

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

СХІДНОУКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені Володимира Даля

КАФЕДРА БУДІВНИЦТВА, УРБАНІСТИКИ ТА ПРОСТОРОВОГО
ПЛАНУВАННЯ

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

з дисципліни

"Основи технології процесів водопідготовки"

Частина II

та самостійної підготовки

(для здобувачів вищої освіти спеціальності G 19
Будівництво та цивільна інженерія)

(Електронне видання)

ЗАТВЕРДЖЕНО

на засіданні кафедри будівництва,
урбаністики та просторового
планування

Протокол № 6 від 27.01.2026 р.

Київ 2026

УДК 628.16

Конспект лекцій з курсу та «Основи технології процесів водопідготовки. Частина II» та самостійної підготовки (для студентів технічних спеціальностей усіх форм навчання) / Укл. Татарченко Г.О., Поркуян С.Л., Татарченко З.С. – Київ: СНУ ім. В. Даля, 2026. – 161 с.

Методичне видання спрямоване на вивчення і засвоєння студентами самостійно та на підставі лекційного матеріалу теоретичної основи та практичного матеріалу з дисципліни «Основи технології процесів водопідготовки» .

Відповідальний за випуск: д.т.н., проф. Татарченко Г.О.

Укладач: Г.О. Татарченко, Поркуян С.Л., Татарченко З.С..

Рецензент: к.т.н., доц. Білошицький М.В.

Зміст

ВСТУП.....	6
ТЕМА 4. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД	11
4.1. Коагуляція і флокуляція	11
4.1.1. Фізико-хімічні основи процесів	11
4.1.2. Спорудження коагуляції і флокуляції	15
4.2. Флотація	17
4.2.1. Фізико-хімічні основи і способи флотації.....	17
4.2.2. Флотаційні установки.....	19
4.3. Адсорбція	24
4.3.1. Фізико-хімічні основи процесу.....	24
4.3.2. Статична адсорбція.....	26
4.3.3. Динамічна адсорбція	28
4.3.4. Адсорбційні апарати і схеми адсорбційних установок	30
4.3.5. Методи регенерації адсорбентів	33
4.4. Іонний обмін.....	35
4.4.1. Фізико-хімічні основи процесу.....	35
4.4.2. Установки іонного обміну.....	39
4.5. Екстракція.....	41
4.5.1. Фізико-хімічні основи процесу.....	41
4.5.2. Методи екстрагування.....	43
4.5.3. Технологічні схеми і апаратура для процесів екстракції	44
4.6. Мембранні методи	47
4.6.1. Фізико-хімічні основи процесів	47
4.6.2. Вплив зовнішніх факторів на процеси мембранного поділу.....	51
4.6.3. Апаратура для зворотного осмосу і ультрафільтрації, схеми установок	53
4.7. Перегонка та ректифікація	57
4.7.1. Перегонка	57

	4
4.7.2. Ректифікація і евапорація	59
4.8. Кристалізація	62
4.8.1. Фізико-хімічні основи процесу	62
4.8.2. Способи кристалізації та апаратура що застосовується	63
Контрольні питання до теми 4	67
ТЕМА 5. ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ МЕТОДИ ОЧИСТКИ СТІЧНИХ ВОД	68
5.1. Фізико-хімічні основи методів	68
5.2. Електрокоагуляція і електрофлотація	70
5.3. Електрохімічного окислення і відновлення	73
5.4. Електродіаліз	75
Контрольні питання до теми 5	78
ТЕМА 6. ТЕРМІЧНІ МЕТОДИ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД	79
6.1. Концентрування мінералізованих стічних вод	80
6.2. Термоокислювальні методи знешкодження рідких відходів	83
Контрольні питання до теми 6	87
ТЕМА 7. БІОХІМІЧНІ МЕТОДИ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД	88
7.1. Сутність методу біохімічної очистки	88
7.2. Закономірності розпаду органічних речовин	91
7.3. Вплив різних факторів на процес біохімічної очистки	93
7.4. Аеробні методи очистки	95
7.4.1. Очищення у природних умовах	95
7.4.2. Очищення в біофільтрах	98
7.4.3. Очищення в аеротенках	101
7.5. Анаеробні методи очищення	108
7.6. Обробка осадів стічних вод	110
Контрольні питання до теми 7	114
ТЕМА 8. ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ВІД РІЗНИХ ЗАБРУДНЕНЬ	115
8.1. Видалення з води розчинених газів	115
8.2. Очищення стічних вод від ПАР	118
8.3. Очищення стічних вод від мінеральних масел	122

8.4. Очищення стічних вод від нафтопродуктів	126
8.5. Видалення з води сполук азоту та фосфору	131
8.5.1. Очищення від азотовмісних речовин.....	131
8.5.2. Нітрифікація і денітрифікація	133
8.5.3. Очищення від фосфорних сполук	135
8.6. Очищення стічних вод від фенолів	138
8.7. Видалення з води солей важких металів.....	143
8.8. Очищення стічних вод від ціанідів та миш'яку	148
8.9. Рекуперація відпрацьованих мінеральних кислот.....	150
8.10. Основи очистки від радіоактивних забруднень	153
Контрольні питання до теми 8.....	158
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ	159

ВСТУП

Наведені в курсі матеріали спрямовані на формування у студентів знань і навичок при підготовці спеціалістів, обслуговуючих інженерних комунікацій. Зміни, що відбуваються, призводять до виникнення нового будівельного мислення, яке повинно базуватись на аналізі позитивних і негативних проявів попередніх періодів, а також на результатах минулих досліджень. Цьому повинен сприяти навчальний процес, курс лекцій про способи, методи та обладнання для очищення води, який є частиною підготовки інженерів за спеціальністю «Будівництво та цивільна інженерія».

Курс знайомить із способами одержання чистої безпечної води, придатної для різних потреб: господарсько-питного, технічного та промислового водопостачання з урахуванням економічної доцільності застосування необхідних методів водоочищення, водопідготовки. Підхід до водоочищення не може бути скрізь однаковим. Відмінності обумовлені складом води та вимогами до її якості, які суттєво відрізняються залежно від призначення води.

При підготовці спеціалістів, які повинні вміти самостійно переробляти інформацію, постійно оновлювати свої знання, приймати самостійне рішення як при проектуванні будівель та споруд і на будівничих майданчиках, так і у сфері цивільної інженерії. Вивчаються напрямки: показники, властивості і класифікація вод; методи зменшення кількості стічних вод і їх забрудненості; механічне очищення води; хімічне очищення води; фізико-хімічні методи очищення води; термічне очищення води; біохімічні методи очищення води від різних забруднень; очищення стічних вод від різних забруднень; інженерне забезпечення міста – водопостачання, водоочищення та водовідведення.

