Міністерство освіти і науки України

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

"ТЕОРЕТИЧНЕ ОБҐРУНТУВАННЯ І ПРАКТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ НОВІТНІХ ЕФЕКТИВНИХ ТЕХНОЛОГІЙ ОЧИЩЕННЯ ПРИРОДНИХ І СТІЧНИХ ВОД І УТИЛІЗАЦІЇ НЕБЕЗПЕЧНИХ ВІДХОДІВ“

АСТРЕЛІН Ігор Михайлович – доктор технічних наук, професор, Заслужений діяч науки і техніки України.
МЄШКОВА-КЛИМЕНКО Наталія Аркадіївна – доктор хімічних наук, професор.
ГОМЕЛЯ Микола Дмитрович – доктор технічних наук, професор.
МІТЧЕНКО Тетяна Євгенівна – доктор технічних наук, професор.
РАДОВЕНЧИК Вячеслав Михайлович – доктор технічних наук, професор.
ЕПОЯН Степан Михайлович – доктор технічних наук, професор, Заслужений працівник освіти України.
КУЗЬМІНСЬКИЙ Євгеній Васильович – доктор хімічних наук, професор.
КИШНЕВСЬКИЙ Віктор Панасович - доктор технічних наук, професор.

МЕТА І СТРУКТУРА ЦИКЛУ НАУКОВИХ ПРАЦЬ

Розвиток теоретичних уявлень і нових підходів до визначення раціональних умов ефективного застосування сорбційних, біохімічних, біосорбційних та баромембранних процесів в технологіях очищення природних і стічних вод

Обгрунтування і створення технологій кондиціонування якості природних вод для зниження забору воду, споживання антропогенного хлору та застосування біогенних сполук

МЕТА ДОСЛІДЖЕНЬ - створення та застосування нових малозатратних і ефективних технологій кондиціонування якості природних і стічних вод та утилізації небезпечних відходів на основі обґрунтованих фундаментальних досліджень перебігу хімічних, фізико-хімічних, біологічних і фізичних процесів в водному середовищі

Створення нових природоохоронних технологій для попередження забруднення природних вод стічними водами промислових підприємств

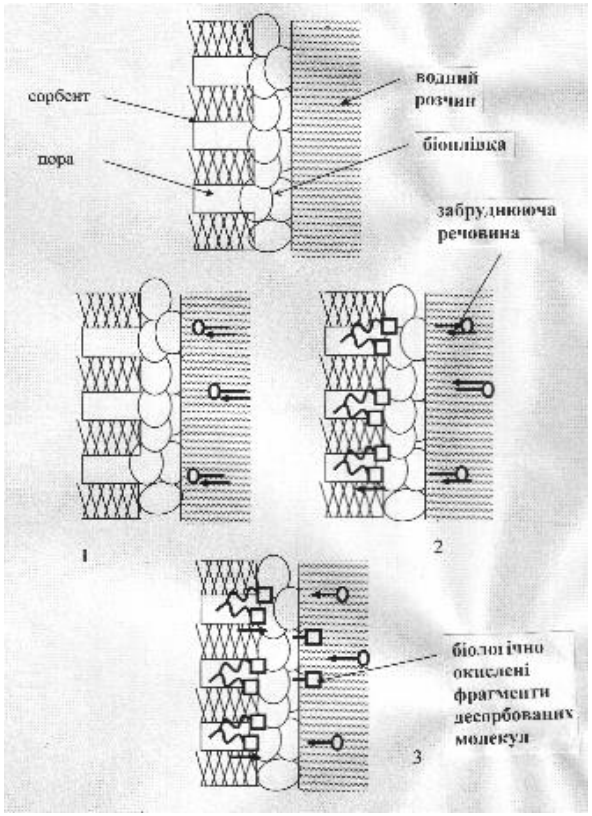
Обгрунтування і розробка ресурсозберігаючих технологій використання води в оборотних циклах, утилізації відходів процесів очищення води та промислових відходів

Створення нових ефективних сорбентів, реагентів і нанокомпозитних матеріалів для очищення води

Утилізація, обробка, зневоднення та розміщення гідрофільних осадів після очищення стічних вод

БІОСОРБЦІЯ: нові підходи

Запропоновано механізм біосорбції



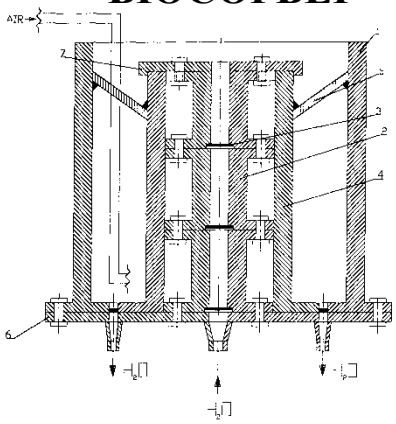
Рушійні сили біосорбції

1) концентраційний градієнт;
2) ($-\Delta G^o$) адсорбції розчинених молекул > ($-\Delta G^o$) адсорбції модифікованих молекул після дифузії через біоплівку;
3) хроматографічний розподіл продуктів хімічної або біологічної деструкції уздовж шару активованого вугілля (АВ).

Фактори, що впливають на біосорбцію

1) величина зміни вільної енергії адсорбції Гіббса;
2) параметри пористої структури АВ;
3) умови біорегенерації АВ;
4) тип іммобілізованих бактерій на АВ;
5) режим промивання АВ;
6) кількість розчиненого у воді кисню;
7) модифікування АВ оксидами заліза

БІОСОРБЕР



Конструкція біосорбера захищена патентом України №52160, опубл. 16.08.2004

РОЗВИТОК ДОСЛІДЖЕНЬ З БІОСОРБЦІЇ НА АКТИВНОМУ ВУГІЛЛІ (АВ) ДЛЯ ВИЛУЧЕННЯ З ВОДИ ТОКСИЧНИХ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК:

природні органічні сполуки: фульвати і гумати; аніонні і неіоногенні ПАР; хлор- і нітропохідні фенолу; фармпрепарати: стрептоцид, норсульфазол, прокаїн, левамізол.

Визначені раціональні умови функціонування біоплівки на АВ

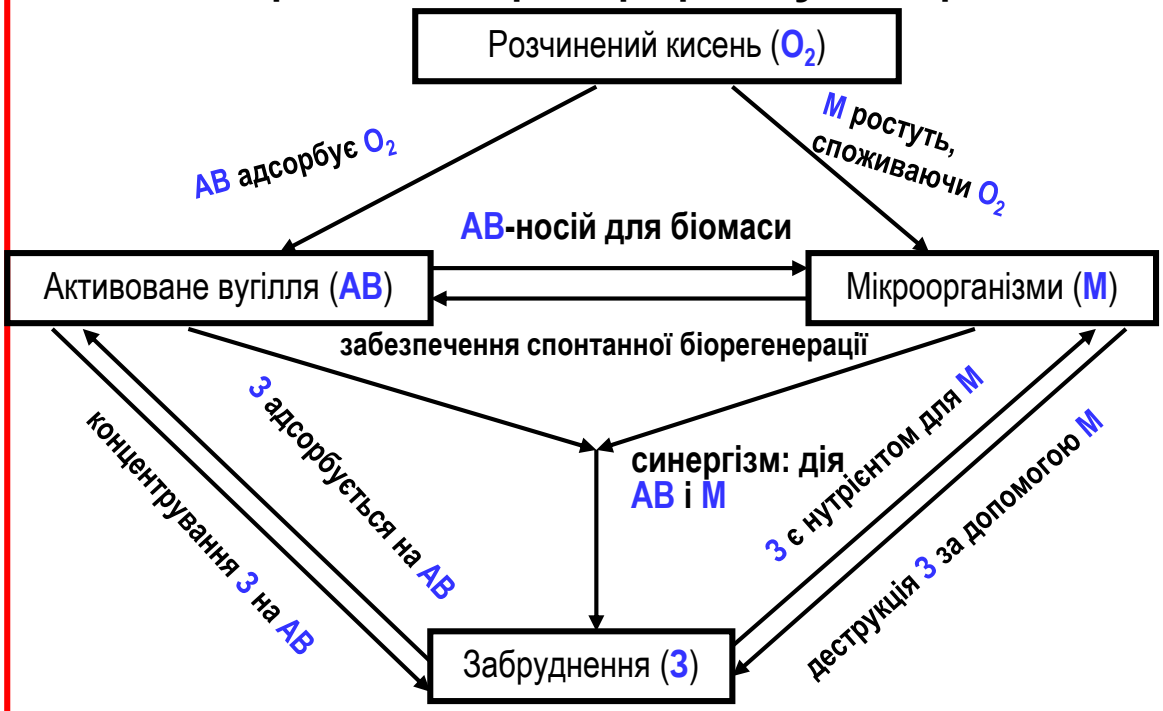
1. Ресурс роботи АВ з біоплівкою при очищенні від токсичних органічних речовин – (3,5-4) р.
2. Відновлення ресурсу роботи фільтрів: шляхом оптимізації умов спонтанної біорегенерації АВ; нові підходи до застосування хімічної регенерації без вивантаження АВ.
3. Відновлення метаболічної активносіи біоплівки шляхом періодичного зворотного промивання водою.
4. Регулювання органічного навантаження (маси речовини на од.сорбенту в од.часу) з урахуванням хімічної природи сполуки.

