

КИЛИВНИК Костянтин Євгенійович

УДК 628.1.33:621.928.17

**ОЧИСТКА ВОДИ
ВІД ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН
ТА РОЗРОБКА ВОДООЧИСНИХ ПРИСТРОЇВ
НА ОСНОВІ ЕФЕКТУ
БУЛЬБАШКОВО-ПЛІВКОВОЇ ЕКСТРАКЦІЇ**

05.26.05 — ІНЖЕНЕРНА ЕКОЛОГІЯ

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

дисертації на здобуття вченого ступеня
кандидата технічних наук

А 6 33. 933

Дисертація

ЛННБ України ім. В. Стефаніка

Робота виконана
хіміко-технологічним



00761687 (Z)

Наукові керівники :

ГЕВОД В.С.

- доктор хімічних наук, професор
КСЕНЖЕК О.С.

Науковий консультант - доктор медичних наук, професор
ПРОКОПОВ В.О.

Офіційні опоненти - доктор технічних наук, доцент
Пивоваров О.А.

- кандидат біологічних наук, с.н.с.
Корабльова А.І.

Провідна організація -

Інститут біологічної хімії НАН України. м. Київ

Захист відбудеться "05" травня 1995р. о 11⁰⁰ годині на
васіданні спеціалізованої ради К 03.05.01 в Українському держав-
ному хіміко-технологічному університеті за адресою : 320640, ДСП,
м. Дніпропетровськ - Б, пр. Гагаріна, 8.

В дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Українського
державного хіміко-технологічного університету

Автореферат ровіслані "01" листопада 1995 р.

Вчений секретар
спеціалізованої ради

Сухий М.П.
к.т.н., доцент

ЛННБ ім. В. Стефаніка
АН України

Загальна характеристика роботи.

Актуальність теми. Повсюдне погіршення екологічного оточення призвело до істотного та багатокомпонентного антропогенного забруднення джерел водопостачання. За даних Всесвітньої організації охорони здоров'я неякісна питна вода провокує до 60% придбаних захворювань. Бар'єрна роль очисних споруд щодо багатьох токсичних домішок води стає недостатньою, а її обробка хлором в процесі дезінфекції насичує воду хлорорганічними похідними, тобто сполуками з підвищеною канцерогенною та мутагенною активностями.

Серед небезпечних забруднень води особливе місце займають поверхнево-активні речовини (ПАР), як синтетичні, широко вжитковані в промисловості та в побуті, так і природні. Вони посилено впливають на живі організми, бо накопичуються в мембранних структурах.

Кількісний аналіз складу ПАР у водопровідній питній воді надто утруднюється через надзвичайно велику кількість сполучень, зарекованих до поверхнево-активних (до 50000 найменувань).

У зв'язку з цим гостро встає питання про пошук нових методів реєстрації наявності ПАР у воді та способах їх видалення з води, призначеної для пиття та готування їжі.

Мета роботи - дослідження процесів очистки води за допомогою бульбашково-плівкової екстракції і створення на її основі пристроїв для очистки води.

Наукова новизна роботи. Розроблений метод і створена установка на основі моношарової техніки для аналізу малих кількостей ПАР у воді.

Досліджені основні особливості явища бульбашково-плівкової екстракції (БПЕ). Ефект БПЕ знайдений д.х.н. В.С.Геводом в 1993р.

Розроблені пристрої для доочистки питної води з використанням цього ефекту. Визначені їх можливості.

Практична цінність роботи полягає в тому, що розроблена нова методика і створена апаратура для визначення малих кількостей ПАР у водних середовищах. Створені прототипи побутових очисників питної води зі слідуючими характеристиками: зниження концентрації ПАР не менше ніж на 95%; усунення запаху на 100%; зниження кольоровості на 40-50%; каламутності на 50-100%; зменшення концентрації органічних речовин, в тому числі тригалогенметанів на 50-90%; аміачного азоту на 60-75%; іонів алюмінію на 60-70%; іонів заліза на 40-50%.

На захист виносяться:

1. Підходи і експериментальна техніка для аналізу малих кількостей (<1мг/л) індивідуальних ПАР і їх сумішей у водних середовищах.

2. Результати досліджень ефекту бульбашково-плівкової екстракції ПАР з водних середовищ, в тому числі в водопровідній воді і результати досліджень найпростішого бульбашково-плівкового екстрактора.

3. Результати роботи по створенню і оптимізації малогабаритного бульбашково-плівкового екстрактора періодичної дії і результати дослідження його можливостей при очистці водних середовищ від "м'яких" і "жорстких" ПАР, а також від інших домішок (колоїдних часток, зависей, бактерій, іонів металів та галогенпохідних).

4. Результати розробки проточних очисників з варіюваними характеристиками.

Результати висунені до захисту одержані особисто пошукувачом.

Апробація роботи. Матеріали дисертації доповідались на конференціях: "БИОКОЛЛОИД 93", "FEBS 94", "LB-7 95", "БИОКОЛЛОИД 95". По матеріалам патентів укладено ліцензійний договір. В травні 1995 року почато промисловий випуск побутових очисників води.

Публікації. По матеріалах досліджень опубліковано 9 робіт, одержано 3 патента України.

Побудова і об'єм дисертації. Дисертація складається з вступу, п'яти розділів, висновків, списку літератури з 188 назв (з них 80 на іноземних мовах) і додатка. Робота викладена на 153 стор. машинописного тексту і містить 43 малюнка, 1 таблицю і 1 додаток.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ

Розділ 1 подає огляд літератури, в якій зібрана інформація про поверхнево-активні речовини, їх класифікація, галузь застосування та досягнуті ефекти, способи вилучення із стічних вод та із питної води, відомості про екологічну безпеку, методи визначення класів і кількості індивідуальних ПАР у воді.

