

УДК 628.161.2:546.71

Д.В. ЧАРНИЙ, кандидат технічних наук
Інститут водних проблем і меліорації НААН України

СТВОРЕННЯ НОВИХ РЕСУРСОЗБЕРІГАЮЧИХ ТЕХНОЛОГІЙ ОЧИЩЕННЯ І ВИКОРИСТАННЯ ВОДИ В СИСТЕМАХ СІЛЬСЬКОГОСПОДАРСЬКОГО ВОДОПОСТАЧАННЯ

Розкрито підходи з безреагентної технології очищення багатокомпонентних підземних вод з підвищеним вмістом розчинних сполук заліза, марганцю та сірководню, а також поверхневих вод, що зазнали впливу сучасних кліматичних змін та антропогенного навантаження. Технології базуються на біо-фізико-хімічному методі порушення термодинамічної рівноваги вихідної води. Результатами такого підходу стало отримання безреагентних рішень з одночасної деманганації і деферизації і з паралельним отриманням нового фільтруючого матеріалу з каталітично-окисними властивостями на базі полімерних гранул,

модифікованих плівкою тодорокіту, та отримання технологій з реконструкції існуючих станцій водопідготовки поверхневих вод.

Ключові слова: гранули, фільтруюче завантаження, залізо, марганець, залізобактерії, хемолітотрофи, термодинаміка, фітопланктон, пінополістирол, очищення, температура, відстійники контактні фільтри, повільні фільтри.

Раскрыто подходы безреагентной технологии очистки многокомпонентных подземных вод с повышенным содержанием растворимых соединений железа, марганца и сероводорода, а также поверхностных вод, подвергшихся современному воздействию климатических изменений и антропогенной нагрузке. Технологии базируются на био-физико-химическом методе нарушение термодинамического равновесия исходной воды. Результатами такого подхода стало получение безреагентных решений по одновременной деманганации и деферризации, с параллельным получением нового фильтрующего материала с каталитически окислительными свойствами на основе полимерных гранул, модифицированных пленкой Тодорокита, а также получение технологий по реконструкции существующих станций водоподготовки поверхностных вод.

Ключевые слова: гранулы, фильтрующая загрузка, железо, марганец, железобактерии, хемолитотрофы, термодинамика, фитопланктон, пенополистирол, очистка, температура, отстойники, контактные фильтры, медленные фильтры.

Exposed nonchemical approaches to technology for multi groundwater with high content of soluble compounds of iron, manganese and hydrogen sulfide, as well as surface water affected by the current climate change and human activity. Technologies based on bio-physical-chemical method of thermodynamic equilibrium violations source water. The results of this approach was the acquisition reagentless decisions and deferyzatsiyi demanhanatsiyi simultaneous and parallel reception of a new filter material with catalytically-oxidizing properties based on polymer beads, modified Todorokitu film, and obtaining technology from rehabilitation of existing water treatment plants surface water.

Key words: granules, filtering batch, iron, manganese, iron bacteria, chemolithotrophs, thermodynamics, phytoplankton, polystyrene, purification, temperature, sedimentation tanks, contact filters, slow filters.

Визначальними для розробки технологій очистки вихідної води є стан джерел водопостачання, кліматичні особливості та соціально – економічні фактори. Для України є характерним необхідність розробки нових технологічних рішень здатних на ефективну і мало витратну обробку води з поверхневих джерел, що зазнала впливу кліматичних змін, а також змін в характері антропогенного навантаження. Також необхідна технологія яка дозволить зменшення витрат при підготовці багатокомпонентних підземних

вод з підвищеним вмістом розчинних сполук заліза, марганцю та сірководню це є нагальною проюлемою. Особливо гостро стоїть це питання для малих населених пунктів: сіл, селищ, невеликих міст, де просто відсутній кваліфікований обслуговуючий персонал, необхідний для класичної реагентної схеми, а застосування сучасних каталітичних фільтруючих матеріалів і рішень на базі ультра і мікрофільтрації обмежується ціновим фактором.

Нами розроблені напрями розвитку технологій, що здатні забезпечити економічно доступну, якісну воду з додатковим отриманням не потребуючого реагентної регенерації каталітичного фільтруючого матеріалу з низькою щільністю.

Для цього проведено комплекс робіт з загальною ідеологією, що відображена схематично на (рис. 1).