Отже, дисципліна «Основи технології процесів водопідготовки» є необхідною при підготовці фахівців до самостійного вирішення професійних задач в галузі проектування, будівництва та експлуатації об'єктів і систем водопостачання, водоочищення та водовідведення, урбоекології.

Метою дисципліни «Основи технології процесів водопідготовки» є: формування у студентів теоретичних знань і практичних навичок з основних

понять, показників, властивостей і класифікації вод, процесів і методів підготовки води для питних, господарсько-побутових і промислових потреб, з урахуванням сучасних екологічних вимог, енергозбереження та технологічних інновацій.

Предмет: охоплює сукупність методів і процесів, спрямованих на покращення якості води шляхом видалення забруднень та шкідливих речовин. Це включає механічні, фізико-хімічні та біологічні методи очищення, а також знезараження води

Основними завданнями вивчення навчальної дисципліни «Основи технології процесів водопідготовки» є набуття знань та навичок:

- розуміння фізико-хімічних та біологічних властивостей природних вод;
- у класифікації та принципах роботи сучасних методів водопідготовки (механічне, фізико-хімічне, біологічне очищення, мембранні технології);
- аналізу ефективності технологічних процесів та розробки заходів щодо підвищення їх ефективності та екологічної безпеки; вимоги до якості питної та технічної води відповідно до національних та міжнародних стандартів;
- у визначенні способів отримання на виході чистої, безпечної води, придатної для різних потреб: господарсько-питного, технічного та промислового водопостачання з урахуванням економічної доцільності застосування необхідних методів водоочищення, водопідготовки.

1.2 Програмні компетентності

При вивченні дисципліни «Основи технології процесів водопідготовки» відповідно до освітньої програми «Будівництво та цивільна інженерія» першого (бакалаврського) освітнього рівня вищої освіти повинні бути сформовані програмні компетентності та програмні результати навчання, а здобувачі повинні частково або повною мірою набути компетентностей:

ІК (інтегральна компетентність) – Здатність розв'язувати спеціалізовані та практичні завдання у сфері будівництва та цивільної інженерії, що характеризуються комплексністю і системністю, на основі застосування основних теорій та методів фундаментальних та прикладних наук.

Загальні компетентності:

ЗК01. Здатність до абстрактного мислення, аналізу та синтезу.

ЗК02. Знання та розуміння предметної області та професійної діяльності.

ЗК10. Здатність зберігати та примножувати моральні, культурні, наукові цінності і досягнення суспільства на основі розуміння історії та закономірностей розвитку предметної області, її місця у загальній системі знань про природу і суспільство та у розвитку суспільства, техніки і технологій, використовувати різні види та форми рухової активності для активного відпочинку та ведення здорового способу життя.

Спеціальні (фахові, предметні компетентності):

СК01. Здатність використовувати концептуальні наукові та практичні знання з математики, хімії та фізики для розв'язання складних практичних проблем в галузі будівництва та цивільної інженерії.

СК03. Здатність проектувати будівельні конструкції, будівлі, споруди та інженерні мережі (відповідно до спеціалізації), з урахуванням інженерно-технічних та ресурсозберігаючих заходів, безбар'єрного простору, правових, соціальних, екологічних, техніко-економічних показників, наукових та етичних аспектів, і сучасних вимог нормативної документації у сфері архітектури та будівництва, охорони довкілля та безпеки праці.

1.3 Програмні результати навчання

В результаті вивчення дисципліни **«Основи технології процесів водопідготовки»** здобувач вищої освіти отримає наступні **програмні результати навчання:**

РН01. Застосовувати основні теорії, методи та принципи математичних, природничих, соціально-гуманітарних та економічних наук, сучасні моделі, методи та програмні засоби підтримки прийняття рішень для розв'язання складних задач будівництва та цивільної інженерії.

РН02. Брати участь у дослідженнях та розробках у сфері архітектури та будівництва.

РН08. Рационально застосовувати сучасні будівельні матеріали, вироби та

конструкції на основі знань про їх технічні характеристики та технологію виготовлення.

РН09. Проектувати будівельні конструкції, будівлі, споруди, інженерні мережі та технологічні процеси будівельного виробництва, з урахуванням інженерно-технічних та ресурсозберігаючих заходів, безбар'єрного простору, правових, соціальних, екологічних, техніко-економічних показників, наукових та етичних аспектів, і сучасних вимог нормативної документації, часових та інших обмежень, у сфері архітектури та будівництва, охорони довкілля та безпеки праці.

РН12. Мати поглиблені когнітивні та практичні уміння/навички, майстерність та інноваційність на рівні, необхідному для розв'язання складних спеціалізованих задач в галузі будівництва та цивільної інженерії (відповідно до спеціалізації).

За результатами вивчення дисципліни **«Основи технології процесів водопідготовки»** здобувачі вищої освіти повинні набути:

знання

– характеристики водних ресурсів і їх використання; показники якості води; механічні методи очищення води; хімічні методи очищення вод. Класифікація домішок у стічних водах. Якість води водних об'єктів. Фільтрування. Класифікація фільтрів і фільтрувальних матеріалів. Основні конструкції фільтрів. Фізико-хімічні методи очищення води. Електрохімічний методи очистки води. Термічні методи очищення води. Біохімічні методи очищення стічних вод Очищення стічних вод від різних забруднень. Очищення стічних вод відновленням. Радіаційне окислення. Адсорбція. Фізико-хімічні основи процесу. Адсорбційні апарати і схеми установок. Методи регенерації адсорбентів. Електрохімічне окислення і відновлення. Установки для термічного очищення води. Схеми установок. Обробка осадів стічних вод. Схема процесів обробки осадів стічних вод. Рекуперація відпрацьованих мінеральних кислот. Основи очищення від радіоактивних забруднень;

вміння застосовувати на практиці:

– визначати температуру, прозорість, каламутність, інтенсивність запаху, смаку і присмаку, кольоровості води; визначати жорстокість, вміст сульфатів, нітратів, хлорид – іонів, водневого показника у воді; досліджувати очищення води шляхом адсорбції. Видаляти з води катіонів жорсткості методом іонного обміну із використанням Н- та Na-катіонітових фільтрів; порівнювати ефективності осідання суспензії в горизонтальних і тонкошарових відстійниках; користуватися нормативною, довідковою, науково-технічною літературою; мати уяву про вибір технологічних схем і споруд для водопідготовки і очищення вод з урахуванням санітарних, природоохоронних і техніко-економічних вимог; мати творчий підхід до навчальної діяльності з відстоюванням особистої позиції; користуватися нормативною, довідковою та навчальною літературою при проектуванні та обробці результатів вишукувань.