Розділ 2, присвячений методам, апаратурі та матеріалам, застосовуваним для дослідження адсорбційних моношарів ПАР і концентрацій поверхнево-активних речовин, розчинених у субфазі (пробах води). Приведено теоретичне обґрунтування застосування моношарової техніки для контролю за вмістом ПАР, описана експериментальна установка і способи обробки одержаних результатів.

При постановці експериментів виходили з того, що ПАР, наявні в воді в будь-яких кількостях завжди адсорбуються на межі розділу фаз вода-повітря і однакові поверхневі питомі кількості молекул ПАР створюють однакові двумірні тиски. Умови експериментів були такими, що швидкістю десорбції молекул ПАР із утворених моношарів можливо було знехтувати. При цьому поверхнева концентрація молекул ПАР в

системах вода-повітря пропорціональна об'ємній концентрації цих речовин і часу їх накопичення на міжфазній межі. Періодично стискуючи адсорбційний моношар до однакового (низького, але вимірюваного) рівня двумірного тиску відслідковували зміну площі, займаної цим моношаром. Зміна площі в протязом часу відображала процес накопичення молекул ПАР на поверхні досліджуваної проби води і давала інформацію про об'ємну концентрацію ПАР:

$$(dC_i^S / dt) = (dAS / dt)_{P=const} = k * C_i^V. \quad (1)$$

При малих об'ємних концентраціях ПАР у водних середовищах процес накопичення цих речовин на міжфазних межах відбувається повільно (триває годинами і навіть добами). Для прискорення процесу використовували барботаж, при якому збільшується адсорбційна поверхня і загальна кількість молекул ПАР, винесена на міжфазну межу в кюветі Ленгмюра. Використовуючи барботаж з заданим режимом (витрата повітря, радіус бульбашок, глибина занурення розпилювача), стало можливим за допомогою стандартних процедур ленгмюрівської техніки досить просто і швидко прослідкувати за зміною кількості молекул ПАР на поверхні розділу фаз вода-повітря і тим самим дати оцінку об'ємній концентрації ПАР в вивчаємій системі.

Установка для контролю за вмістом ПАР у водних середовищах складала як загальновідомі атрибути моношарової техніки (кювета Ленгмюра, рухомий бар'єр з маніпулятором, циркуляційний насос, вимірвач поверхневого тиску), так і додаткові елементи: модуль аераційного виносу молекул ПАР на поверхню кювети, один або декілька модулів бульбашково-плівкової екстракції, а також механізм для усунення утворених адсорбційних моношарів.

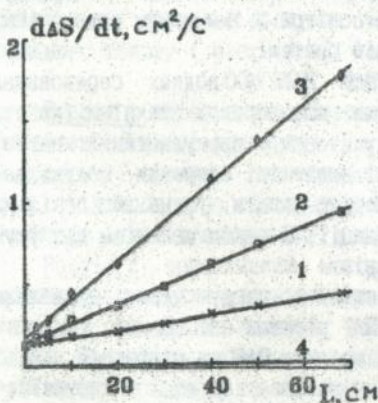
Використання додаткових елементів в першу чергу дозволило дослідити процеси доставки молекул ПАР різними способами:

- за рахунок природної адсорбції молекул ПАР на міжфазній межі (тобто при доставці їх із об'єму на поверхню шляхом дифузії);
- примусовим потоком циркулюючої рідини;
- за рахунок виносу молекул ПАР потоком бульбашок повітря.

В результаті цих експериментів було виявлено, що при барботажі бульбашками повітря в модулі аерації швидкість накопичення молекул ПАР на поверхні субфази значно зростає в порівнянні з природною адсорбцією і адсорбцією при циркуляції. Крім цього, було виявлено, що при збільшенні інтенсивності виносу молекул ПАР на міжфаз-

ну межу, поверхневий тиск в квітці Ленгмюра досягає значень 3-3,5 мН/м. Аналіз швидкостей утворення і розчинення адсорбційних моношарів показав, що при $P_{gr} > 3 \text{ мН/м}$ неможливо нехтувати процесом десорбції молекул з моношару. Далі при стискуванні адсорбційних моношарів ми не допускали скорочення їх площ за границі двимірних тисків 0-2,5 мН/м. При цьому протягом часу формування моношарів і їх послідуного стиску-розширення зберігалась можливість вільного накопичення амфіфільних молекул на міжфазній межі, а при максимальному стиску ($P=2,5 \text{ мН/м}$) монослої все ще знаходились далеко від початку колапса або помітного розчинення їх речовин в субфазі.

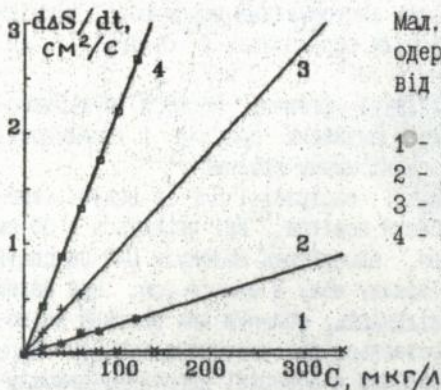
Далі ми прослідкували за швидкістю виносу ПАР із водопровідної питної води і очищеної води потоком бульбашок повітря з різної глибини занурення розпилювача (L) і різною інтенсивністю продувки повітря в модулі аерації. В інтервалі реалізованих глибин занурень барботера (0-70 см) і витратах повітря (100 і 500 мл/хвил.), швидкості аераційного виносу ПАР виявились лінійно залежними від глибин занурення розпилювача і витратами повітря, як зображено на мал.1. З графіків малюнку виходить, що рівновага адсорбції на поверхні бульбашок повітря за час їх руху крізь товщу води не досягається навіть при максимальному зануренні барботера і максимальній продувці.