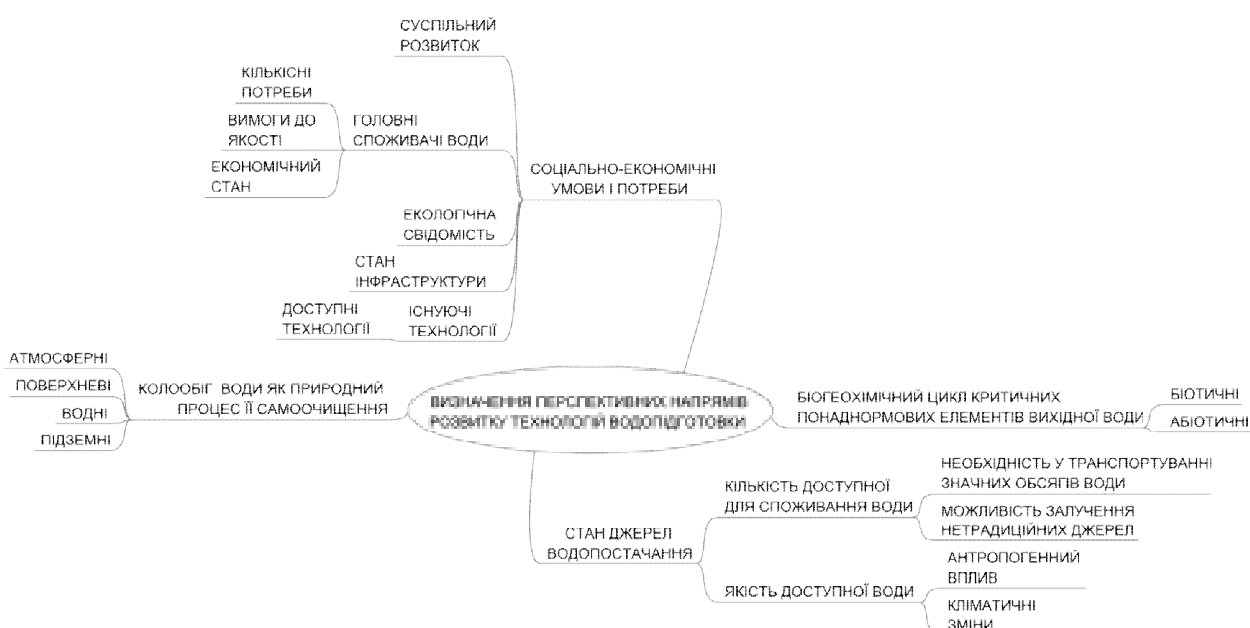


Рис. 1. Обумовленість напрямку роботи

Початок розробки ґрунтується на вивченні сучасного стану джерел водопостачання, впливу на них кліматичних змін, соціально – економічних особливостей і обумовленого цим способу їх використання. Існуючого стану очисних споруд. А також ретельного вивчення біогеохімічного циклу головних компонентів, що є найпоширенішими понаднормовими елементами у наших водах, вилучення яких стає метою очищення вихідної води. Визначення чинників, що можуть сприяти їх утворенню і так само визначення природних чинників, що сприяють їх затриманню.

Робота має три головні розділи.

1. Стан джерел водопостачання, вплив на них кліматичних змін, соціально – економічних особливості і існуючий стан очисних споруд. Умови формування якісного складу вихідної води і визначення чинників, що можуть сприяти зменшенню понаднормових концентрацій складових елементів вихідної води на базі їх біогеохімічного циклу.

природної підземної води Бучакського водоносного горизонту з понаднормовими концентраціями заліза, марганцю, сірководню. В процесі моделювання виявилась відсутність термодинамічної завади окисненню атмосферним киснем Mn^{2+} . В той же час широко відомий енергетичний бар'єр окиснення марганцю атмосферним киснем може бути подоланий за схемою (рис.4), за рахунок цілого ряду абіотичних і біотичних процесів першопричиною запуску полів стійкості стає аерація підземної води. В процесі такого видалення понаднормових концентрацій Mn^{2+} на поверхні фільтруючого завантаження формується каталітична плівка з Тодорокіту – мінералу з значним вмістом вищих оксидів марганцю, або ренгенаморфних сполук з високим вмістом оксидів марганцю.

Механізм затримки фітопланктону, головним чином ціанобактерій, у товщі пінополістирольного фільтруючого завантаження завдяки різниці ζ -потенціалів і біотичним факторам наведено на (рис. 2).

Так визначені нами гідродинамічні і електрокінетичні характеристики колоній ціанобактерій наступні: гідродинамічний радіус становить $342,432 \pm 72,241$ нм, а ζ -потенціал $-13,0 \pm 4,29$ мВ, а заряд поверхні гранул пінополістиролу $+2,1 \pm 0,4$ мВ – визначено у досліджах *Anne-Catherine Greven* [1] за допомогою приладу *Zetasizer 3000HSA* від *Malvern Instruments Ltd*.

