

**ІНСТИТУТ КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ ТА ХІМІЇ ВОДИ  
ім. А.В. ДУМАНСЬКОГО**

**"РОЗРОБЛЕННЯ ТЕОРЕТИЧНИХ ОСНОВ І НОВИХ  
МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ СТВОРЕННЯ ЕФЕКТИВНИХ  
ТЕХНОЛОГІЙ ОЧИЩЕННЯ ВОДИ"**

**МАМЧЕНКО Олексій Володимирович** – член-кореспондент НАН України, доктор хімічних наук, професор.

**МЄШКОВА-КЛИМЕНКО Наталія Аркадіївна** – доктор хімічних наук, професор.

**АСТРЕЛІН Ігор Михайлович** – доктор технічних наук, професор.

**ГОМЕЛЯ Микола Дмитрович** – доктор технічних наук, професор.

**ЗАПОЛЬСЬКИЙ Анатолій Кирилович** – доктор технічних наук, професор.

**КУЧЕРУК Дмитро Дмитрович** – доктор хімічних наук, старший науковий співробітник.

**МІЩУК Наталія Олексіївна** – доктор хімічних наук, старший науковий співробітник.

**КАВІЦЬКА Аліна Олексіївна** – кандидат технічних наук, старший науковий співробітник.

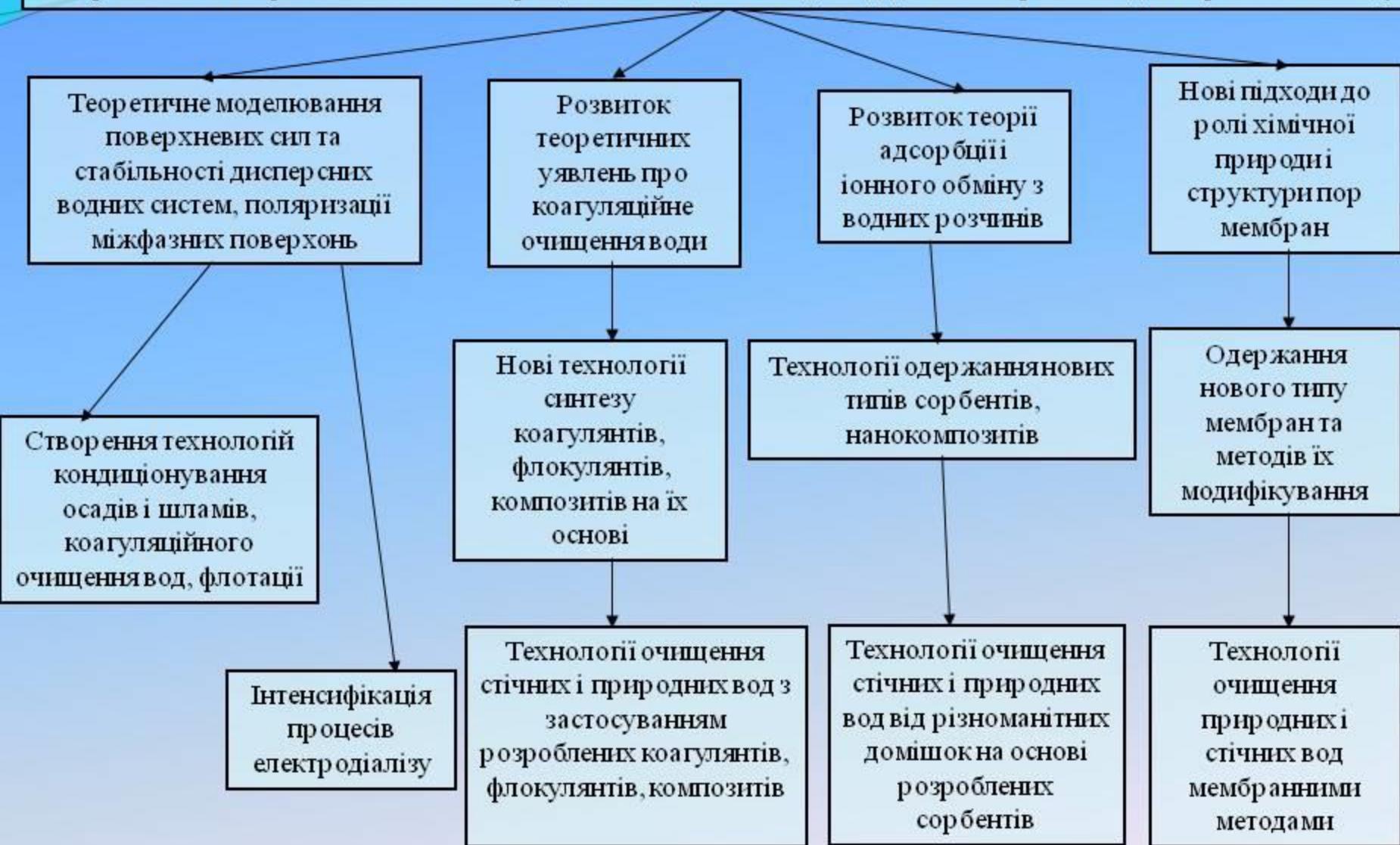
**КОСТЮК Володимир Андрійович** – головний інженер департаменту експлуатації водопровідного господарства ПАТ "АК"Київводоканал".

## **МЕТА ДОСЛІДЖЕНЬ**

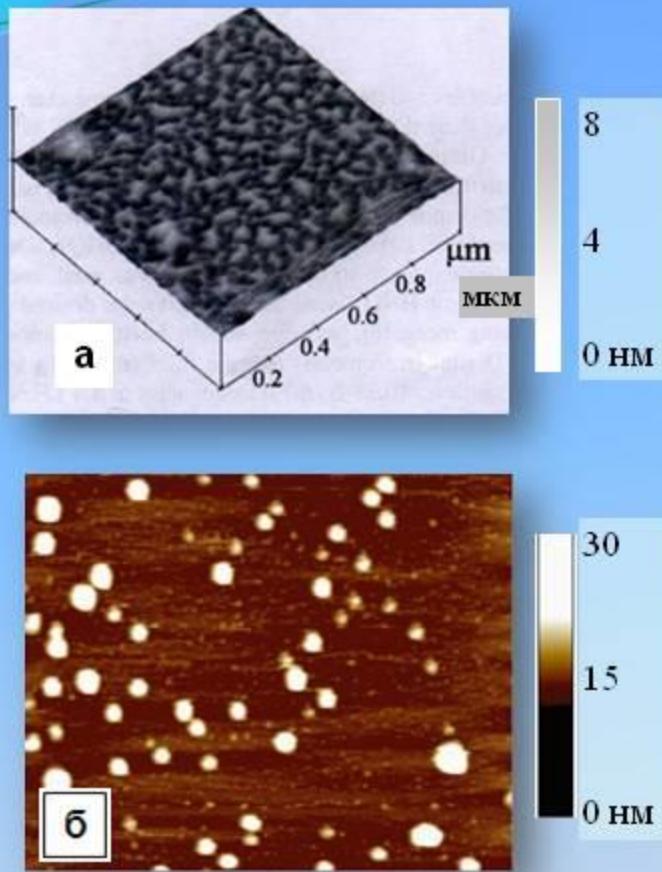
Розробка технологічних основ одержання нових реагентів, матеріалів і способів очищення природних і стічних вод на базі розвитку теоретичних уявлень про фізико-хімічний стан і поведінку компонентів водних систем різного ступеню дисперсності на міжфазній поверхні та в об'ємі розчину.

# СТРУКТУРА ВИКОНАНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

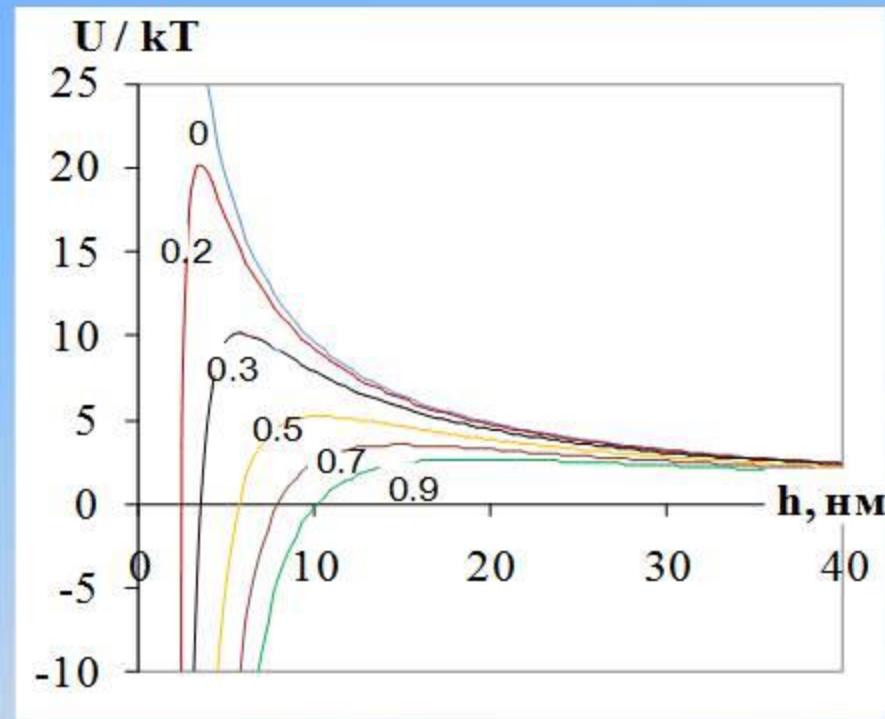
Розроблення теоретичних основ процесів очищення води від домішок різного дисперсного складу



