

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ**  
**«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ**  
**імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**  
**ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ**

Кафедра технології неорганічних речовин та  
загальної хімічної технології

«На правах рукопису»  
УДК \_\_\_\_\_

«До захисту допущено»  
В. о. завідувача кафедри  
\_\_\_\_\_ Толстопалова Н. М.  
(підпис) (ініціали, прізвище)  
“ ” \_\_\_\_\_ 2017 р.

## Магістерська дисертація

на здобуття ступеня магістра

зі спеціальності 8.05130101 – Хімічні технології неорганічних речовин  
(код і назва)

на тему: Синтез сорбентів на основі активованого вугілля з використанням відходів виробництв

Виконала: студентка 6 курсу, групи ХН-51м

\_\_\_\_\_ Мосіюк Віра Юріївна \_\_\_\_\_  
(прізвище, ім'я, по батькові) (підпис)

Науковий керівник \_\_\_\_\_ к.т.н., доц., Косогіна І. В. \_\_\_\_\_  
(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали) (підпис)

Консультант \_\_\_\_\_ д.х.н., професор Мешкова-Клименко Н.А. \_\_\_\_\_  
(науковий ступінь, вчене звання, прізвище, ініціали) (підпис)

Рецензент \_\_\_\_\_ ст.н.с., к.х.н. Савчина Л.А. \_\_\_\_\_  
(посада, науковий ступінь, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали) (підпис)

Засвідчую, що у цій магістерській дисертації немає запозичень з праць інших авторів без відповідних посилань.

Студент \_\_\_\_\_  
(підпис)

Київ – 2017 року

**Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут  
імені Ігоря Сікорського»  
Хіміко-технологічний факультет**

Кафедра технології неорганічних речовин та  
загальної хімічної технології

Рівень вищої освіти – другий (магістерський)

Спеціальність 8.05130101 – Хімічні технології неорганічних речовин  
(код і назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ

В. о. завідувача кафедри

\_\_\_\_\_ Толстопалова Н. М.  
(підпис) (ініціали, прізвище)

«\_\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ р.

**ЗАВДАННЯ  
на магістерську дисертацію студенту**

Мосіюк Вірі Юріївні

1. Тема дисертації: Синтез сорбентів на основі активованого вугілля з використанням відходів виробництв.

Науковий керівник дисертації: к.т.н., доцент Косогіна Ірина Володимирівна.  
Затверджені наказом по університету від «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ р. № \_\_\_\_\_

2. Термін подання студентом дисертації

3. Об'єкт дослідження: синтез нових сорбентів із застосуванням фізико-хімічних і термічних методів обробки складових компонентів відходів виробництв.

4. Предмет дослідження: активоване вугілля, «червоний шлам» Миколаївського глиноземного заводу, відходи харчової промисловості.

5. Перелік завдань, які потрібно розробити: пошук методу синтезу нового типу сорбенту з магнітними та адсорбційними властивостями; синтез композиційних сорбентів на основі АВ та твердих відходів глиноземних виробництв з оцінкою адсорбційних характеристик отриманих сорбентів шляхом адсорбції барвників; синтез мезопористого сорбенту на основі антрациту і відходів харчових виробництв та встановлення структурно-сорбційних характеристик; синтез композиційних сорбентів на основі використання активованого вугілля та рідких відходів глиноземного виробництва. Оцінка структурно-адсорбційних характеристик.

6. Орієнтовний перелік ілюстративного матеріалу: презентаційний матеріал, що містить результати експериментальних досліджень.

7. Орієнтовний перелік публікацій: 1 стаття, тези 5 доповідей на міжнародних конференціях та тези 1 доповіді на Всеукраїнській конференції.

9. Дата видачі завдання \_\_\_\_\_

#### Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Термін виконання етапів магістерської дисертації	Примітка
1	Огляд літературних даних		
2	Пошук методу синтезу сорбенту з магнітними властивостями та перевірка його ефективності		
3	Синтез гранульованого сорбенту на основі ЧШ та порошкоподібного вугілля		
4	Дослідження ефективності гранульованого сорбенту		
5	Синтез сорбенту з відходів харчових виробництв та дослідження його структурно-сорбційних характеристик		
6	Модифікування поверхні активованого вугілля		
7	Дослідження структурно-сорбційних характеристик модифікованого вугілля та перевірка його ефективності		
8	Оформлення результатів		

Студент \_\_\_\_\_  
(підпис)

Мосіюк В.Ю.

Науковий керівник дисертації \_\_\_\_\_  
(підпис)

Косогіна І.В.

## РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка: 96 с., 19 рис., 14 табл., 113 посилань, 7 додатків.

Наявність синтетичних органічних сполук в стічних водах, що надходять у водойми, або на централізовані біологічні очисні споруди повинна бути знижена до надзвичайно малих концентрацій для попередження негативних екологічних наслідків. Глибоке очищення води від токсичних органічних речовин може бути здійснено шляхом застосування адсорбційної технології в поєднанні з біологічними і хімічними методами.

Виконання магістерської дисертаційної роботи здійснено у рамках держбюджетної тематики № 2806 ф – Фундаментальні закономірності синтезу багатофункціональних реагентів водоочищення хімічною активацією відходів глиноземних виробництв.

Метою магістерської дисертації є обґрунтування шляхів синтезу нових ефективних та дешевих сорбентів на основі композицій з активованого вугілля і відходів глиноземних та харчових виробництв.

Основними завданнями магістерської дисертації є:

- пошук методу синтезу нового типу сорбенту з магнітними та адсорбційними властивостями;
- синтез композиційних сорбентів на основі АВ та твердих відходів глиноземних виробництв з оцінкою адсорбційних характеристик отриманих сорбентів шляхом адсорбції барвників та ПАР;
- синтез мезопористого сорбенту на основі антрациту і відходів харчових виробництв та встановлення структурно-сорбційних характеристик отриманих сорбентів.
- синтез композиційних сорбентів на основі використання АВ і рідких відходів глиноземного виробництва. Оцінка структурно-адсорбційних характеристик.

Об'єкт дослідження – синтез нових сорбентів із застосуванням фізико-хімічних і термічних методів обробки складових компонентів відходів виробництв.

Предмет дослідження – активоване вугілля, «червоний шлам» Миколаївського глиноземного заводу, відходи харчової промисловості.

Фізико-хімічні, термічні, спектрофотометричні, титрометричні методи та низькотемпературна адсорбція-десорбція азоту на приладі Quantachrome NOVA 2200e.

Синтезовано чотири зразки сорбентів з використанням відходів виробництв та перевірено їх ефективність. Встановлено, що найефективнішим є модифіковане активоване вугілля. Модифікування поверхні АВ призводить до збільшення сорбційної ємності сорбенту, а також сприяє проходженню біосорбції та біорегенерації.

Результати досліджень були оприлюднені на міжнародних конференціях у місті Дніпро та на всеукраїнській конференції у місті Шостка.

Результати роботи були опубліковані в одній фаховій статті, тезах 5 доповідей на міжнародних конференціях та тезах 1 доповіді на всеукраїнській конференції.

СОРБЦІЙНЕ ОЧИЩЕННЯ, ОРГАНІЧНІ РЕЧОВИНИ, СОРБЕНТ, ВІДХОДИ ГЛИНОЗЕМНИХ ВИРОБНИЦТВ, ВІДХОДИ ХАРЧОВИХ ВИРОБНИЦТВ, АКТИВОВАНЕ ВУГІЛЛЯ.

## ABSTRACT

Explanatory note: 96 p., 19 figures, 14 tables, 113 references, 7 application.

To prevent negative environmental effects the presence of synthetic organic compounds in sewage that enters into ponds or to centralized biological refineries should be reduced to extremely low concentrations. Deep water purification from toxic organic substances can be done by applying adsorption technology in combination with biological and chemical methods.

The implementation of master's dissertation work was done within state budget subjects №2806f – Fundamental regularities of synthesis of multifunctional water purification reagents by chemical activation of alumina production waste.

The purpose of the master's thesis is to substantiate the ways of synthesis new effective and cheap sorbents based on compositions of activated carbon and waste from alumina and food industries.

The main tasks of the master's thesis are:

- search for a method of synthesis of a new type of sorbent with magnetic and adsorption properties;
- synthesis of composite sorbents on the basis of activated carbon and solid wastes of alumina production with the estimation of adsorption characteristics of the obtained sorbents by adsorption of dyes;
- synthesis of mesoporous sorbent on the basis of anthracite and waste products of food industries and determination of structural and sorption characteristics of obtained sorbents.
- synthesis of composite sorbents based on the use of activated carbon and liquid waste alumina production. Assessment of structural and adsorption characteristics.

The object of the study is the synthesis of new sorbents with the use of physico-chemical and thermal methods of processing components of industrial waste.

The subject of the study is activated carbon, "red mud" of the Mykolaiv Alumina Plant, waste from the food industry.

Physico-chemical, thermal, spectrophotometric, titrimetric methods and low-temperature adsorption-desorption of nitrogen on a Quantachrome NOVA 2200e device.

There were synthesized four samples of sorbents with the use of industrial wastes. Their efficiency was checked as well. Found that the most effective is modified activated carbon. Modification of the surface of activated carbon leads to an increase sorbent capacity of the sorbent, as well as facilitates the passage of biosorption and bioregeneration.

The results of the research were made public at international conferences in the city of Dnipro and at an all-Ukrainian conference in the city of Shostka.

The results of the work were published in one professional article, theses of five reports at international conferences and theses of one reports at the All-Ukrainian Conference:

SORPTION PURIFICATION, ORGANIC SUBSTANCES, SORBENT, WASTE OF ALUMINA PRODUCTION, WASTE OF FOOD PRODUCTION, ACTIVATED CARBON.

## ЗМІСТ

	стор.
ВСТУП .....	10
1 СУЧАСНИЙ СТАН ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ВІД СИНТЕТИЧНИХ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК .....	12
1.1 Екологічні аспекти забруднення водою синтетичними органічними сполуками .....	12
1.2 Методи глибокого очищення стічних вод від синтетичних ароматичних сполук .....	14
1.2.1 Фізико-хімічні методи .....	14
1.2.2 Адсорбційні методи .....	18
1.2.3 Деструктивні методи .....	23
1.2.4 Біологічні методи .....	28
1.3 Комбіновані методи .....	30
1.3.1 Комбінування біохімічних і мембранних процесів .....	30
1.3.2 Комбінування процесів адсорбції і біологічного окиснення для очищення стічних вод від ароматичних речовин .....	33
Висновки до першого розділу .....	39
2 ОБҐРУНТУВАННЯ І ВИБІР ТЕОРЕТИЧНИХ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕННЯ ПОСТАВЛЕНИХ ЗАДАЧ .....	40
2.1 Об'єкти та предмети дослідження .....	40
2.1.1 Характеристика «червоного шламу» .....	40
2.1.2 Характеристика відходів харчових виробництв .....	41
2.1.3 Характеристика активованого вугілля марки Filtrasorb 300 ...	41
2.1.4 Характеристика активованого вугілля марки КАВ .....	41
2.1.5 Характеристика пара-хлораніліну .....	42
2.1.6 Модельний розчин стічної води з концентрацією барвника прямого пурпурового 10мг/дм <sup>3</sup> .....	43
2.2 Методики дослідження .....	43



2.2.1	Методика дослідження адсорбційної рівноваги органічних речовин з водних розчинів активованим вугіллям . . . . .	43
2.2.2	Розрахунок величини зміни вільної енергії адсорбції Гіббса . . . . .	44
2.2.3	Методика вивчення кінетики адсорбції . . . . .	46
2.2.4	Визначення структурно-сорбційних характеристик сорбентів . . . . .	47
2.2.5	Визначення статичної обмінної ємності поверхневих груп активного вугілля . . . . .	47
2.2.6	Методика перевірки ефективності сорбційного очищення на отриманих нових зразках сорбентів . . . . .	48
2.2.7	Методика синтезу сорбенту на основі «червоного шламу» та активованого вугілля марки F 300 . . . . .	48
2.2.8	Методика визначення кількості нанесеного Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	51
3	РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ . . . . .	52
3.1	Синтез сорбційних реагентів на основі активного вугілля та відходів глиноземних і харчових виробництв . . . . .	52
3.1.1	Синтез гранульованого сорбенту на основі деревної тирси, червоного шламу та рослинної олії . . . . .	52
3.1.2	Синтез гранульованого сорбенту на основі порошкоподібного активного вугілля та червоного шламу . . . . .	54
3.1.3	Синтез мезопористого сорбенту з антрацитової сировини та відходів харчових виробництв . . . . .	59
3.1.4	Модифікування поверхні АВ відходами глиноземних виробництв . . . . .	64
4	ТЕХНОЛОГІЯ ВИРОБНИЦТВА СОРБЕНТУ НА ОСНОВІ «ЧЕРВОНОГО ШЛАМУ» ТА АКТИВОВАНОГО ВУГІЛЛЯ . . . . .	75
5	ІННОВАЦІЙНА СКЛАДОВА . . . . .	77
	ВИСНОВКИ . . . . .	82
	СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ . . . . .	84
	ДОДАТКИ . . . . .	97

## ВСТУП

Екологічний стан водних ресурсів країни в значній мірі забезпечується попередженням скидання токсичних біорезистентних забруднюючих речовин у водойми. До цієї категорії органічних сполук в першу чергу відносяться такі як поверхнево-активні речовини (ПАР), синтетичні ароматичні сполуки, які широко використовуються в різних галузях промисловості: хімічній, нафтопереробній, фармацевтичній, легкій, добувній та інших. Наявність ПАР і синтетичних сполук в стічних водах, що надходять у водойми, або на централізовані біологічні очисні споруди повинна бути знижена до надзвичайно малих концентрацій на рівні 0,1-0,01 мг/дм<sup>3</sup> для попередження негативних екологічних наслідків. Особливе занепокоєння викликає потрапляння в стічні води широко поширених ПАР в складі різноманітних детергентів. В Україні найбільш дешеві і поширені неіоногенні оксиетильовані алкіл феноли ПАР, які відносяться до біорезистентних сполук. Екологічна небезпека цих речовин посилюється ще і тим, що при їх деструкції (біологічній чи хімічній) утворюються метаболіти, які більш токсичні, ніж первинний продукт.