навички

– застосування основних характеристик води, оцінки її якості за природними факторами, методи та принципи природничих, наук сучасні моделі, методи для розв'язання практичні завдання у сфері технології процесів водопідготовки, включаючи кількісне і якісне очищення вод;

– застосовувати професійні знання основних критеріїв оцінки якості води для водопостачання на практиці;

– самостійно переробляти інформацію, постійно оновлювати свої знання, приймати самостійне рішення з питань водопідготовки і очищення вод з урахуванням санітарних, природоохоронних і техніко-економічних вимог як при проектуванні будівель та споруд і на будівничих майданчиках, так і у сфері цивільної інженерії.

Таким чином, вивчення дисципліни **«Основи технології процесів водопідготовки»** є важливим етапом професійної підготовки майбутніх фахівців з будівництва та цивільної інженерії, діяльність яких буде пов'язана із забезпеченням населення та промисловості якісною водою, охороною водних ресурсів і впровадженням сучасних екологічно безпечних технологій.

ТЕМА 4. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД

Фізико-хімічні методи використовують для видалення зі стічних вод тонкодисперсних зважених і колоїдних частинок (коагуляція, флокуляція, флотация), розчинних газів (десорбція), мінеральних у воді домішок, які дисоціюють (іонний обмін, зворотний осмос, випарювання, кристалізація), органічних розчинених речовин (адсорбція, ректифікація, екстракція, ультрафільтрація, первапорація, евапорація).

Застосування фізико-хімічних методів дозволяє досягти глибокого і стабільного ступеня очищення, рекуперувати різні речовини, видалення зі стічних вод токсичних, біохімічно не окиснюваних органічних забруднювань.

Вони застосовуються як самостійно, так і в поєднанні з механічними, хімічними і біологічними методами та відіграють значну роль з очищення виробничих стічних вод, а також у водопідготовці.

4.1. Коагуляція і флокуляція

4.1.1. Фізико-хімічні основи процесів

Коагуляцію в очищенні води застосовують для прискорення процесу осадження тонкодисперсних домішок і емульгованих речовин. Коагуляцією називається процес укрупнення дрібних колоїдних і диспергованих речовин при їх зіткненні, що відбувається внаслідок їх взаємного злипання під дією сил молекулярного тяжіння та хімічної спорідненості. Завершується цей процес відділення агрегатів злиплих частинок від рідкої фази, як правило, осадженням.

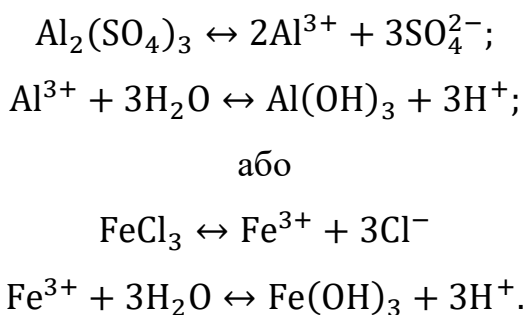
Розрізняють два типи коагуляції: у вільному об'ємі (у камерах утворення пластівців) та контактному (у товщі зернистого завантаження або у масі зваженого осаду).

Дисперговані, колоїдні та зважені частинки домішок води в більшості випадків мають слабкий негативний заряд, що зумовлює їх агрегатну стійкість у результаті виникнення міжмолекулярних сил відштовхування. Зниження

агрегативної стійкості домішок досягається додаванням до води спеціальних речовин – коагулянтів. Коагулянти у воді утворюють пластівці гідроксидів металів, які мають слабкий позитивний заряд, велику питому поверхню і високу адсорбційну здатність. Пластівці мають здатність вловлювати колоїдні та зважені частинки, агрегувати їх і швидко осідати у воді.

Як коагулянти зазвичай використовуються солі алюмінію або заліза – сульфати алюмінію, заліза (II, III), хлориду алюмінію, хлориду заліза (III), алюмінату натрію, оксихлориду алюмінію та ін. Можуть застосовуватися змішані коагулянти із зазначених солей, а також природні сполуки, містять зазначені солі, наприклад, глинозем, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$. При використанні сумішей $Al_2(SO_4)_3$ і $FeCl_3$ у співвідношеннях від 1:1 до 1:2 досягається найкращий результат коагулювання, ніж при роздільному використанні реагентів. Відбувається прискорене осадження пластівців. Крім цих коагулянтів можуть бути використані різні глини, алюміній-вмісні і залізо-вмісні відходи виробництва (травильні розчини); пасти, суміші, шлаки, що містять діоксид кремнію. Коагуляція в середовищі з підвищеною лужністю відбувається швидше, тому, якщо вода має низьку вихідну лужність,

При введенні в освітлювану воду коагулянтів відбувається їх гідроліз:



Утворені гідроксиди алюмінію та заліза є колоїдні речовини, які сорбують розвинену пластівчасту поверхню зважені дрібнодисперсні і колоїдні забруднення, а також бактерії, гумінові речовини і деякі розчинені сполуки, наприклад, іони важких металів.

Швидкість коагуляції залежить від концентрації суміші електролітів, що знаходяться у воді і вносяться в воду разом з коагулянтами. При малих концентраціях ефективність зіткнення часток близька до нуля. У міру зростання

концентрації швидкість коагуляції збільшується, але не всі зіткнення ефективні, таку коагуляцію називають повільною. При великій концентрації електроліту всі зіткнення частинок закінчуються утворенням агрегатів, тоді настає швидка коагуляція.

У полідисперсних системах коагуляція відбувається швидше, ніж у монодисперсних, тому як великі частки при осіданні захоплюють за собою більш дрібні.

На процес коагуляції впливають також концентрація водневих іонів у воді (рН), аніонний склад води, правильний вибір коагулянту, лужність води, температура, умови перемішування, швидкість змішування коагулянту з водою, вміст у воді природних суспензій.