Бар'єрні властивості пінополістирольного фільтруючого завантаження, що до фітопланктону обумовлені багатьма факторами. Так відбуваються процеси фізичної адсорбції зумовлені в тому числі розділом фаз – рідка/тверда, відповідна різниця ζ потенціалів, та схильність більшості фітопланктону і ціанобактерій в тому числі до іммобілізації на твердих поверхнях.

Відновлення бар'єрної здатності фільтру відбувається в процесі зворотної промивки. За рахунок механічного тертя гранул порушуються зв'язки, що обумовлюють фізичну адсорбцію і надлишок біоплівки виноситься з промивною водою.

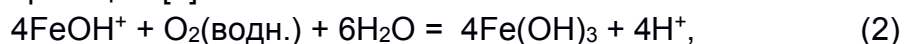
Загальна схема очищення підземних вод наведена на (рис.3).

Згідно розрахункам Дж. Хема, в "автокаталітичній реакції" окиснення марганцю киснем відбувається відповідно до рівняння (1).

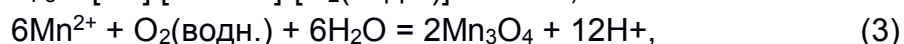
$$\frac{-d[Mn^{2+}]}{dt} = k_0[Mn^{2+}] + k_1[MnO_2][O_2][OH^-]^2 \quad (1)$$

Відповідно до цього рівняння, при рН = 8,5 для формування шару оксиду марганцю товщиною 0,1 мм потрібно близько 1 млн. років.

Причиною ефективного окислення марганцю є каталітична дія гідроксиду заліза. Відповідно до термодинамічних розрахунків Дж. Хема, якщо в аерованій воді розчинені одночасно у мікрограммових (5...6 мкг/дм³) кількостях Mn^{2+} і Fe^{2+} , то вони будуть окиснюватися і гідролізуватися відповідно до таких реакцій [2]:

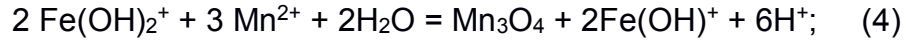


$$K_{Fe} = [H^+]/[FeOH^+][O_2(\text{водн.})] = 10^{4909};$$



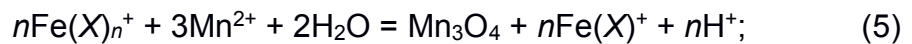
$$K_{Mn} = [H^+]/[Mn^{2+}]^6[O_2(\text{водн.})] = 10^{36,54}.$$

Оскільки константа $K_{Fe} > K_{Mn}$, то окиснення і гідроліз заліза протікає набагато швидше, ніж марганцю. На проміжній стадії процесу гідролізу Fe(II) утворюється певна кількість неповністю гідролізованого іона $Fe(OH)_2^+$. За [3] гідросокомплекс $Fe(OH)_2^+$ може виступати окиснювачем для Mn^{2+} відповідно до реакцій (4).



Fe(III) каталізує повільний процес окиснення Mn^{2+} . Як зазначає Дж. Хем, «щоб отримати істотний каталітичний ефект, механізм рециклізації, в якому $FeOH^+$ конвертується в $Fe(OH)_2^+$ киснем і вертається назад в $FeOH^+$ шляхом реакції з Mn^{2+} , має бути відносно швидким, якщо в системі присутні лише малі концентрації розчиненого заліза [3]».

При абіотичному окисненні Mn^{2+} атмосферним O_2 вже виявлена каталізуюча роль додаткових складових, що можуть входити у склад природної води. Так іон Fe(III) у різних формах сполук може окиснювати Mn^{2+} загальним шляхом:



Обрахувати поведінку декількох компонентів, що складають природну воду, теоретично можливо за допомогою діаграм полів стійкості. Зазвичай при обрахунках все ж намагаються обмежитися двома або трьома змінними і показати їх дію в якості безперервних функцій. Однак якщо задаватися цілком конкретними значеннями кожної зі змінних і будувати відповідні діаграми, то можна оперувати п'ятьма або шістьма змінними. Побудова діаграм, які охоплювали б такий порядок змінних являє собою трудомістку роботу з побудови численних, але необхідних діаграм і з кожною додатковою змінною ускладнюють процес отримання реального стану складної системи [4]. Подібний підхід для реальних робіт є непродуктивним і громіздким, так як природна вода це багатоконцентне середовище, що містить набагато більше компонентів ніж п'ять чи шість. На сучасному етапі розвитку стало можливим достовірне і оперативне моделювання фізико-хімічних процесів за допомогою програмних комплексів термодинамічного моделювання.

