимического осаждения фосфатов при использовании стального и алюминиевого анодов.

Предложены технологические схемы очистки воды от биогенных элементов, которые позволят решить вопрос очистки сточных и природных вод без образования опасных концентратов.

Ключевые слова: биогенные элементы, аммоний, нитраты, фосфаты, биореактор, инокуляционный материал, ионный обмен, осаждение, электролиз.

ABSTRACT

Petrychenko A. Protection of water bodies from pollution by nitrogen compounds and phosphorus. – Manuscript.

A dissertation submitted in satisfaction of the requirements for the degree of candidate of technical sciences on specialty 21.06.01 – environmental safety. – National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute», MSE of Ukraine, Kyiv, 2019.

The dissertation is devoted to the creation of low-waste methods for extracting nutrients from water.

The first section describes the various cleaning methods that have been up-to-date. Each of these methods has its own advantages and disadvantages. It has been shown that sorption and biological degradation are still the most common methods of water purification from nitrogen and phosphorus. It was found that sorption on synthetic materials creates a problem of utilization of concentrated solutions. Natural sorbents are very limited in capacity and need to be refined.

The second section of the article presents the objects and methodology of research, description, characteristics and physical and chemical properties of materials and downloads that were used in researches.

The third section presents the results of researches on the removal of ammonia by biological, sorption and electrochemical methods.

It has been established that the most suitable medium for the efficient removal of ammonium ions in a bioreactor is the hypolimnetic zone of reservoirs. It is shown that the best loading is polystyrene blocks with the addition of clay.

It has been established that cationite KY-2-8 has a higher selectivity for ammonium ions in the H^+ -form, in comparison with the Na^+ -form. The influence of rigidity ions on the efficiency of removal of ammonium has been investigated and it has been established that without the prior mitigation of water use of cation exchangers is inappropriate. It was shown that regeneration was more effective when using acid solutions.

It has been established that rigidity ions do not significantly affect the removal of ammonium from zeolite, as compared with ion exchange. The boundary capacity of zeolite by ammonium ions is 40 mg/g.

The processes of ammonium oxidation in a two-chamber and one-chamber electrolyzer, depending on the composition of the solution, have been studied. It was

found that the presence of chlorides in anolyte catalyzes the process of oxidation of ammonia, and the growth of sulfate concentration slows the destruction of ammonia, which increases the consumption of electricity.

In the fourth section, results are given for removal of nitrates and phosphates from water by means of sorption, reagent and electrochemical methods.

The efficiency of extracting nitrates from water on anion exchangers is studied, depending on the strength of ion exchangers. It was found that both anion exchangers in sulfate and chloride form ensured the degree of nitrate extraction at 90 % level. It has been established that regeneration of anion is 94 – 97 % with the use of solutions of ammonium chloride, potassium carbonate and ammonia.

It was shown that high-base anion exchange agent AB-17-8 in chloride and basic form provided effective removal of phosphates from model solutions. In tap water, the capacity of anion exchangers in phosphates practically does not depend on the shape of ion exchangers and significantly depends on the concentration of sulfates. High levels of desorption of phosphates can be achieved using solutions of sodium chloride or ammonium at a concentration of 10 – 15%.

It is shown that phosphates are effectively removed from a solution of ammonium chloride, if you add stoichiometric amount of magnesium chloride at $\text{pH} \geq 9$. The regeneration solution reconditioned for this purpose is suitable for reuse.

The efficiency of precipitation of phosphates from solutions with the use of electrocoagulation methods is investigated. This method provides 99 % removal of phosphates using steel and aluminum anodes. It is shown that in a weakly acidic medium or in the presence of chlorides in the solution, the electrodes are not absorbed, which accelerates the electrocautery process.

The mathematical description of the processes was made on the basis of a complete factor-making experiment of the second order. The basic regression equations are shown, which show the interdependence of the main factors of the purification processes. Based on the results obtained, technological schemes for the removal of biogenic elements from water have been developed and described.

The technological schemes of water purification from biogenic elements are proposed, which allow solving the problem of sewage treatment without the formation of dangerous concentrates.

Key words: nutrient elements, ammonium, nitrates, phosphates, bioreactor, inoculation material, ion exchange, deposition, electrolysis.

Підписано до друку 27.02.2019 р. Формат 60x90/16.
Папір офісний. Гарнітура Таймс Нью Роман.
Ум. друк. арк. 1,2. Тираж 110. Зам. № 196

Надруковано ФОП «Черенок К.В.»
Свідоцтво В02 №353856 від 25.09.2006 р.
м. Київ, вул. Пушкінська, 45/2
тел.: (044) 235-81-92, 228-45-05