Тому обґрунтування і розробка технології глибокого очищення води від цих речовин є актуальним завданням в області вирішення складного завдання захисту водних об'єктів. Глибоке вилучення з води токсичних органічних речовин надійно може бути вирішено шляхом застосування адсорбційної технології в поєднанні з біологічними і хімічними методами. Раціональне використання комплексної технології для глибокого очищення води обумовлено екологічними і економічними факторами, що вимагає вирішення питань доцільного поєднання адсорбції і біологічного та хімічного окиснення, регенерації сорбенту, визначення оптимальних параметрів технологічних стадій процесу очищення.

Відомо, що при підвищенні ступеня очищення від 80 до 95%, витрати на очищення збільшуються приблизно вдвічі, а далі в 10 разів на кожен

додатковий відсоток поліпшення якості очищення. Економіка водоохоронних заходів істотно залежить від застосовуваних методів. Тому особливо важливим є розробка нових маловитратних, але і ефективних технологій знешкодження шкідливих домішок в стічних водах. Таким чином, дуже актуальним в сучасному водному менеджменті є створення таких технологій очищення води від токсичних органічних сполук (ТОС), які об'єднували б можливості глибокого ефективного очищення води з прийнятними економічними показниками.

Метою магістерської дисертації є обґрунтування шляхів синтезу нових ефективних та дешевих сорбентів на основі композицій з активованого вугілля і відходів глиноземних та харчових виробництв.

# 1 СУЧАСНИЙ СТАН ОЧИЩЕННЯ СТИЧНИХ ВОД ВІД СИНТЕТИЧНИХ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

## 1.1 Екологічні аспекти забруднення водою синтетичними органічними сполуками

Останнім часом різко зросло використання синтетичних поверхнево-активних речовин (ПАР) в різних галузях промисловості. В основному ПАР застосовують в якості активного компонента миючих засобів для догляду за приміщеннями, посудом, одягом, речами, автомобілями тощо. Однак істотний внесок у забруднення природних об'єктів вносять широко поширені високотоксичні ароматичні сполуки: бензол, фенол та їх похідні, які містяться в продуктах крекінгу нафти і горючих сланців, застосовуються у виробництві фенолформальдегідних смол, капролактаму, численних барвників і лікарських препаратів, в целюлозно-паперовій і харчовій промисловості, виробництві пестицидів, пластмас [1,2].

Переважає більшість ПАР (понад 95%) відноситься до 3-го і 4-го класів небезпеки (помірно - і малотоксичні). Порогові концентрації їх біологічної дії, як правило, в 30-50 разів вище встановлених ГДК (0,1-0,5 мг/дм<sup>3</sup>), що забезпечує надійний захист людини і навколишнього середовища. Комунальні стічні води містять в середньому від 2 до 5 мг/дм<sup>3</sup> ПАР (в 4 - 50 разів вище ГДК). У промислових стічних водах України вміст ПАР може досягати від 10 до 100 мг/дм<sup>3</sup>.

Часто очищення вод забруднених ПАР малоефективне і в водойми скидається до 50 - 60% їх початкової кількості. Практично концентрація цих речовин в міських стічних водах складає в середньому 4 - 60 мг/дм<sup>3</sup>, а в річкових водах 0,3-1,0 і навіть 1,5 мг/дм<sup>3</sup>, хоча гранично допустима концентрація ПАР в природних водах не повинна перевищувати 0,1 - 0,5 мг/дм<sup>3</sup>.

Наявність навіть невеликої кількості ПАР у воді надає їй неприємний смак і запах. У забруднених річках з швидкою течією утворюється піна, в якій концентруються і активно розмножуються корисні і патогенні мікроорганізми. Вони поширюються течією і вітром на значні відстані, і тим самим стійкі молекули ПАР створюють загрозу здоров'ю населення. Концентрація ПАР у воді  $1 \text{ мг/дм}^3$  призводить до загибелі мікроскопічних планктонних організмів,  $3 \text{ мг/дм}^3$  - призводить до загибелі дафній і циклопів,  $5 \text{ мг/дм}^3$  - замору риби. ПАР уповільнюють процеси природного самоочищення водойм, пригнічуючи багато біохімічних процесів [2]. У деяких роботах особливо підкреслюється той факт, що потрапляння ПАР і ароматичних сполук в поверхневі води робить непридатною до вживання питну воду, отриману за традиційною технологією водопідготовки. А саме, погіршує процеси коагуляції, флокуляції, осадження, фільтрування та хлорування [3].

Зі зростанням кількості використаних ПАР в побутових і промислових цілях істотно ускладнюється робота міських очисних споруд. Навіть невеликий вміст більшості ПАР в стічних водах викликає появу стійкої піни в аераторах, що призводить до значного зменшення швидкості осадження зважених часток у відстійниках. При неповному очищенні таких стічних вод в воду можуть потрапляти ароматичні сполуки, які є напівпродуктами біологічного окиснення деяких ПАР [4-7].

При хлоруванні вод, що містять домішки ароматичних сполук, з метою їх бактерицидної обробки, утворюються хлорфеноли, які при окисненні перетворюються в діоксини, які є особливо небезпечними канцерогенами. Наявність груп-замісників в фенолах (наприклад нітро-, аміно- та інш.) збільшує токсичний вплив цих сполук на навколишнє середовище і здоров'я людини і визначає їх резистентність в біологічних процесах [2, 3].

Таким чином, глибоке видалення, як ПАР, так і продуктів їх взаємодії з іншими забрудненнями є необхідним для збереження якості як поверхневих, так і підземних джерел водопостачання. Ефективне вирішення цього завдання залежить як від технологічних, так і від економічних чинників.

Очищена вода повинна відповідати якості технологічної води і повторно використовуватися. Вибір технології очищення стічної води залежить від багатьох чинників: від кількісного і якісного складу стічних вод; від можливості і доцільності вилучення домішок з стічних вод; від вимоги до якості води, що очищається; від потужності водойми; наявності районних або міських очисних споруд [8].

Склад і функціональне призначення очисних споруд повинні забезпечити мінімальний об'єм скидання до водойми і максимальне використання очищених стічних вод в технологічних процесах, а також більш повне вилучення цінних домішок [9].

## **1.2. Методи глибокого очищення стічних вод від синтетичних ароматичних сполук**

### **1.2.1 Фізико-хімічні методи**

В даний час для очищення води від ПАР, ароматичних сполук і біогенних речовин використовують хімічні і фізичні методи очищення. Однак ці методи вимагають великих капіталовкладень і мають певні обмеження щодо застосування. У більшості випадків фізико-хімічному очищенню повинно передувати біологічне доочищення стічних вод від ПАР, ароматичних сполук і супутніх їм забруднень [10].

У більшості випадків ПАР розглядають як сполуки, які легко розкладаються в аеробних процесах. З літературних джерел [6, 7] відомо, що повне видалення ПАР зі стічних вод (СВ) не завжди відбувається внаслідок біодеструкції. У деяких роботах встановлено, що 19% ПАР [6], а в деяких випадках 27% [7] і навіть 50% [11] накопичуються в процесах водоочищення в результаті зв'язування суспендованими домішками і, таким чином, впливають на видалення цих домішок в процесах седиментації. ПАР, такі як алкілбензолсульфонати, не розкладаються ні мезофільними, ні термофільними

анаеробними бактеріями і, таким чином, значна їх кількість залишається в шламi після водоочищення [12, 13]. Наявність ПАР в шламi призводить до небажаного ефекту для навколишнього середовища внаслідок можливості вимивання ПАР в підземні води з подальшим їх забрудненням. ПАР в системі шлам-грунт стійкі до біодеструкції протягом тривалого часу [11, 14].

Фізико-хімічні методи очищення води від ПАР і ароматичних сполук засновані на таких явищах як, зміна розчинності органічних молекул в різних рідинах (екстракція), прояв поверхневої активності (адсорбція) або поведінці їх як електролітів, (іонний обмін). Досить широко використовують також фотоокисні процеси, зворотний осмос, пінну сепарацію тощо [15].

Останнім часом внаслідок посилення вимог до охорони навколишнього середовища, зокрема, до концентрацій забруднень в очищеній воді при скиданні в водойми, значно зріс інтерес дослідників до таких фізико-хімічних методів, як електрокоагуляція, флотація, каталітичне окиснення, озонування, фільтрування [15-19]. Так, наприклад, технології очищення від ПАР стічних вод виробництв легкої промисловості включають в себе методи електрокоагуляції і електрофлотації [20-22], що дозволяє досягти високої ефективності і швидкості процесу очищення при мінімальному використанні реагентів. Однак невелика продуктивність і нестабільна робота установок при коливаннях концентрацій забруднень і об'ємів стічної води, утворення значних об'ємів осадів, виділення вибухонебезпечних газів (водень і кисень), досить високі енерговитрати, а також пригнічення подальшої біологічної очистки обмежує використання цих методів для широкого застосування.

Очищення стічних вод екстракцією заснована на процесі поділу домішок в суміші двох нерозчинних рідин (екстрагента і СВ) і складається з трьох стадій: інтенсивного перемішування СВ з екстрагентом (органічним розчинником); поділ екстракту і рафінату; регенерація екстрагента з екстракту і рафінату.

Для екстракції з стічних вод фенолів застосовують прості і складні ефіри, а для ПАР - хлороформ. Ефективність екстракційних методів очищення стічних

вод досягає 0,8-0,95, однак для глибокого очищення СВ даний метод використовувати економічно не вигідно.

Доцільність використання цього методу визначається концентрацією цінних органічних домішок в стічних водах. У загальному випадку екстракція вигідніше адсорбції при концентраціях домішок більше 3 - 4 г/дм<sup>3</sup> [15-16].

Для глибокого очищення забруднених промислових стічних вод використовуються мембранні методи очищення (зворотний осмос, ультрафільтрація) [10,15]. Дані методи вигідно відрізняються від інших простотою реалізації, невеликими розмірами установок і невисокими енерговитратами, а також можливістю повторного використання води та частини ПАР.

Як правило, екологічно і технологічно доцільно застосовувати мембрани для очищення від ПАР висококонцентрованих СВ. Ультрафільтрацію застосовують у випадках, коли концентрація ПАР перевищує критичну концентрацію міцелотворення (ККМ). При концентраціях розчинів ПАР до ККМ застосовують зворотний осмос.

Додатковою перевагою мембранного очищення стічних вод є те, що даний метод працює навіть при температурі навколишнього середовища, що важливо при роботі з речовинами, чутливими до термічного впливу [15].

Недолік мембранного очищення стічних вод полягає у виникненні концентраційної поляризації, внаслідок утворення концентрованого шару поблизу мембрани, який призводить до погіршення її проникності і селективності [16-17]. Однак ця проблема вирішується, і в ході мембранного очищення стічних вод при турбулізації концентрованого шару перед площиною поділу відфільтрована речовина швидше переноситься [18].

Якість мембранного очищення стічних вод залежить від якості мембран. Характеристиками, на які орієнтуються фахівці при установці очисної системи, є селективність, хімічна стійкість і міцність матеріалу, його проникність, а також термін експлуатації (як і в разі механічного очищення води) [19].