Нами було проведено моделювання аерації підземної води водозабору м. Узин Білоцерківського району Київської обл. Бучакський водоносний горизонт. Розрахунки, проведені методом мінімізації вільної енергії Гіббса, за допомогою програмного комплексу GEMS3 [5, 6]. GEMS3.

Склад моделі визначається, з одного боку, елементним хімічним складом води, а з іншого боку, метастабільними станами деяких компонентів системи в гіпергенних умовах. Ця особливість гіпергенних процесів може бути врахована в термодинамічній моделі шляхом використання принципу часткової рівноваги П. Бартонна [7, 8], згідно з яким в нерівноважній в цілому системі може досягатися рівновага для частини реакцій, що відбуваються найбільш швидко.

Валовий склад системи (вектор b) відповідає природному складу підземної води водозабору Узин: 1000г H_2O + розчинені компоненти

(аналітичні дані були перераховані на утримання сольових компонентів для виключення дисбалансу зарядів, внаслідок аналітичних неточностей).

На першому кроці розраховано рівновагу для системи, склад якої відповідає аналітичним даним з використанням процедури System ПК GEMS3. На другому кроці моделювання використовувалася процедура *Process*, за допомогою якої автоматично формувалася вихідний склад системи шляхом послідовного додавання порції кисню – на кожному кроці \square 0,0031986 мг. Всього було виконано 2501 розрахунків до 7,9997 мг кисню в системі.

В процесі аерації таких вод відбувається зміна Eh, а стає $rH_2 = 14,43$, відповідно є висока вірогідність створення сприятливих умов для життєдіяльності автолїтотрофної мікробіоти, яка ще більше прискорює процес окиснення Mn^{2+} .

Нерозчинним продуктом окиснення Mn^{2+} в результаті моделювання виявився піролюзит MnO_2 – вищий оксид марганцю, відомий своїми гетерокаталітичними властивостями що до окиснення Mn^{2+} і Fe^{2+} . При цьому спершу відбувається окиснення Fe^{2+} до Fe^{3+} і лише після цього проходить окиснення $Mn(II) \rightarrow Mn(III \text{ і } IV)$.

В процесі моделювання виявлено, що при окисненні $Fe(II)$ до $Fe(III)$ утворюються різноманітні залізовмісні сполуки, в т.ч. $Fe(OH)_2^+$ і в особливо значних об'ємах аморфний феріжедрит – $Fe(OH)_3$. Вони сприяють створенню умов (окиснення, адсорбція Mn^{2+} і каталіз) для подолання енергетичного бар'єру і отримання ефективного за кінетикою процесу окиснення $Mn(II) \rightarrow Mn(IV)$, маючи на меті деманганіцію підземних вод.

Спираючись на результати моделювання, ми стверджуємо, що в водах, подібних за своїм складом до вод Узинського водозабору, по співвідношенню Fe^{2+}/Mn^{2+} та за pH/Eh характеристиках, при аерації атмосферним O_2 створюються всі умови, необхідні для проведення успішного процесу їх деманганіції по безреагентній схемі.

Розроблена технологічна схема включає систему спрощеної аерації, нову конструктивну споруду, що поєднує в собі відстійник з шаром зваженого осаду з колоїдів $Fe(OH)_3$, з можливістю зміни концентрації Fe^{3+} у вихідній воді на вході в споруду, та фільтр з псевдозрідженим фільтрувальним завантаженням на базі гранул пінополістиролу. Псевдозріджений стан фільтрувального завантаження був обраний як оптимальний для процесів енергомасообміну, характерних для біосорбційних споруд [9–13].

При створенні умов, при яких rH_2 (від'ємний логарифм концентрації молекул водню) дорівнює 14 і більше, починається бурхливий розвиток колоній хемолїтотрофних мікроорганізмів у фільтруючому завантаженні фільтрів очисних споруд, у наших умовах це ***Leptothrix ochracea*** та ***Gallionella ferruginea*** [14–16]. Показник rH_2 у вихідній воді дорівнював 14, що відповідає нижній межі розвитку автолїтотрофної мікробіоти [15], а після аерації rH_2 вже дорівнював 16,3, це вже є сприятливим показником умов розвитку автолїтотрофної мікробіоти.

Для візуального виявлення мікроорганізмів в приймальному резервуарі промивних вод було розміщено знежирені предметні скельця закріплені на пінопластовому поплавці. Після 3,5 год експозиції скельця з біобростаннями були відповідним чином підготовлені і проведена мікрофотографія препарату зі збільшенням 1350 (об'єктив 90 х окуляр 15х) наведено на (рис.5).