1. В результаті фізичної адсорбції на АВ концентрується органічне забруднення (субстрат), що створює передумови для розвитку мікробіологічної активності. На АВ формується біоплівка, яка обумовлює біодеструкцію адсорбованого органічного субстрату. Частина адсорбційного простору звільняється для протікання фізичної сорбції.

2.Мимовільне відновлення пористої структури АВ відбувається внаслідок інтенсивної біодеструкції і кооперативного регенераційного ефекту.

3. Відновлення пористої структури - 1 раз в (2-3) роки шляхом хімічної регенерації.

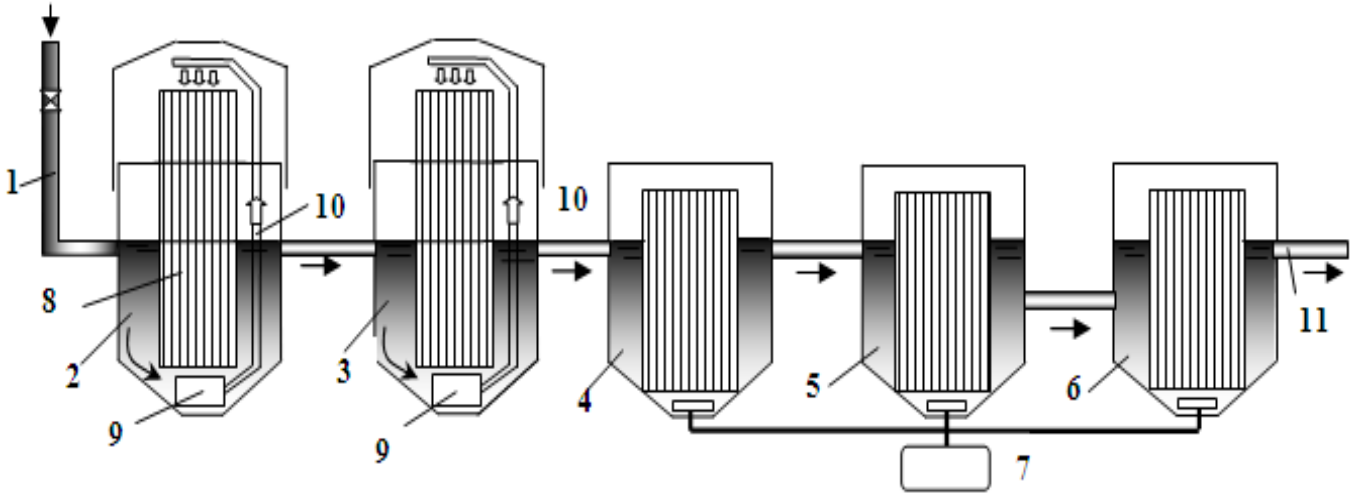
Кооперативний характер процесу біосорбції



Проведено дослідження ефективності видалення токсичних речовин

Стійкий проскок цільового компонента з'явився після (3,5-4) років експлуатації:
нітро- і хлорфеноли - (0,1-0,5) мг/дм^3;
ПАР – 0,1 мг/дм^3;
фармпрепарати – на рівні чутливості визначення;
природні органічні речовини – <2 мг/дм^3 загального органічного вуглецю.

УСТАНОВКА ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ БІОЛОГІЧНОГО ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД



Технологія дозволяє:

•витримувати великі коливання концентрацій забруднень на вході;

•знизити ймовірність спухання вільно плаваючого активного мулу;

•інтенсифікувати процес очищення у 2 ÷ 5 разів;

•зменшити розмір аеротенків у 5 ÷ 10 разів;

•зменшити витрати повітря і, відповідно, електроенергії у 2 ÷ 3 рази;

•зменшити приріст мулу до 30 ÷ 50 %;

•забезпечити більш високу якість очищеної води, гарантувати її відповідність установленим нормам скиду у природні водойми.

1-подача модельного розчину;

2,3-анаеробні біореактори відповідно I і II ступеня;

4,5-аноксидні біореактори I і II ступеня;

6 – аеробний біореактор;

7-компресор;

8-каркас з волокнами;

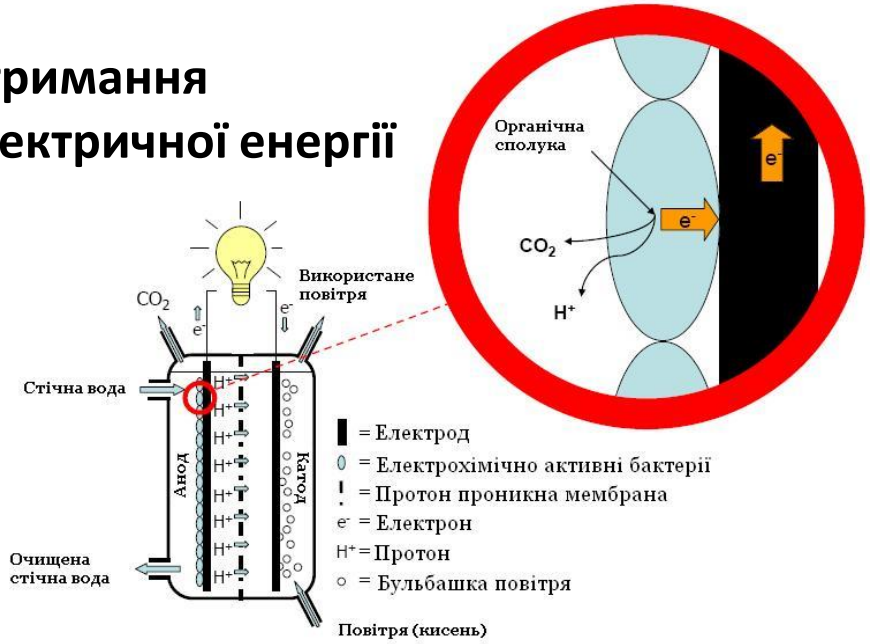
9-насос;

10-трубопровід для циркуляції води і зрошування волокон;

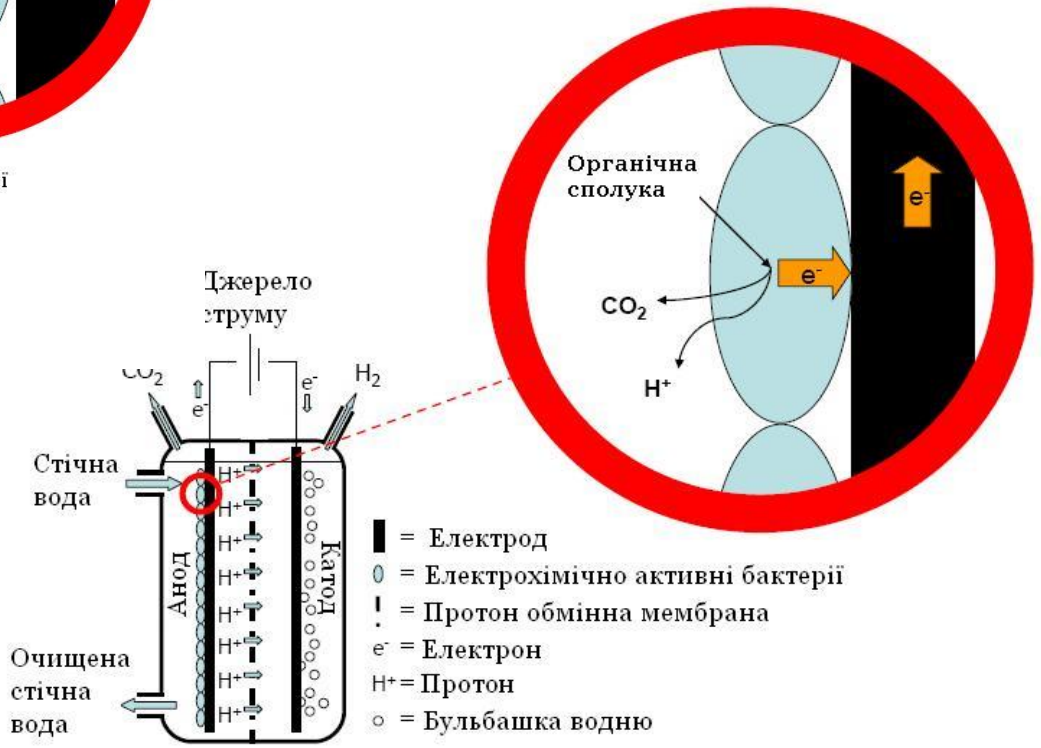
11-трубопровід для відведення очищеної води