# Дослідження впливу гідрофобності поверхні на взаємодію частинки та бульбашки в умовах мікрофлотації

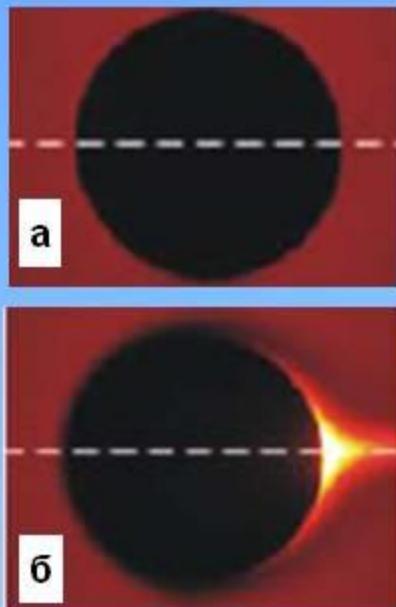


Результати дослідження неоднорідності гідрофобної поверхні, отримані методом атомно-силової мікроскопії без (а) та з (б) примусовим насиченням розчину електроліту вуглекислим газом



Безрозмірна енергія взаємодії бульбашки та частинки кварцу, рівномірно покритої наносегментами газу (б), як функція відстані між бульбашкою та частинкою. Цифри біля кривих – відносна частка поверхні частинки кварцу, покритої газом. Товщина сегментів 2 нм.

# Дослідження концентраційної поляризації дисперсних частинок електроосмосу другого роду біля їх поверхні в зовнішньому електричному полі



Візуалізація області концентраційної поляризації з допомогою флюоресцентних коіонів: без (а) та з (б) електричним полем (50 В/см). Стрілкою вказаній напрямок електричного поля та напрямок руху протиоіонів. Світла область – область зниженої концентрації електроліту, в якій знаходиться індукований заряд, що викликає електроосмос другого роду.

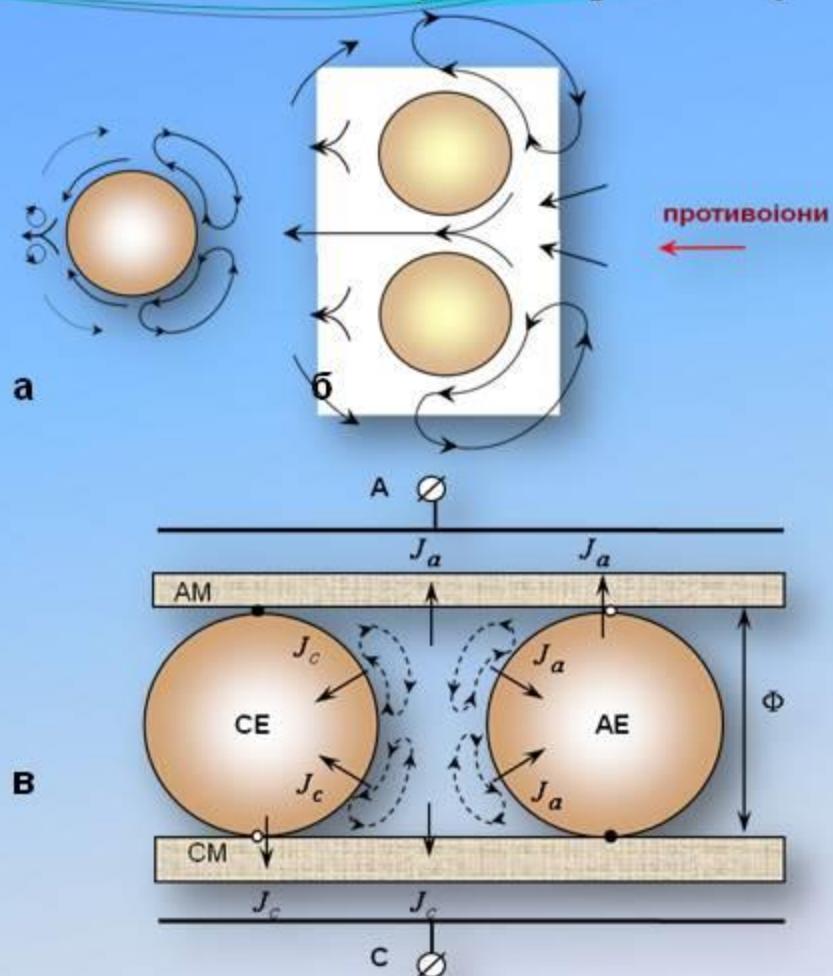
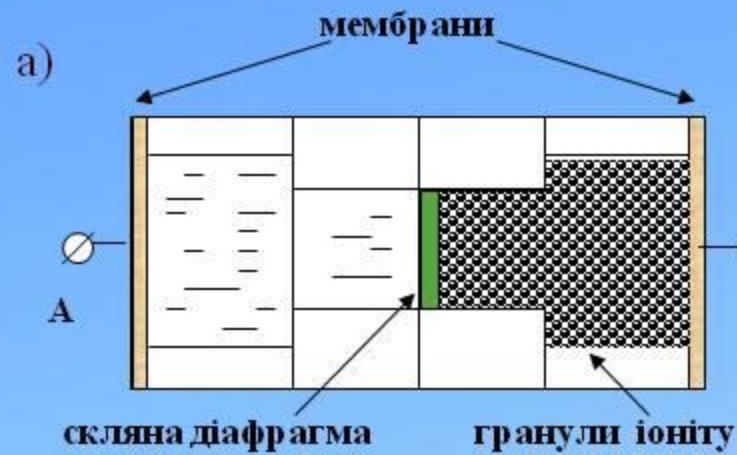


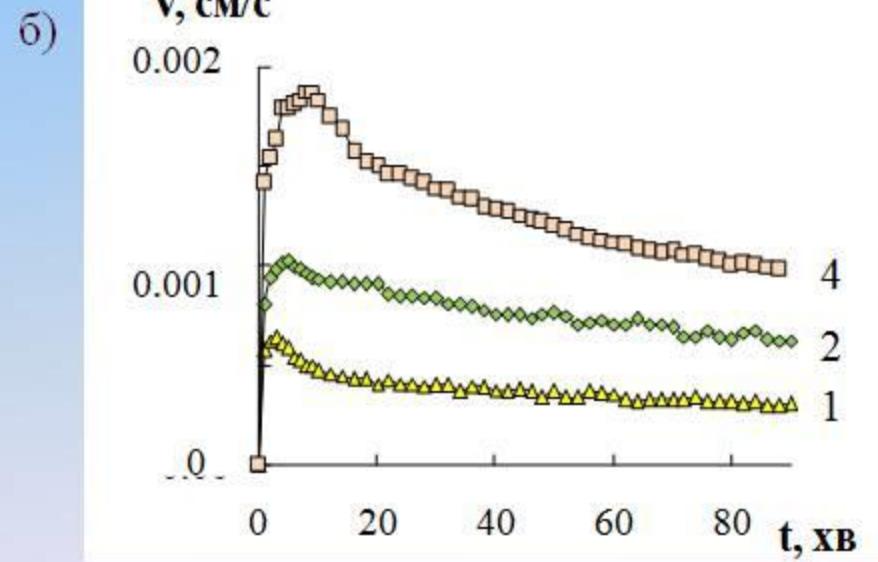
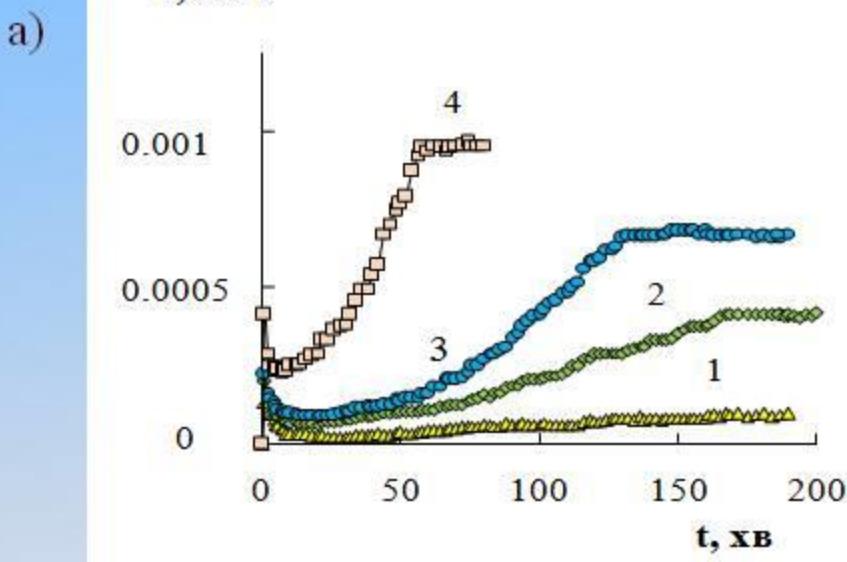
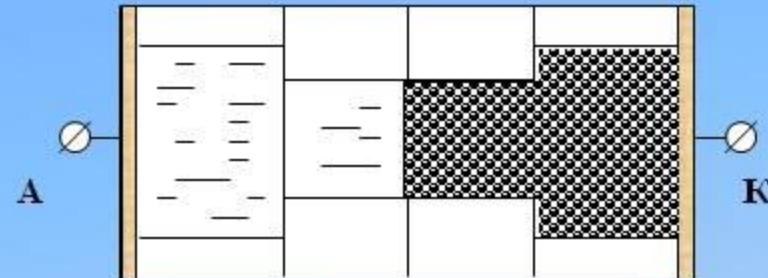
Схема електроосмотичних потоків біля однієї (а) і двох частинок іоніту (б) та в міжмембранному просторі в умовах електродіалізу (в). Стрілки  $J_c$  та  $J_a$  на (в) демонструють напрямки потоків катіонів та аніонів до іонообмінних гранул та мембрани.