Рис. 5. Препарат з культурою мікроорганізмів з приймального резервуару промивних вод. Стеблиноподібні мікробні тіла візуально подібні до *Leptothrix ochracea*

Брудомісткість комбінованої споруди визначено як кількість затриманого загального заліза в споруді за період фільтроциклу – 4 доби. Визначення брудомісткості проведено опосередковано за вмістом заліза у промивній воді за час промивки. Інтенсивність промивки становила 12 л/с·м² [17], площа перерізу споруди 8,245 м², час промивки ~5 хв., об'єм промивної води для промивки установки становив ~ 29681 л.

Головна форма затриманого заліза – колоїдні пластівці Fe(OH)₃, її молекулярна маса 106,869 г/моль. на відміну від молекулярної маси: Fe – 55,847 г/моль, відповідно при перерахунку Fe на Fe(OH)₃ отримуємо:

$$\frac{29400603,59 / 1000}{55,847} = \frac{Fe(OH)_3}{106,869}$$

~ 56,261 кг колоїдів гідроксиду заліза в "сухий" або "чистий" формі.

Звідси реальна експлуатаційна брудомісткість споруди $G_{б\text{ експл}}$ становить ~ 6,824 кг/м². Що порівняно з теоретичними розрахунками Хомутецької Т.П. 12,95 кг/м² – [18] свідчить про присутність значного запасу додаткового часу роботи споруди між промивками. Відповідно час фільтроциклу можливо подовжити більше ніж у два рази. Але на практиці це призводить до недбалого виконання регламентних робіт обслуговуючим персоналом і в подальшому до такого ступеня кальматації фільтруючого завантаження, при якому його промивка штатним способом стає неможливою.

В процесі розробки і впровадження технології очищення багатокомпонентних вод з підвищеним вмістом заліза, марганцю та кремнію отримано фільтруючий матеріал на основі полімерних гранул з покриттям з залізо-марганцевих корками. Отримані в процесі очищення вихідної води модифіковані гранули фільтруючого матеріалу покриті характерною темно-коричнево-чорною плівкою, вірогідно з вищих оксидів марганцю, а також зустрічаються гранули з покриттям жовто-рудюю плівкою з Fe_2O_3 , що утворилася при зневодненні $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Для визначення металів, що входять до складу плівки, застосований неруйнівний метод рентгенофлуоресцентної спектроскопії за допомогою спектрометру ElvaX. На (рис. 6) наведена спектрограма, отримана за його допомогою. На спектрограмі є два великі піки заліза та марганцю, а також присутні невеликі піки кальцію і бромю.