СХЕМАТИЧНЕ ЗОБРАЖЕННЯ РОБОТИ МІКРОБНОГО БІОПАЛИВНОГО ЕЛЕМЕНТА

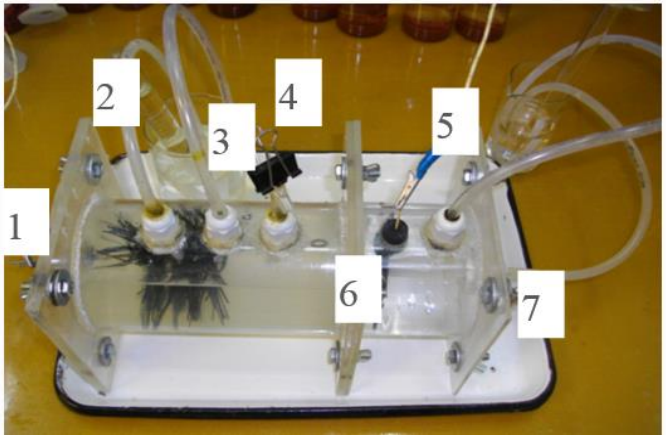
Отримання електричної енергії

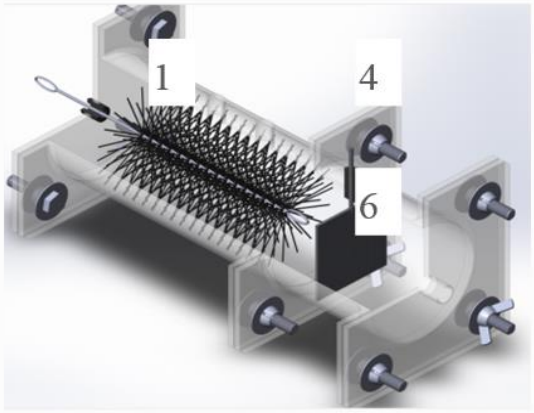


Отримання водню



МІКРОБНИЙ БІОПАЛИВНИЙ ЕЛЕМЕНТ ДЛЯ ОТРИМАННЯ ЕЛЕКТРИЧНОЇ ЕНЕРГІЇ І ВОДНЮ



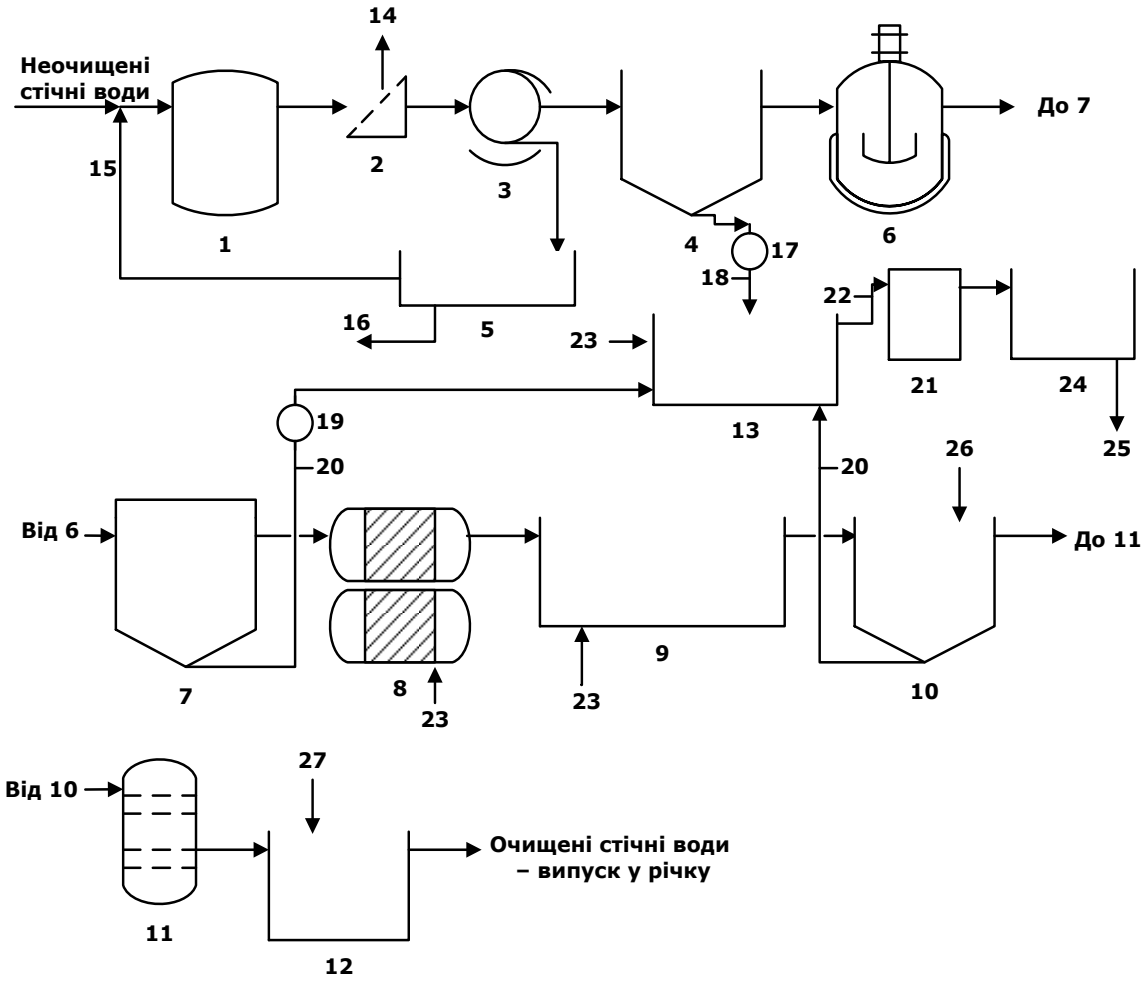


1 – анод, 2 – сольовий місток для виміру потенціалу анода, 3 – пробовідбірник з анодної камери, 4 – протонообмінна мембрана, 5 – патрубок для видалення біоводню, 6 – катод, 7 – сольовий місток для виміру потенціалу катода

Переваги:

- Можливість очищення широкого кола стічних вод з високими концентраціями органічних сполук
- Низькі енергетичні витрати
- Одержання електрики в одну стадію
- Чистота отриманого водню до 99%

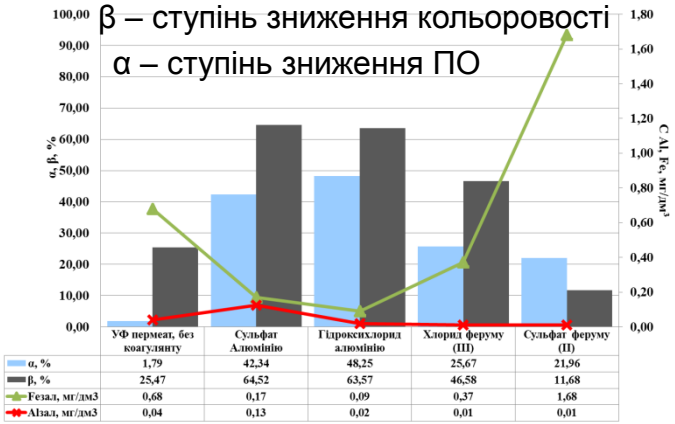
СХЕМА ТЕХНОЛОГІЧНОЇ ЛІНІЇ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД
підприємств харчової промисловості з продукуванням електричної енергії



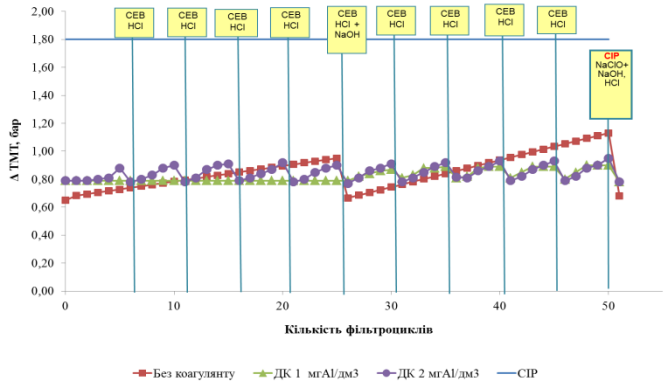
1 – приймальний резервуар; 2 – решітки-дробарки; 3 - пісковловлювачі; 4 – первинні відстійники, 5 – анаеробні біореактори, 7 – вторинні відстійники 8 – МПЕ-біореактор, 9 – аеротенк, 10 – третинні відстійник, 11 - фільтри для доочищення, 12 – контактний резервуар, 13 – аеробний стабілізатор, 14 - відходи, затримані на решітках-дробарках (на вивезення); 15 - дренажна вода піскових майданчиків; 16 - пісок на вивезення; 17 - насосна станція для перекачування осаду; 18 - осад первинних відстійників; 19 - муловий насос; 20 - надлишковий активний мул; 21 - цех механічного зневоднення; 22 - аеробно стабілізована суміш активного мулу і осаду; 23 - повітря; 24 - майданчики для зберігання зневодненого осаду; 25 - осад на вивезення; 26 – розчин коагулянт; 27 - хлорвмісний розчин