Недоліками даного методу є:



- необхідність попередньої обробки СВ з метою видалення зважених речовин і іонів твердості перед подачею на мембранну установку;

- необхідність частих промивок або повної заміни мембран через швидке їх забруднення або втрати ними селективних властивостей;

- висока вартість мембран.

Метод пінної сепарації (флотації) також успішно використовують для очищення стічних вод від ПАР в хімічній, нафтохімічній, целюлозно-паперовій та інших галузях промисловості [20]. Отримані в результаті очищення стічних вод концентровані розчини ПАР використовуються у виробництві або обробляються іншими методами. Основною перевагою установок пінно-флотаційної сепарації є поєднання флотаційної і сепараційної камери в одну із застосуванням ефекту тонкошарового поділу фаз, що при зниженні габаритів і вартості дозволяє досягти високого ступеня очищення, характерною для багатоступеневих установок. Конструкція камери дозволяє поєднувати в собі методи флотації і пінної сепарації, що забезпечує високу якість очищення стічних вод зі значною концентрацією забрудника.

Основним недоліком є недостатня глибина очищення, але простота даного методу дозволяє його використовувати як попередній метод зниження концентрації забруднюючих речовин стічних вод перед надходженням їх на більш глибоке очищення [22].

З метою підвищення ефективності та зниження витрат на процес очищення стічних вод від ПАР і фенолів в деяких випадках доцільно використовувати локальне очищення для зменшення об'єму води, що обробляється з наступним поєднанням фотохімічного методу, для часткового руйнування органічних домішок, з мікробіологічним очищенням для глибокого руйнування проміжних продуктів, що утворюються внаслідок їх фотодеструкції.

## 1.2.2 Адсорбційні методи

Адсорбційні технології водоочищення є сучасними методами глибокого очищення води від багатьох небезпечних органічних забруднювачів. Адсорбційне очищення ефективно в усьому діапазоні концентрацій розчинених домішок, однак його переваги проявляються найбільш повно порівняно з іншими методами очищення при низьких концентраціях забруднень. Крім того, адсорбція - досить простий технологічний процес і, на відміну від хімічних і біологічних методів, може бути реалізована при досить високих швидкостях потоку середовищ, що очищаються [23].

В залежності від механізму процесу розрізняють фізичну та хімічну адсорбцію. Не завжди можна остаточно ідентифікувати механізм адсорбції - наприклад, окиснені активовані вугілля характеризуються високим вмістом поверхневих груп та розвиненою пористою структурою, що дозволяє здійснення адсорбції за обома механізмами [24].

В якості адсорбентів використовують природні (бентоніт, монтморилоніт, торф), штучні (активоване вугілля, штучні цеоліти, полісорби) та синтетичні матеріали (наноstrukturовані вуглецеві сорбенти). Окремо варто виділити модифіковані сорбенти, імпрегновані хімічними реагентами задля підвищення ефективності видалення цільових забруднювачів.

В деяких випадках очищення стічних вод від ПАР і ароматичних сполук можливо проводити із застосуванням таких сорбентів, як діатоміти, трепел, шлаки, кокс, торф, силікагель, кварцовий пісок, керамзит, керамікуліт і ін. Однак адсорбційна ємність їх мала. Так, для силікагелю вона становить 30%, а для напівкоксу всього 6% [25, 26]. Також для цього можуть використовуватися різні матеріали: поліамід, поліакрилонітрил і волокно [27], полімер-гель [28], керамічний матеріал [29], біла глина [30], вулканічний камінь [31,32].

Часто для здешевлення процесу адсорбційного очищення в якості адсорбенту використовують відходи різних виробництв. В [33] досліджена можливість використання промислового відходу перліту для адсорбційного

очищення стічних вод виробництва органічного синтезу, що містять фенол, н-СПАР і етиленгліколь. Для порівняння в якості адсорбенту було також використано порошкоподібне вугілля марки УАФ зі схожою з перлітом структурою. Ефективність очищення з використанням УАФ становила по фенолу 80%, по етиленгліколю - 74% і СПАР - 87%, в той час, як адсорбція на перліті забезпечувала ступінь видалення по фенолу 62%, по етиленгліколю - 65% і по СПАР - 83%.

В роботі [34] описано спосіб отримання сорбенту з відходів бурових робіт (ОБР), що проводяться при пошуку нафти і газу в Каспійському морі [34]. Показано, що такий сорбент по відношенню до більшості органічних токсикантів становить 30% від ємності активного вугілля.

В роботі [35] в якості сорбенту використовували подрібнений шлак - відходи електросталеплавильного виробництва, з розмірами частинок 1-3 мм і 0,1-1 мм в співвідношенні 20-35 мас.% до 80-65 мас.%. Сутність запропонованого способу полягає в тому, що оксиди металів, які входять до складу шлаку схильні до сорбції органічних домішок і практично не сорбують воду. Ступінь очищення становила 82%.

Відомий метод отримання вуглецевих адсорбентів [36] (ВМС-I і ВМС-II) отриманих з відходів бурого вугілля, що утворюється після вилучення аміаком гумінових кислот з бурого вугілля Олександрійського родовища, для очищення СВ від ароматичних сполук і нафтопродуктів, що дозволяє знизити вартість сорбенту, але отриманий сорбент має порівняно низьку сорбційну ємність.

Незважаючи на широку різноманітність сорбентів [37-39] найбільшого поширення для видалення ароматичних речовин з водних розчинів отримали вуглецеві матеріали, а саме активне вугілля (АВ). Такі адсорбенти зазвичай характеризуються розвиненою полідисперсною структурою, проте, за певних умов можуть бути отримані зразки з вузьким розподілом пор по радіусу необхідного розміру. Більшість модифікацій активного вугілля мають всі три різновиди пор - макропори з розміром більше 50 нм, перехідні мезопори від 2 до 50 нм і мікропори: супермікропори з розміром 0,7-2 нм і ультрамікропори -

менше 0,7 нм (відповідно до класифікації пор за розмірами прийнятої IUPAC [40, 41]). Пориста структура і хімічна природа поверхні є одними з основних чинників, які впливають на процес сорбції на поверхні адсорбентів.

Найбільшою ємністю за ПАР і ароматичним сполукам має порошкоподібне активне вугілля (ПАВ), через високорозвинену перехідну пористість внутрішньої поверхні, завдяки чому швидко досягається адсорбційна рівновага, а отже інтенсифікується процес очищення води. Найбільш часто ПАВ застосовують для очищення природних вод, які містять невисокі концентрації органічних речовин при глибокому їх вилученні, з подальшим застосуванням очищеної води для господарсько-питних цілей. Існує проблема подальшого відділення пилоподібних частинок ПАВ з води, яка очищається, що робить даний спосіб непридатним для очищення стічних вод.

Активне вугілля внаслідок сильно розвиненої пористої структури має значну поглинальну здатність при видаленні органічних речовин з водного середовища і тому знайшло широке застосування для очищення стічних вод. Для таких цілей існує велика різноманітність промислового активного вугілля різних марок.

З метою підвищення ефективності відокремлення відпрацьованого сорбенту в [43] проводили дослідження ефективності адсорбційного вилучення хлорфенолів з індивідуального розчину на гранульованому (АГ-ОВ-1, АГ-3 і СКД-515) і подрібненому (БАВ) активному вугіллі. Адсорбційна активність досліджуваних марок активного вугілля в процесі вилучення ХФ відповідно зменшується в ряду БАВ > АГ-ОВ-1, АГ-3 > СКД-515, що пов'язано з різними способами підготовки, природою, структурою і хімічним станом поверхні досліджуваного активного вугілля. Було показано, що в області концентрацій до 0,022 мг/дм<sup>3</sup> хлорфенол повністю поглинається активованим вугіллям всіх розглянутих марок. Для практичної реалізації водопідготовки було рекомендовано активне вугілля АГ-ОВ-1, так як воно має досить високу сорбційну ємність за досліджуваними речовинами і меншу вартість в порівнянні з іншим активованим вугіллям.

Подібні результати були отримані і в роботі [42], в якій проводили дослідження адсорбції органічних речовин різних класів (фенол, хлороформ, анілін, формальдегід, хлорфенол, піридин) активованим вугіллям марок АГ-ОВ-1, СКД-515, ПФС, АГ-3, БАВ, КАВ, КАД-йодний. Експериментальні дані показали, що максимальна адсорбція органічних речовин з водних розчинів АВ змінюється наступним чином:

анілін- ПФС> АГ-ОВ-1> АГ-5> СКД-515;

хлороформ - КАВ> СКД-515> АГ-3> АГ-ОВ-1> ПФС> БАВ;

фенол - АГ-ОВ-1> АГ-3> КАД-йодний;

формальдегід - АГ-ОВ-1> АГ-3> СКД-> 515> БАВ;

хлорфеноли - БАВ> АГ-3 ~ АГ-ОВ-1> СКД-515;

піридин - ПФС> КАВ> АГ-5> АГ-ОВ-1> СКД-515> БАВ> КАД- йодний.

Таким чином, можна зробити висновок, що вибір певного типу і марки вугілля визначається областю його застосування і необхідними для цього його властивостями і структурно-сорбційними характеристиками. Так, наприклад, при підборі активного вугілля для вилучення хлор- і нітропохідних фенолів з водних розчинів слід вибирати мікропористий або мікро-мезопористий сорбент, так як максимальний ефективний діаметр молекул цих речовин становить не більше 1 нм. Отже, можна вважати, що процес сорбції адсорбатів протікає в об'ємі доступних мікропор [43]. Також АВ повинно володіти великою площею поверхні, високою адсорбційною ємністю за речовинами, що видаляються і легкою доступністю [44].

Ефективність використання адсорбційних методів глибокого очищення стічних вод від органічних речовин залежить не тільки від структурно-сорбційних характеристик АВ, але і від властивостей адсорбата, а саме його розчинності і зміни ступеня іонізації молекул в залежності від рН розчину [45]. Малорозчинні органічні сполуки адсорбуються на АВ ефективніше, а підвищення ступеня іонізації молекул призводить до зниження ефекту адсорбції.

Відомо [46, 47], що ефективність адсорбції органічних речовин з водних

розчинів оцінюють за величиною зміни вільної енергії адсорбції Гіббса ( $-\Delta G_a^0$ ). Ця величина характеризує сумарну енергію, необхідну для видалення адсорбованої молекули з її середнього вібраційного стану, відриву від адсорбованих сусідніх молекул і перехід на невизначене відстань від поверхні адсорбенту в об'ємну рідку фазу. Чим менше  $-\Delta G_a^0$  тим легше і частіше відбувається її перехід з адсорбційної фази в об'ємну і назад. Підвищені значення зміни вільної енергії адсорбції Гіббса при адсорбції вказують на перспективність глибокого очищення вод.

Вибір оптимального сорбенту здійснюється на основі даних про структурно-сорбційні характеристики: загальний об'єм пор та питома площа поверхні, середня напівширина пор та розподілення пор за розмірами.

Основним недоліком адсорбційних методів глибокого очищення стічних вод від органічних речовин є обмежена ємність вуглецевих адсорбентів, особливо при глибокому очищенню стічних вод від істотної кількості органіки. Це обумовлює великі питомі витрати АВ і необхідність їх регулярної регенерації. Існує кілька методів регенерації адсорбенту - термічна, хімічна та біологічна регенерація.

Періодична термічна регенерація АВ (найбільш універсальна) призводить до значних його втрат в процесі перевантаження АВ, згорання під час регенерації і становить в середньому 10-15% початкової маси. Крім того процес термічної регенерації є екологічно несприятливим, внаслідок утворення летких продуктів згорання [48] та потребує великих економічних затрат на нагрівання до  $1000^{\circ}\text{C}$ . Було встановлено, що вартість регенованого АВ становить  $\sim 80-90\%$  вартості свіжого АВ, що істотно здорожує процес очищення стічних вод від органічних сполук.

Хімічна регенерація може здійснюватись і без вивантаження сорбенту прямо в адсорбційній колонці, якщо вона хімічно стійка до дії елюенту. В якості елюенту використовують органічні розчинники, водні розчини лугів, кислот та окисників, що дозволяють ефективно видалити адсорбовані речовини

(адсорбати) з АВ. Застосування хімічної регенерації дозволяє відновити до 80 % вихідної адсорбційної ємності. Недоліком такого методу регенерації є необхідність утилізації концентрованих промивних вод [49].

Біологічна регенерація заснована на інокуляції адсорбційної колонки штамми мікроорганізмів, адаптованих до біодеструкції адсорбатів, та потребує певного режиму регенерації - створення поживного водного середовища всередині колонки, аерації та періодичної заміни регенераційного розчину. Промивні води повертаються у «голову» адсорбера, що вирішує питання утилізації органічних речовин [81]. Ефективність біорегенерації залежить від здатності адсорбату до біодеградації, активності адаптованих мікроорганізмів-деструкторів, а також від відхилення умов регенерації від оптимальних. Технологія біорегенерації може бути застосована як до гранульованого, так і для порошкоподібного АВ [50].