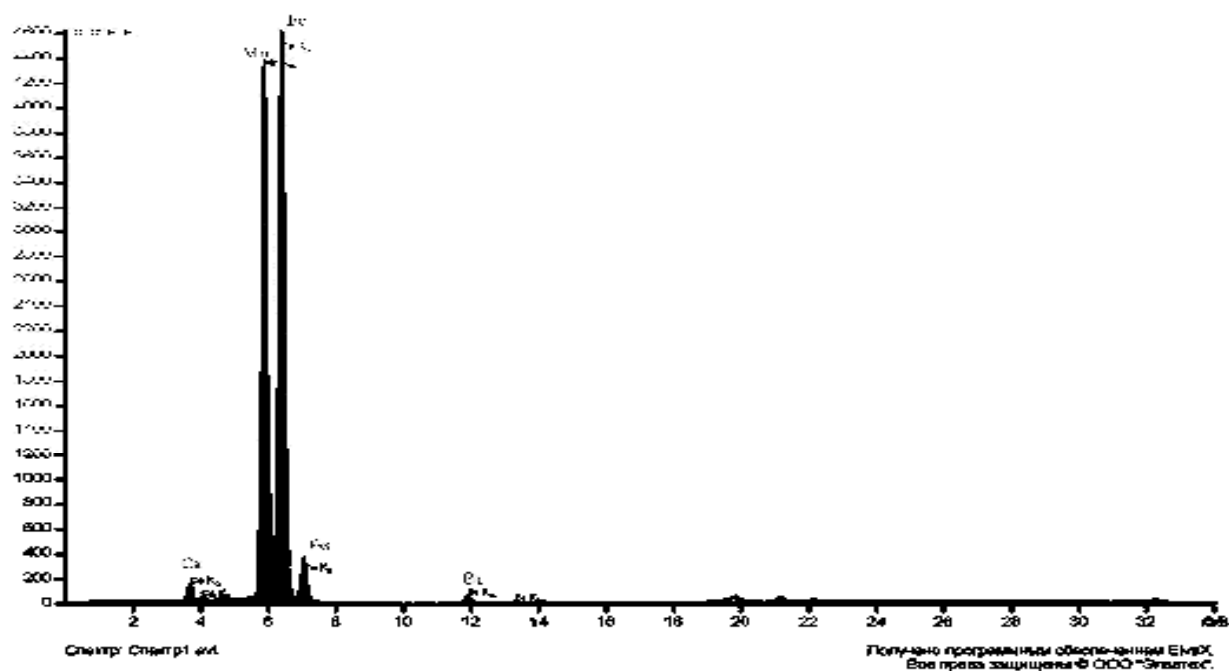


Рис.6. Спектрограма гранул фільтруючого матеріалу

Для визначення кількісних характеристик заліза і марганцю проведено їх вилугування з гранул фільтруючого завантаження та визначення їх концентрацій фотометричним методом. Концентрація марганцю, що був вилугуваний з плівки становлять: $(115,593 \pm 4,332)$ мг/дм³ при $P = 0,95$ і $\varepsilon = 3,747\%$. Результат вимірів концентрації загального заліза, що було вилугуване з плівки становлять: $(55,333 \pm 30,853)$ мг/дм³ при $P = 0,95$ і $\varepsilon = 55,777\%$. Результати вимірів товщини плівки становлять: $(0,518 \pm 0,209)$ мм при $P = 0,95$ і $\varepsilon = 40,347\%$. Маса плівки на гранулах: $(0,0039 \pm 0,0004)$ г при $P = 0,95$ і $\varepsilon = 10,256\%$.

Кристалічну структуру плівки вивчали за допомогою рентгенівської дифрактометрії (рис. 7).

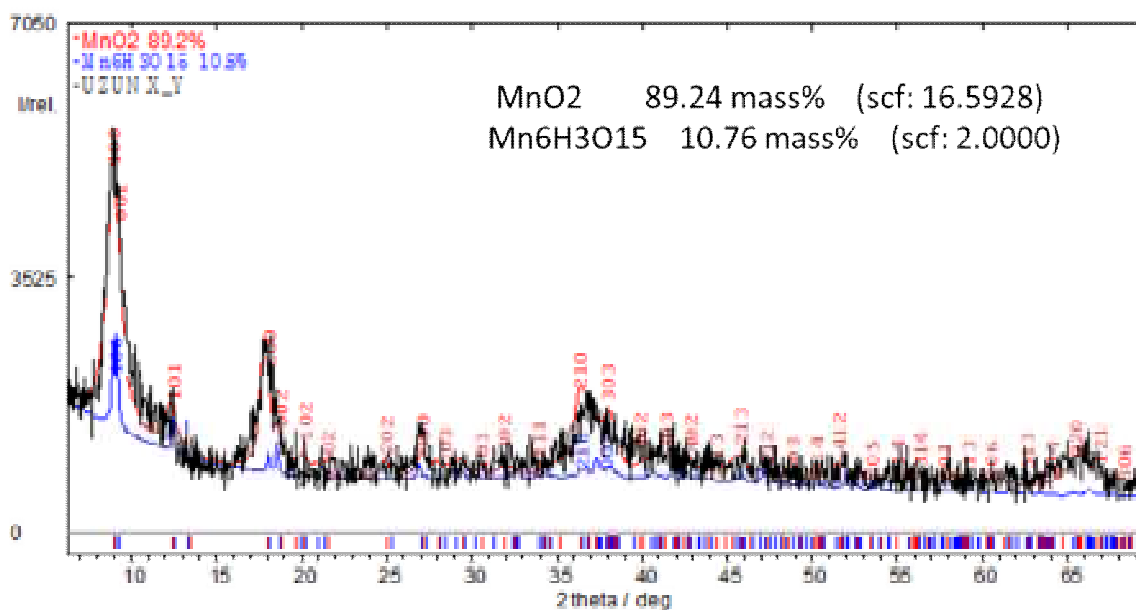


Рис.7. Ренгенодифрактометрія гранул фільтруючого завантаження.

Структуру MnO₂ наведено в табл.1.

Таблиця 1

Структура MnO₂

MnO ₂			
lattice	a :	9,8293	9,8848
	b :	2,8429	2,8502
	c :	9,451	9,451
	beta :	94,4416	94,7

Структуру Mn₆H₃O₁₅ наведено в табл.2.