**Дослідження концентраційної поляризації іонообмінних мембран, насипного шару гранул іоніту та діафрагми з метою стабілізації та інтенсифікації швидкості електроосмотичних потоків через дисперсну**



систему

б)



Схеми компонування системи з (а) та без (б) скляної діафрагми та відповідні часові залежності швидкості електроосмотичних потоків через досліджувану систему при різних напругах: 100(1), 150(2), 175(3), 200В (4).

# Біосорбція на активованому вугіллі: нові підходи

Запропоновано  
механізм біосорбції-  
біорегенерації АВ

Рушійні сили  
біосорбції

Фактори, що  
впливають на  
ефективність процесу

## Органічні забруднення води

### ЗАГАЛЬНИЙ ОРГАНІЧНИЙ ВУГЛЕЦЬ

Біодоступний  
ЗВ

Асимільований  
ЗВ

Мінералізується  
гетеротрофними  
мікроорганізмами

Асимілюється  
мікроорганізмами з  
утворенням біомаси  
(причина  
біообростання  
споруд)

- 1) концентраційний градієнт;  
2)  $(-\Delta G^0)$  адсорбції розчинених молекул  $> (-\Delta G^0)$  адсорбції модифікованих молекул після дифузії через біоплівку;  
3) хроматографічний розподіл продуктів хімічної або біологічної деструкції впродовж шару АВ

- 1) величина зміни вільної енергії адсорбції Гіббса органічного субстрата;  
2) зміна співвідношення у воді складу загального органічного вуглецю (біодоступного і асимільованого органічного вуглецю);  
3) параметри пористої структури АВ;  
4) тип іммобілізованих бактерій на АВ;  
5) Кількість розчиненого у воді кисню ( $> 8,1 \text{ мг/дм}^3$ )

Для ефективного здійснення  
біосорбції розроблена нова  
технологія одержання мезопористого  
активного антрациту

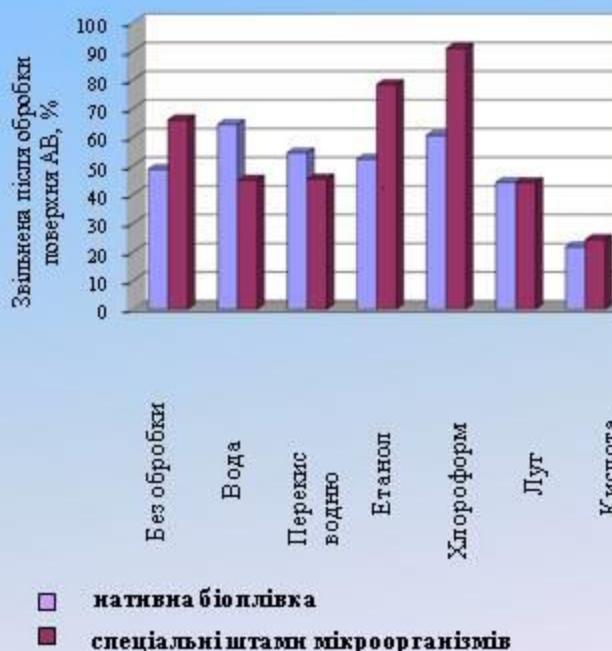
# БІОРЕГЕНЕРАЦІЯ АВ: нові підходи

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.

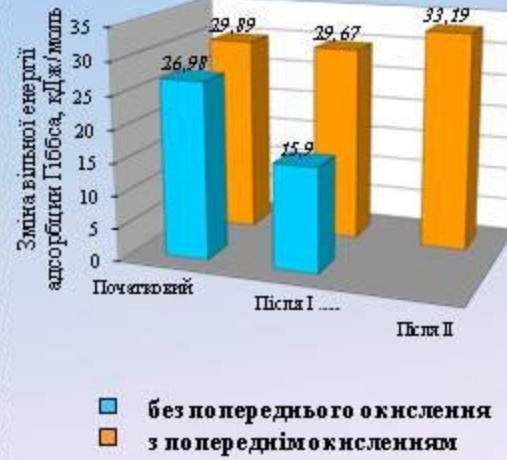
Виявлена роль пористої структури АВ при біорегенерації: в процес біорегенерації зачутчені практично тільки супермікропори та мезопори АВ.

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

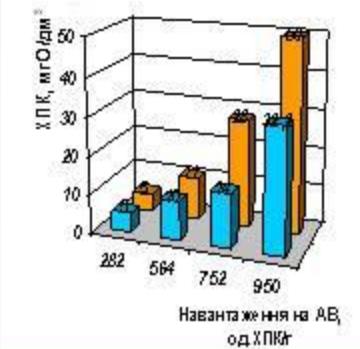
Оцінка вільнення ефективної питомої поверхні АВ після різних способів його регенерації



Вплив величини ( $-\Delta G^{\circ}$ ) адсорбції на АВ з розчинів з різним співвідношенням гомологів і продуктів окислення нонілфенолетоксилатів



Порівняння ефективності біосорбції нонілфенолетоксилатів без і з попереднім окисленням



# Проведено 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 акціонерне товариство „Пиво-безалкогольний комбінат „Славутич”, м. Київ)

# **Розвиток уявлень про рівноважну сорбцію органічних сполук вуглецевими сорбентами, що відрізняються структурою**

На основі термодинаміки адсорбції з розчинів та виходячи з уявлень про обмінний характер адсорбції, одержано рівняння ізотерми адсорбції малорозчинних у воді речовин:

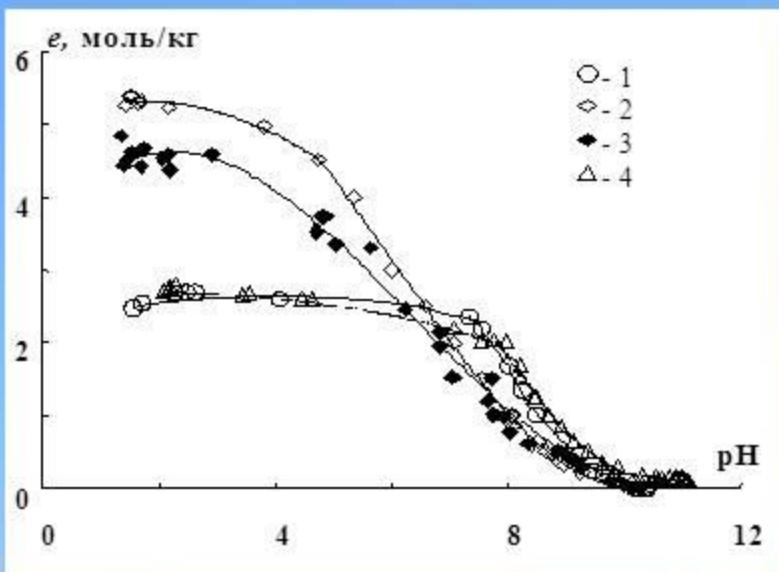
$$[a_i V^* (C/C_s)^{-1}]^r W_i^{1-r} K_i^{*-1} = W_i - a_i V^*$$

Структурно-сорбційні характеристики активованого вугілля, розраховані з ізотерм адсорбції парів бензолу