### **1.2.3 Деструктивні методи**

Для очищення води від ароматичних сполук часто використовуються такі методи окисної деструкції як: парофазне, рідиннофазне, електрохімічне окиснення, озонування, окиснення хлором, киснем повітря та пероксидом водню.

Методи парофазного і рідиннофазного окиснення використовують для висококонцентрованих, за органічними сполуками, стічних вод.

Термічне парофазне окиснення протікає при температурах 800-1000°C і полягає у випаровуванні стічної води в печі при надлишку повітря. Сутність даного методу полягає в окисненні фенолів киснем повітря при підвищеній температурі. Застосування каталізаторів дозволяє знизити температуру процесу до 350-450°C. В якості каталізаторів часто використовують алюмосилікатні носії з нанесеними на їхню поверхню платиною або паладієм. Також можна застосовувати мідно-оксидні, мідно-хромоксидні каталізатори [51]. В [52] в якості каталізатора використовували суміш солей міді, талію і бісульфатів

лужних металів.

Процес глибокого окиснення чутливий до дії ряду сполук, що містять сірку, миш'як, свинець, хлор і фосфор, які є дезактивуєчими отрутами і знижують термін служби каталізатора.

Істотним недоліком процесу вважають великі енерговитрати, пов'язані з переведенням стічних вод в пароподібний стан. Тому доцільно використовувати цей процес в наступних випадках: коли потрібно отримувати високочищену воду (без домішок органічних речовин і важких металів) в невеликих кількостях і для спеціальних цілей; або для невеликої кількості стічних вод, що містять високі концентрації високотоксичних органічних домішок, вилучення та знешкодження яких іншими методами неможливо.

Рідиннофазне окиснення органічних забруднювачів киснем повітря здійснюється при високій температурі (200-325°C) і тиску (до 17 МПа) [53]. Тривалість процесу становить 30-60 хв. При цьому окиснюються 80-100% органічних і елементорганічних сполук. Діапазон концентрацій речовин, що подаються на окиснення, може бути досить високим - від сотень мг/дм<sup>3</sup> до декількох г/дм<sup>3</sup>, причому без збільшення часу перебування в реакторі [54].

До недоліків рідиннофазного окиснення слід віднести складне апаратурне оформлення процесу: насоси та компресори високого тиску, необхідність застосування дорогих конструкційних матеріалів і високолегованих сталей по всьому тракту високого тиску, утворення накипу на теплопровідних поверхнях.

Істотна увага в літературі приділяється електрохімічному очищення стічних вод. В роботі [55] деструкцію фенолу, нонілфенолу і тритону X-100 проводили в проточному електролізері, обладнаному катодом з нержавіючої сталі і анодом з РЬО<sub>2</sub>, допованого кобальтом. Відзначено, що деструкція компонентів протікає аналогічно озонлізу. Спостерігається проміжне утворення нонілового альдегіду, який послідовно переходить в ацетальдегід і далі в формальдегід.

Останнім часом набув широкого розвитку спосіб руйнування органічних



речовин за механізмом дії реактиву Фентона [56]. Генерацію перекису водню проводять шляхом відновлення кисню на катоді в присутності катіонів заліза. Показано високу ефективність електрода з графітового волокна для руйнування азо-барвників [57]. За 6 год електролізу при концентрації  $\text{Fe}^{2+}$  0,001 М і рН 3 видаляється до 70% органіки і забезпечується повне знебарвлення розчину.

Для видалення з води фенольних сполук також часто використовують окисні процеси із застосуванням озону, кисню, пероксиду водню або їх комбінування.

В роботі [58] для очищення стічних вод від домішок вуглеводнів в якості локального методу очищення перед остаточним біохімічним доочищенням на хімічних і нафтохімічних підприємствах використовували процес озонування. Як об'єкти дослідження використовували модельні стічні води, що містять бензол, толуол і фенол в широкому інтервалі вихідних концентрацій (від 5 до 200 мг/дм<sup>3</sup>), а також реальні стічні води хімічних і нафтохімічних підприємств. Розроблено установку з наступними технічними характеристиками: витрата кисню 10-139 н.дм<sup>3</sup>/год; продуктивність по озону - 2-5 г/год; діапазон робочих концентрацій озону на виході - 10-120 мг/дм<sup>3</sup>. Встановлено, що ефективність даного методу дозволяє знижувати концентрацію фенольних сполук до величин, які відповідають вимогам для очищення на біохімічних очисних спорудах (бензол - не більш 2,9 мг/дм<sup>3</sup>, толуол - не більш 1,6 мг/дм<sup>3</sup>, фенол - не більше 1,0 мг/дм<sup>3</sup>). Також було виявлено, що в процесі окислювальної деструкції толуолу утворюються проміжні продукти - спирти, альдегіди, кетони, кислоти. Додатково були проведені дослідження по озонуванню модельних стічних вод із застосуванням гетерогенних каталізаторів - оксидів молібдену, нікелю, фосфору, цирконію, нанесених на твердий сорбент - оксид алюмінію. І показано, що застосування каталізатора дозволяє істотно (на 50%) інтенсифікувати процес.

До недоліків процесу озонування слід віднести: малий час життя молекул озону; низький коефіцієнт корисної дії озонаторів; високу вартість озону; необхідність застосування корозійно-стійких матеріалів для обладнання;

утворення при окисненні високомолекулярних сполук проміжних токсичних органічних речовин; високу чутливість до порушень технологічних параметрів озонування (швидкості прокачування води і складу забруднень); неприпустимість присутності в воді, яка озонується, клітинної маси водоростей і мікроорганізмів, оскільки вивільнені білкові сполуки і амінокислоти в ході подальшого озонування можуть утворювати високотоксичні сполуки.

Для знешкодження фенолвмісних (фенол, *n*-нітрофенол) водних розчинів також можна використовувати окиснення пероксидом водню в присутності каталізатора (Fe-вмісних природних глин Таряцького (Fe/T) і Загустайського (Fe/З) родовищ) при  $T = 50^{\circ}\text{C}$ ,  $C_{\text{фенол}}$  і  $C_{n\text{-нітрофенол}} = 1 \cdot 10^3 \text{ M}$ ,  $[\text{фенол}]/[\text{H}_2\text{O}_2] = 1/14$ ,  $[n\text{-нітрофенол}]/[\text{H}_2\text{O}_2] = 1/14$ ,  $C_{\text{кат}} = 1 \text{ г/дм}^3$  [55]. При вищевказаних умовах за 120 хв процесу окиснення в разі використання Fe/T-каталізатора було видалено 100% фенолу і 67% *n*-нітрофеноле, в разі Fe/З-каталізатора - відповідно, 100 і 53%. Показано, що активність і стабільність Fe-вмісних глин в значній мірі залежать від стану заліза в них; збільшення розмірів частинок оксиду заліза, що знаходяться в каталізаторі, призводить до зменшення цих показників.

Останнім часом сучасним методом видалення фенольних та інших важко окисних органічних сполук є процеси, засновані на використанні вільних радикалів як окисників, що отримали назву вдосконалених окисних процесів (Advanced Oxidation Processes - AOP). Серед різних варіантів AOP, запропонованих в літературі, виділяють наступні:

- Фотоліз (УФ).
- Пероксид водню ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ):
  - $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{УФ}$ ;
  - Фентон:  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ ;
  - Фентон-подібні реагенти:  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{соли}(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+})$ ;
  - фото-Фентон:  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+} + \text{УФ}$ .
- Озон ( $\text{O}_3$ ):
  - фото-озонування:  $\text{O}_3 + \text{УФ}$ ;
  - озонування + каталіз:  $\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$  і  $\text{O}_3 + \text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ .

- Гетерогенний каталіз + УФ і фотокаталіз [59].

Всі перераховані вище комбінації мають свої переваги і недоліки, при цьому особлива увага приділяється питанням споживання енергії та ефективності реалізованих процесів обробки, що забезпечує найбільш економічне рішення. Залежно від мети обробки, споживання енергії може значно збільшитися. Особливо у випадку з речовинами, що окислюються, такими як пестициди і промислові хімічні речовини, які повинні бути видалені із забезпеченням високого рівня дезінфекції одноразово. Порівняння АОР процесів  $\text{УФ} + \text{H}_2\text{O}_2$  і  $\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$  для видалення важко окисних речовин, показує, що УФ-системи характеризуються більш високим рівнем споживання енергії. Однак, в той же час досягається високий рівень дезінфекції. АОР на основі  $\text{O}_3$  показує більш низьке споживання енергії для окиснення тих же речовин, але не дотримується заданий рівень дезінфекції. Для досягнення одночасно високих показників і по знезараженню і по видаленню важкоокисних речовин, може застосовуватися АОР технологія:  $\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{УФ}$ . Проте, споживання енергії в цілому буде нижче в порівнянні з АОР, в основі якої лежить процес  $\text{УФ} + \text{H}_2\text{O}_2$ . Споживання енергії - це, безумовно, головний параметр для вибору можливої схеми обробки [60].

#### **1.2.4 Біологічні методи**

Сполуки, що містять бензольне кільце, одні з найбільш поширених в природі. Головним завданням при їх мікробіологічному окисненні (бідеструкції) є руйнування кільцевих структур, так як вони не використовуються в якості збірних будівельних блоків або попередників росту і розмноження мікроорганізмів. Існує два типи метаболізму ароматичних субстратів: аеробний і анаеробний.

В аеробних умовах в присутності молекулярного кисню, ароматичне кільце активується через моно- або діоксигеназні реакції. Модифікування і перетворення для більшості ароматичних сполук зводиться до кількох

ключових метаболітів. Катехол (1,2-дигідроксибензол) і протокатехова кислота (3,4-дигідроксибензойна кислота) є найбільш загальними інтермедіатами, в які трансформується більшість ароматичних речовин. Деякі ароматичні сполуки розкладаються через гентисат (2,5-дигідроксибензойна кислота) [61].

Анаероби також здатні активувати ароматичні кільця. При відсутності такого окисника як кисень, руйнування ароматичних речовин відбувається більш складно, в багатоетапному процесі за участю різних ферментів. При цьому в якості кінцевого акцептора електрона замість кисню вони використовують нітрати, сульфати, залізо(III) і карбонати, в результаті чого спостерігаються такі процеси як денітрифікація, дисиміляційна сульфатредукція, відновлення заліза і метаногенезу, відповідно [62]. Активація відбувається через різні механізми, такі як карбоксилювання фенольних сполук, відновне видалення замісників, розщеплення о-метилового ефіру, трансгідроксилювання. Безкиснева активація також призводить лише до кількох первинних інтермедіатів: бензоил-КоА, флороглюцин (1,3,5-тригідроксибензол) або резорцин (1,3-дигідроксибензол). Після перетворення активованих кілець, деароматизоване кільце гідролітично розщеплюється до карбонової кислоти, яка, за допомогою  $\beta$ -окиснення і декарбоксилювання перетворюється в ацетил-КоА [63].

У деяких мікроорганізмів описані змішані аеробно-анаеробні метаболічні шляхи, такі як, наприклад, шлях утилізації фенілоцтової кислоти. Вони поєднують в собі утворення похідних КоА (кофермент А (ацетилювання)), характерне для анаеробної біоремедіації, з типовими аеробними реакціями окиснення ароматичного кільця.

З біологічної точки зору окиснюються майже всі органічні забруднення. Однак слід мати на увазі, що для видалення деяких органічних речовин, що містяться в стічних водах у великих кількостях (наприклад, фенолу), буде потрібно дуже тривалий період, внаслідок чого біологічне очищення за цих умов буде економічно недоцільним.

У той же час існує ще ряд недоліків такого методу очищення стічних

вод: ефективність біологічної очистки сильно залежить від того, наскільки якісно проведена попередня очистка води (видалення жирових і смолистих речовин, великих нерозчинних або волокнистих матеріалів, нейтралізація стічних вод до рН 6,5- 8,5). Мікроорганізми, що використовуються в ході біологічної очистки, потребують специфічних умов: певній температурі, достатній кількості біогенних речовин, оптимальному кисневому режимі і діапазоні значень рН; і гинуть, якщо ці умови порушуються. А для підтримки стабільних умов експлуатації потрібні істотні ресурси.

В ході очищення іноді виникає необхідність розведення суміші, що очищається чистою водою для зниження концентрації шкідливих речовин (доведення концентрацій отруйних речовин, солей важких металів, поверхнево-активних речовин (ПАР) до безпечних для біологічного процесу).