ОПТИМІЗАЦІЯ ПРОЦЕСУ ОЧИСТКИ ПРИРОДНОЇ ВОДИ ВІД ГУМІНОВИХ РЕЧОВИН МЕТОДОМ УЛЬТРАФІЛЬТРАЦІЇ

Показана можливість застосування технологій ультрафільтрації та «інлайн» коагуляції – ультрафільтрації в якості попередньої підготовки води перед зворотнім осмосом та при очищенні води для питних цілей



	УФ пермеат, без коагулянту	Сульфат Алюмінію	Гідроксихлорид алюмінію	Хлорид феруму (III)	Сульфат феруму (II)
α, %	1,79	42,34	48,25	25,67	21,96
β, %	25,47	64,52	63,57	46,58	11,68
Fезал, мг/дм3	0,68	0,17	0,09	0,37	1,68
Alзал, мг/дм3	0,04	0,13	0,02	0,01	0,01

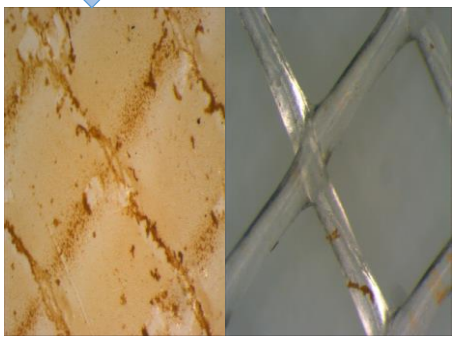


СОРБЕНТИ З БАКТЕРИЦИДНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ ТА ТВЕРДОФАЗНІ АНТИСКАЛАНТИ У ПРОЦЕСАХ ЗВОРОТНООСМОТИЧНОГО ЗНЕСОЛЕННЯ ВОДИ

Знезараження води в малогабаритних установках

Знезараження води перед мембранами зворотного осмосу

Вміст $CaCO_3$ 9,5 мг/г полотна



Чиста мембрана (відкладення відсутні)

Вміст $CaCO_3$ 175,5 мг/г полотна

Застосування твердофазного антискаланта для стабілізаційної обробки води при зворотноосмотичному знесоленні підвищує термін експлуатації мембранного елемента зворотного осмосу в 1,9 раз.

ТЕХНОЛОГІЯ ЗНЕЗАРАЖЕННЯ ВОДИ ЗА ДОПОМОГОЮ ПОЛІГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНІДИНУ

Установка очищення та знезараження води в екстремальних умовах

Характеристики установки:

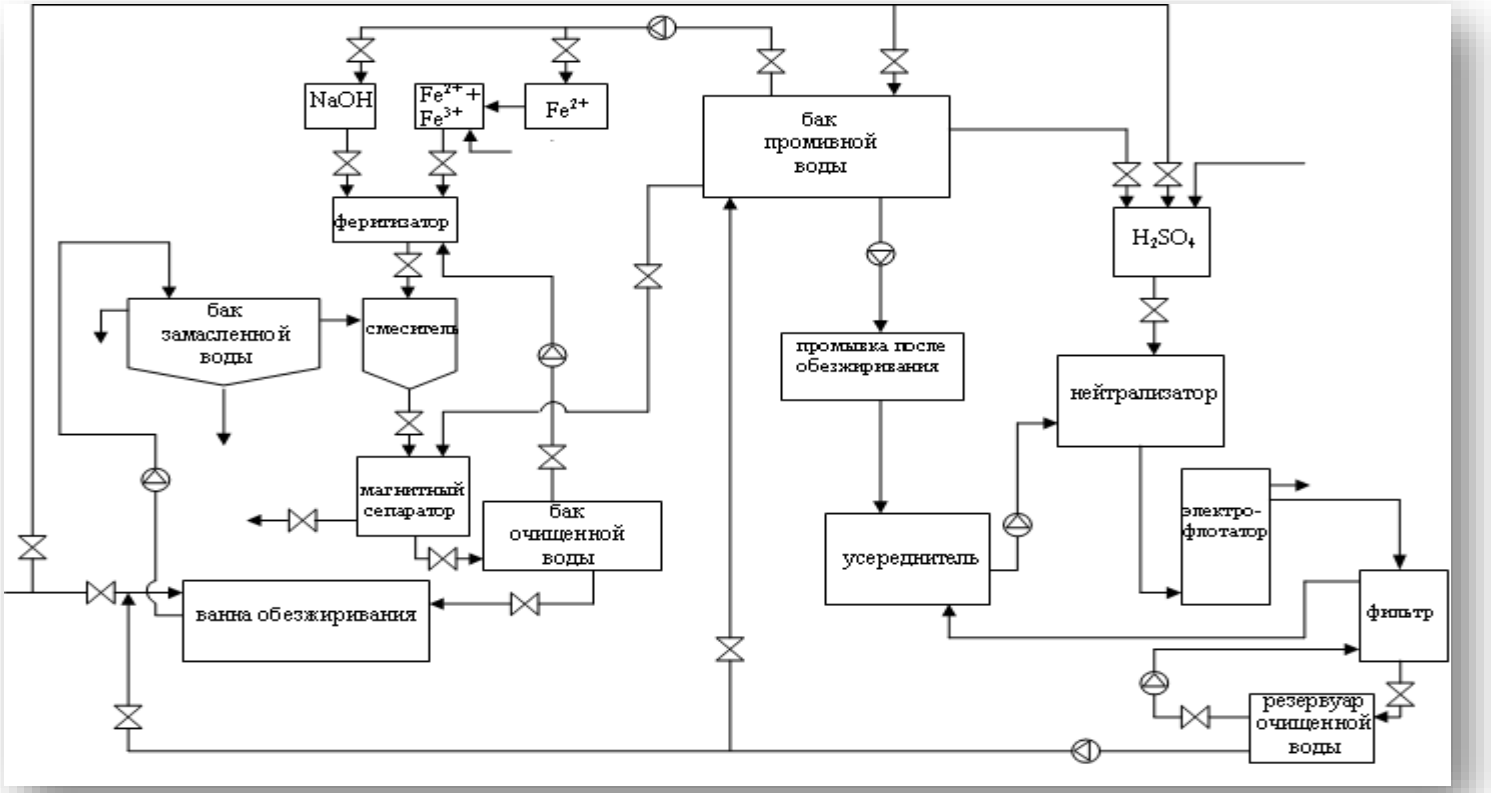
- ✓ продуктивність = 250 - 300 дм^3/год
- ✓ ресурс – 75 м^3

Показник	Ефект. очищення, %
Залізо загальне, мг/дм^3	95
Твердість загальна, мг-екв/дм^3	97
Окиснюваність, мгO_2/дм^3	40
Загальне мікробне число, КУО/см^3	99,8
Загальні колі-форми, КУО/100 см^3	100
E.coli, КУО/100 см^3	100
Pseudomonas aeruginosa, КУО/100 см^3	100

Собівартість очищеної води = 12,6 грн/м^3

ТЕХНОЛОГІЯ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ВІД НАФТОПРОДУКТІВ

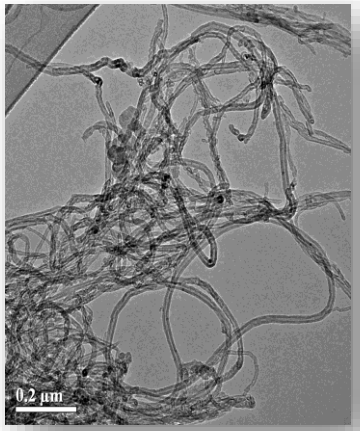
Для вилучення нафтопродуктів із стічних вод модифіковано процеси електрофлотації та магнітосорбції. Запропоновано методи змагнічення органічних речовин і їх видалення при коалісценції в неоднорідному магнітному полі