Мал.1. Залежність швидкості виносу ПАР із водопровідної питної (1-3) і очищеної (4) води потоком бульбашок повітря від глибини занурення розпилювача (L) і інтенсивності продувки повітря в модулі аерації.

Інтенсивність продувки (мл/хв):
1 - 100; 2,4 - 250; 3 - 500

Залежності ($d\Delta S / dt$), одержані при $P = \text{const} = 2,5 \text{ мН/м}$ від концентрації розчинів деяких синтетичних ПАР (децилсульфата Na, хлоралкілсульфанола і алкілового ефіру поліетіленгліколя (препарат ДС-10) приведені на мал.2. Розчини були приготовлені на попередньо очищеній від сторонніх ПАР водопровідній питній воді і досліджувались в режимі постійного потоку і барботажу. Видно, що і в данному



Мал.2. Залежності $(d \Delta S / dt)$, одержані при $\Pi = \text{const} = 2,5 \text{ мН/м}$ від концентрації розчинів СПАР

- 1 - децилсульфата Na;
- 2 - додецилсульфата Na;
- 3 - хлоралкілсульфанол;
- 4 - алкілового ефіру поліетілен-гліколя (препарат ДС-10)

випадку функції $d\Delta S / dt$ лінійні на протязі всього досліджуваного інтервалу об'ємних концентрацій ПАР. Таким чином, в запропонованому нами методі відслідкування за зміною концентрацій ПАР у водних середовищах похідні від зміни площ адсорбційних моношарів за часом представляє собою величини, прямо пропорційні складу ПАР.

У другому розділі вивчені також індуковані барботажем процеси доставки молекул ПАР на міжфазну межу в системах:

- водопровідна вода - повітря;
- вода, двічі перегнана в присутності KMnO_4 - повітря;
- вода, очищена від ПАР сорбційним фільтром - повітря.

Встановлено, що залежності ΔS від t для перелічених систем характеризуються слідуєчими похідними: 0,986; 0,042; 0,086 тобто склад ПАР в бідистиляті менше, ніж в водопровідній воді, але більше, ніж в воді, що була піддана сорбційній очистці. Результат пояснюється тим, що в водопровідній питній воді разом з легко окислюваними органічними домішками є істотна кількість ПАР, молекули яких вміщують насичені вуглеводні радикали і тому не руйнуються перманганатом. Частина цих домішок надходить в конденсат разом з перегоняємою водою і забруднює його. Звичайними методами забруднення такого роду зафіксувати в бідистиляті не вдається, але на установці, створеній нами, вони легко просліджуються. Так вода, очищена від ПАР за допомогою нового сорбційного фільтра, має концентрацію ПАР приблизно в 100 раз меншу, ніж водопровідна питна вода, а бідистилят має концентрацію ПАР приблизно в 20 разів меншу.

Сукупність виконаних експериментів показала справедливість те-

оретичних передумов і можливість застосування моношарової техніки для контролю за складом ПАР в водних середовищах в статичі і динаміці в діапазоні їх концентрацій 10^{-2} - 1,0 мг/л.

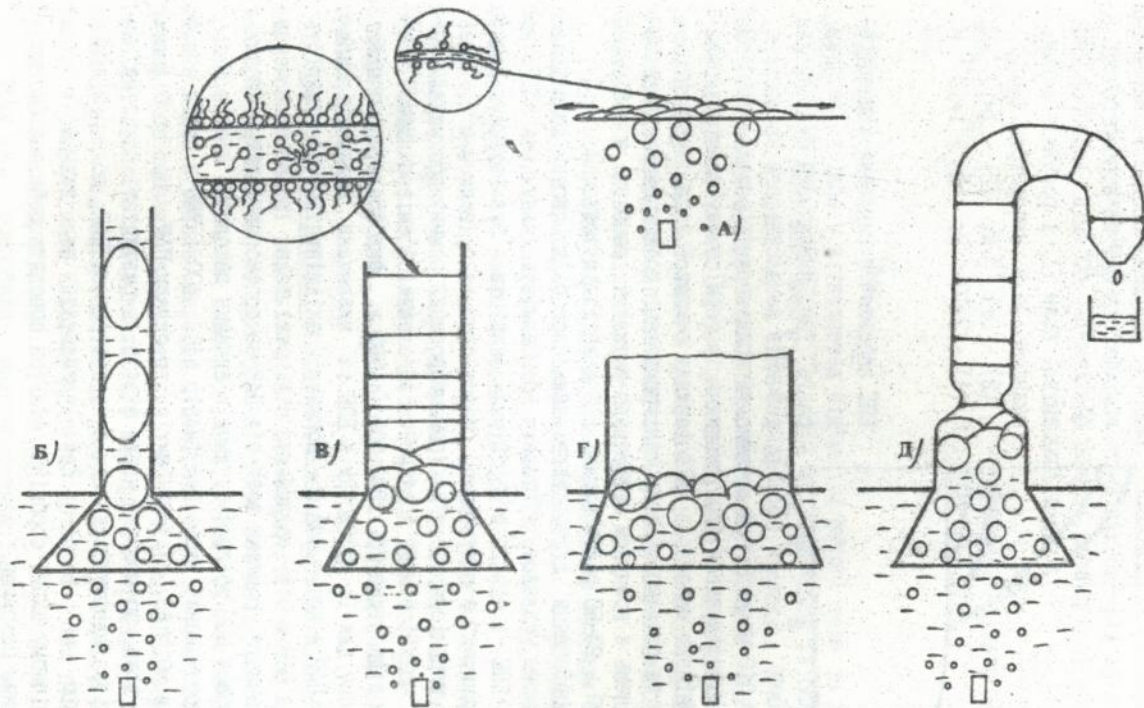
В третьому розділі розглянуті фізичні процеси бульбашково-плівкової екстракції поверхнево-активних речовин і можливості найпростішого приладу, оснований на цьому принципі.