### **1.3 Комбіновані методи**

#### **1.3.1 Комбінування біохімічних і мембранних процесів**

Сьогодні в багатьох промислово розвинених країнах в сфері очищення стічних вод відбувається активне комбінування різних біохімічних і мембранних процесів. Одне з найбільш перспективних у цій області це використання мембранних біореакторів (МБР).

Мембранний біореактор поєднує в собі процеси мікрофільтрації та ультрафільтрації, а також процес аеробного біологічного очищення стічних вод. Мембрани в МБР використовуються не для видалення вихідних забруднень, а для затримання біомаси, що утворюється в біореакторі (аеротенки). Використання мікро- або ультрафільтраційних мембран на стадії біологічного очищення в складі мембранних біореакторів виключає винесення мікроорганізмів з системи, створюючи умови для багаторазового збільшення концентрації активної біомаси, автоселекції і адаптації мікроорганізмів. Це дозволяє відмовитися від ступенів відстоювання і фільтрування в існуючих

схемах обробки стічних вод. Крім того, відбувається часткове знезараження очищеної води. В результаті продуктивність очисних споруд може бути збільшена в 1,5-2 рази при істотному поліпшенні показників очищеної води[64].

Мембранні біореактори включають два основні елементи:

- біологічний реактор, що відповідає за біологічний розпад органічних забруднень стічної води;
- мембранний модуль для фізичного поділу очищеної води від активного мулу.

Схема занурювального мембранного біореактора представлена на рисунку 1.1.

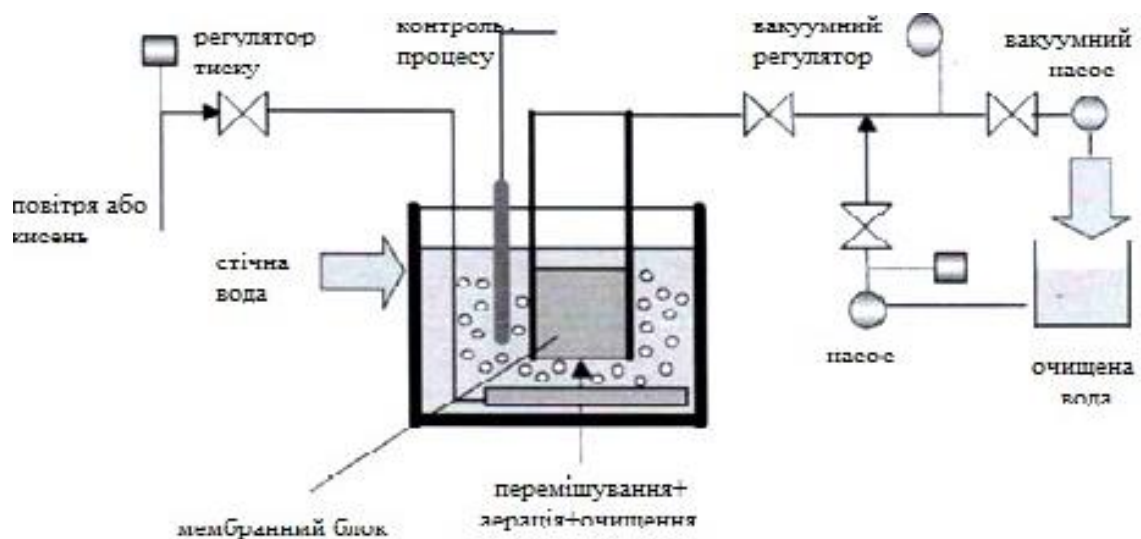


Рисунок 1.1 - Схема занурювального мембранного біореактора

Стічні води, що надходять в аеротенк, де через мембранний модуль циркулює мулова суміш. Аерування здійснюється стисненим повітрям за допомогою аераційних систем (повітродувок). Залежно від необхідної продуктивності мембранні модулі об'єднують в мембранний блок. Дотичне фільтрування мулової суміші, що застосовується в системах МБР, запобігає її забивання.

На сьогоднішній день для біомембранної технології з занурювальними мембранними модулями найчастіше використовуються модулі з поволоконними мембранами, їх перевагою є дешевизна і велика питома

поверхня. Керамічні мембрани, незважаючи на їх високу вартість, яка в даний час складає 200-300 Євро/м<sup>2</sup>, мають переваги з точки зору надійності, довговічності і зручності в експлуатації [65].

В роботі [66] досліджували потенційну можливість використання мембранних біореакторів (з половолоконною поліетиленовою мембраною) для очищення стічних вод від ПХФ і NaПХФ. Автори стверджують, що мікробна популяція в МБР, на відміну від звичайного активного мулу, має здатність розкласти широкий спектр субстратів. Концентрація ПХФ в муніципальних стічних водах перебувала в діапазоні від декількох мкг/дм<sup>3</sup> до 12 мг/дм<sup>3</sup>. В якості мікробіологічної культури використовували суміш двох акліматизованих джерел мікробної популяції. Дослідження показало, що біосорбція грає важливу роль в біодеструкції токсичних компонентів, так як вона проходить швидко - за 60 хв 0,63 мг ПХФ на 1 г біомаси. Видалення пентахлорфенолу в системі МБР склало більш ніж 99% при навантаженні 240 мг/доб.. При концентрації NaПХФ 100 мг/дм<sup>3</sup>, видалення по ХПК склало більше 96%.

У деяких роботах повідомляється, що використання адсорбенту (наприклад, гранульованого активного вугілля (ГАВ)) в якості підтримки на мембрані в МБР іммобілізованих ензимів може бути корисно для підвищення показника видалення забруднюючих речовин із стічних вод. Так дослідження, проведені в роботі [67] демонструють застосування іммобілізації ферментів на мембрані в МБР з допомогою ГАВ для видалення з води барвників. Мембранний модуль (половолоконна мембрана) був обгорнутий нейлоною сіткою з гранульованим активним вугіллям. Для інокуляції МБР використовували суміш мікробної популяції грибів і бактерій. В роботі проводили порівняння трьох МБР: R1 без ГАВ, R2 з ГАВ при режимі роботи - всмоктування (10 хв)/наповнення (5 хв)/холостий хід (465 хв) і R3 з ГАВ при безперервному режимі роботи - всмоктування (6 хв)/холостий хід (24 хв). Навантаження по барвнику становила 0,1 г/(дм<sup>3</sup> -доба). Порівняння продуктивності R1 і R2 підтвердило припущення про те, що ГАВ – поверхневий шар на мембрані успішно запобігає вимивання ферменту з R2, що

в свою чергу сприятливо впливає на видалення барвника. Протягом 5 днів в системі R1 видалення барвника становило 65%, в R2 - 85%. Також було відзначено, що більш висока ферментативна активність і ефективність знебарвлення в порівнянні з R2 спостерігалася в R3, що можливо пов'язано в основному з його безперервною роботою.

Технологія мембранних біореакторів - альтернатива звичайним способам обробки стічних вод, проте в більшості випадків їй притаманні більш високі експлуатаційні витрати, ніж для звичайних процесів очищення стічних вод. Мембранне забруднення в біореакторі обмежує широке поширення цієї технології і збільшує інвестиції і експлуатаційні витрати. Забруднення мембран в мембранному біореакторі обумовлено високим вмістом позаклітинних полімерних речовин в активному мулі, а також мікробним компонентом. Безперервне визначення їх концентрацій - важливий крок для того, щоб зрозуміти і керувати технологічним процесом. Однак здійснення вибірки і аналіз виконується непослідовно і дані про зміну цих параметрів в активному мулі протягом тривалого періоду часу не узагальнені. Крім того методи визначення не стандартизовані, що призводить до ледь порівняльних результатів різних досліджень.

### **1.3.2 Комбінування процесів адсорбції і біологічного окиснення для очищення стічних вод від ароматичних речовин**

Біологічні очисні споруди дозволяють лише частково видалити синтетичні органічні сполуки зі стічних вод, що призводить до забруднення природних поверхневих вод активними органічними сполуками та їх метаболітами у невисоких концентраціях (від мкг до нг/дм<sup>3</sup>).

Застосування деструктивних фізико-хімічних методів очищення води призводить до перетворення синтетичних органічних сполук на менш токсичні метаболіти та підвищує ефективність її подальшого біологічного очищення. Варіативність розмірів молекул та хімічної структури діючих органічних



речовин ускладнює використання універсального підходу до їх нейтралізації.

Адсорбція на АВ застосовується для глибокої очистки води від синтетичних органічних сполук. Рівновага та кінетика адсорбції, які визначають повноту очищення й час ефективної роботи адсорбера, залежать від хімічної природи органічних речовин та структурно-сорбційних характеристик АВ.

Перевагами біосорбції як комплексного методу очищення, є підвищення стійкості мікроорганізмів до впливу забруднювачів та одночасне здійснення процесів адсорбції та біорегенерації адсорбційної ємності АВ. Тому застосування біосорбції на АВ, яка показала свою високу ефективність при вилученні хлор- та нітрофенолів, пестицидів та барвників із водного розчину, є перспективним і для очищення води від органічних речовин.

Біоплівку на поверхні АВ отримують двома способами: шляхом спонтанного формування внаслідок біофільтрування у нестерильних умовах або цілеспрямованої інокуляції спеціальними штамами мікроорганізмів. Спонтанне формування біоплівки займає певний час (іноді до 6 місяців [68]), протягом якого фільтр очищує воду переважно за рахунок адсорбційної активності. Використання спеціально підбраного штаму мікроорганізмів дозволяє здійснювати біодеструкцію окремого цільового компонента з високою швидкістю, проте різноманіття синтетичних органічних сполук, які використовуються людиною, значно ускладнює підбір необхідного штаму. Вирішити цю задачу можна використанням біомаси консорціуму мікроорганізмів активного мулу, адаптованих до деструкції широкого спектру органічних речовин [69].

Біосорбційне вилучення забруднювачів з води - це складний багатоступеневий процес. Одним з етапів є адсорбція молекул забруднювача на поверхні АВ та їх дифузія вглиб пористої структури. Другим етапом виступає адсорбція на поверхні біоплівки, що складається з екстрацелюлярних полімерних речовин та біомаси мікроорганізмів. Третій етап полягає у частковій біодеструкції органічних молекул мікроорганізмами біоплівки та

адсорбції продуктів біодеструкції на поверхні АВ та біоплівки. Четвертим етапом відбувається десорбція молекул забруднювача та його дериватів з пористої структури та поверхні АВ внаслідок зменшення концентрації забруднювача в об'ємі водної фази за рахунок його біодеструкції. Цей етап супроводжується подальшим біоперетворенням молекул забруднювача і отримав назву біорегенерації [70].

Біосорбційні методи застосовують для очищення питної води від органічних мікрозабруднювачів, таких як хлор- та нітропохідні фенолів [71, 72], пестициди [73], барвники [74], фармацевтичні речовини [75-78]. Хлор та нітропохідні фенолів можуть утворюватися внаслідок біодеградації пестицидів та фармакологічних речовин, і характеризуються високою токсичністю.

Останнім часом в технологічних схемах очищення стічних вод все частіше поєднують процеси фізичної адсорбції і біологічного окиснення органічних речовин на АВ [78]. Такий спільний процес здійснюється внаслідок утворення на поверхні вугілля біоплівки з прикріплених мікроорганізмів, які вносять в систему спеціально, або за допомогою нативної біоплівки, що виникає при тривалій експлуатації вугільних фільтрів в нестерильних умовах. Поєднання двох цих процесів отримало назву - біофільтрування або біосорбція, а активоване вугілля інокулюване мікроорганізмами (спеціально або спонтанно) - БАВ (біологічно активне вугілля) [70].

Ефективність процесу біофільтрування залежить від багатьох факторів, таких як зворотність адсорбції, присутність мікроорганізмів, здатних метаболізувати адсорбат, адсорбційно-десорбційний баланс, час контакту, структурно-сорбційні характеристики вугілля, співвідношення концентрацій адсорбат-мікроорганізми [79, 80], а також від факторів, що впливають на утворення та розвиток безпосередньо самої біоплівки. Велике значення має кількість поживних речовин (азот, фосфор, сірка та ін.), температура, розчинений кисень. Однак механізм впливу кисню і температури до нинішнього часу повністю не встановлений, а результати досліджень неоднозначні. Згідно з однією з гіпотез [81], атомарний кисень, який надходить

в товщу завантаження АВ, в результаті каталітичного впливу вугілля, є сильним окисником і виступає як самостійний хімічний фактор окиснення органічних речовин. При певних умовах кисень бере участь і в біохімічних процесах окиснення адсорбованих органічних речовин. Показано [82], що використання адсорберів, які аеруються і працюють при малих швидкостях подачі стічних вод (СВ), які забезпечують протікання мікробіологічних процесів, призводить до глибокого очищенні води та до економії вугілля. Однак такі установки можуть успішно функціонувати тільки при невеликих концентраціях забруднюючих речовинах, які не повинні перевищувати 4,0-4,5 мг ХПК/г вугілля за добу.