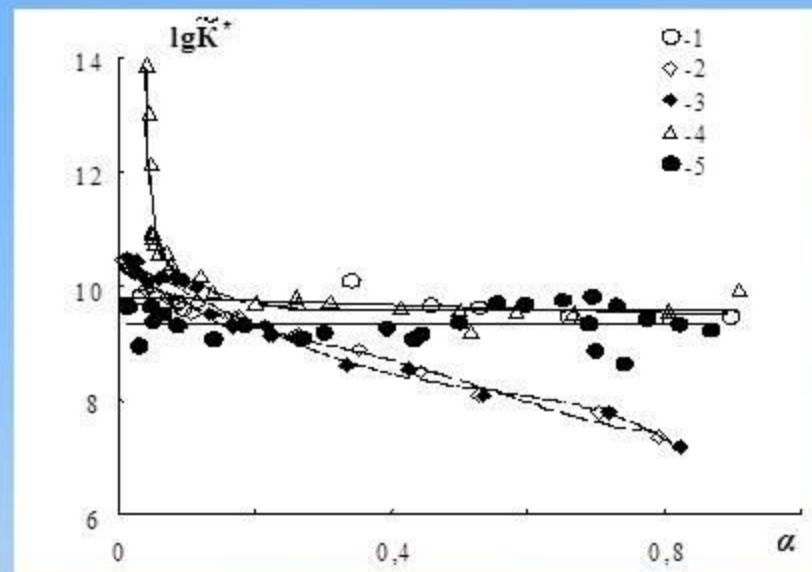
Активоване вугілля	V <sub>MН</sub> , дм <sup>3</sup> /кг	S <sub>Ме</sub> ·10 <sup>-3</sup> , м <sup>2</sup> /кг	W <sub>01</sub> , дм <sup>3</sup> /кг	W <sub>02</sub> , дм <sup>3</sup> /кг	E <sub>01</sub> , кДж/моль	E <sub>02</sub> , кДж/моль	X <sub>1</sub> , нм	X <sub>2</sub> , нм
СКТ	0,38	85	0,38	0	21,0	-	0,59	-
СКТ-6А	0,54	105	0,54	0	18,7	-	0,67	-
АГ-З	0,27	63	0,19	0,08	22,8	10,1	0,53	1,28
КАД-йодний	0,29	83	0,11	0,18	22,9	10,9	0,53	1,19
A <sub>2</sub>	0,26	56	0,27	0	24,3	-	0,49	-
A <sub>3</sub>	0,43	98	0,28	0,17	25,6	10,9	0,46	1,19
A <sub>4</sub>	0,51	185	0,29	0,25	23,0	8,3	0,53	1,56
A <sub>5</sub>	0,57	288	0,26	0,38	22,0	6,8	0,56	1,91
A <sub>6</sub>	0,58	630	0	0,58	-	6,7	-	1,93

# ОБГРУНТУВАННЯ ЕФЕКТИВНИХ УМОВ ФУНКЦІОНАВАННЯ ІОНООБМІННИХ ПРОЦЕСІВ І ЇХ ВИКОРИСТАННЯ В ТЕХНОЛОГІЯХ ВОДООЧИЩЕННЯ

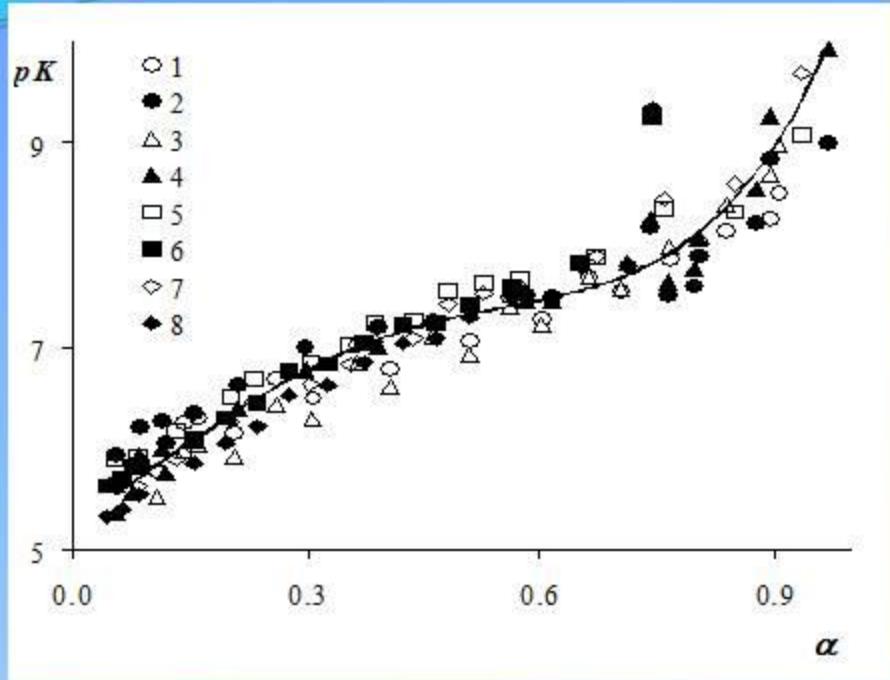
## Сорбційні властивості аніонообмінних смол



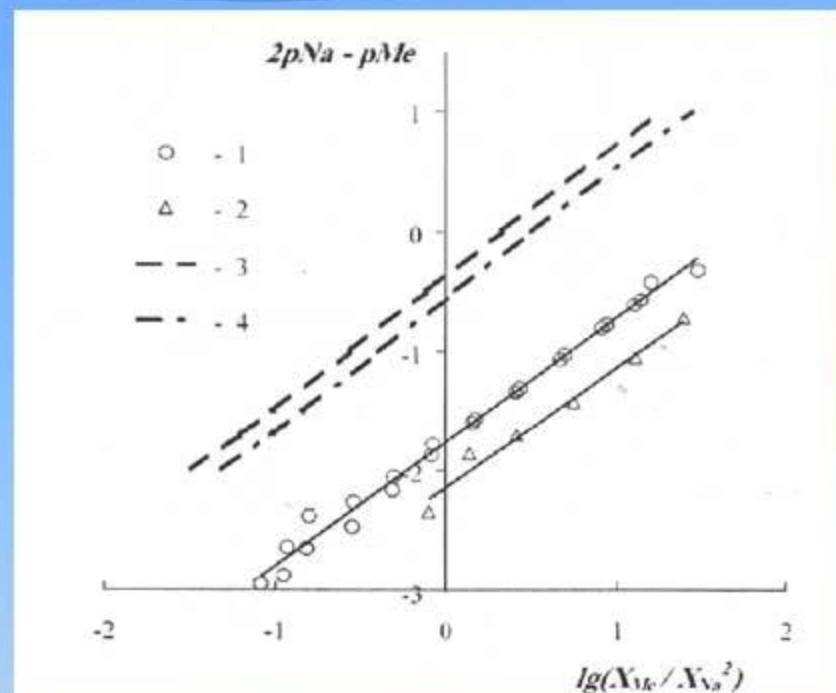
1 – Lewatit VP.OC.1072; 2 – Relite MG 1; 3 – Relite MG 1 / P; 4 – Purolite A 845; 5 – Amberlite IRA



## Іонообмінні властивості карбоксильних катіонітів



Залежності удаваної константи рівноваги від ступеня переводу карбоксильного катіоніту Lewatit CNP 80 в сольову форму: 1 – 4 – сорбція іонів магнію; 5 – 8 – сорбція іонів кальцію. Концентрація солей в рівноважному розчині: 1,3,5,7 – 0,01 моль/дм<sup>3</sup>; 6,8 – 0,985 моль/дм<sup>3</sup>; 2,4 – 1 моль/дм<sup>3</sup>.



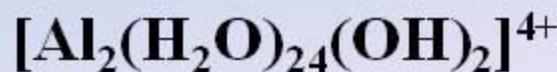
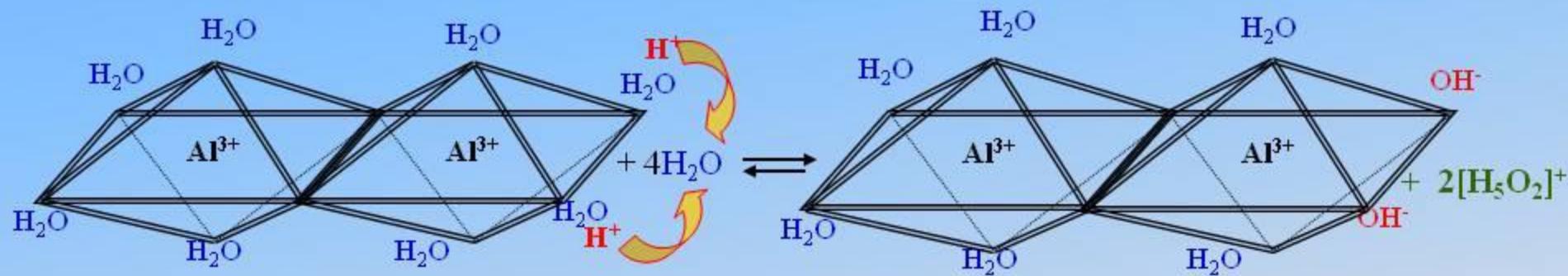
Рівноважні ізотерми обміну  $Na^+ - Me^{2+}$ : 1,2 – на поліакриловому аніоніті Lewatit CNP 80; 3,4 – на сульфокатіонітах; 1,3 – обмін  $Na^+ - Mg^{2+}$ ; 2,4 – обмін  $Na^+ - Ca^{2+}$ .