Сутність бульбашково-плівкової екстракції ПАР із водних середовищ полягає в тому, що бульбашки повітря, які подаються в об'єм рідини від розпилювача повітря, адсорбують молекули ПАР на своїй поверхні і доставляють їх на міжфазну межу з атмосферою. При малих об'ємних концентраціях ПАР кількість молекул цих речовин на поверхні рідини виявляється недостатньою для утворення пінного шару (мал.3,а) і усунення їх безпосередньо з поверхні практично неможливо. Проте, при доставці ПАР на поверхню рідини зі спеціальною геометрією оточуючого простору створюються умови для утворення плоских рідинних плівок (мембран), що мають достатню кількість ПАР в своєму складі і стабілізованих моношарами ПАР зовні. При оптимальних розмірах цього простору (площа поперечного перерізу простору 2,0-4,0 см², довжина - декілька десятків сантиметрів, наприклад, труба) час існування плівок виявляється достатнім для їх руху і усунення із об'єма системи (мал.3,в). При великих площах цього простору (мал.3,г) зменшується імовірність утворення рідинних плівок і час їх існування, а при малих площах поперечного перерізу в трубі утворюється суцільний газорідинний потік (аероліфт, мал.3,б).

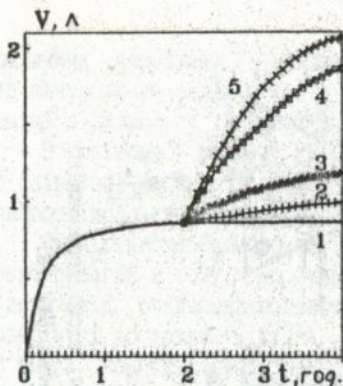
Схематично будова найпростішого бульбашково-плівкового екстрактора зображена на мал.3,д. Він складається з ліжки, що збирає бульбашки повітря, і двох патрубків (вхідний і вихідний) з з'єднанням у формі конфузора та дифузора. Сполучення проведено в місці утворення рідинних плівок, при цьому плівки втрачають зайву рідину, моношари ущільнюються, що збільшує стабільність плівок. Просуваючись під натиском повітря до верхньої основи, вони уточнюються і виводяться в окрему ємкість.

Динамика процесів виведення концентрата ПАР за допомогою БПЕ з фіксованих об'ємів водопровідної питної води зображена на мал.4. крива 1. Криві 2-6 демонструють зміну процесу при введенні різних кількостей децилсульфата Na. Як видно, виведення концентрата ПАР з води відбувається по експоненті з виходом на плато при досягненні мінімальної залишкової концентрації ПАР.

Хід кривих правої половини мал. 4 дозволяє стверджувати, що



Мал.3. Поведінка бульбашок повітря при їх винесі на різні площі поперечного перерізу водної поверхні (А-Г) та найпростіший екстрактор ПАР (Д).



Мал.4. Динаміка процесів виведення концентрата ПАР за допомогою БПЕ з фіксованих об'ємів водопровідної питної води (1) і розчинів децилсульфата Na з концентраціями:

(2) - $5 \cdot 10^{-8}$ М; (3) - $1 \cdot 10^{-7}$ М;

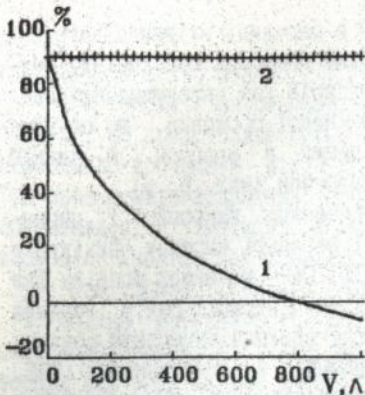
(4) - $3 \cdot 10^{-7}$ М; (5) - $1 \cdot 10^{-6}$ М.

БПЕ забезпечує зниження концентрацій детергентів у воді в десятки разів. Так, нижня межа очистки для розчинів децилсульфата Na досягає

$5 \cdot 10^{-8}$ М (0,013 мг/дм³) при початковій концентрації розчину $3 \cdot 10^{-6}$ М.

Це підтверджується дослідженнями ізотерм стиску квазірівноважних адсорбційних моношарів на поверхнях очищеної води, концентрата забруднень та початкової води, які показали, що концентрат виведених забруднень є розчином поверхнево-активних речовин з об'ємним складом ПАР в 20-50 разів вищим, ніж в вихідній воді.

Для порівняння з розповсюдженими способами очистки води цікавим і важливим уявлялось зіставити ефективність вилучення ПАР за допомогою БПЕ і одного з сорбційних фільтрів. Був взятий відомий фільтр "Родничок" з ресурсом по об'єму очищуваної води 3 м³. Через фільтр із швидкістю 1,5 л/хв (рекомендований режим) пропускали водопровідну воду і в міру досягнення загальних об'ємів очищеної води, рівних відповідно 25, 250, 500 і 1000 л., виділяли проби однакового об'єму для їх доочистки в БПЕ та визначали залишкові концентрації ПАР в них. Мал.5 - показує, як змінюється ефективність очистки від ПАР в міру збільшення кількості води, що пройшла через фільтр. Повнота очистки води від ПАР за допомогою фільтра "Родничок" і методом БПЕ збігається лише в випадку абсолютно нового фільтра. При пропусканні через цей фільтр 140, 400 і 760 л. води в ній залишається 50, 80, і 100% вихідного складу ПАР. При ще більших кількостях води, що пройшли через фільтр, в результаті "очистки" на виході фільтра одержується вода з концентрацією ПАР, що перебільшує концентрацію на вході. Цей результат не дивний, бо в фізико-хімічному плані сорбційні фільтри поведуть себе подібно хроматографічним колонкам.