На розвиток і активність біоплівки також сильно впливає і тип поверхні, до якої відбувається прикріплення клітин. Нерівні шорсткі поверхні більш зручні для розвитку біоплівки [83], так як шорсткість збільшує площу поверхні і сприяє закріпленню глікокаліксу - зовнішнього шару клітинної оболонки клітин, утвореного білками і полісахаридами - надаючи місця для закріплення, а також захищає мікроорганізми від гідродинамічного тангенціального тиску середовища, який є нижчим поблизу нерівних поверхонь. Особливо зручне в цьому відношенні пористе активне вугілля. Тангенціальний тиск всередині його пор дуже слабкий навіть в умовах, коли швидкість потоку рідини висока. Пори утворюють захищене середовище для приєднання клітин і їх подальшого росту. Також спостерігається тенденція до поліпшення формування біоплівок при збільшенні гідрофобності поверхні матеріалу носія [84].

Перевага використання АВ в якості носія біомаси проявляється також у тому, що вугільна пориста підкладка підвищує стійкість мікроорганізмів до дії токсичних речовин [85].

Біосорбційний процес може бути реалізований з використанням як порошкоподібного АВ так і гранульованого (ГАВ) [74]. Очищення ПАВ реалізують шляхом його додавання до активного мулу, а біологічно активне вугілля отримують з ГАВ шляхом штучної або нативної іммобілізації біоплівки [96].

Автори роботи [87] для видалення фенолу (початкова концентрація  $100\text{мг/дм}^3$ ) використовували ПАВ, його додавали до активного мулу, при цьому спостерігали збільшення видалення речовини з 58% до 98,7%. Інші дослідники [88] для цих цілей використовували ГАВ, ефективність видалення біофільтруванням склала 97,2%, а адсорбцією - 82,3%.

У практиці біодеструкції сполук, які важко піддаються мікробному розкладанню, використовують прийом добавки іншої легкоокисної сполуки або ко-субстрату. Ко-субстрат сприяє швидкій репродукції ензимів, які впливають на розкладання резистентних речовин. О.Актас, Ф.Сечен [89, 90] для біотрансформації 2-ХФ, 4-ХФ і 2-НФ пропонують використовувати в якості ко-субстратів глюкозу, декстрозу і фенол. Результати дослідження показали, що це призводить до ефективної біорегенерації АВ при використанні комбінованого біологічно-адсорбційного очищення промислових стічних вод, що містять зазначені речовини.

Відмінною особливістю використання АВ в порівнянні з інертним носієм біомаси є його сорбційна активність, що дозволяє досягти глибокого очищення від органічних речовин і можливість регенерації під впливом ферментативної активності мікробної популяції (біорегенерації). Біорегенерація може проводитися або шляхом змішування бактерій з насиченим активним вугіллям у виносній системі (виносна біорегенерація), або при одночасному очищенні як у випадку БАВ-системи, як один з механізмів процесу біофільтрування [91]. Ефективність конкретного способу реалізації біорегенерації значною мірою залежить від властивостей компонентів стічних вод, характеру адсорбційного процесу, а також активності мікроорганізмів, що використовуються.

На початковій стадії біофільтрування домінуючим процесом є адсорбція, так як АВ ще має повну доступну ємність, а мікроорганізми тільки починають прикріплюватися до його поверхні і адаптуватися до умов, що склалися. Далі з ростом і розвитком мікробної популяції внесок біологічної деструкції зростає. При досягненні квазістаціонарного режиму процес вже більшою мірою контролюється мікробіологічною активністю [92]. Тому важливим моментом

роботи біофільтра є підтримка достатньої кількості біомаси. Для контролю надлишкового її накопичення, яке призводить до засмічення біофільтра, може бути використана зворотна промивка шару. Це також корисно для підтримки балансу мікробіологічного середовища, тим самим видаляючи мертві клітини і продукти їх метаболізму, які можуть отруювати середовище, і звільняючи місця для нових мікроорганізмів [93].

Спонтанний активний розвиток біоплівки на поверхні носія може бути промотований оксидами металів, які здатні інтенсифікувати окисні процеси, збільшувати швидкість іммобілізації бактерій і посилювати їх стійкість до несприятливих зовнішніх умов.

Згідно з дослідженнями, проведеними в роботі [94], серед 11 типів поверхонь з покриттям з оксидів металів найбільша бактеріальна адгезія спостерігалася для поверхні  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (ферум (III) оксид). Далі вона зменшувалася в наступному порядку  $\text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{TiO}_2 > \text{SiO}_2$ . У разі змішування Fe з іншими металами (Co/Fe/Cr або Ti/Fe) адгезія значно погіршувалася.

За даними робіт [95-97] зовнішня поверхня гранульованого активного вугілля найчастіше негативно заряджена. Бактерії також мають негативний заряд [105, 106], ізоелектрична точка для більшості типів бактерій знаходиться в діапазоні рН 1,5-4,0 [98]. Тому електростатичне відштовхування між зовнішньою поверхнею БАВ і бактеріями найбільш ймовірно. У разі імпрегнації ГАВ сполуками заліза (ГАВ/Fe) ферум (III) оксид обумовлює можливість більш ефективного прикріплення бактерій на поверхні ГАВ/Fe [99], так як будучи позитивно зарядженими, вони істотно збільшують гетерогенність заряду сорбенту, навіть при частковому покритті його поверхні.

Вивчення адсорбції фенолу і ціаніду на модифікованому хлоридом заліза АВ проводилось авторами роботи [100]. Було показано, що модифікування підвищує ефективність видалення цих компонентів з синтетичних стічних вод (ССВ), так ефективність видалення фенолу ГАВ/Fe збільшилася з 72,9% до 91,8%, а ціаніду - 76% до 95,6%. Також спостерігалось зменшення часу контакту, необхідного для встановлення повної рівноваги, з 33 до 27 год.

Таким чином, можна припустити, що використання АВ, модифікованого ферум (III) оксидом, для біофільтрування розчинів похідних фенолу матиме позитивний вплив модифікатора на інтенсивність процесу біофільтрування.

### **Висновки до першого розділу**

З відомих методів глибокого очищення стічних вод найбільш перспективним є сорбційний метод, через його простоту та велике різноманіття сорбційних реагентів.

Глибокого очищення води сорбційними методами можна досягти лише модифікуванням поверхні АВ. Як модифікатори можуть бути використані компоненти відходів глиноземних та харчових виробництв. Модифікування поверхні АВ оксидами заліза може інтенсифікувати процеси біосорбції та біорегенерації, окисні процеси, збільшити швидкість іммобілізації бактерій і посилити їх стійкість до несприятливих зовнішніх умов. Модифікування компонентами харчових виробництв призводить до розвитку мезопористої структури АВ.

Для досягнення поставленої мети - обґрунтування шляхів синтезу нових ефективних та дешевих сорбентів на основі композицій з активованого вугілля і відходів глиноземних та харчових виробництв, необхідно виконати такі задачі:

- Пошук методу синтезу нового типу сорбенту з магнітними та адсорбційними властивостями;
- Синтез композиційних сорбентів на основі АВ та твердих відходів глиноземних виробництв з оцінкою адсорбційних характеристик отриманих сорбентів шляхом адсорбції барвників та ПАР;
- Синтез мезопористого сорбенту на основі антрациту і відходів харчових виробництв та встановлення структурно-сорбційних характеристик отриманих сорбентів.

- Синтез композиційних сорбентів на основі використання АВ марок FiltraSorb 30 та КАВ і рідких відходів глиноземного виробництва. Оцінка структурно-адсорбційних характеристик.

## ВИСНОВКИ

Отримано сорбент типу КАВ з ЧШ та деревної тирси, який володіє високими магнітними властивостями і сорбційною активністю порядку 50-75% в порівнянні з активованим вугіллям. Сорбційна активність КАВ з накладанням магнітного поля підвищується на 10%.

Отримано гранульований сорбент з ЧШ та порошкоподібного активованого вугілля, який має високу сорбційну активність в кислому середовищі (рН 4). Встановлено, що при дозі сорбенту 1 г/дм<sup>3</sup> ступінь вилучення барвника 50-55 % в слабко лужному середовищі та 96 % в кислому середовищі. Рациональними умовами видалення барвника концентрацією 10..20 мг/дм<sup>3</sup> в кислому середовищі є: доза сорбента 1 г/дм<sup>3</sup>, тривалість сорбції 2 год при ступеню вилучення 96% і вище.

Отримано сорбент з антрациту та відходів харчових виробництв, який має розвинену мезопористу поверхню. Активація попередньо просоченого АА впродовж 15 хвилин, призводить до збільшення пористості АВ. При цьому відношення об'єму мікопор до об'єму мезопор змінюється від максимального значення 4.1:1.0 для ненасиченого АА до 1.9:1.0 для АА, просоченого цитратом натрію, і 1.9:1.0 для АА, просоченого бензоатом натрію. Тобто чином, можна сказати, що відбувається зміна структури пористого простору в сторону збільшення частки мезопор при одночасному розвитку і мікропористості. Найкращі характеристики практично за усіма представленими показниками були отримані для первинно активованого антрациту насиченого бензоатом натрію і реактивованому при 875°C впродовж 40 хв.

Отримано сорбент модифікуванням поверхні активованого вугілля оксидами металів з «червоного шламу», який має більшу сорбційну активність порівняно з промисловим зразком вугілля. При дозі сорбенту 10 г/дм<sup>3</sup>, концентрації барвника 10 мг/дм<sup>3</sup> та тривалості сорбції 5 год., ступінь вилучення барвника досягає 96 %, тоді як на промисловому зразку можна досягнути лише 80%. Модифікування поверхні АВ здійснюють з метою кращого проходження



біосорбції та біорегенерації. Модифікування поверхні оксидами заліза сприяє кращому закріпленню та розвитку біоплівки на поверхні АВ, яка приймає участь у біодеструкції забрудників. Біорегенерація сорбенту відбувається разом із біосорбцією, що збільшує термін служби сорбенту на кілька років.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Левиной Э.Н. Вредные вещества в промышленности: Справочник / Левиной Э.Н., Гадаскиной И.Д. – Л.: Химия, 1985. – 528 с.
2. Защита водных объектов от загрязнения сточными водами с водосборной территории с использованием аккумуляционного фитофильтра: материалы научно практической конф. – 2001 г. – Уфа, –Т.1 / Ред. Ильясов О.Р. – С. 60 – 61.
3. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in US streams / D.W. Kolpin, E. T. Furlong, M.T. Meyer, E. M. Thurman // A national reconnaissance. Environ. Sci. Technol. – 2002. Vol. 36(6) – P.1202–1211.
4. Бочаров В.В. Управление химической промышленностью/ Бочаров В.В. // Промышленные ведомости. – 2007. – Т. 2. – С. 21.
5. Коренман Я.И. Ароматические соединения – экоаналитические проблемы / Коренман Я. И. // Соросовский образовательный журнал. – 1999.– Т. 12. — С. 35 –39.
6. Schroder H.Fr. Sample Handling and Trace Analysis of Pollutants / Schroder H.Fr., Chromatogr J.// Water Sci. Technol. – 1993. – Vol. 643. – P. 145.
7. Lewis M. A. Environmental pollution & toxicology / Lewis M. A., Suprenant D. // Ecotoxicol. Environ. Safe. – 1990. – Vol. 20. – P. 123.
8. Родионов А.И. Техника защиты окружающей среды: Справочник / Родионов А.И., Клушин В.Н., Торочешников Н.С. –М.: Химия, 1989. – 542с.
9. Паус К.Ф. Очистка воды от органических токсикантов / Паус К.Ф.// Экология и пром. России. – 2001. – № 1. – С. 13–14.
10. Мацнев А. І. Водовідведення на промислових підприємствах: [навч. посіб. для студ. вищ. навч. закл.]/ А. І. Мацнев, Л.А.Саблій. – Рівне : Укр.держ.акад. водного господарства, 1998 – 219 с.
11. Lewis M. A. Environmental pollution & toxicology / Lewis M. A., Menzer R. // Water Res. – 1991. –Vol. 25. – P. 101.

12. Гончарук В.В. Создание современных технологий подготовки питьевой воды с целью уменьшения генетического риска / Гончарук В.В., Клименко Н.А., Савчина Л.А., Врубель Т.Л. // Химия и технология воды. – 2000. – Т. 22, №5. – С. 17–25.