Доза коагулянтів при обробці природних вод залежить від кольоровості або каламутності вихідної води і становить 25-80 мг/л. При очищенні стічних вод вид реагенту і його дозу слід приймати на підставі пробного коагулювання, за даними науково-дослідних організацій або по ДБН В.2.5-75 діє до: 2013. "Каналізація. Зовнішні мережі та споруди. Основні положення проектування" для різних галузей промисловості в залежності від виду і концентрації забруднюючих речовин. В цьому випадку доза для солей алюмінію і заліза становить 30-700 г/м³, вапна – 1000-2500 г/м³.

Застосування коагулянтів пов'язано з труднощами регулювання технологічного режиму роботи очисних споруд в умовах постійно мінливої якості води. Для стабілізації та інтенсифікації процесів очищення води за допомогою коагулянтів до останніх додають спеціальні речовини – флокулянти. Як флокулянти використовують високомолекулярні органічні і мінеральні сполуки, добре розчинні у воді. Вони належать до класу лінійних полімерів, для яких характерна ланцюгова форма макромолекул. Молекулярна маса флокулянтів знаходиться в межах від десятків тисяч до декількох мільйонів, довжина ланцюжка, що складається з ряду повторюваних ланок, досягає сотні нанометрів.

Як природні флокулянти використовують крохмаль, водоростеву крупку, білкові гідролізні дріжджі, картопляну мезгу, макухи та ін. Найбільш поширеними неорганічними флокулянтами є активований силікат натрію (активна кремнієва кислота) і активний діоксид кремнію ($x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$). Активна кремнієва кислота відноситься до флокулянтів аніонного типу. Із синтетичних флокулянтів застосовують насамперед органічний полімер поліакриламід (ПАА), який є аніонним флокулянтом. Випускають також флокулянти катіонного типу (ВА-2, ВА-3), які на відміну від флокулянта аніонного типу ПАА викликає утворення великих пластівців без обробки води коагулянтами.

Використання флокулянтів дозволяє знизити дози коагулянтів, зменшити тривалість процесу коагулювання, підвищити швидкість осадження утворюваних пластівців.

Механізм дії флокулянтів заснований на наступних явищах: адсорбції молекул флокулянта на поверхні колоїдних частинок, утворенні решітчастої структури молекул флокулянта, злипання колоїдних частинок за рахунок сил Ван-дер-Ваальса. ПАА утворює у воді довгі ланцюжки витягнутої або зігнутої форми. Через такі форми молекули ПАА адсорбція відбувається у різних місцях з декількома частинками гідроксиду, в результаті чого останні зв'язуються полімерними мітками у важкі, великі та міцні добре осідаючі агрегати. ПАА випускається у вигляді 7-9% гелю.

Флокулянти зазвичай застосовують на додаток до основного коагулянту, рідше самостійно. Доза аніонних флокулянтів на додаток до коагулянтів при очищенні промислових стічних вод $0,5-3 \text{ г/м}^3$, доза катіонних флокулянтів при тих самих умовах вище і становить $2,5-20 \text{ г/м}^3$. Середні дози флокулянтів $0,5-1 \text{ г/м}^3$.

Швидкість і ефективність процесу флокуляції залежать від складу стічних вод, їх температури, інтенсивності перемішування та послідовності введення коагулянтів і флокулянтів.

4.1.2. Спорудження коагуляції і флокуляції

Процес очищення стічних вод коагуляцією та флокуляцією складається з наступних стадій: дозування та змішування реагентів зі стічною водою, утворення пластівців та осадження пластівців. Приготування і дозування коагулянтів виробляють у вигляді розчинів або суспензій. Розчинення коагулянтів здійснюють у розчинних баках, концентрація розчину при цьому повинна складати 10-17%. Для перемішування в розчинні баки подають стиснене повітря через перфоровані труби. Концентровані розчини коагулянтів перемішують з водою у витратних баках лопатевими мішалками, повітрям або циркуляційними насосами до концентрації 1-10%, флокулянтів – до 0,1-1%.

Для змішування стічної води з коагулянтами застосовують змішувачі: дірчасті, перебірчасті, шайбові, вертикальні та механічні з лопатевими або пропелерними мішалками. У перших чотирьох типах апаратів змішування відбувається внаслідок зміни напрямку руху та швидкості потоку води, вони відносяться до гідравлічних. Дірчасті та перебірчасті змішувачі виконуються у вигляді прямокутного залізобетонного або металевого лотка з перегородками. У першому випадку в перегородці є отвори, у другому – отвори в середині або з боків, що прилягає до стінок змішувача. Швидкість руху води в лотку 0,6 м/с, в отворах перегородок або прорізів 1 м/с.

Вертикальний (вихровий) змішувач має нижню конічну, верхню циліндричну частину. Вода з коагулянтом надходить у конічну частину зі швидкістю 1 м/с, при русі її вгору до циліндричної частини швидкість зменшується до 25 мм/с, за рахунок чого й відбувається перемішування.

У механічних змішувачах – апаратах з мішалками, процес перемішування повинен бути рівномірним і повільним, щоб утворювані пластівці не руйнувалися при обертанні мішалки. Тривалість перебування води в змішувачах 1-2 хв.

Після змішування стічних вод з реагентом вода прямує в камери утворення пластівців, що використовуються для утворення пластівців коагулянтів.

Використовують перебірчасті, вихрові, коловоротні і з механічними мішалками камери (рис. 4.1).