# Формування димерних гідролізованих аквакомплексів алюмінію, що мають октаедричну структуру

pH = 3,8 ... 4,9

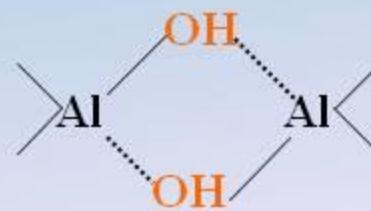
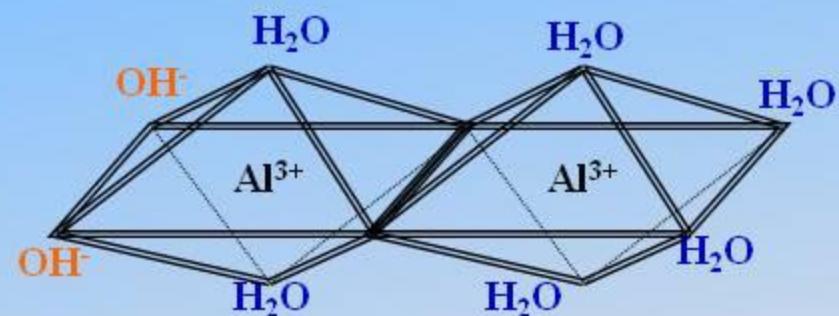
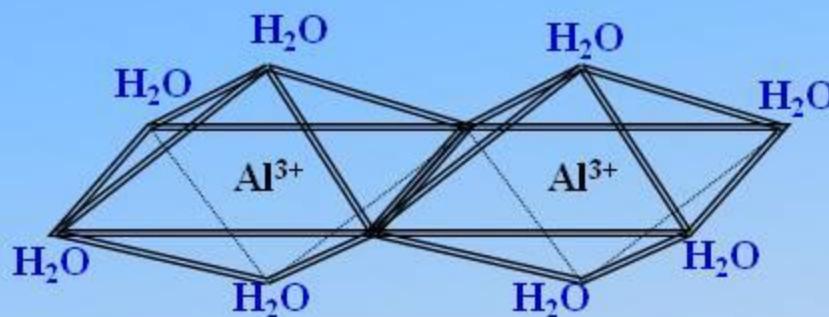
$C_{Al^{3+}} \leq 10^{-3}$  г-йон·дм<sup>-3</sup>

тривалість життя молекули води першої сфери  $\approx 4 \dots 5$  с



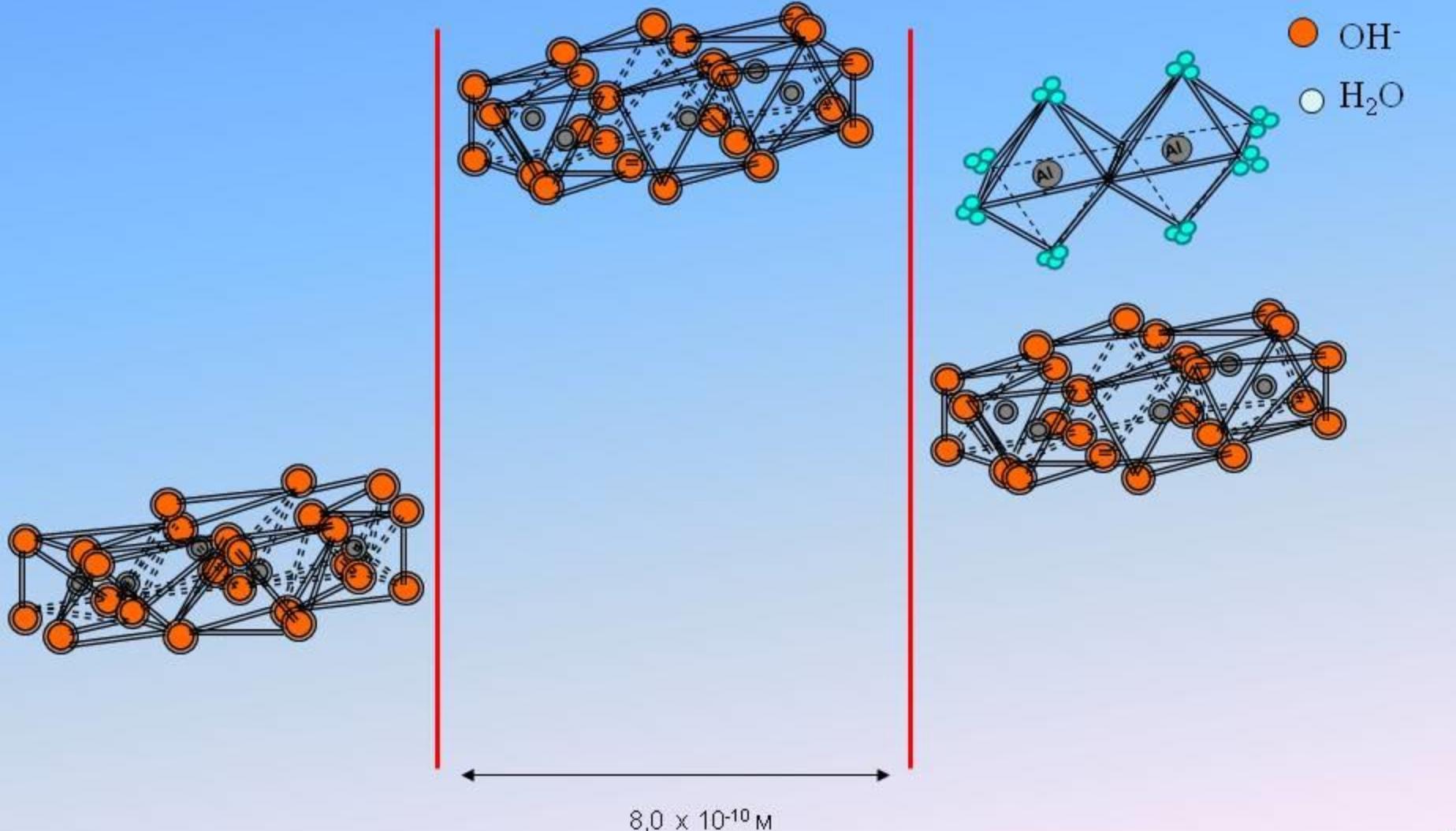
# Гідролітична полімеризація аквагідроксокомплексів алюмінію з утворенням тетramerів

При збільшенні концентрації йонів  $Al^{3+}$  в розчині і, особливо, співвідношення  $OH^-/Al^{3+} (\alpha_0)$  відбувається формування тетрамерів за наведеною схемою:

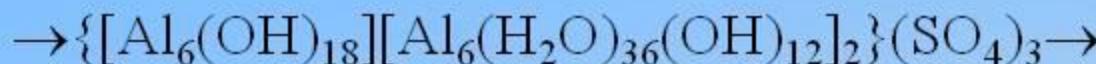
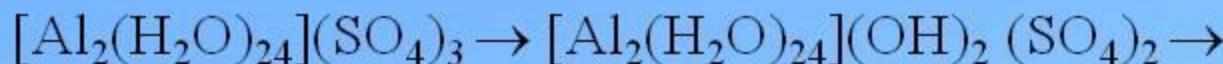


Діолові групи

# Формування тришарової структури аквагідроксокомплексу $[Al_{18}(H_2O)_{36}(OH)_{42}]^{6+}$ типу гідраргілліту



# **Послідовність хімічних і колоїдно-хімічних перетворень при коагуляційному очищенні води із застосуванням алюмінієвих солей**



Міцела золю гідроксиду алюмінію →

→ Агрегація міцел в кулясті агрегати →

→ Агрегація міцел в ланцюжкові структури →

→ Пластівці

# Ефективні реагенти для очищення води, отримані із червоних шламів

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



## Переваги:

- ❖ при переробці відходів глиноземних виробництв утворюється коагуляційний реагент, який буде містити сульфати титану, заліза та алюмінію;
- ❖ отримання коагулянту кислотною активацією червоних шламів є економічно рентабельним і екологічно перспективним

## Характеристики:

- ❖ ступінь видавлення забруднень з води 95 – 98 % (на рівні дорогих хімічних реагентів);
- ❖ високий вміст компонентів ( $\text{Fe} - 50 \dots 55\%$ ;  $\text{Ti} - 5 \dots 6\%$ ;  $\text{Al} - 3 \dots 5\%$ );
- ❖ ресурсозбереження;
- ❖ екологічність технології.

# **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.

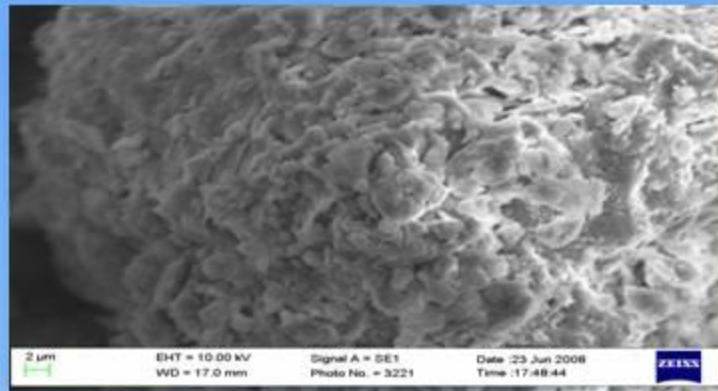
## **Переваги:**

- ❖ замість дорогих, складних при виробництві і дефіцитних для віддалених регіонів хімічних реагентів – коагулантів;
- ❖ новий вид матеріалів на основі дешевих поширеніх низькоякісних глин для очищення води від забруднювачів різної.