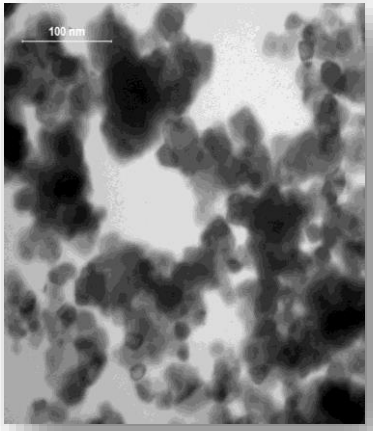
Технологічна схема очищення стічних вод Київського електровагоноремонтного заводу від жирових забрудненнь і нафтопродуктів

НАНОКОМПОЗИТНІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ ВОДИ

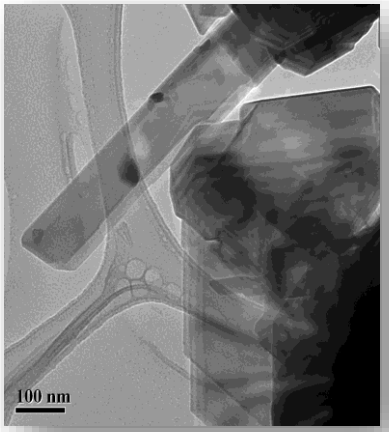
Multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs)



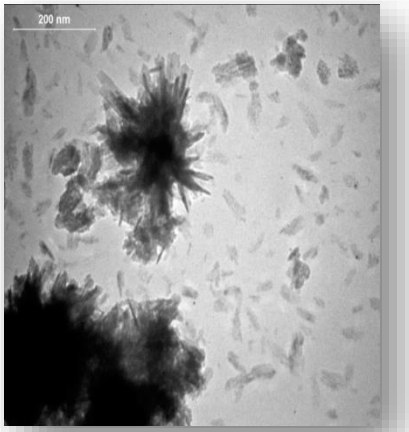
Nanoparticles SnO_2



Nanobelts SnO_2

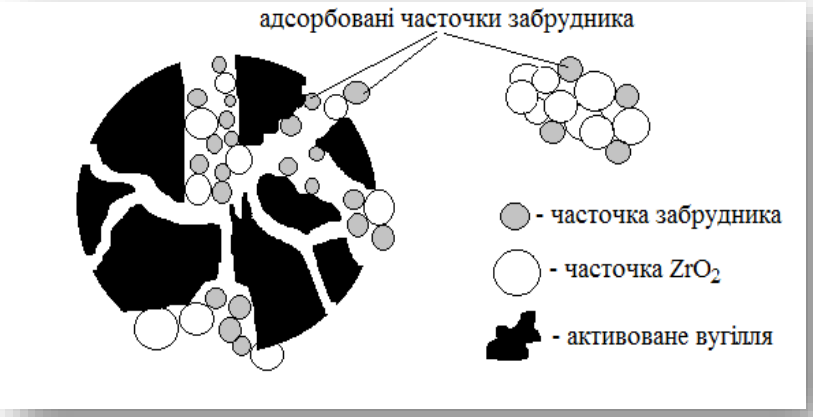


Nanodispersed TiO_2

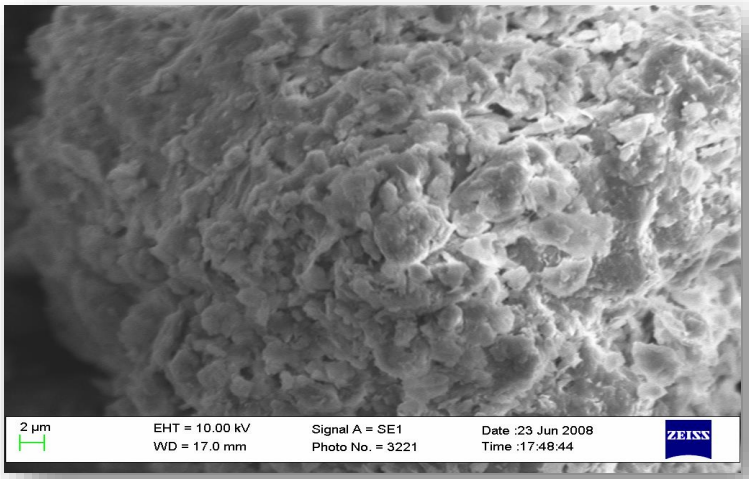


Порівняльна характеристика ефективності вилучення полютантів різними сорбентами

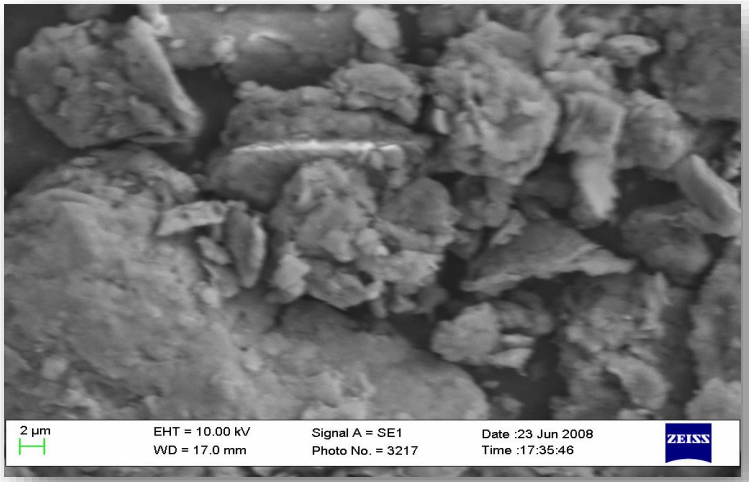
Полютант	Максимальна адсорбція на сорбенті, мг/г		
	ZrO_2	**БАВ-А**	**Нанокомпозит**
Fe (III)	11,00	28,75	88,24
Cu (II)	4,78	6,39	10,89
Ni (II)	4,29	4,84	7,36
Zn (II)	5,45	7,16	11,85
Cr (VI)	2,78	3,06	3,35
P (V)	2,50	3,00	3,18



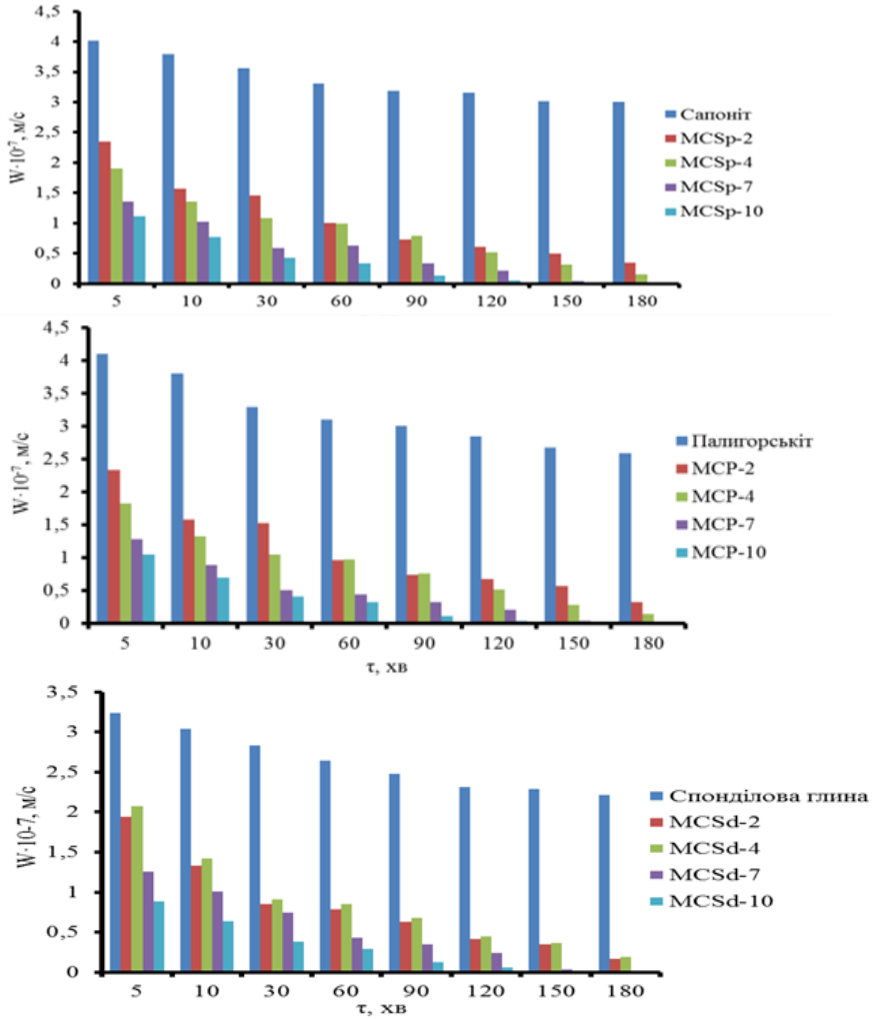
МАГНІТОКЕРОВАНІ СОРБЕНТИ НА ОСНОВІ МІНЕРАЛЬНОЇ СИРОВИНИ