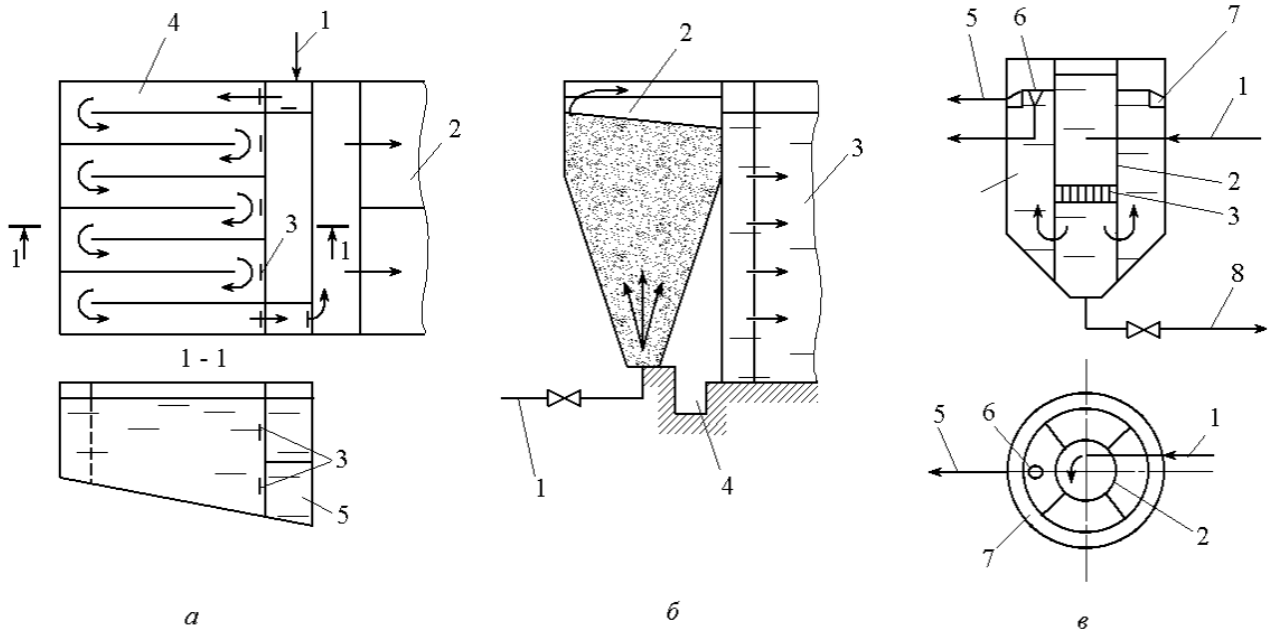


Рис. 4.1. Камери утворення пластівців

а – перебірчаста: 1 – стічна вода; 2 – відстійник; 3 – шибери; 4 – коридори;
5 – канал спорожнення

б – вихрова: 1 – стічна вода; 2 – збірний лоток; 3 – відстійник;
4 – збірний канал осаду

в – коловоротна: 1 – стічна вода; 2 – коловоротна камера утворення
пластівців; 3 – гасник турбулентності потоку; 4 – вертикальний змішувач; 5 –
відведення освітленої води; 6 – перелив; 7 – збірний лоток; 8 – відведення осаду

Перебірчаста камера являє собою резервуар, розділений вертикальними або горизонтальними перегородками на 8-10 коридорів, швидкість руху води становить 0,2-0,3 м/с, тривалість перебування 20-30 хвилин. Такі камери конструктивно поєднують з горизонтальними відстійниками. Вихрові камери працюють за принципом вихрових змішувачів. Швидкість руху води в нижній конічній частині 0,7 м/с, у верхньому перетині 4-5 мм/с, тривалість перебування 6-10 хв.

Коловоротна камера утворення пластівців конструктивно поєднується з вертикальними відстійниками, поєднуючись з його центральною трубою. У верхню частину змішувача вводиться стічна вода з обертальною швидкістю на

виході з сопла 2-3 м/с. У нижній частині камери перед виходом на відстійник знаходяться гасники обертального руху води. Тривалість перебування води в камері 15-20 хвилин.

Іноді змішувачі та камери утворення пластівців поєднують у єдину споруду. Часто стадії змішування, коагулювання та відстоювання також проводять в одному апараті.

Осадження пластівців відбувається у відстійниках і освітлювачах. Найбільш доцільною є двоступенева схема відстоювання стічних вод, коли на першому ступені здійснюється просте відстоювання у відстійнику без коагулянту, а на другому – відстоювання після попередньої обробки стічних вод коагулянтами і флокулянтами.

4.2. Флотація

4.2.1. Фізико-хімічні основи і способи флотації

Флотація – це процес, заснований на молекулярному злипанні колоїдних і дисперсних домішок з бульбашками повітря, спливання комплексу бульбашка-частка на поверхню води з утворенням піни. При цьому відбувається концентрування частинок в утвореному пінному шарі, потім піна видаляється з поверхні води.

Флотаційні установки використовуються для видалення із стічних вод масел, нафтопродуктів, смол, гідроксидів, ПАР, полімерів, волокнистих матеріалів, поділу мулових сумішей та ін. Флотацію застосовують для очищення стічних вод багатьох виробництв: нафтопереробних, штучного волокна, целюлозно-паперових, машинобудівних, харчових, шкіряних, хімічних.

Ефект прилипання залежить від змочуваності частки, яка характеризується величиною крайового кута θ (рис. 4.2). Чим більше крайовий кут змочування, тим більше гідрофобна поверхня частинки, тим більша ймовірність прилипання та міцність утримання бульбашки повітря на її поверхні. Зовнішнім проявом здатності рідини до змочуваності є величина поверхневого натягу її на границі з

газовою фазою, а також різниця протилежностей на кордоні рідкої та твердої фаз. Процес флотації йде ефективно з поверхневим натягом води не більше 60-65 мН/м.



Рис. 4.2. Схема прилипання бульбашки повітря до зваженої частинки

Інтенсифікація процесу флотації досягається гідрофобізацією поверхні дисперсних домішок реагентами, які вибірково сорбуються на поверхні частинок, знижуючи їх змочуваність, в результаті чого поліпшується прилипання частинок домішок до бульбашок повітря. В якості таких реагентів використовують коагулянти, флокулянти, для створення оптимального рН середовища застосовують вапно, кислоти, їдкий натр.

Флотованість частинок різної крупності залежить від розмірів і кількості бульбашок повітря (кращий ефект досягається при високому ступені насичення води бульбашками), поверхневого натягу води, присутності у воді домішок ПАВ, електролітів та ін.

Перевагами флотації є безперервність процесу, широкий діапазон застосування, невеликі капітальні та експлуатаційні витрати, високий ступінь очищення (95-98%), велика швидкість процесу в порівнянні з відстоюванням, можливість рекуперації речовин, що видаляються.

Залежно від методу насичення води бульбашками повітря, а, отже, від їх розмірів розрізняють наступні способи флотаційної обробки стічних вод:

- 1) флотація з виділенням повітря з розчину (вакуумна, напірна, ерліфтна);
- 2) флотація з механічним диспергуванням повітря (імпелерна, безнапірна, пневматична);

- 3) флотація з подачею повітря через пористі матеріали або перфоровані елементи (барботажна);
- 4) електрофлотація;
- 5) біологічна і хімічна флотація.