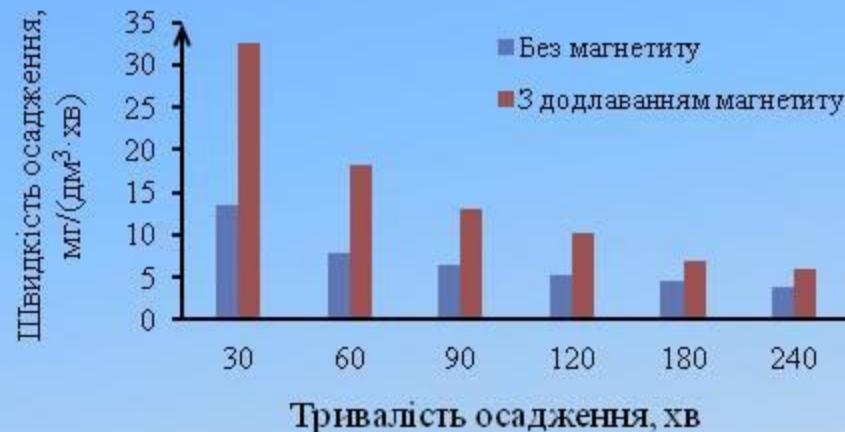
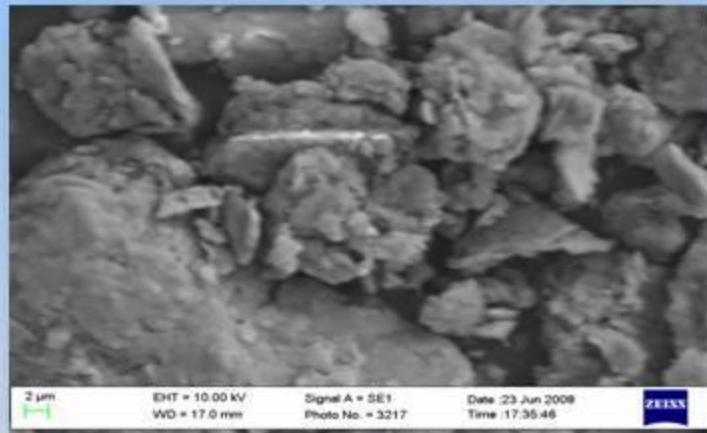
## **Характеристики:**

- ❖ ступінь видалення забруднень з води 90 – 95%;
- ❖ прискорене відділення з води токсичних компонентів магнітним впливом на забруднювач;
- ❖ ресурсозбереження природи.

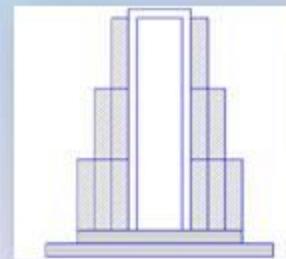
# Магнітокеровані сорбенти на основі мінеральної сировини



Зміна структури частинок сорбенту внаслідок взаємодії з магнітною рідиною



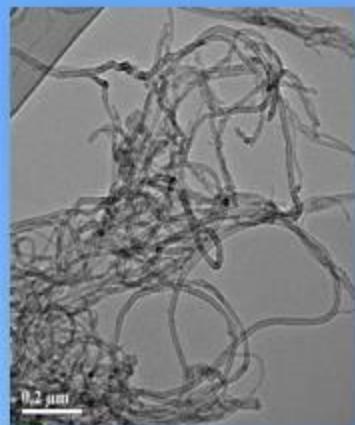
Швидкість осадження відпрацьованої суспензії сапонітового сорбенту.



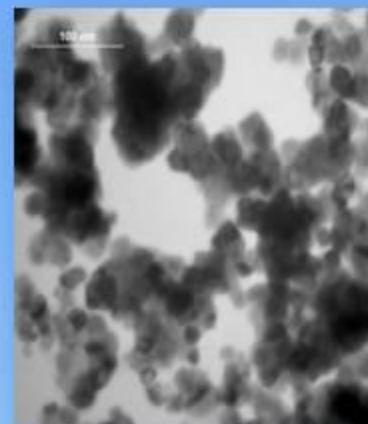
Піраміdalний магнітний модуль, напруженість ПМП якого змінюється за градієнтом від 20 до 200 мТл

# Нанокомпозитні матеріали для потреб сучасної промисловості

Multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs)



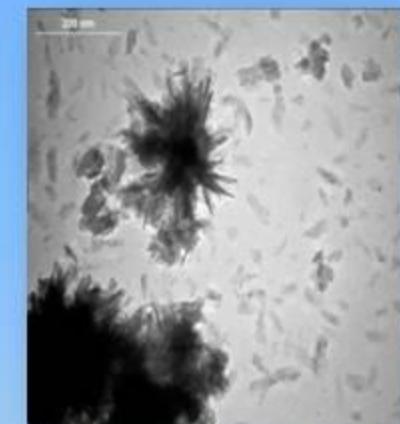
Nanoparticles SnO<sub>2</sub>



Nanobelts SnO<sub>2</sub>

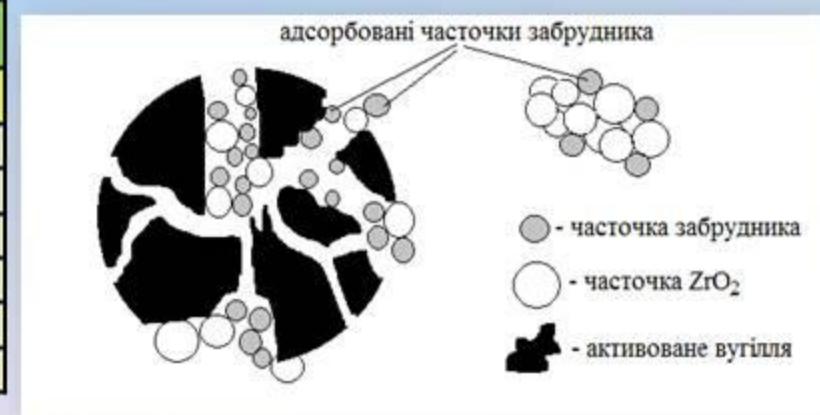


Nanodispersed TiO<sub>2</sub>

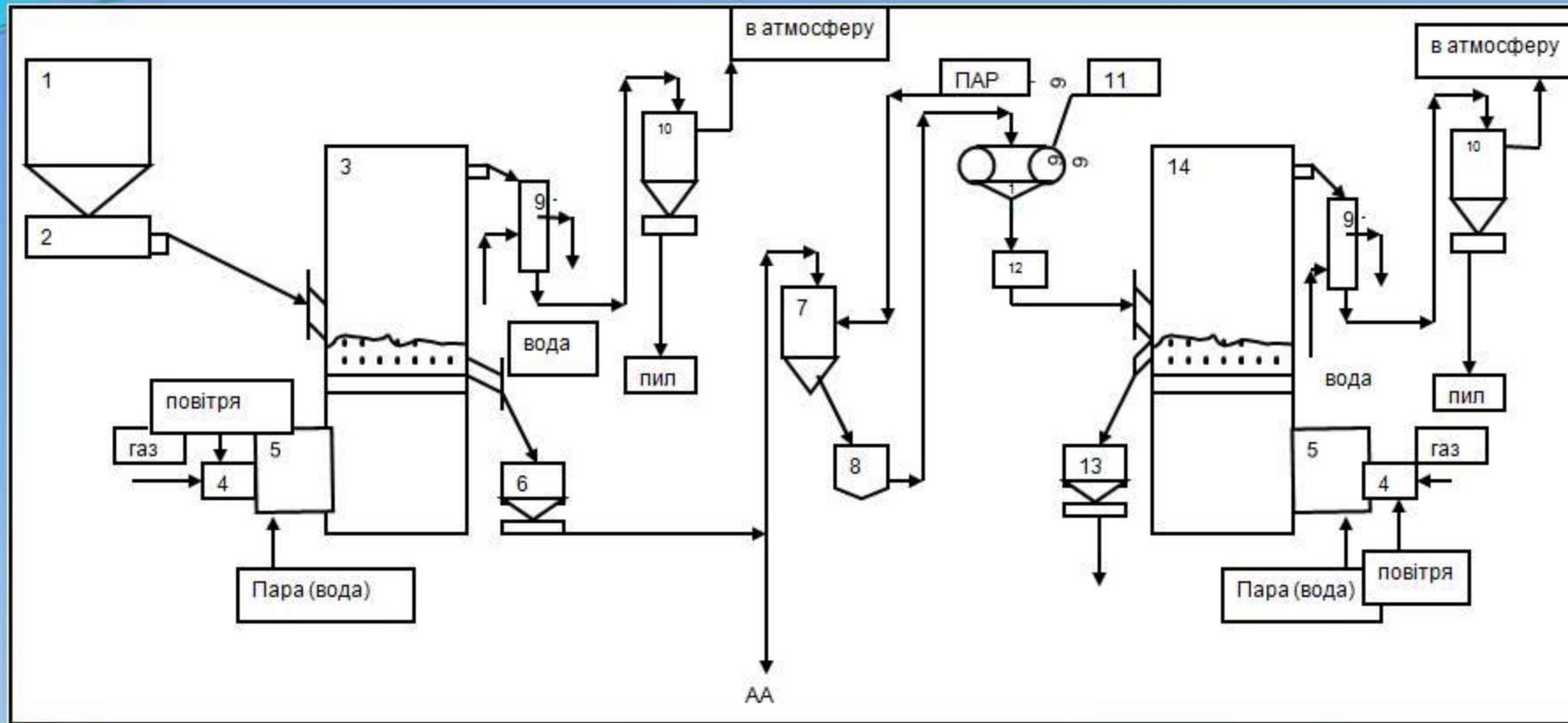


## Порівняльна характеристика ефективності вилучення полютантів різними сорбентами

Полютант	Максимальна адсорбція на сорбенті, мг/г		
	ZrO <sub>2</sub>	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



# Технологія одержання високоефективного активованого вугілля на основі антрацитів Донбасу



При використанні сировини з вологістю (8 – 12) % оптимальними параметрами для другої стадії теплової обробки антрациту (насиченого ДДСНа) в киплячому шарі для широкої фракції АА будуть: температура – 800 – 850 °C; час обробки при оптимальній температурі – (60 – 80) хвилин. Запропонована принципова технологічна схема отримання сорбентів з антрацитів Донецького басейну передана для використання ТОВ «Ремо» (м. Свердловськ Луганської обл.). Адсорбційні властивості на рівні кращих світових зразків, вартість активованого антрациту в 1,5 разів дешевше вугілля типу «Фільтрасорб».