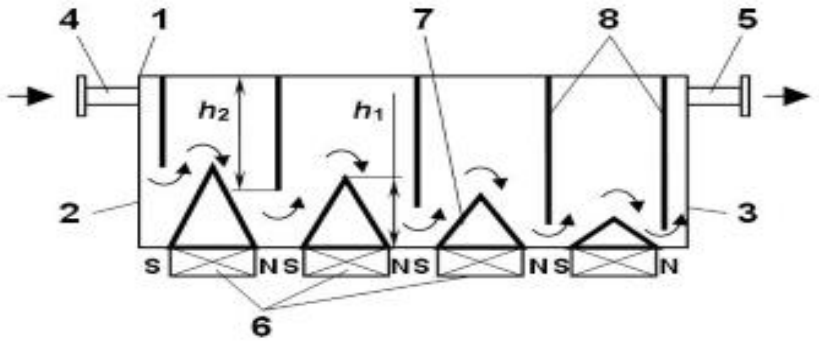
Зміна структури частинок сорбенту внаслідок взаємодії з магнітною рідиною



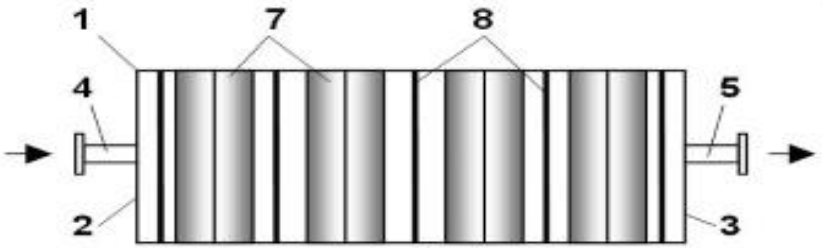
Швидкість осадження відпрацьованого нанокомпозиційних сорбентів на основі українських глин та магнетиту



МАГНІТНИЙ ВІДСТІЙНИК



а



б

1 – корпус, 2,3 – стінки,
4,5 – вхідний/вихідний патрубок,
6 – магніти, 7 – обтічники,
8 – перегородки.

Вологість шламу відпрацьованих магнітних сорбентів

Сорбент	W, % мас.
На основі сапоніту	92
MCSp-2	56
MCSp-4	42
MCSp-7	26
MCSp-10	18
На основі палигорськіту	87
MCP-2	54
MCP-4	37
MCP-7	23
MCP-10	16
На основі спонділової глини	92
MCSd-2	58
MCSd-4	47
MCSd-7	35
MCSd-10	22

Міцність цегли на стиск

Зразок	Міцність на стиск, МПа
Контрольний зразок	16,5
Додавання магнітного сорбенту на сапоніті	18,4
Додавання магнітного сорбенту на палигорськіті	18,5
Додавання магнітного сорбенту на спонділовій глині	18,1

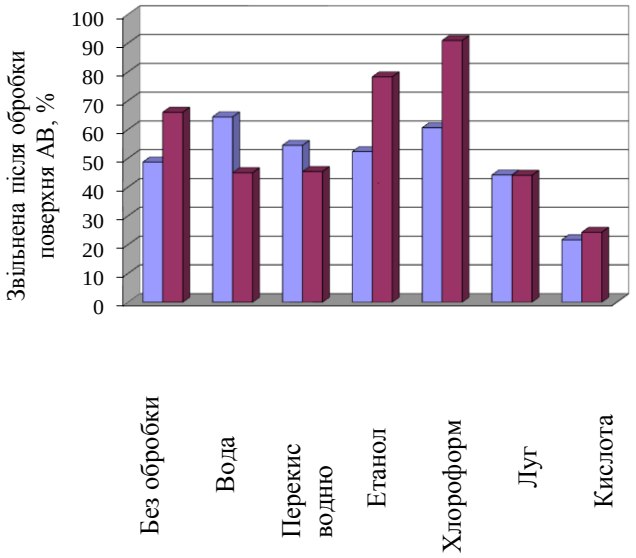
БІОРЕГЕНЕРАЦІЯ АКТИВНОГО ВУГІЛЛЯ: нові підходи

Запропонована і підтверджена гіпотеза про роль водорозчинних полісахаридів, що синтезуються бактеріями, при мимовільній біорегенерації АВ. Природна біорегенерація в певних умовах забезпечує ~ 60 – 65 % відновлення поверхні АВ.

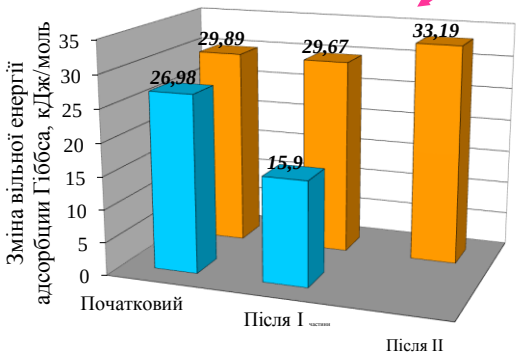
Виявлена роль пористої структури АВ при біорегенерації: в процес біорегенерації залучені практично тільки супермікропори та мезопори АВ.

Суміщення попереднього окислення і біосорбції: для оцінки раціонального ступеня попереднього окислення органічних речовин запропоновано використовувати зміну вільної енергії адсорбції Гіббса. Зниження її при хімічному окисленні підвищує ефективність біосорбції, підвищення - погіршує.

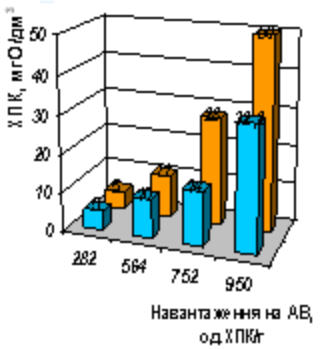
Оцінка вивільнення ефективної питомої поверхні АВ після різних способів його регенерації



Вплив величин ($-\Delta G^0$) адсорбції на АВ з розчинів з різним вмістом гомологів і продуктів окислення нонілфенолетоксилатів



Порівняння ефективності біосорбції нонілфенолетоксилатів без і з попереднім окисленням

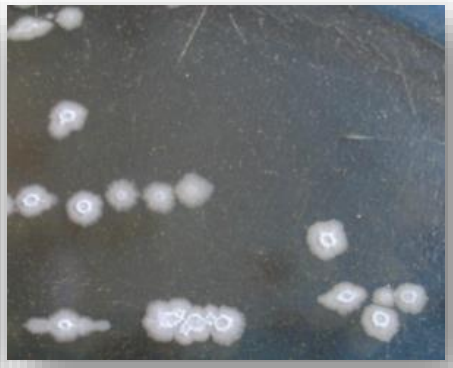


ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ БІОПЛІВКИ НА АКТИВОВАНОМУ ВУГІЛЛІ після тривалої експлуатації промислових фільтрів очищення водопровідної води

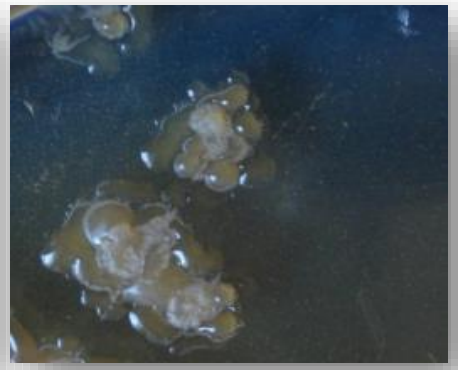
ВСТАНОВЛЕНО:

Вертикальна стратифікація прикріпленої біомаси за вмістом живих мікроорганізмів і экзаполісахаридних сполук	Резистентність мікроорганізмів біоплівки на АВ до щотижневої дезінфекційної обробки фільтру хлором	Збільшення вмісту білків за висотою фільтру є захисною реакцією мікроорганізмів на вплив хлору