4.2.2. Флотаційні установки

Флотаційні установки можуть складатися з одного або двох відділень (камер). В однокамерних установках в одному й тому ж відділенні відбувається одночасно насичення рідини бульбашками повітря та спливання флотованих забруднень. У двокамерних установках, що складаються з приймального і відстійного відділення, у першому відбувається утворення бульбашок повітря і агрегатів бульбашка-частинка, а у другому – спливання шламу (піни) і освітлення рідини.

Найбільш поширене у процесах очищення стічних вод використовується напірна флотація. Вона дозволяє очищати стічні води з концентрацією суспензій до 4-5 г/л. Для збільшення ступеня очищення у воду додають коагулянти. Установки напірної флотації прості і надійні в експлуатації. Принципова схема напірної флотації приведена на рис. 4.3.

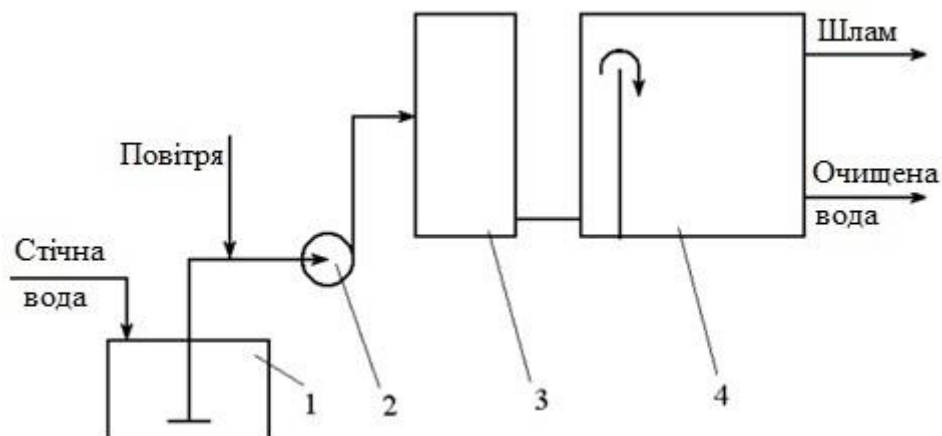


Рис. 4.3. Схема напірної флотації

1 – ємність; 2 – насос; 3 – сатуратор; 4 – флотатор

Установка для напірної флотації включає резервуар стічної води, насоси, ежектори або компресори, напірний резервуар для насичення води повітрям

(сатуратор), флотаційну камеру та обладнання для збору і видалення піни з забрудненнями.

З резервуара вода перекачується насосом, а у його всмоктувальний трубопровід надходить повітря. Утворена водоповітряна суміш прямує у напірну ємність, де під підвищеним тиском (0,15-0,4 МПа) повітря розчиняється в воді. При надходженні водоповітряного розчину у флотатор, який працює при атмосферному тиску, повітря виділяється у вигляді бульбашок і флотуються зважені частинки. Таким чином, утворення бульбашок газу відбувається внаслідок зменшення розчинності повітря в воді при зниженні тиску. Кількість розчиненого в сатураторі повітря має становити 1,5-5% об'єму оброблюваної стічної води. Розглянута схема є прямоточною.

Є й інші схеми напірної флотації: з рециркуляцією, коли в сатуратор подається 20-50% очищеної води; з частково прямоточною схемою, коли в сатуратор направляється 30-70% неочищеної води, а інша частина – відразу ж у флотатор; з робочою рідиною (рис. 4.4).

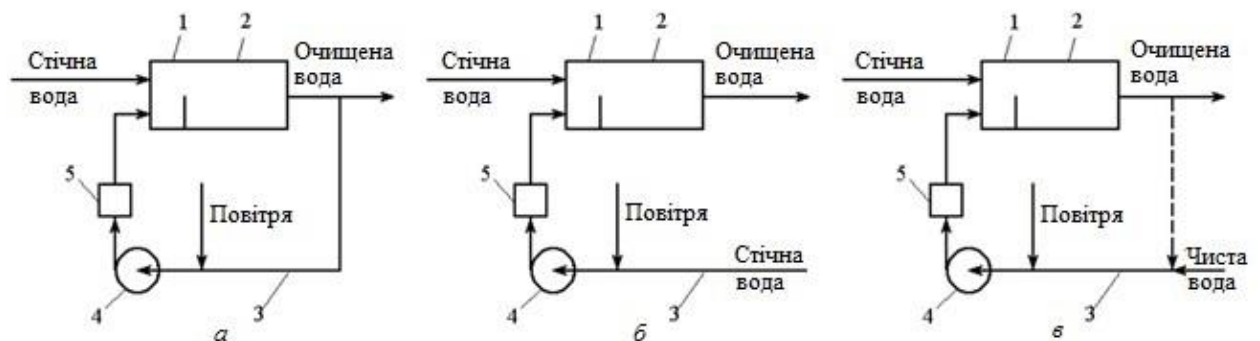


Рис. 4.4. Схеми подачі води при напірній флотації:
а – з рециркуляцією; б – з частково прямоточною схемою;
в – з робочою рідиною

1 – приймальне відділення; 2 – флотатор; 3 – лінія всмоктування;
4 – насос; 5 – напірний бак

Флотатори є відстійники радіального типу з вбудованою флотаційною камерою глибиною не менше 3 м, що має механізм для згрібання піни. Можуть бути прямокутні багатоканальні флотатори, їх глибина 1-1,5 м. Перші застосовуються з витратою води понад 100 м³/год., другі – до 100 м³/год.

Тривалість перебування води у флотаційній камері з напірної флотації становить від 5-7 до 20 хв.

Напірна флотація застосовується для очищення стічних вод від нафти, нафтопродуктів, жирів, масел, ПАР і волокнистих речовин.

У вакуумній флотації стічну воду попередньо насичують повітрям при атмосферному тиску в аераційній камері, а потім направляють у флотаційну камеру, де вакуум-насосом підтримується розрядка.

У ерліфтній флотації витрати енергії у 2-4 рази менше, ніж у напірній, але конструкція установки вимагає значного перепаду позначок за висотою між живильним резервуаром зі стічною водою, аератором і флотаційною камерою (до 20-30 м), що значно звужує сферу застосування цього методу (рис. 4.5).