13. Priority surfactants and their toxic metabolites in waste effluent discharges an intergrated study (PRISTINE) : European Workshop on Environmental Technologies “Waste Water Treatment and Monitoring, Abatment of Emissions to the Atmosphere, Cleaner Techologies Cranfield University, Cranfield, Bedfordshire”, (UK, 9– 12 December 1997)/Cranfield University Press Кнеpper T.P., Barcelo D. – 1998–234 p.

14. Elimination of LAS during seivage treatment – drying and compastage of sludge and soil amending processes: Organic contaminants in Waste Water, Sludge and Sediment / Bevia F.R., Prats D., Rico C. – London : Elsevier Applied Science, 1989 – 463 p.

15. Запольський А.К. Фізико–хімічні основи технології очищення стічних вод / Запольський А.К., Мешкова–Клименко Н.А., Астрелін І.М. – К.: Лібра, 2000 – 552 с.

16. Ефимов А.Я. Очистка сточных вод предприятий легкой промышленности/А.Я. Ефимов, И.М. Таварткиладзе, Л.И. Ткаченко; под. общ. ред. Ефимова А.Я. – К.: Техника, 1985 – 232с.

17. Hai Faisal Ibney. Removal of structurally different dyes in submerged membrane fungi reactor – Biosorption/PAC – adsorption, membrane retention and biodegradation / Hai Faisal Ibney, Yamamoto Kazuo, Nakajima Fumiyuki, Fukushi Kensuke // J. Membr. Sci. – 2008. – 325, № 1. – P.395 – 403.

18. Павлинова И.И. Утилизация стоков с высоким содержанием органических загрязнений /И.И. Павлинова, Н.Р. Зайнуллин//Достижения науки и техники. АПК. 2009, №11– С. 69–70.

19. Scholz W.Wastewater treatment at Simona in China/W. Scholz, N. Taylor, K. Hill//Leather Int. – 2009. – 211, № 4791. – P. 14, 16, 18.

20. Гречина М. С. Применение электрофлотационной технологии для

очистки водных растворов от примесей ПАВ / Гречина М.С., Колесников В.А., Капустин Ю.И., Воробьева О.И. // Успехи в химии и хим. технол. – 2006. – 20, №9. – С.75–78.

21. Ибадуллаев Ф.Ю. Электросепарация ПАВ из сточных вод/ Ф.Ю. Ибадуллаев, Н.Д. Меликов // Химия и технология воды. – 2008. – Т. 30, №1. – С.83–90.

22. Palacio S.M., Toxicity assessment from electro-coagulation treated-textile dye wastewaters by bioassays / Palacio S.M., Espinoza-Quinones F.R., Modenes A.N. et al. // J. Hazardous Mater. – 2009. – 172, № 1. – P. 330 – 337.

23. Адсорбция фенола активными углями, полученными термолизом бурого угля с гидроксидом калия/Л.Н. Исаева, Ю.В. Тамаркина, Д.В. Бован, В.А. Кучеренко//Journal of Siberian Federal University. Chemistry 1. – 2009. – №2. – С. 25–32.

24. Когановский А.М. Адсорбция органических веществ из воды / Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М., Рода И.Е. – Л.: Химия, 1990 – 256 с.

25. Brunner P.H. Occurrence and behaviour of linear alkylbenzenesulfonates, nonylphenol, nonylphenol mono- and nonylphenol diethoxylates in sewage and sewage sludge treatment / Brunner P.H., Capri S., Marcomini A. and Giger W. // Water Research. – 1988. – V. 22 – P. 1465 – 1472.

26. Enilejd C.G. Influence of macromolecules on chemical transport / Enilejd C.G., Bengtsson G., Lindqvist R. // Environ. Sci. Technol. – 1989. – V. 23. – P. 1278 – 1286.

27. Salah N. Study of photocatalytic degradation of phenol / Salah N. Hadj, Bohelassaa M., Bekkouche S., Boultii A. // Desalination. – 2004. – Vol. 166. – P. 347 –354.

28. Zhao Deming. Degradation of 4-chlorophenol solution by synergetic effect of dual-frequency ultrasound with Fenton reagent / Zhao Deming, Xu Xinhua, Lei Lecheng, Wang Dahui //Chin J. Chem. Eng. – 2005. – Vol. 13, № 2. – P. 204–210.

29. Minghua Zhou. An improved UV/Fe<sup>3+</sup> process by combination with electrocatalysis for p-nitrophenol degradation / Minghua Zhou, Lecheng Lei // *Chemosphere*. – 2006. – Vol. 63, № 6. – P. 1032–1040.

30. Beltran F. J. Comparison between photocatalytic ozonation and other oxidation processes for the removal of phenols from water / Beltran F. J., Rivas F. J., Gimeno O. // *J. Chem. Technol. and Biotechnol.* – 2005. – Vol. 80, № 9. – P. 973–984.

31. Munter R. Advanced oxidation processes: how much they cost? *Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes (EAAOP-1)* / Munter R., Trapido M., Veressinina Y., Goi A. // *Book of Abstracts. The 1 European Conference, Chania, Sept. 7–9, 2006.* – Chania: Techn. Univ. Crete, 2006. – P. 323.

32. Majumder P.S. Removal of chlorophenols in sequential anaerobic-aerobic reactors / Majumder P.S., Gupta S.K. // *Bioresour. Technol.* – 2007. – Vol. 98, №1. – P. 118–129.

33. Шулаев М.В. Исследование адсорбционной очистки сточных вод производства органического синтеза с использованием промышленного отхода перлита / М.В. Шулаев, Р.Р. Баширов, В.М. Емельянов // *Башкирский химический журнал*. – 2009. – Т. 16, № 3. – С. 23–30.

34. Обьедкова О.А. Сорбционные удаления фенола из воды / О.А. Обьедкова, Т.В. Алыкова // *Реология, география и глобальная энергия*. – 2008. – № 2. – С. 78–81.

35. Пат 2207981 Российская Федерация, МПК С 02 F 1/28, В 01 J 20/02. Способ очистки сточных вод от компонентов смазочно – охлаждающей жидкости / Рахимов А.И., Сторожакова Н.А., Ивлев В.Д., Хаймович А.М., Налесная А.В., Жуков С.В., Корнеев Н.Л., Желтобрюхов В.Ф.; заявитель и патентообладатель Институт химических проблем экологии Академии естественных наук Российской Федерации. – №2001113876/12; заявл. 21.05.2001; опубл. 10.07.2003.

36. Патент 3649U Украина, МПК С 02 F 1/28. Спосіб очищення стічної води від нафтопродуктів / Пономарьова І. Б., Шараніна Л. Г.; заявитель и

патентообладатель Донецкий Национальный Университет, UA – № u 2004010400; заявл. 20.01.2004; опубл. 15.12.2004.

37. Аннагиев М.Х. Защита окружающей среды от фенола / М.Х. Аннагиев, С.С. Байрамова, С.М. Алиджанова // ICHMS'2009: XI междунар. конф., 25–31 августа 2009 г.: сборник тезисов. – Ялта, 2009. – С. 984–985.

38. Вигдорович В.И. Извлечение фенола из водных растворов глауконитом / В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова, А.И. Акулов // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2010. – Т. 10, № 4. – С.500–505.

39. Плешивцева, Д.Е. Очистка сточных вод от фенола с использованием различных сорбционных материалов / Д.Е. Плешивцева // Научный поиск. Технические науки: материалы третьей науч. конф. аспирантов и докторантов / отв. за вып. С.Д. Ваулин; Юж.–Урал. гос. ун–т. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2011. – Т. 2. – С. 48–52.

40. Lastoskie C. Pore size heterogeneity and the carbon slit pore: A density functional theory model / C. Lastoskie, K.E. Gubbins, N. Quirke // Langmuir. – 1993. – Vol. 9, № 10.–P. 2693–2702.

41. Kaneko K. Determination of pore size and pore size distribution: 1. Adsorbents and catalysts / K. Kaneko// Journal of Membrane Science. – 1994. – Vol. 96, № 1– 2.–С. 59–89.

42. Кирсанов М.П. Разработка и применение адсорбционных процессов в технологиях очистки сточных и природных вод от кислород-, азот- и хлорсодержащих органических соединений: автореф. дис. на соиск. уч. степени д-ра техн. наук : 25.00.36 / М.П. Кирсанов : Институте водных и экологических проблем (ИВЭП) СО РАН. – Барнаул, 2007. – 32 с.

43. Краснова Т.А. Технология адсорбционной очистки природных вод от хлорфенола и фенола / Т.А. Краснова, А.К. Горелкина, И.В. Тимощук // Водоснабжение и санитарная техника. – 2009. – № 10, ч. 2. – С. 56–60.

44. Qadeer R. A study of the adsorption of phenol by activated carbon from aqueous solutions / R. Qadeer, A.H. Rehan // Turk J. Chem. – 2002 – Vol. 26. – P. 357– 361.

45. Когановский А.М. Адсорбционная технология очистки сточных вод. – К.: Наук, думка, 1981.–320 с.

46. Влияние модификации оксидами железа поверхности активного угля на эффективность биофильтрации растворов неионогенных ПАВ // Н.А. Клименко, А.В. Синельникова, О.Г. Швиденко, С.К. Смолин и др. // Химия и технология воды. – 2007. – Т. 29, № 6. – С. 560–573.

47. Влияние природы ароматических соединений на эффективность биофильтрации через активный уголь / Н.А. Клименко, А.В. Синельникова, Л.В. Невинная, С.К. Смолин и др. // Химия и технология воды. – 2008. – Т. 30, №2.–С. 171–183.

48. Когановский А.М, Левченко Т.М, Кириченко В.А Адсорбция растворенных веществ. – К.: Наук, думка, 1977. – 223 с.

49. Суханова Т. Б. Методы регенерации активированных углей, используемых в процессах доочистки биологически очищенных нефтесодержащих сточных вод / Т. Б. Суханова, Ю. В. Куликова // Вестник ПГТУ. – 2010. – № 1. – С. 25–31.

50. Jonge R. J. Bioregeneration of powdered activated carbon (PAC) loaded with aromatic compounds / R. J. de Jonge, A. M. Breure, J. G. van Andel // Wat. Res. – 1996. – 30. – P. 875–882.

51. Эппель С.А. Гидродинамика и явления переноса в двухфазных дисперсных системах / С.А. Эппель, А.Ф. Бабилов, Р.П. Кочеткова. – Иркутск: Иркутский политехнический институт, 1989. – 83 с.

52. Пат. 3794668 США, МПК\* C07C 49/64 Vapor phase oxidation phenols / Thomas H. Larkins – 293299; Заявл. 25.09.1972; Опубл. 26.02.1974.

53. Debellefontaine H. Wet air oxidation for the treatment of industrial wastes. Chemical aspects, reactor design and industrial applications in Europe / H. Debellefontaine, J.N. Foussard // Waste Management. – 2000. – Vol. 20, № 1. – P. 15–25.

54. Зубарев С.В. Применение окислительных методов для очистки сточных вод нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств / С.В.

Зубарев, Е.В. Кузнецова, Ю.С. Берзун, Э.В. Рубинская. М.: ЦНИИТЭНефте хим., 1987. –С. 64–85.

55. Kim J. Comparative study of electrochemical degradation and ozonation of nonylphenol / J. Kim, G. V. Korshin, A. B. Velichenko // *Water Res.* – 2005. – Vol. 39, № 12.–P. 2527–2534.

56. In situ electrochemical and photo–electrochemical generation of Fenton reagent: A potentially important new water treatment technology / J. M. Peralta–Hernandez, Y. Meas–Vong, F.J. Rodriguez, T.W. Chapman, M.I. Maldonado, L.A. Godinez // *Water Research.* – 2006. – Vol. 40, № 9. – P. 1754–1762.

57. Mineralization of an azo dye Acid Red 14 by electro–Fenton’s reagent using an activated carbon fiber cathode / A.M. Wang, J.H. Qu, J. Ru, H.J. Liu, J.T. Ge // *Dye and Pigments* . – 2005. – Vol. 65, № 3. – P. 227–233.

58. Озонирование как способ очистки сточных вод от ароматических соединений / В.П. Ущенко, Ю.В. Попов, Н.В. Воронович [и др.] // *Известия Волгоградского государственного технического университета.* – 2008. – Т. 1, №5.–С. 79–81.

59. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review / M. Pera–Titus, V. Garcia–Molina, M.A. Banos, J. Gimenez, S. Esplugas // *Applied Catalysis B: Environmental.* – 2004. – Vol. 47, № 4. – P. 219–256.