Мал.5. Залежність ефективності очищення від ПАР від збільшення кількості пропущеної водопровідної води

- 1 - сорбційний фільтр "Родничок"
- 2 - БПЕ

Очистка питної води за допомогою БПЕ не торкається її основного сільового складу. Виняток складають лише іони важких і полівалентних металів, які міцно зв'язуються різноманітними ПАР і усуваються разом з ними в процесі БПЕ.

Із водопровідної води в процесі БПЕ вилучаються і різноманітні колоїдні домішки, що підтверджується зниженням оптичної густоти оброблюваної водопровідної води і розчинів туші.

Бактерицидний фон у воді, що очищується методом бульбашково-плівкової екстракції, теж зменшується. Якщо початкова концентрація бактерій знаходиться на рівні $4 \cdot 10^5$, то в процесі очищення води вона понижується до величин порядку $2 \cdot 10^3$.

Слід зауважити, що доочистка питної води за допомогою БПЕ є економічним процесом. Енергозатрати на підготовку 1 літра очищеної питної води не перебільшує 0,6 Вт*год. При вартості 1 кВт*год електроенергії 450 крб., ціна доочистки 1 літра водопровідної води складає 0,27 крб.

В четвертому розділі описаний малогабаритний очисник питної води, представлені результати його санітарно-гігієнічних досліджень та визначені можливості при обробці водних розчинів "жорстких" ПАР.

При всіх описаних вище достійностях конструкція найпростішого очисника має суттєвий недолік. Він полягає в тому, що об'єм вилученого концентрату забруднень в найпростішому БПЕ обернено пропорційно залежить від довжини його вихідного патрубку та для отримання об'ємів відходів очищення на рівні 2-4% від об'ємів очищуваної води, необхідно мати вихідний патрубок довжиною більш ніж 0,5 метру, що не завжди припустимо.

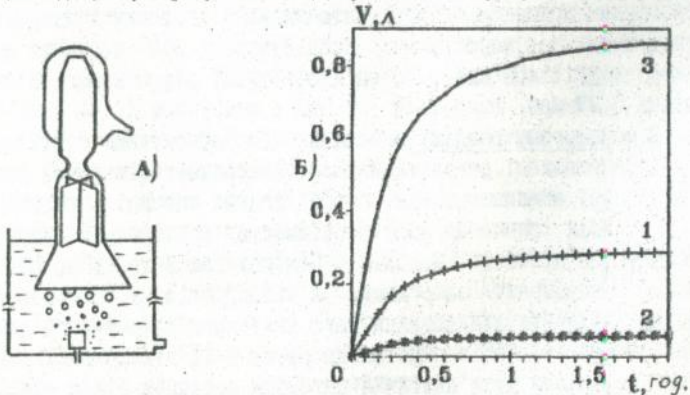
Тому ми розробили малогабаритний бульбашково-плівковий

Тому ми розробили малогабаритний бульбашково-плівковий

екстрактор. Він відрізняється тим, що в середині вхідного патрубку встановлено роздільник потоку, а вихідний патрубок має кінцеве звуження на верхньому кінці. При цьому пристрій для виведення концентрату забруднень виконано у вигляді замкненої оболонки, що охоплює вихідний патрубок, та закріпленої на ньому з зазором. В нижній частині оболонки встановлений зливний патрубок (мал. 6, а).

Введення роздільника потоку (обмеження вихрових і циркуляційних потоків) та зміна конфігурації верхньої частини вихідного патрубку забезпечує граничну адсорбцію ПАР на межах розділу фаз рідина - газ і досягнення максимальної концентрації ПАР у верхини бульбашково-рідинного стовпа. При цьому вдалось скоротити довжину вихідного патрубку в 2-3 рази в порівнянні з конструкцією ВПЕ, описаною раніше, і досягти більш вищого ступеню вилучення ПАР з очищуваного об'єму води при меншій кількості виділяемого концентрату забруднень.

Зіставлення об'ємів концентратів забруднень (мал.6,б.), що виділяються удосконаленим і найпростішим очисником показало, що об'єм вилучених забруднень зменшився у 3 рази. Контрольні експерименти по вилученню децилсульфату Na з розчинів цього препарату, приготовлених з різним складом детергента на воді, що не містить сторонніх ПАР (заздалегідь очищеної методом ВПЕ) показали, що по ефективності очистки малогабаритний ВПЕ не поступає прототипу і концентрації децилсульфату Na в цих розчинах в результаті очистки



Мал.6. Малогабаритний бульбашково-плівковий екстрактор (а) та об'єм концентратів забруднень (б) виділяемих удосконаленим (1), удосконаленим з роздільником (2) і найпростішим очисником (3)

опускаються до 10 мкг/л.

На основі малогабаритного БПЕ був створений побутовий очисник, що представляє собою прилад занурювального типу і дозволяє періодично доочищати від 3 до 20 літрів водопровідної питної води. Три зразка малогабаритних побутових очисників питної води були представлені в Інститут комунальної гігієни Міністерства охорони здоров'я України для комплексної санітарно-гігієнічної експертизи.

Санітарно-гігієнічна експертиза здійснювалась по напрямкам:

1. Оцінка ефективності доочистки води по санітарно-хімічним та санітарно-бактеріологічним показникам при рівнях їх складу, характерних для води питної якості.

2. Оцінка ступеню очищення води від додатково введених СПАР, а також їх вплив на очистку води від інших хімічних речовин.