верх фільтру



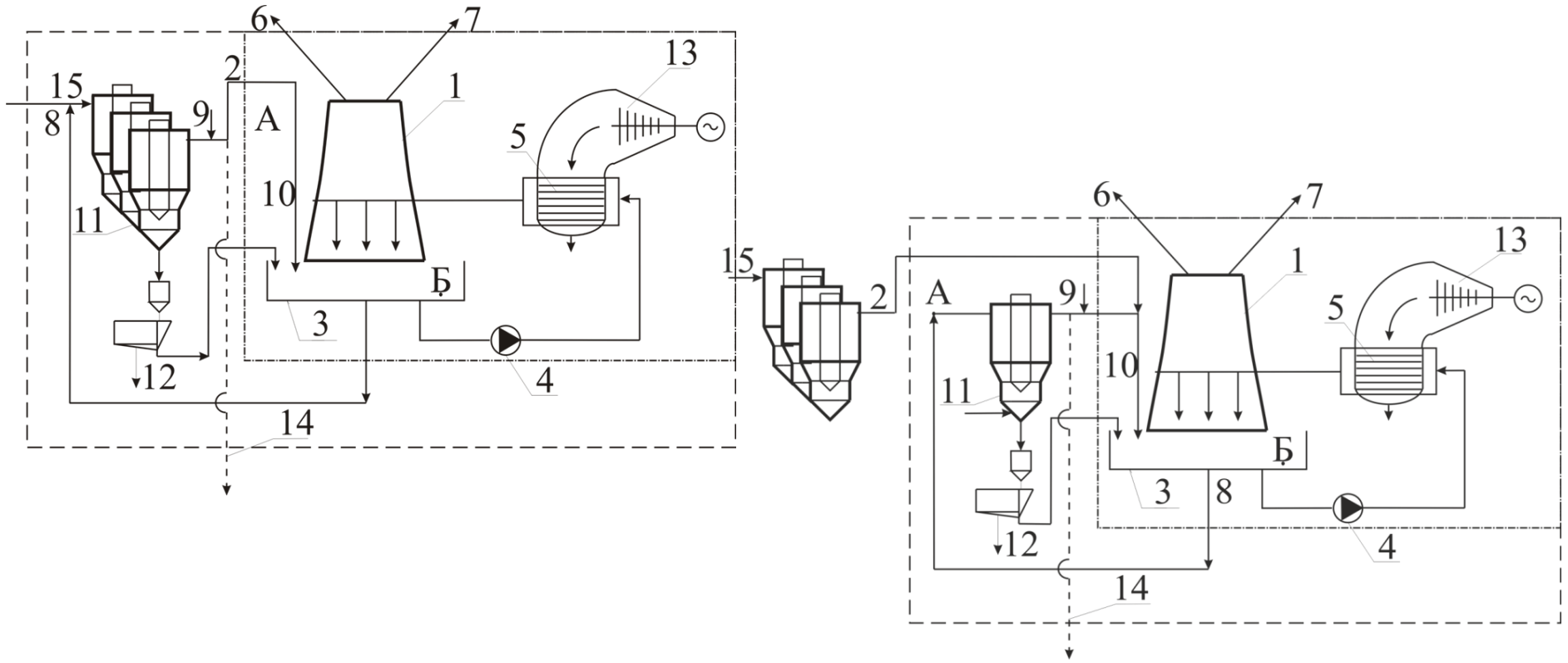
середина фільтру



низ фільтру

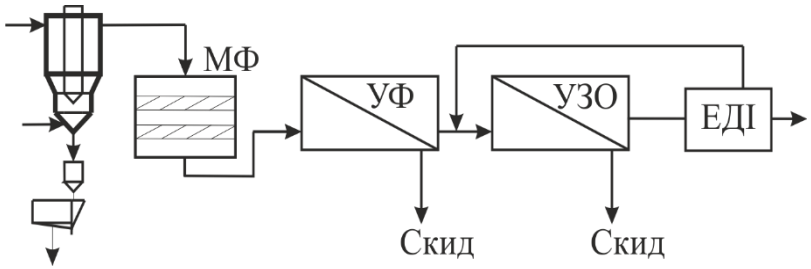
На основі одержаних даних розроблена і впроваджена технологія регенерації промислових адсорбційних фільтрів на підприємстві (відкрите акіионерне товариство„Пиво-безалкогольний комбінат „Славутич”, м. Київ)

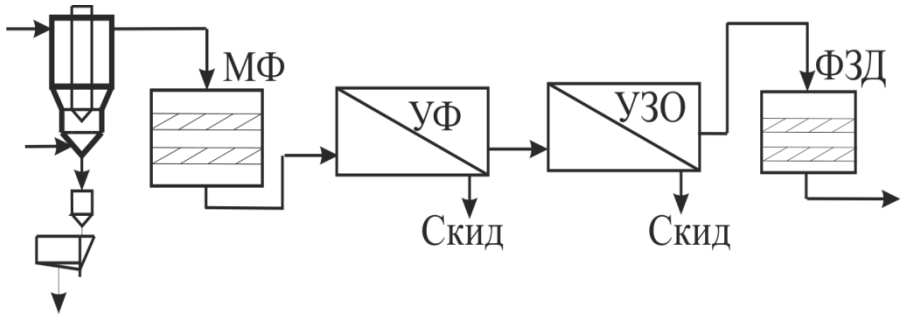
СХЕМИ КОМПЛЕКСНОЇ ОБРОБКИ ОБОРОТНИХ СИСТЕМ ОХОЛОДЖЕННЯ

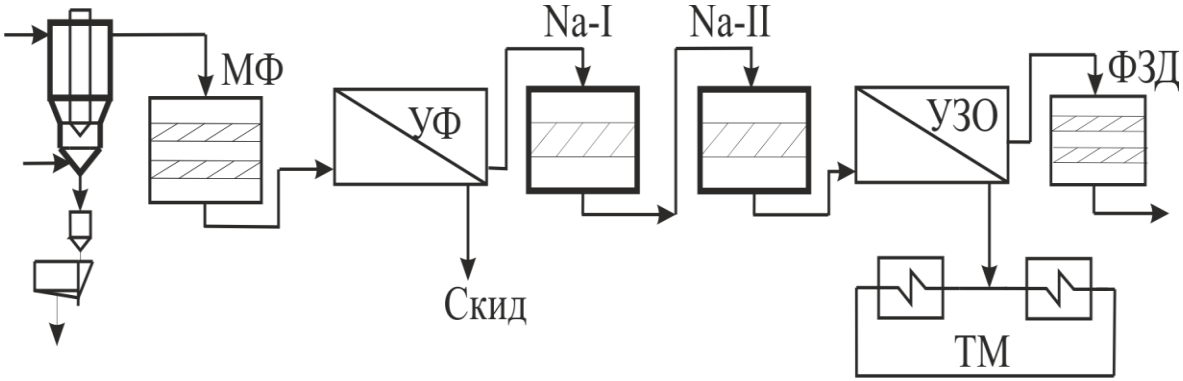


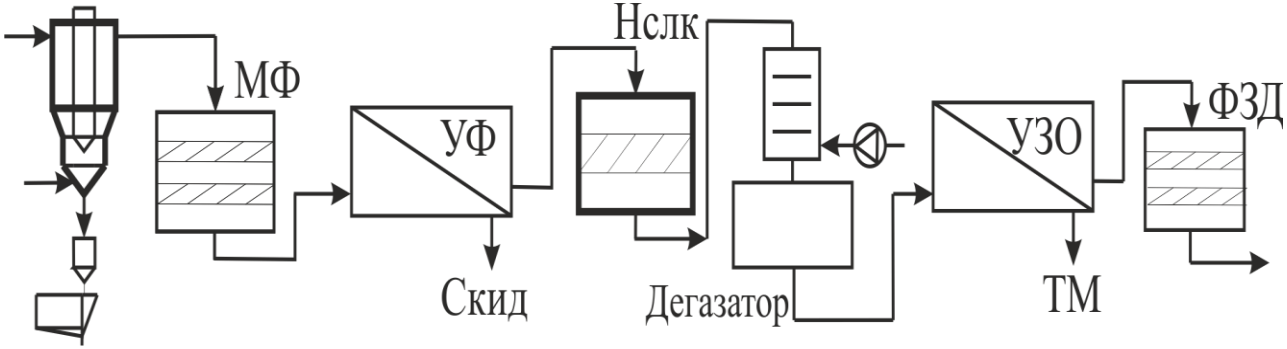
1 – градирня; 2 – додаткова вода, 3 – приямок градирні (ковш); 4 – насос; 5 – конденсатор; 6 – втрати води на випаровування; 7 – втрати води з краплинним уносом , 8 – втрати води на продувку ; 9 – введення реагентів; 10 – кондиціонована вода, 11 – освітлювач; 12 – продувка освітлювача; 13 – турбіна; 14 – відбір води на гібридну ВПУ ; 15 – введення вихідної води.