60. Семенов М.А. Углублённые процессы окисления (АОП). Сравнение различных способов обработки, основанных на процессах объединяющих озон, ультрафиолетовое излучение и перекись водорода / М.А. Семенов, А.С. Иванов // *Вода в промышленности – 2010: межотрасл. науч.–практ. конф., 20 октября 2010 г.: сборник докладов.* – М., 2010. – С. 3–6.

61. Fuchs G. Anaerobic metabolism of aromatic compounds / G. Fuchs // *Annals of the New York Academy of Sciences.* – 2008. – P. 82–99.

62. Haggblom M.M. Anaerobic decomposition of halogenated aromatic compounds / M.M. Haggblom // *Environmental Pollution.* – 2000. – Vol. 107, № 2. – P. 199— 207.



63. Babel W. Microorganisms as catalysts for the decontamination of ecosystems and detoxification of organic chemicals / W. Babel, R.H. Muler // *Biotechnology*. – Vol. 10. – P. 148–174.

64. Степанов А.С. Биомембранная и биосорбционно–мембранная очистка сточных вод нефтехимического производства // *Известия КазГАСУ*. – 2009. – №1. – С. 226–232.

65. Применение погружных керамических модулей для биомембранных аппаратов / И.В. Катраева, М.В. Колпаков, Ю.С. Кузина, В.Н. Мынин, Р.М. Айнетдинов//*Известия КГАСУ*. –2012. –№3. – С. 127–132.

66. Biodegradation of pentachlorophenol in a membrane bioreactor / C. Visvanathan, L.N. Thu, V. Jegatheesan, J. Anotai // *Desalination*. – 2005. – Vol. 183, № 1–3. – P. 455–464.

67. Application of a GAC–coated hollow fiber module to couple enzymatic degradation of dye on membrane to whole cell biodegradation within a membrane bioreactor / F.I. Haia, K. Yamamoto, F. Nakajima, K. Fukushi // *Journal of Membrane Science*. – 2012. – Vol. 389, № 67. – P. 67–75.

68. Biological activation of carbon filters / B. Sereczynska–Sobecka, M. Tomaszewska, M. Janus, A. W. Morawski // *Water Research*. – 2006. – 40. – P. 355–363.

69. Micropollutant removal by attached and suspended growth in a hybrid biofilm–activated sludge process / P. Fala, P. Longre, J. la Cour Jansenet ah // *Water research*. – 2013. – 47. – P.4498–1506.

70. Simpson D. R. Biofilm process in biologically active carbon water purification // *Water Research*. – 2008. – 42. – P. 2839–2848.

71. Биофильрование водного раствора хлорфенола через слои активного угля / О. В. Забнева, С. К. Смолин, Н. А. Клименко и др. // *Химия и технология воды*. – 2013. – № 35. – С. 64–76.

72. Биосорбционное фильтрование нитрофенолов через слои активного угля / О. В. Забнева, С. К. Смолин, О. Г. Швиденко, Н. А. Клименко // *Химия и технология воды*. – 2014. –№ 36. – С. 177–186.

73. Bioadsorber efficiency, design and performance forecasting foralachlor removal / B. N. Badriyha, V. Ravindran, W. Den, M. Pirbazari // *Water research*. – 2003. – № 37. – P. 4051–4072.

74. Cecen F., Aktas, O. *Water and Wastewater Treatment: Historical Perspective of Activated Carbon Adsorption and its Integration with Biological Processes*. – Weinheim, Germany: Wiley–VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011.– 388 p.

75. Ozonation and biological activated carbon filtration of wastewater treatment plant effluents / J. Reungoat, B.I. Escher, M. Macova et al. // *Water Research*. – 2012. – № 46. – P. 863–872.

76. Biodegradation of persistent organics can overcome adsorption– desorption hysteresis in biological activated carbon systems / V. Abromaitis, V. Racys, P. van der Marel, R.J.W. Meulepas // *Chemosphere*. – 2016. – №149. – P. 183–189.

77. Understanding the fate of organic micropollutants in sand and granular activated carbon biofiltration systems / L. Paredes, E. Fernandez–Fontaina, J.M. Lema et al. // *Science of the Total Environment*. – 2016. – 551–552. – P. 640–648.

78. Aktas O. Adsorption, desorption and bioregeneration in the treatment of 2–chlorophenol with activated carbon / O. Aktas, F. Cecen // *Journal of hazardous materials*. – 2007. – Vol. 141, № 3. – P. 769–777.

79. Bioregeneration of activated carbons by bacterial degraders after adsorption of surfactants from aqueous solutions / N. Klimenko, S. Smolin, S. Grechanyk, V. Kofanov, L. Nevynna, L. Samoylenko // *Colloids and Surfaces A* . – 2003. – Vol. 230, № 1–3.–P. 141–158.

80. Sirotkin, A.S. The BAC process for treatment of wastewater containing non–ionic synthetic surfactants / A.S. Sirotkin, L.Y. Koshkina, K.G. Ippolitov // *Water Research*. – 2001. – Vol. 35, № 3. – P. 3265–3271.

81. Козятник И.П. Влияние озонирования воды на степень извлечения природных органических веществ при фильтровании через биологически активный уголь / И.П. Козятник, Н.А. Клименко, Л.А. Савчина // *Химия и технология воды*, 2010. – Т. 32, № 3. – С. 263–273.

82. Перспективы развития фундаментальных и прикладных исследований в области физики, химии и биологии воды / В.В. Гончарук, А.В. Мамченко, Н.А. Клименко, Д.Д. Кучерук и др. – К.: Наукова думка, 2011. – 408 с.

83. Гончарук В.В. Экологические аспекты современных технологий охраны водной среды. – Киев: Наук. Думка, 2005. – 400 с.

84. Физико–химические основы иммобилизации клеток методом сорбции/ И.И. Козляк, М.М. Якимов, И.Б. Уткин и др. // Прикладная биохимия и микробиология. – 1991. – Т. 27, № 6. – С. 788–803.

85. Особенности биосорбционного фильтрования ароматических соединений при очистке воды / С.К. Смолин, Л.В. Невинная, А.В. Синельникова, Н.З. Титаренко, Н.А. Клименко // Химия и технология воды. – 2009. – Т. 31, №4.–С. 448–461.

86. Characterising biofilm development on granular activated carbon used for drinking water production / O. Gibert, B. Lefèvre, M. Fernandez [et al.] // Water Res. – 2013. – Vol. 47, № 3. – P. 1101–1110.

87. Enhancement of the activated sludge process by activated carbon produced from surplus biological sludge / M.J. Martin, A. Artola, M.D. Balaguer, M. Rigola // Biotechnol. Lett.–2002.–Vol. 24, №3.–P. 163–168.

88. Ullhyan A. Biodegradation of phenol with immobilized *Pseudomonas putida* activated carbon packed bio–filter tower // A. Ullhyan, U.K. Ghosh // African Journal of Biotechnology, 2012.–Vol. 11, №85.–P. 15160–15167.

89. Aktas O. Adsorption and cometabolic bioregeneration in activated carbon treatment of 2–nitrophenol / O. Aktas, F. Cecen // Journal of Hazardous Materials. – 2010.–Vol. 177, №1–3.–P. 956–961.

90. Aktas O. Cometabolic bioregeneration of activated carbons loaded with 2–chlorophenol / O. Aktas, F. Cecen // Bioresource Technology. – 2009. – Vol. 100, №20. – P. 4604–4610.

91. Aktas O. Bioregeneration of activated carbon: A review / O. Aktas, F. Cecen // International Biodeterioration & Biodegradation. – 2007. – Vol. 59, № 4. – P. 257– 272.

92. Dussert B.W. The biological activated carbon process for water purification / B.W. Dussert, G.R.V. Stone // *Water Engineering & Management*. – 1994. – Vol. 141, № 12. –P. 22–24.

93. Adsorption and biological filtration in wastewater treatment / J. Kandasamy, S. Vigneswaran, T. T. L. Hoang, D.N.S Chaudhary // *Water and wastewater treatment technologies*. – 2009. – P. 257–271.

94. Li B. Bacterial adhesion to glass and metal–oxide surfaces / B. Li, B.E. Logan // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. – 2004. – Vol. 36, № 2. – P. 81–90.

95. Paramonova E. Measurement of biocolloid collision efficiencies for granular activated carbon by use of a two–layer filtration model / E. Paramonova, E.L. Zerfoss, B.E. Logan // *Appl. Environ. Microbiol.* – 2006. – Vol. 72, № 8. – P. 5190–5196.

96. On the difference between isoelectric point and point of zero charge of carbons / J.A. Menéndez, M.J. Illán-Gómez, C.A. Leon, L.R. Radovic // *Carbon*. – 1995. – Vol. 33, № 11. –P. 1655–1657.

97. Bavic B.M. Point of zero charge and intrinsic equilibrium constants of activated carbon cloth / B.M. Bavic, S.K. Milonjic, M.J. Polovina, B.V. Kaludierovic// *Carbon*. – 1999. – Vol. 37, № 3. – P. 477–481.

98. Removal of As(V) from wastewaters by chemically modified fungal biomass / M.X. Loukidou, K.A. Matis, A.J. Zouboulis, M.L. Kyriakidou // *Water Res.* – 2003. – Vol. 37, № 18. – P. 4544–1552.

99. Bacterial attachment to iron–impregnated granular activated carbon / H. Kim, S. Park, C. Lee, S. Kim, K. Kim // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. – 2009. –Vol. 74, № 1. –P. 196–201.

100. Agarwal B. Use of iron–impregnated granular activated carbon for co–adsorptive removal of phenol and cyanide: insight into equilibrium and kinetics / B. Agarwal, P.K. Thakur, C. Balomajumder // *Chem. Eng. Comm.* – 2013, – Vol. 200. – P. 1278–1292.

101. Новые возможности адсорбционного фильтрования в технике водоподготовки и глубокой очистки сточных вод/ Гончарук В.В., Клименко

Н.А., Тимошенко Н.М.// Химия и технология воды. – 1994 –Т.16. – №1. – С.37–38.

102. Самофалов В.С. Переработка антрацита в сорбционные материалы различного назначения: Автореф. дис. канд. тех. наук: 05.17.07/ Юж.–Рос. гос. тех. унив. – М. – 2004. – 24 с.

103. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. – Л.: Химия. 1982. – 168 с.

104. Кинле Х., Бадер Е. Активированный уголь и его промышленное использование. – Л.: Химия. 1984. – 214 с.

105. Повышение эффективности очистки воды при помощи активных углей с улучшенными сорбционными характеристиками/ Клименко Н.А., Гречаник С.В., Безпояско В.А., Савчина Л.А.// Химия и технология воды. – 2014. – Т.36. – №1. – С.470–481.

106. Получение активных углей с развитой мезопористой структурой из антрацитов/ Гречаник С.В., Безпояско В.А., Мешкова–Клименко Н.А., Савчина Л.А., Кожан А.П.// Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2013. – №2. – С.38–45.

107. S.O. Kyrii, I.V. Kosogina, I.M. Astrelin, Mosiyuk V.Yu. Utilization of "red mud" being a part of new effective adsorbent in water treatment // Water and water purification technologies. Scientific and Technical news №1 (21) 2017, P. 3 – 9.

108. Косогіна І.В., Астрелін І.М., Зборовська Б.О., Янкова В.Ю. Використання багатofункціональних реагентів у технології очищення стічних вод//Матеріали ІІ міжнародної конференції «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти», 8–11 жовтня 2014, Київ. – С. 103–105.

109. V. Yankova. Utilization of red mud//For participation at the XIII International students R&G internet conference “Innovations in science and technology”, December 1–10 2014, Kyiv, Ukraine.

110. Зборовська Б.О., Янкова В.Ю. Ефективність видалення йонів важких металів сорбентами на основі відходів глиноземних виробництв у

порівнянні з існуючими аналогами//Матеріали VII міжнародної науково-технічної конференції «Хімія та сучасні технології», 27–29 квітня 2015, Дніпропетровськ. – С. 71–72.

111. Мосіюк В.Ю., Косогіна І.В. Вилучення барвника метилового оранжевого сорбентом на основі «червоного шламу»//Матеріали VI міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, 20–22 квітня 2016, Київ. – С. 184.

112. Мосіюк В.Ю., Косогіна І.В., Ободенко Л.С. Модифікування активованого вугілля компонентами металовмісних відходів//Матеріали III міжнародної науково-практичної конференції «Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво», 23–25 листопада 2016, Шостка. – С.

113. Мосіюк В.Ю., Герченева Ю.М., Косогіна І.В. Видалення сполук міді зі стічних вод модифікованим, компонентами вторинної сировини, активованим вугіллям Матеріали II Всеукраїнської науково-методична конференції “Освіта, наука та виробництво: розвиток та перспективи”, 20 квітня 2017, Шостка. – С. 22.