3. Санітарно-токсикологічна оцінка води після обробки у побутовому очиснику для встановлення ступеню її нешкідливості для водоспоживачів.

Сукупність виконаних досліджень показала, що у водопровідній питній воді, обробленій побутовим БПЕ, повністю зникає запах, на 40-50% знижується кольоровість і на 30-100% зменшується каламутність. Відбувається зменшення концентрації тригалогенметанів, зокрема, хлороформа (на 50-90 % при його складі в вихідній воді 75-125 мкг/л). Al з концентраціями 0,1-0,2 мг-екв/л з очищуваної води усувається повністю. При складі Al 0,5-0,6 мг-екв/л ефект очистки складає 60-75%. Концентрація Fe зменшується на 40-50%, також встановлено зменшення концентрації аміачного азоту та нітритів.

Що стосується основного сільового складу обробленої води (іони Na, K, Ca, Mg в вигляді їх хлоридів та сульфатів), то цей склад та зміст перелічених іонів в процесі очистки не змінюються.

Висока ефективність очистки питної води по відношенню до тригалогенметану, іонів Al та Fe має першорядне значення, так як концентрації хлорохідних і коагулянтів в питній воді багатьох населених пунктах часто перевищують рівень ГДК, а очисник забезпечує їх зниження до безпечних концентрацій, незалежно від строку експлуатації прилада.

Концентрат забруднень, виділений очисником представляє собою каламутну опалесцируючу рідину з високим вмістом органічних речовин (до 13,5 мг/л по органічному вуглецю) і з вмістом алюмінія та заліза до 3,0 і 4,0 мг-екв/л відповідно.

В процесі санітарно-бактеріологічних досліджень встановлено,

що ефект очистки води зростає з ростом початкового числа бактерій. В цьому полягає друга відміна і перевага БПЕ над приладами фільтруючого типу: В останніх фільтр-пакети з часом обростають колоніями бактерій і викидають їх в очищену воду.

Хронічний санітарно-токсикологічний 6-місячний експеримент не дав будь-яких негативних наслідків споживання тваринами (білими пацюками) очищеної водопровідної питної води. Між тим експерименти по доочистці води від синтетичних ПАР, штучно введених в очищувану воду, показали що вони не всі однаково ефективно вилучаються з цієї води. Так, в разі обробки розчинів децилсульфата Na їх якість після обробки побутовими очисниками покращалась по всім тестованим показникам, включаючи внесений децилсульфат Na, а при обробці свіжоприготовлених розчинів алкілбензосульфоната Na, концентрація цієї ПАР знижувалась вдвічі, але не було встановлено суттєвого покращення якості води по іншим показникам. Причина цього явища залишилась нез'ясованою і ініціювала подальший розвиток наших досліджень.

При дослідженні процесів вилучення жорстких ПАР за допомогою малогабаритного БПЕ ми використовували водні розчини слідуєчих ПАР: 1). - синтанол ДС-10; 2). - синтетичного мийного засобу "Ока"; 3). - хімічно чистого препарату додецилсульфата Na; 4). - технічного препарату - хлоралкілбензосульфону Na. Суміші готували: а) на водопровідній питній воді, безпосередньо з-під крана; б) на водопровідній воді, заздалегідь очищеної від ПАР; в) на бідистильаті.

Під час експериментів слідкували за динамікою накопичення концентратів забруднень, вилучених очисником. По завершенні очистки визначали залишкові концентрації ПАР в оброблюваних розчинах.

Характер протікання процесів очистки від ПАР розчинів ДС-10 та СМЗ "Ока" не має будь-яких особливостей, що відрізняють ці процеси від їх протікання при очистці власне водопровідної питної води, або води, забрудненої децилсульфатом натрія.

При обробці розчинів додецилсульфата Na і хлоралкілсульфону виявилось явище, з яким зіткнулись експерти ІКГ МОЗ України, досліджуючи можливість роботи очисників питної води в умовах штучного забруднення її жорсткими ПАР. Зовнішні прояви цього явища складаються в тому, що при визначених концентраціях вказаних препаратів в водних середовищах (звичайно у інтервалі 0,25-1,0 мг/л), свіжовиготовлені розчини додецилсульфату Na і хлоралкілсульфону в початковий період часу обробки методом БПЕ не виділяють концентратів забруднень. Проте, з течією часу "холостого" барботажу

рідинні плівки набувають все більшу стійкість. Відповідно межа їх спонтанного зруйнування просувається вгору по вихідному патрубку БПЕ. Досягнувши "критичного" запасу міцності, утворені плівки долають всю довжину вихідного патрубка і збираються пристрієм для виводу концентрату забруднень. В підсумку бульбашково-плівкова екстракція входить в нормальний режим очистки і забезпечує зниження концентрації ПАР у досліджуваних розчинах в десятки разів. При цьому нормальне протікання процесів бульбашково-плівкової екстракції додецилсульфату Na досить швидко починається в середовищах, що вміщують сторонні неорганічні та органічні сполуки, в тому числі поверхнево-активні.

З істотною затримкою у часі процеси БПЕ починаються у середовищах, частково або повністю звільнених від неорганічних солей та ПАР. Між тим ефект холостого ходу при очистці спостерігається лише в свіжовиготовлених розчинах. Однією з причин холостого ходу БПЕ може бути перетворення жорсткої форми ПАР в більш м'яку за рахунок окислювання молекул цих речовин у воді та на міжфазних межах киснем повітря, а також іншими газоподібними окислювачами, присутніми в повітрі (NO_2 , SO_2 і т.ін.) та подаючими в БПЕ разом з повітрям із атмосфери.