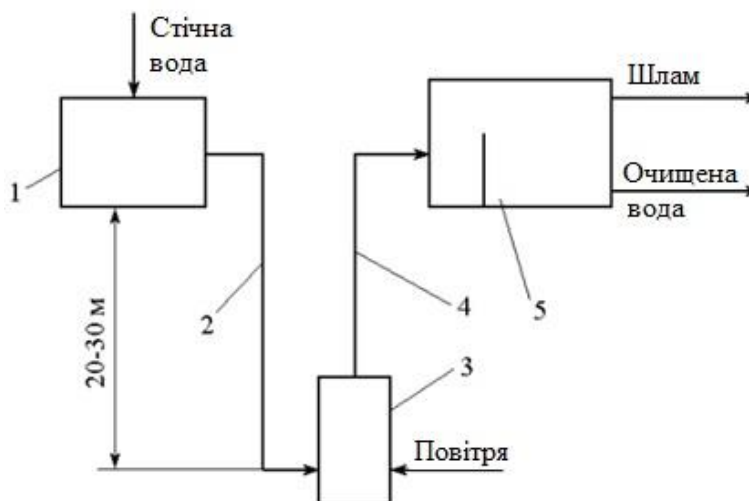


Рис. 4.5. Схема ерліфтної флотаційної установки

1 – ємність; 2 – трубопровід; 3 – аератор; 4 – труба ерліфта; 5 – флотатор

Флотація з механічним диспергуванням повітря здійснюється імпелерами-турбінками насосного типу. При обертанні імпелера в рідині виникає велике число дрібних вихрових потоків, які розбиваються на бульбашки певної величини. Такі установки застосовують для очищення стічних вод, з високим вмістом зважених часток (більше 2 г/л). Ефективність очищення імпелерної флотації залежить від швидкості обертання імпелера. Схема флотаційної машини з імпелером показана на рис. 4.6.

Стічна вода надходить у приймальну кишеню флотаційної машини і трубопроводом потрапляє в імпелер, який обертається на нижньому кінці вала. Вал укладений у трубку, через яку засмоктується повітря, тому як при обертанні імпелера утворюється зона зниженого тиску. Зазвичай флотаційна машина складається з декількох послідовно з'єднаних камер. Швидкість обертання імпелера 12-15 м/с, діаметр імпелера 600-700мм.

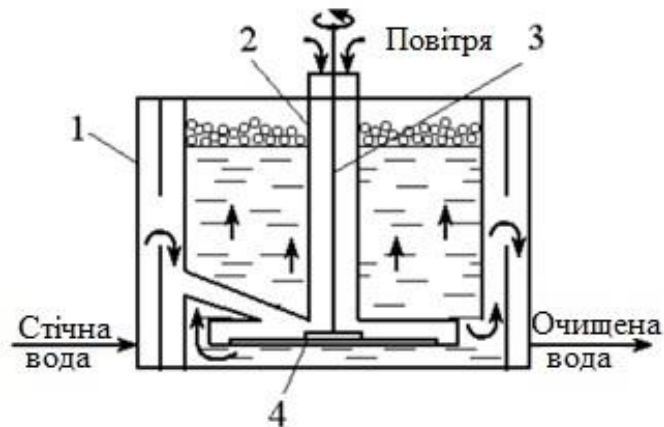


Рис. 4.6. Імпелерний флотатор

1 – камера; 2 – труба; 3 – вал; 4 – імпелер

У пневматичній флотації подрібнення бульбашок повітря досягається шляхом впуску повітря у флотаційну камеру через спеціальні сопла на повітророзподільних трубках, що укладаються на дно флотаційної камери. Такі установки застосовуються при очищенні стічних вод, що містять розчинені домішки, агресивні по відношенню до механізмів, які мають рухомі частини (насоси, імпелери).

Диспергування повітря в безнапірних установках відбувається за рахунок вихрових потоків, створюваних робочим колесом відцентрового насоса. Схема флотації аналогічна напірній, але в ній відсутній сатуратор, що і є перевагою безнапірної флотації.

Флотація повітря через пористі матеріали (барботажна) відрізняється простотою апаратурного оформлення процесу і відносно малими витратами енергії. Однак відбувається часте заростання і засмічення отворів пористого

матеріалу, а також є труднощі у підборі матеріалу з однаковими отворами пір, який забезпечує утворення дрібних і рівних за розмірами бульбашок.

Хімічна флоатація полягає у введенні в стічну воду хімічних реагентів, які виділяють бульбашки газу: O_2 , CO_2 , Cl_2 та ін. Бульбашки цих газів при деяких умовах можуть прилипати до нерозчинних зважених часток і виносити їх у пінний шар. Таке явище, наприклад, спостерігається обробкою стічних вод хлорним вапном з введенням коагулянтів.

Біологічна флоатація застосовується для ущільнення осаду з первинних відстійників. При цьому осад підігрівається парою в спеціальній ємності до 35-55°C і при цих умовах витримується кілька діб. У результаті діяльності мікроорганізмів виділяються бульбашки газу, які забирають частки осаду в пінний шар, де вони ущільнюються і зневоднюються. Таким шляхом за 5-6 діб вологість осаду можна знизити до 80% тим самим спростити його подальшу обробку.

Іонною флоатацією витягують з води іони. У стічну воду вводять повітря, розбиваючи його на бульбашки будь-яким з вищеописаних способів, і збирач (поверхнево-активна речовина, яка сорбується на частинках, знижує їх змочуваність, тобто. робить гідрофобними). Збирач утворює у воді іони, які мають заряд, протилежний заряду добувного іона. Іони збирача і забруднень концентруються на поверхні газових бульбашок і виносяться ними у піну. Цей процес можна використовувати для видалення зі стічних вод таких металів, як Mo , W , V , Pt , Re та ін.

Для видалення з води ПАР використовують пінну сепарацію або пінне фракціонування, засновані на селективній адсорбції одної або декількох розчинених речовин на поверхні газових бульбашок, які піднімаються наверх. Новоутворена піна збагачується адсорбованою речовиною, що і забезпечує фракціонування компонентів розчину. Процес аналогічний адсорбції на твердих сорбентах. У пінній сепарації одночасно з ПАР відбувається видалення з води суспендованих або емульгованих частинок, а також частково розчинених речовин. Для барботажу частіше застосовують дрібнопористі аератори.

4.3. Адсорбція

4.3.1. Фізико-хімічні основи процесу

Адсорбція використовується для глибокого очищення стічних вод від розчинених органічних речовин після біохімічної очистки, а також у локальних установках. Її застосовують для знешкодження стічних вод від фенолів, гербіцидів, ПАР, барвників, ароматичних нітросполук, пестицидів та інших органічних сполук. Адсорбція ефективна для вилучення цінних продуктів з метою їх регенерації, для видалення токсичних речовин, що перешкоджають біологічному очищенню, для глибокого очищення стічних вод, що використовуються в системах оборотного водопостачання.