СХЕМИ ГІБРИДНИХ ВОДОПІДГОТОВЧИХ УСТАНОВОК ПІДГОТОВКИ ПІДЖИВЛЮВАЛЬНОЇ ВОДИ ДЛЯ ЦИКЛІВ СТАНЦІЇ









АЛЮМІНІЄВІ КОАГУЛЯНТИ

1/3 гідроксохлорид алюмінію – $Al(OH)Cl_2$

2/3 гідроксохлорид алюмінію – $Al(OH)_2Cl$

5/6 гідроксохлорид алюмінію – $Al_2(OH)_5Cl_6$

алюмінат натрію – $NaAl(OH)_4$

Основні процеси, що реалізуються при висадженні сульфатів алюмінатом натрію та вапном

Утворення лугу при висадженні сульфоалюмінату кальцію при обробці вапном та алюмінієвими коагулянтами при наявності сульфату натрію у воді можна описати рівняннями:

$$3Na_2SO_4+2NaAl(OH)_4+6Ca(OH)_2+25H_2O=3CaO\cdot Al_2O_3\cdot 3CaSO_4\cdot 31H_2O\downarrow+ 8NaOH$$

$$3Na_2SO_4+2Al(OH)_2Cl+6Ca(OH)_2+25H_2O=3CaO\cdot Al_2O_3\cdot 3CaSO_4\cdot 31H_2O\downarrow+ 2NaCl+4NaOH$$

$$3Na_2SO_4+Al_2(OH)_5Cl+6Ca(OH)_2+25H_2O=3CaO\cdot Al_2O_3\cdot 3CaSO_4\cdot 31H_2O\downarrow+ NaCl+5NaOH$$

При наявності сульфатів кальцію та магнію луг утворюється лише при використанні алюмінату натрію:

$$3MgSO_4+2NaAl(OH)_4+6Ca(OH)_2+25H_2O=3CaO\cdot Al_2O_3\cdot 3CaSO_4\cdot 31H_2O\downarrow+2NaOH+3Mg(OH)_2\downarrow$$

$$3CaSO_4+2NaAl(OH)_4+3Ca(OH)_2+25H_2O=3CaO\cdot Al_2O_3\cdot 3CaSO_4\cdot 31H_2O\downarrow+2NaOH$$

УТИЛІЗАЦІЯ ВІДХОДІВ ПЕРЕРОБКИ БОКСИТІВ “ЧЕРВОНИИЙ ШЛАМ”, кількість в шламосховищах – (25-30) млн. т

Характеристики реагентів отриманих із червоних шламів для очищення води

- ступінь видалення забруднень з води 95 – 98 % (на рівні дорогих хімічних реагентів);
- високий вміст компонентів (Fe – 50 ... 55%; Ti – 5 ... 6 %; Al – 3 ... 5 %);
- ресурсозбереження;
- екологічність технології.

ПЕРЕРОБКА: нейтралізація; продукти, які одержують

Змішаний залізо-алюмінієвий коагулянт - кислий розчин після нейтралізації ЧШ, містить розчини солей заліза (III) і алюмінію

Гібридний вуглецевий сорбент з нанесеними на його поверхню оксидами заліза (гематиту) з домішками кварцу і кремнезему

Сорбент-коагулянт: тверда фаза після кислотної нейтралізації шламу має сорбційні властивості і здатність до іонообмінних реакцій

Призначення: очищення і кондиціонування природних і стічних вод з поверненням води для повторного використання

ЕФЕКТИВНІ РЕАГЕНТИ ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ ВОДИ НА ОСНОВІ ДЕШЕВОЇ МІСЦЕВОЇ ГЛИНИСТОЇ СИРОВИНИ

Призначення: очищення і кондиціонування промислових стічних вод з поверненням води для повторного використання.

Об'єкт очищення: води, забруднені поверхнево-активними речовинами, барвниками різної природи, високо- і низкомолекулярною органікою, важкими металами, фосфатами і нафтопродуктами.

Переваги:

•замість дорогих, складних при виробництві і дефіцитних для віддалених регіонів хімічних реагентів – коагулянтів;

•новий вид матеріалів на основі дешевих поширених низькоякісних глин для очищення води від забруднювачів різної природи.

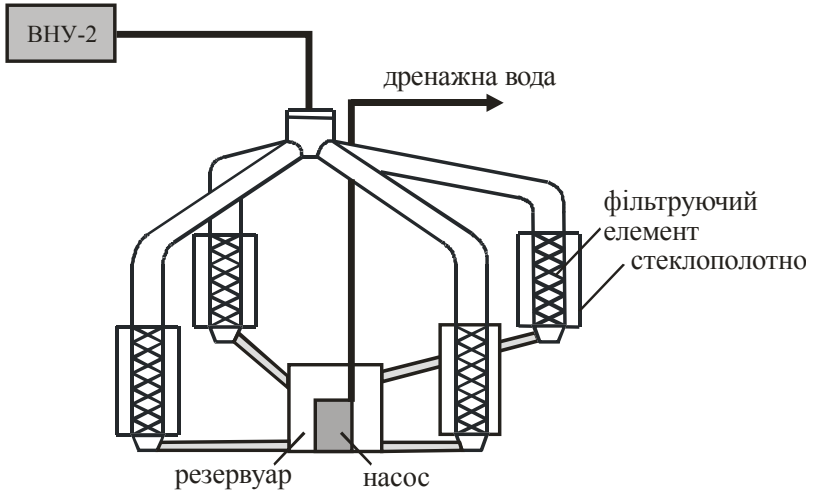
Характеристики:

•ступінь видалення забруднень з води 90 – 95%;

•прискорене видалення з води токсичних компонентів магнітним впливом на забруднювачі;

•ресурсозбереження природи.

ІНТЕНСИФІКАЦІЯ ВОДОВІДБОРУ З ЗАБОЛОЧЕНИХ МУЛОВИХ МАЙДАНЧИКІВ



Розроблена нова конструкція локального дренажу модульного типу для інтенсифікації водовідбору з заболочених мулових майданчиків при використанні установки всмоктувально-нагнітаючої дії та запропонована нова технологічна схема видалення мулової води з заболочених мулових майданчиках.

Визначено раціональні технологічні та конструктивні параметри установки, що забезпечують найбільшу ефективність її роботи, а також найбільш ефективну схему розташування і кількість фільтруючих елементів.

Економічний ефект від впровадження даної технології на очисних спорудах Комплексу біологічного очищення «Безлюдівський» КП «Харківводоканал» м. Харкова склав 204,25 тис. грн. на рік

ВИСНОВКИ

❖ Встановлено вплив зміни дисперсності та розчинності сполук різної фізико-хімічної природи на перебіг процесів на поверхнях розподілу фаз і в об'ємі розчину: на мембранах, сорбентах, при взаємодії з електролітами та полімерами, в процесах окиснення та осадження.

❖ Обґрунтовано можливості інтенсифікації процесів біохімічного очищення стічних вод з великим вмістом біорезистентних органічних речовин.

❖ Запропоновано абсолютно нові можливості виробництва відновлюваної електроенергії з одночасним очищенням стічних вод.

❖ Створено фундаментальну наукову концепцію цілеспрямованого синтезу композитів новітнього типу на основі багатошарових вуглецевих трубок.

❖ Математично обґрунтовано принцип попередньої підготовки сольового складу води при кондиціюванні скидів комплексної ОСО (КОСО) на ГВПУ.

❖ Науково обґрунтовано нову концепцію ресурсозберігаючого кондиціювання підживлюючої води теплових мереж із забезпеченням безнакипного режиму їх експлуатації.

❖ На основі розвинутих теоретичних уявлень розроблено і впроваджено:

- технології одержання нових коагулянтів-сорбентів шляхом утилізаційного перероблення шламів (відходів) українських глиноземного та титанового виробництв; порошкових та гранульованих композиційних флотокоагулянтів на основі низькоякісних каолінових глин українських родовищ, які в 1,5 рази дешевші традиційних при збільшенні ефективності водоочищення на 10 – 15 %;
- нові технології отримання нових ефективних гібридних нанокомпозиційних сорбентів на основі вуглецевих нанотрубок, оксидів металів і АВ, нового класу магнітокерованих сорбентів (МКС), які підвищують ефективність вилучення з вод різноманітних полютантів до 99,5 %;
- нову технологію очищення природних вод, забруднених гуміновими речовинами, методом "інлайн" коагуляції-ультрафільтрації;
- технологію одержання і застосування безфосфатних твердофазних антискалантів в процесах стабілізаційної обробки води;
- технологію безпечної дезінфекції води, в т.ч. в польових умовах зони АТО, знезаражувальними агентами неокисної дії;
- нові способи синтезу катіонних флокулянтів, які підвищують ефективність водоочищення до 99 % (проти 89 – 90 %);
- нові локальні установки вилучення зі стічних вод йонів важких та кольорових металів, нафтопродуктів, поверхнево-активних речовин, синтетичних барвників, завислих домішок;
- технологію утилізації фторфосфатних шламів очищення стічних вод тукових виробництв;
- нові технології та конструкції мулових майданчиків з горизонтальним і вертикальним дренажем, всмоктувально-нагнітальною установкою, які збільшують питоме навантаження, і дають шестикратне зменшення необхідної площі споруд.
- технологію флотоекстраційного видалення з води малих залишкових концентрацій йонів важких металів та технологію дезактивації трапних і змивних вод атомних електростанцій.

❖ Результати розробок впроваджені на 22 підприємствах та пройшли дослідно-промислове випробування на 37 підприємствах України.

❖ Загальний економічний ефект від впровадження розроблених нових технологій складає 39,527 млн. грн.