Роль газоподібних окислювачів в процесах вилучення жорстких ПАР з їх водних розчинів ми спробували оцінити, виконавши серію експериментів з застосуванням в очиснику продувки повітрям, збагаченим озоном. Озоноване повітря в певній мірі прискорює вилучення жорстких ПАР з розчинів цих речовин, але не забезпечує кардинального прискорення процесу очистки.

Ця особливість схилила нас до висновку, що при вилученні жорстких ПАР з водних середовищ важливим фактором є мікроструктура очищуваних розчинів, пов'язана, напевне, з особливостями гідратації молекул жорстких ПАР та порядком їх розташування в оточенні молекул води та інших компонентів.

Ефекти, що супроводжують вилучення жорстких ПАР з свіжовиготовлених розчинів цих речовин, стимулювали створення очисника води, що має зворотний зв'язок між потоком вилучаючого концентрату забруднень та часом перебування рідинних плівок в просторі вихідного патрубка бульбашково-плівкового екстрактора. При цьому датчик потоку забруднень, зв'язаний в виконавчій механізмі, керував часом знаходження рідинних плівок концентрату забруднень в просторі вихідного патрубка бульбашково-плівкового екстрактора. Було розроб-

лено 4 варіанта управління часом перебування рідинних плівок концентрату, усунених поверхнево-активних забруднень в просторі вихідного патрубку БПЕ. Випробування варіантів удосконалених очисників показали, що вони не тільки вирішують проблему вилучення жорстких ПАР з свіжовиготовлених розчинів цих речовин, але також істотно прискорюють процес очистки води з звичайними складами та концентраціями ендогенних та екзогенних ПАР. При цьому залежність зниження концентрації забруднень в заданому об'ємі очищеної води від часу трансформується з експоненціальної функції у лінійну. Крім цього, введення зворотного зв'язку по потоку дозволяє уникнути зупинок процесів очищення води в випадку попадання в очисник мінеральних, рослинних та тваринних масел, що являються ефективними піногасниками.

В виконаній роботі поруч з вивченням кінетики накопичення концентратів забруднень ми здійснили експерименти по відстеженню динаміки зниження концентрації ПАР. Результати показали, що залишкова концентрація використаних ПАР в очищеній воді не перевищує декількох мкг/л. При ступені очистки, рівному 90%, залишкова концентрація вказаних ПАР не перевищує 20 мкг/л, що в повній мірі задовольняє вимогам ВОСЗ до якості питної води по вмісту ПАР в ній.

П'ятий розділ присвячений розробці конструкції проточного очисника води.

При розробці проточного очисника встало питання про адитивність ефектів очистки води від ПАР, що досягаються при роботі одиничного екстрактора та сукупності екстракторів. Для вирішення цього питання в установку для дослідження кінетики вилучення ПАР в водних середовищах та визначення малих кількостей ПАР у воді додатково ввели 3 модулі БПЕ, з'єднаних послідовно, і була досліджена кінетика зниження складу ПАР при роботі 1, 2 та 4 очисників при різних швидкостях прокачки водопровідної води.

Отримані результати дозволили створити модель проточного очисника та визначити кількість екстракторів потрібних для досягнення необхідного ступеня очистки при заданому протоці.

Був створений проточний очисник, зібраний з 10 екстракторів і підключений безпосередньо до крана водопровідної води. Показники проточного очисника (залишкова концентрація ПАР, об'єми вилучених концентратів забруднень при різних потоках) добре узгоджуються з моделлю.

Установка, зібрана з 25 панелей (10 модулів БПЕ у кожній) при

площі опори 1 м^2 и висоті 1 м представляє собою очисник води безперервної дії з продуктивністю $1,5 \text{ м}^3/\text{год}$. ($36 \text{ м}^3/\text{добу}$), і у вигляді концентрату забруднень відкидає не більш 2% від об'єму оброблюваної води. Витрати електроенергії на очистку 1 м^3 води при цьому не перебільшують $300 \text{ Вт}\cdot\text{год}$ при витраті повітря у одиничному модулі БПЕ $0,15 \text{ м}^3/\text{год}$.

Основні висновки

1. Розроблений метод та створена апаратура для контролю за відносними змінами концентрацій екзогенних та ендогенних ПАР в водних середовищах в статичі та динаміці. Чутливість методу та апаратури - 10 мкг/л . Діапазон контролюючих концентрацій ПАР від 10 мкг/л до 10 мг/л .

2. Досліджено явище бульбашково-плівкової екстракції екзогенних та ендогенних ПАР з питної води та синтетичних ПАР з їх штучно приготовлених розчинів. Показано, що концентрація цих ПАР в процесі обробки води знижується до рівня $10\text{-}20 \text{ мкг/л}$.

3. Розроблені конструкції та створені зразки бульбашково-плівкових екстракторів (БПЕ) для побутових очисників водопровідної питної води. Вони забезпечують:

- Зниження концентрації всіх видів ПАР (синтетичних та природних) в питній воді не менше, ніж на 90% (залишкова концентрація ПАР в воді - не більш 20 мкг/л).

- Зменшення складу іонних та колоїдних форм коагулянтів:

алюмінія - не менше, ніж на 80%

заліза - не менше, ніж на 60%.

- Усунення хлорорганічних сполук - не менше, ніж на 90%.

- Зниження концентрації аміачного азоту - не менше, ніж на 50%.

- Зниження кольоровості очищуваної води - не менше, ніж на 40%.

- Зменшення каламутності - на 80-100%.

- Зниження індексу ЗМЗ.

- Повне усунення запаху води.

- Основний сільовий склад та рН питної води очисник не змінює.

4. Досліджені особливості вилучення жорстких ПАР з різноманітних водних середовищ у діапазоні критичних концентрацій цих речовин. Створено екстрактор з автоматичним управлінням режимом процесу очистки води від ПАР.