# **Алюмінієві коагулянти**

1/3 гідроксохлорид алюмінію –  $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$

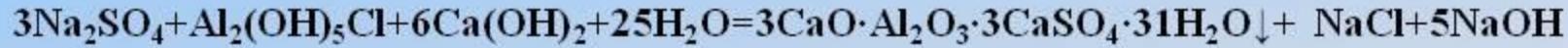
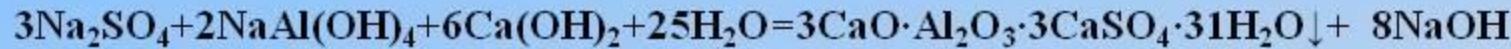
2/3 гідроксохлорид алюмінію –  $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$

5/6 гідроксохлорид алюмінію –  $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}_6$

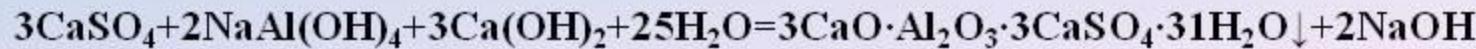
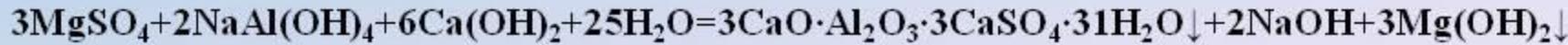
алюмінат натрію –  $\text{NaAl}(\text{OH})_4$

## **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:



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

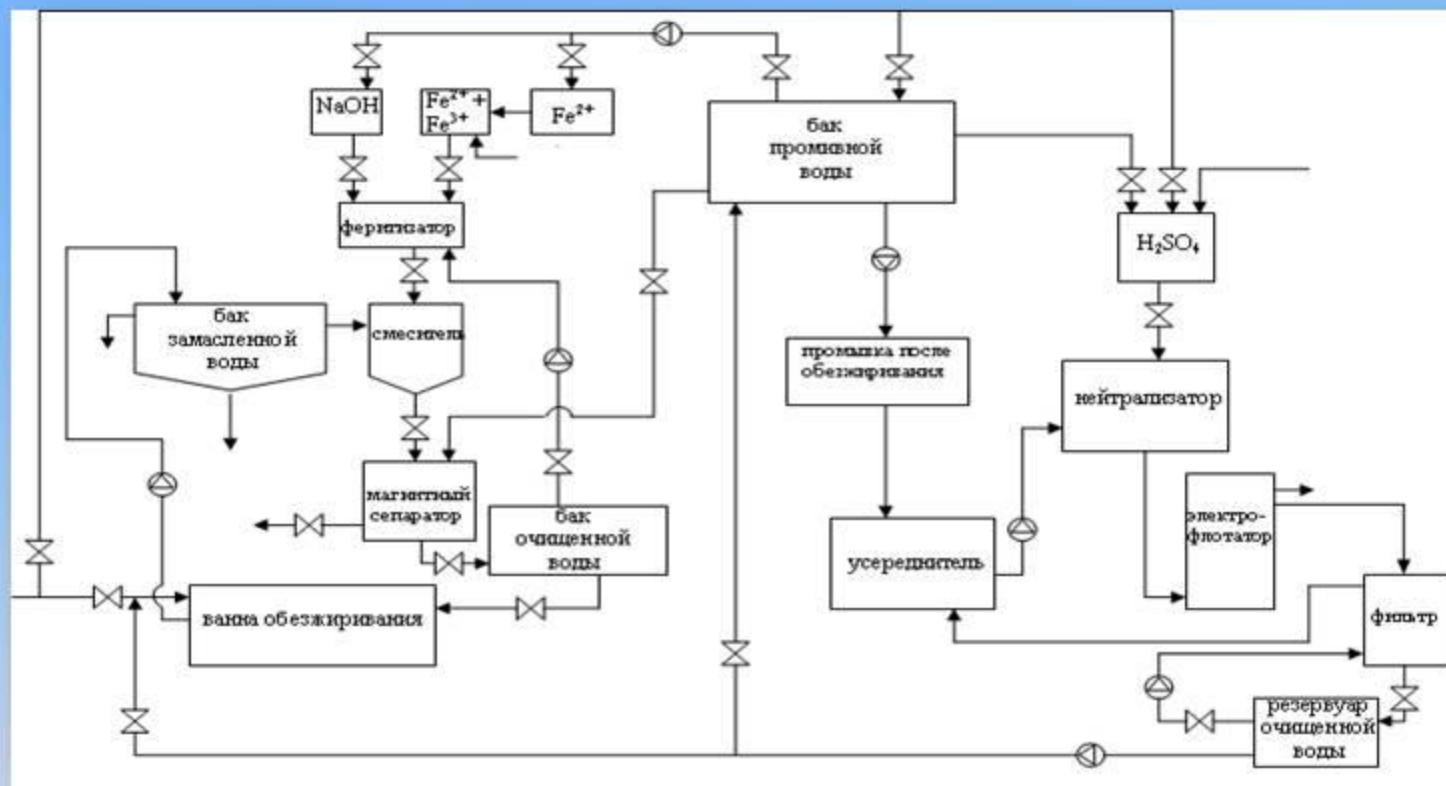


# Застосування алюмінієвих коагулянтів для видалення солей жорсткості із мінералізованих стічних вод

Доза CaO, мг-екв/дм <sup>3</sup>	Доза Al(OH) <sub>2</sub> Cl (по Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), ммол/дм <sup>3</sup>	pH	[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ], мг/дм <sup>3</sup>	Ж, мг-екв/дм <sup>3</sup>	Л, мг-екв/дм <sup>3</sup> (OH <sup>-</sup> ; загальна)	[Cl <sup>-</sup> ], мг/дм <sup>3</sup>	Ступінь вилучення іонів SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , %	Ступінь пом'якшення, Z %
76,05	4,83	7,5	800	3,4	0,0; 9,5	435	42,5	84,2
87,65	4,83	7,7	578	2,2	0,0; 12,5	447	58,5	89,8
99,25	4,83	8,9	433	2,4	0,0; 17,0	453	68,8	88,8
99,25	5,32	9,1	481	2,8	0,0; 16,5	470	65,4	87,0
99,25	5,80	8,7	330	3,0	0,0; 17,0	485	76,3	86,0
99,25	6,28	7,9	385	3,7	0,0; 11,0	546	72,3	82,8
99,25	6,77	7,8	500	4,5	0,0; 7,0	551	64,1	79,1
99,25	7,25	7,6	340	6,0	0,0; 8,5	610	75,6	72,1
110,85	7,25	7,8	195	11,0	0,0; 9,0	619	86,0	48,8
122,45	7,25	7,9	130	12,0	0,0; 9,0	622	90,7	44,2

# 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

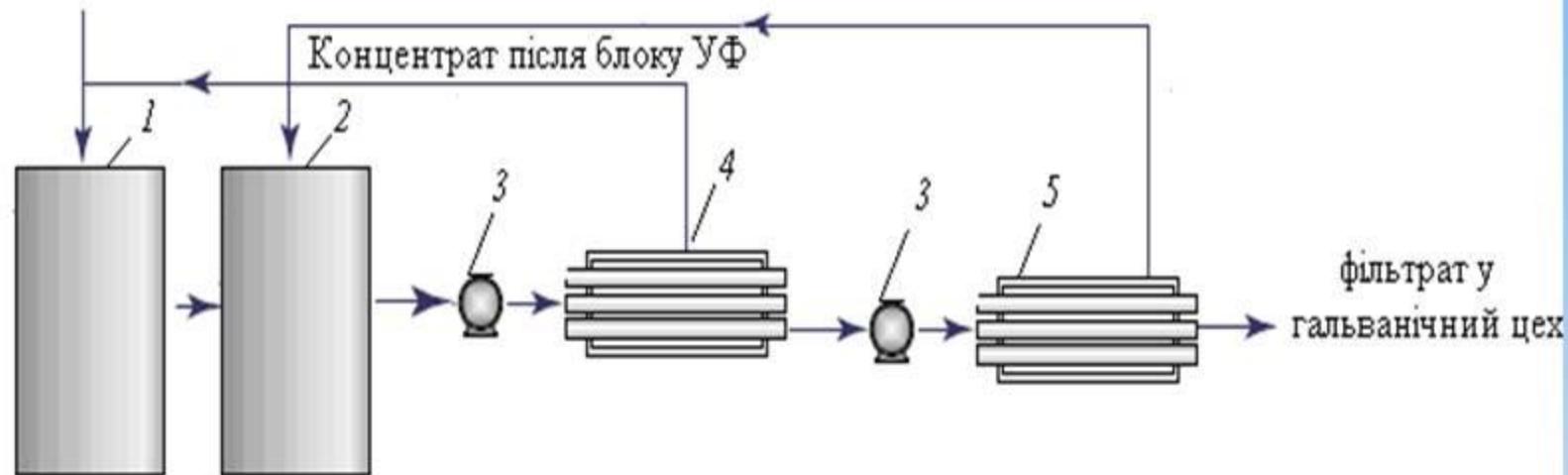


Технологічна схема очищення стічних вод Київського електровагоноремонтного заводу від жирових забруднень і нафтопродуктів