Таблиця 2

Структура Mn₆H₃O₁₅

Mn ₆ H ₃ O ₁₅			
lattice	a :	9,7705	9,7719
	b :	2,8476	2,8507
	c :	9,5178	9,5137
	beta :	93,706	93,5563
	zero shift:	0,1899	0,1425

Отримані мінерали відносяться до манганітів – загальної формули MnO_x, де 1 < x < 2. Манганіти характеризуються дисперсністю; деякі з них містять значну кількість рентгенаморфної фази і є метастабільними – з тенденціями перетворення в більш стійкі кристалічні фази [19]. Нецілочисельне значення величини x веде до появи негативного заряду структури манганітів [19]. Синтезований нами манганіт дуже близький за структурою до тодорокіту табл. 3 [20].

Структура Тодорокіту

(Mn ²⁺ ,Ca)Mn ⁴⁺ ₃ O ₇ ·nH ₂ O	
a :	9,75
b :	2,84
c :	9,59
beta :	90

Відмінності можливо пояснити тим, що значна частина плівки знаходиться у рентгеноаморфному та нанокристалічному стані, а частина отриманих манганітів знаходиться у метастабільному стані. Маючи значний від'ємний заряд поверхні і відкриті кристалічні структури, манганіти захоплюють ряд низьковалентних катіонів: Na⁺, K⁺, Ba²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cu²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺ [19] нейтралізуючи тим самим свій заряд. Ці виклади підтверджуються нашими спостереженнями про стабільне зменшення загальної жорсткості очищеної води у порівнянні з вихідною, яке спостерігаємо в процесі водопідготовки. Підтверджують це і діаграми рентгенофлуоресцентної спектрометрії (рис.8), на яких присутній піки кальцію.

Згідно з дослідженням Р. і В. Бернсів [21], манганіти поділяють за структурною ознакою на шаруваті (філломанганіти), ланцюгові і тунельні. Скрізь структура манганітів будується з Mn - октаєдрів MnO₆, але змінюється їх розташування в просторі, кількість молекул води і склад домішкових катіонів, що займають структурні вакансії і/або розташовані в міжшарових проміжках. До тунельних відносять 9,6 Å – тодорокіт (Na, Ca, K) (Mg, Mn)[Mn₅O₁₂]·H₂O. Його структура складається з зшитих поперечними зв'язками ланцюжків октаєдрів шириною в один або два октаєдра. У тетрагональних мінералах вони розташовуються паралельно осі c, а в моноклінних – паралельно осі b. Структура тодорокіту схожа на структуру бузеріту, але має поперечні ряди октаєдричних ланцюжків різної довжини, розташованих уздовж осі a.

Дзета ζ-потенціал отриманої ЗМК вимірювали за допомогою приладу Malvern Zetasizer Nano ZS, ζ-потенціал становить (-9,33±0,341) мВ, електропровідність – 0,168 мС/см

Від'ємний заряд свідчить про здатність до адсорбції катіонів. В нашому випадку Mn²⁺ і Fe²⁺, це підтверджує адсорбційно-кінетичні властивості манганітів. Порівняно невеликий від'ємний заряд можливо пояснити заповненням структурних вакансій катіонами [22], в нашому випадку Ca²⁺, це припущення підтверджується результатами рентгенофлуоресцентної спектрометрії (рис.11) на діаграмі присутній піки кальцію, а також нашими спостереженнями зменшення загальної жорсткості очищеної води у порівнянні з вихідною.

Впровадження технології безреагентної очистки багатоконпонентних підземних вод з понаднормовими концентраціями заліза, марганцю,

сірководню, амонійного азоту та кремнієвих сполук у м. Узин Київської обл. дозволило відмовитися, як від будівництва опалюваного приміщення здатного забезпечити температурний режим необхідний для роботи ультрафільтраційного обладнання, так і від самого обладнання.

По розробленим рекомендаціям був виконаний проект на реконструкцію водопровідних очисних споруд, що включає технологію безреагентного очищення багатокомпонентних підземних вод за рахунок інтенсифікованих природніх процесів які спричиняють порушення полів стійкості у вихідній воді. В результаті чого відбувається подолання енергетичного бар'єру окиснення Mn(II) до Mn(IV) за допомогою атмосферного кисню, а також окиснення Fe(II) → Fe(III) і NH₄ → NO₂ → NO₃.

Експлуатація станції підготовки підземних вод водозабору м. Узин протягом 4 років показала високу її ефективність і надійність роботи.

Економічний ефект від впровадження безреагентної технології очищення багатокомпонентних підземних вод при очищенні підземних вод водозабору м. Узин склав 559,63 тис. грн. на рік.