5. Досліджена динаміка вилучення ПАР з водних середовищ в статичі та у протоці рідини одиничним БПЕ та батареєю бульбашково-плівкових екстракторів. Розроблена конструкція, створена та вип

робувана проточна установка для доочистки питної води від ПАВ. Блочно-модульне виконання цієї установки дозволяє збирати очисники води проточної дії з ступенем очистки її від ПАВ до 95% при бажаній продуктивності.

Основний Зміст Дисертації Оpubліковано В Працях:

1. В.С. Гевод, О.С. Ксенжек, И.Л. Решетняк, К.Е. Киливник, и др. Взаимосвязь граничных скачков потенциала и двумерного давления с условиями протонного равновесия на монослоях фосфатидилсерина. // М.: Наука, Биологические мембраны, том 10, №5, 1993, с. 544-550.

2. Gevod V.S., Reshetnjak I.L., Ksenzhek O.S., Plashenko A.S., Kilivnik K.E., Rybalchenko V.K. Interconnection of the boundary potential and surface pressure with proton equilibrium on the phosphatidylserine monolayers. Biol. Mem., Vol. 7(5), pp.527-534.

3. Пат. Укр. N 2635, МКВ5 С 02F1/24, Установка для очистки воды, преимущественно питьевой, от ПАВ. В.С. Гевод, К.Е.Киливник, О.С. Ксенжек, дата рег. 15.03.94.

4. Пат. Укр. N 5243, МКВ5 С 02F1/24, Установка для очистки воды, преимущественно питьевой, от поверхностно-активных веществ. В.С. Гевод, К.Е.Киливник, О.С. Ксенжек. дата рег. 31.10.94.

5. В.С. Гевод; К.Е.Киливник, О.С. Ксенжек, И.Л.Решетняк. Установка для очистки воды от ПАВ. МКВ5 С 02F1/24, N94061786, 22.06.95.

6. В.С. Гевод, И.Л. Решетняк, К.Е. Киливник, О.С. Ксенжек Пузырьково-пленочная экстракция - новый эффективный метод извлечения ПАВ из водных сред. АНУ, Изд-во ин-та биокolloидной химии Международные чтения по коллоидной и биокolloидной химии: "БИКОЛЛОИД 93" Киев, июнь 1993г.

7. Gevod V.S., Kilivnik K.E., Reshetnjak I.L., Ksenzhek O.S. Investigation of the dipole component of the boundary potential jumps in PC monolayers. Biological membranes FEBS Special Meet. Helsinki/Espoo, Finland, June 26-July 1, 1994, abstr N 273.

8. Gevod V.S., Astone R.H., Reshetnjak I.L., Kilivnik K.E., Ksenzhek O.S. Bubble-film extraction - new effective method for surface-aktive substances withdrawal from water media. Biocolloid - 95, 2nd International Conference, 20-22 June, 1995, Kyev, Ukraine.

9. Gevod V.S., Astone R.H., Reshetnjak I.L., Kilivnik K.E., Ksenzhek O.S. Bubble-film extraction - new effective method for surface-aktive substances withdrawal from water media. The 7 International Conference on Organized Molecular Films, Sept. 11-16, 1995, Numana, Italy.

Киливник К.Е. "Очистка воды от поверхностно-активных веществ и разработка водоочистных устройств на основе эффекта пузырьково-пленочной экстракции". Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.26.05 - инженерная экология. Украинский государственный химико-технологический университет, Днепропетровск, 1995.

На базе монослойной техники Ленгмюра создана установка для регистрации малых количеств ПАВ в водных средах. Чувствительность - 10 мкг/л. Исследован эффект пузырьково-пленочной экстракции ПАВ из водопроводной питьевой воды и растворов синтетических препаратов. Созданы устройства для очистки водопроводной питьевой воды (объем 3-20 л) в быту. Начат их промышленный выпуск. Показана эффективность извлечения экзогенных и эндогенных ПАВ (суммарная остаточная концентрация 20 мкг/л), коллоидных примесей, ионов тяжелых и поливалентных металлов, галогенпроизводных. Разработан проточный вариант очистителя питьевой воды (производительность 1,5 м³/час; габариты 1 * 1 * 1 м).

Kilivnik K.E. "Purification of water from surface-active substances and design of water-purification devices on the basis of bubble-film extraction phenomenon". Thesis competition for a candidate of technical science. Speciality 05.26.05 - engineering ecology. Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnepropetrovsk, 1995.

On the monolayers technique a new scientific instrument for registration of small amounts of surface-active substances in water medium was created. Sensitivity of this instrument is 10 mkg/l. The effect of bubble-film extraction of surface-active substances from sanitized water-supply systems and from artificial solutions of different syntetic detergens has been studied. The water-purification devices for everyday usage has been designed (volume 3-20 l). Their industrial production was started. The ability this devices for withdrawal from water of exogenic and endogenic surface-active substances (residual concentration 20 mkg/l), colloid impurities, ions of hard and polyvalent metals, halogen derivatives was tested. The stream running purificators modification for drinking water was elaborated (productivity 1,5 m³/hour, dimensions 1 * 1 * 1 m).

Ключові слова: поверхнево-активні речовини, очистка водопровідної питної води, бульбашково-плівкова екстракція.

АВ 33.431

АВТОРЕФЕРАТ

Відповідальний за випуск М. П. Сухий

Підписано до друку 25.10.95. Формат 60x84/16. Папір друкарський. Офсетний друк. Умови друк. арк. 0.93. Умови фарб.-візб. 0.93. Тираж 100. Замовлення N 585. Замовлене. Видавничо-поліграфічне єдине підприємство "Дніпро" ВІПОН "Дніпро", 320070, м. Дніпропетровськ, вул. Сєрова, 7.