# Локальна інтегральна схема очищення промивних стічних вод металургійного виробництва

Промивні води останнього промивання на переробку

Концентрат після блоку НФ

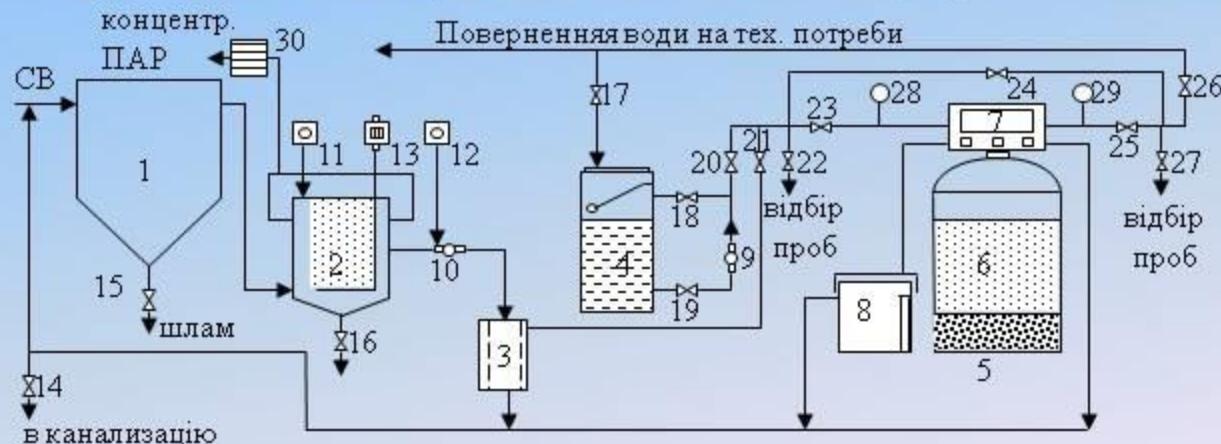


- ❖ Запропоновано локальні інтегральні мембрани технології очищення стічних вод від мінеральних солей.

# Особливості функціонування біоплівки на активованому вугіллі при біосорбції токсичних синтетичних сполук



Розроблена і впроваджена технологія очистки стічних вод від поверхнево-активних речовин на основі використання біосорбції на активованому вугіллі

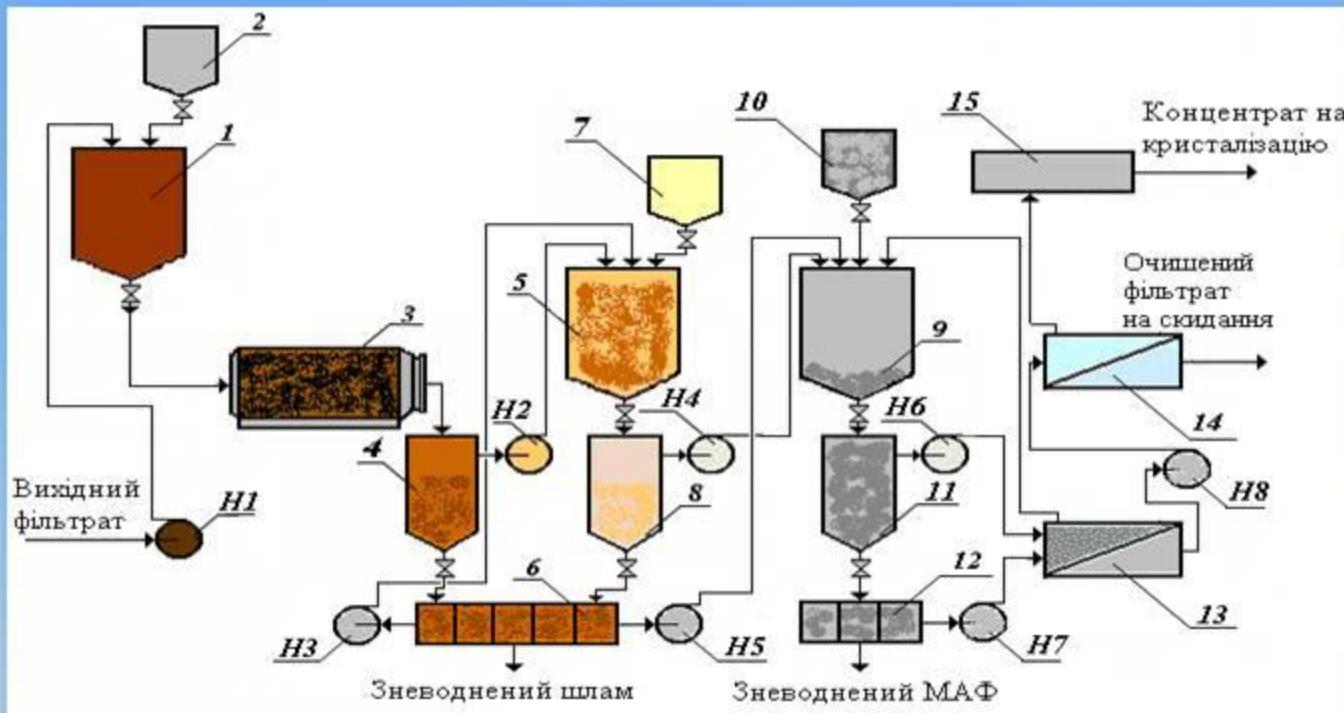


1 – ємність-накопичувач стічної води – відстійник ; 2 – флотатор; 3 – самопромінівний фільтр; 4 – ємність-накопичувач попередньо обробленої води; 5 – адсорбційний фільтр; 6 – БАВ; 7 – клапан управління WS1 СІ; 8 – регенераційний бак; 9, 10 – насос однофазний РКм60; 11, 12 – дозатори для регулювання pH і нутрієнтів; 13 – компресор для подачі повітря; 14-27 крані; 28, 29 – манометри, 30 – теплообмінник.

## **Запобігання потрапляння іонів важких і кольорових металів на очисні споруди промислово-урбаністичних центрів**

Безвідходна технологія локального іонообмінного очищення стічних вод від іонів важких металів впроваджена на Монетному дворі Національного банку України і дозволяє отримувати у вигляді металу цинк, нікель і інші метали за рахунок переробки регенераційних розчинів в електролізерах, застосування магнітосорбційних і мембраних методів.

# Схема очищення фільтрату звалищ ТПВ поєднанням реагентної ультрафільтрації та зворотного осмосу низького тиску



1, 9 – змішувачі; 2, 7, 10 – дозатори; 3 – гальванокоагулятор; 4, 8, 11 – відстійники; 5 – коагулятор; 6, 12 – фільтрпреси; 13 – ультрафільтраційний модуль; 14 – зворотноосмотичний модуль низького тиску; 15 – електродіалізатор; Н1-Н8 – насоси

## ВИСНОВКИ

- ❖ Запропоновано адекватний теоретичний опис поведінки дисперсій в процесах водоочищення, що відіграє значну роль при визначенні умов коагуляції, при флотаційному очищенні води.
- ❖ Розвинуто нові підходи в теорії коагуляційного очищенння води від колоїдно-дисперсних та іонних домішок.
- ❖ Розвинуто теоретичні уявлення щодо перебігу процесів сорбції, іонного обміну, мембральної сепарації в водних розчинах як бази для створення нових технологій очищенння води.
- ❖ Дано наукове обґрунтuvання умов одержання нових реагентів, матеріалів і сорбентів для очищенння води.
- ❖ На основі розвинутих теоретичних уявлень:
  - ❖ Розроблено технології одержання нових типів сорбентів: активованого вугілля з розвиненою мезопористою структурою, нанокомпозиційного сорбенту на основі  $ZrO_2$  і активованого вугілля, нового класу магнітокерованих сорбентів, які підвищують ефективність вилучення різноманітних забруднень до 99,5 %.
  - ❖ Запропоновані технології одержання нових високоосновних коагулянтів та їх композитів, коагулянтів зі шламів глиноземного та титанового виробництва, порошкових та гранульованих композиційних флококоагулянтів на основі каолінових плин українських родовищ, які в 1,5 рази дешевіше за традиційні при збільшенні ефективності очищенння на (10 – 15) %.
  - ❖ Розроблено шляхи інтенсифікації методів мембральної сепарації домішок води шляхом модифікації мембран, що підвищує ефективність їх функціонування в 1,5 – 2 рази.
  - ❖ Створені мікро- і ультрафільтраційні трубчасті керамічні мембрани з глинистих мінералів.
  - ❖ Розроблені технології вилучення зі стічних вод іонів важких та кольорових металів, нафтопродуктів, поверхнево-активних речовин, барвників, зниження мінералізації і вмісту завислих речовин.
  - ❖ Результати розроблених технологій впроваджені на 12 підприємствах та пройшли дослідно-промислове випробування на 17 підприємствах України.
  - ❖ Загальний ефект від впровадження розроблених технологій складає 1386 тис. грн.