Список літератури

1. Greven A.-C. Polycarbonate and polystyrene nanoparticles act as stressors to the innate immune system of fathead minnows (*pimephales promelas*, rafinesque 1820) / A.-C. Greven. Imu, 2016.
2. Hem J. D. Reactions of metal ions at surfaces of hydrous iron oxide / J. D. Hem. 1977.
3. Hem J. D. Chemical equilibria and rates of manganese oxidation / J. D. Hem // U.S. Geol. Surv. Water Supply. Pap. 1963. No. 1667A. P. 63.
4. Гаррелс Р. М. Растворы, минералы, равновесия / Р. М. Гаррелс, Ч. Л. Крайст. М. : МИР, 1968. 367 р.
5. Kulik D. A. Gem software (gems) home / режим доступу <http://gems.web.psi.ch> // D. A. Kulik, T. Wagner, S. V. Dmytrieva[et al.
6. Kulik D. A. Gem-selektor geochemical modeling package: revised algorithm and gems3k numerical kernel for coupled simulation codes / D. A. Kulik, T. Wagner, S. V. Dmytrieva[et al.]. Villigen PSI, Switzerland: Computational Geosciences, 2012. 59 р.
7. Крайнов С. Р. Геохимия подземных вод. теоретические, прикладные и экологические аспекты / С. Р. Крайнов, Б. Н. Рыженко, В. М. Швец. М. : Наука, 2004. 677 с.
8. Крайнов С. Р. Методы геохимического моделирования и прогнозирования в гидрогеохимии / С. Р. Крайнов, Ю. В. Шваров, Д. В. Гричук. Недра, 1988. 254 с.
9. Тодес О. М. Аппараты с кипящим зернистым слоем: гидравлические и тепловые основы работы / О. М. Тодес, О. Б. Цитович. Л.: 1981. 296 с.
10. Василенко І. В. Інженерний розрахунок анаеробного біореактору з псевдозрідженим шаром завантаження / І. В. Василенко, О. І. Давиденко // Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки, 2007. С. 103–108.

11. *Василенко, М. Г.* Рециркуляція в биосорбере с псевдооживленной загрузкой / М. Г. Василенко, А. Ю. Ямпольская // Пробл. водопостачання, водовідведення та гідравліки. Вип. 6. С. 90–94.
12. *Василенко М. Г.* Моделирование очистки воды в биосорбере с псевдооживленной загрузкой / М. Г. Василенко // Пробл. водопостачання, водовідведення та гідравліки, 2005. Вип. 5. С. 85–91.
13. *Чарний Д. В.* Методика розрахунку біосорбційних споруд для очищення води / Д. В. Чарний // Меліорація і водне господарство, 2010. No. 98. С. 312–324.
14. *Мушэ П.* Биологическая деферризация воды: обоснование и реализация / П. Мушэ Г. Н. Герасимов // 2006. No. 11 (2). С. 40–47.
15. *Мушэ П.* Биологическая деферризация воды: обоснование и реализация / П. Мушэ, Г. Н. Герасимов // 2006. No. 12. С. 35–39.
16. *Чарний Д. В.* Дослідження каталітичної плівки на зернах фільтруючого завантаження та процеси, що викликають її утворення / Д. В. Чарний, Н. М. Чернова // Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки, 2015. Вип. 25. С. 279–286.
17. *Водопостачання* зовнішні мережі та споруди основні положення проектування (дбн в.2.5-74:2013) / 2013.
18. *Хомутецька Т. П.* Розробка технології знезалізнення підземних вод на пінополістирольно-цеолітових фільтрах / Т. П. Хомутецька. К: Київський національний ун-т будівництва і архітектури, 2000. 177 с.
19. *Yudovich Y. E.* Manganese geochemistry in supergene processes. a review. / Y. E. Yudovich, M. P. Ketris // Biosphere, 2013. Vol. 5, No. 1.
20. *Post J. E.* Synchrotron x-ray diffraction study of the structure and dehydration behavior of todorokite / J. E. Post, P. J. Heaney, J. Hanson // American Mineralogist, 2003. No. 88. P. 142–150.
21. *Burns R. G.* Manganese oxide / R. G. Burns, V. M. Burns // Marine Minerals. Reviews in Mineralogy, 1976. P. 1–46.
22. *В'юнов О. І.* Компенсація заряду при заміщеннях мангану в манганіті лантану / О. І. В'юнов, А. І. Товстолиткін, О. З. Янчевський // Украинский химический журнал, 2009. С. 91–98.
23. *Лысюк Г. Н.* Кристаллохимия наноразмеры марганцевых агрегатов / Г. Н. Лысюк. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2011.

Надійшло до редакції 18.11.2016