Ефективність адсорбційного очищення досягає 80-95% і залежить від хімічної природи адсорбенту, величини адсорбційної поверхні та її доступності, від хімічної будови речовини та її стану у водному розчині.

Перевагою методу є можливість сорбції речовин з багатоконпонентних сумішей, також зі слабо концентрованих стічних вод, висока ефективність очищення.

Адсорбція розчинених речовин – результат переходу молекули розчиненої речовини з розчину на поверхню твердого сорбенту під дією силового поля поверхні. Спостерігається два види міжмолекулярної взаємодії: молекул розчиненої речовини з молекулами поверхні сорбенту і з молекулами води у розчині (гідратація). Різниця цих двох сил і визначає можливість утримування речовини на поверхні сорбенту. Чим більше енергія гідратації молекул розчиненої речовини, тим більше протидію відчують ці молекули при переході на поверхню сорбенту й тим слабше адсорбується речовина з розчину.

В якості сорбентів можуть служити різні штучні і природні пористі матеріали, перш за все активоване вугілля різних марок, силікагелі, зола, шлак, торф та ін. Мінеральні сорбенти – глини, силікагелі, алюмогелі, гідроксиди використовуються мало, тому що енергія взаємодії їх з молекулами води велика

і нерідко перевищує енергію адсорбції. Найбільш універсальними сорбентами є активне вугілля.

Активоване вугілля, призначене для очищення стічних вод, повинно бути відносно крупної пористості, щоб воно могло вловлювати великі і складні органічні молекули; мати невеличку утримуючу здатність при регенерації; не наражатися на стирання; не бути каталізаторами по відношенню до реакцій, що можуть протікати у водному середовищі; легко змочуватись водою; мати низьку вартість.

Для адсорбції з рідких середовищ застосовують порошкоподібні (розміри частинок менше 0,25 мм) і гранульовані (розміри частинок більше 1 мм) активоване вугілля БАУ, КАД-мелений, КАД-іодатний, АГ-2, АР-3, СКТ та ін.

У процесі адсорбційної доочистки активне вугілля видаляє з води біохімічно не окислені органічні речовини, мікрокількість іонів важких металів, радіоактивних ізотопів, хлоридів ртуті і золота, солей срібла, залишковий хлор, амонійний азот, бактеріальні та інші забруднення.

Одним з основних критеріїв оцінки адсорбційних властивостей сорбентів є ізотерма сорбції, яка аналітично у випадку розбавлених розчинів, що має місце при очищенні стічних вод, описується рівнянням Ленгмюра в наступному вигляді:

$$a = K_{\text{адс}} \cdot C_p,$$

де a – кількість поглиненого адсорбата одиницею об'єму або ваги адсорбенту (питома адсорбція), кг/кг; $K_{\text{адс}}$ – адсорбційна константа розподілу сорбата між сорбентом і розчином, що залежить від температури; C_p – рівноважна концентрація адсорбованої речовини в рідині, кг/кг.

Речовини, добре адсорбовані з водних розчинів активованим вугіллям, мають опуклу ізотерму адсорбції, погано адсорбовані – увігнуту. Ізотерми адсорбції в статичних і динамічних умовах наведені на рис. 4.7.

Швидкість процесу адсорбції залежить від концентрації, природи і структури розчинених речовин, температури води, виду і властивостей адсорбенту.

У загальному випадку процес адсорбції складається з трьох стадій: перенесення речовини зі стічної води до поверхні адсорбенту (зовнішньо-дифузійна область), перенесення речовини всередину зерен адсорбенту (внутрішньо-дифузійна область), власне адсорбційний процес.

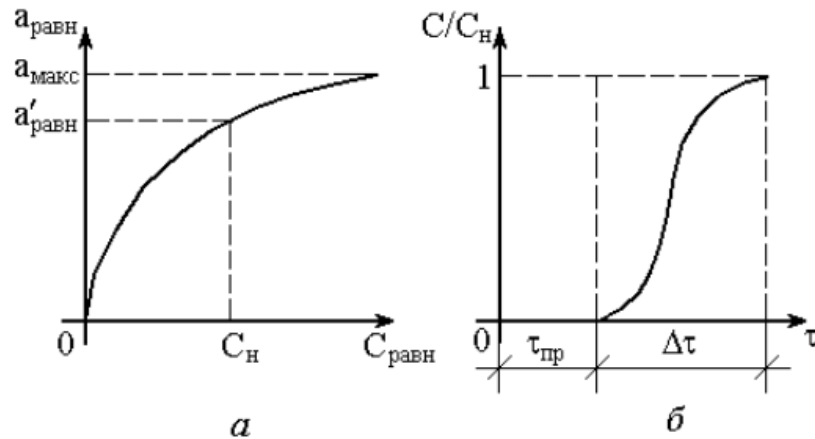


Рис. 4.7. Ізотерми адсорбції в статичних (а) і динамічних (б) умовах

Швидкість власне адсорбції велика, отже обмежувальною стадією може бути зовнішня або внутрішня дифузія, або обидві разом.

У зовнішньо-дифузійній області швидкість масо-переносу в основному визначається інтенсивністю турбулентності потоку, тобто швидкістю рідини. У внутрішньо-дифузійній області швидкість масо-переносу залежить від виду і розмірів пор адсорбенту, від форми і розмірів його зерен, від розміру молекул адсорбованих речовин. Рекомендовані для орієнтованих розрахунків значення швидкості води $V = 1,8$ м/год., діаметр зерна адсорбенту $d_z = 2,5$ мм. При менших значеннях процес лімітується по зовнішньо-дифузійній області, при великих – у внутрішньо-дифузійній.

4.3.2. Статична адсорбція

Процес сорбції може здійснюватися у статичних або динамічних умовах. При статичній адсорбції рідина не переміщається щодо частки сорбенту, а рухається разом з останньою. При цьому проводять інтенсивне перемішування за допомогою активного вугілля з розмірами частинок 0,1 мм і менше, в один або

кілька ступенів. Потім сорбент відділяється від води відстоюванням або фільтруванням. Статична одноступенева адсорбція застосовується, коли адсорбент дешевий або є відходом виробництва.

Більш ефективно процес протікає при використанні багатоступневих установок, виконуваний у прямоточному і протитечному варіантах. Схеми прямоточної установки з послідовним введенням сорбенту і з протитечним введенням сорбенту наведені на рис. 4.8.

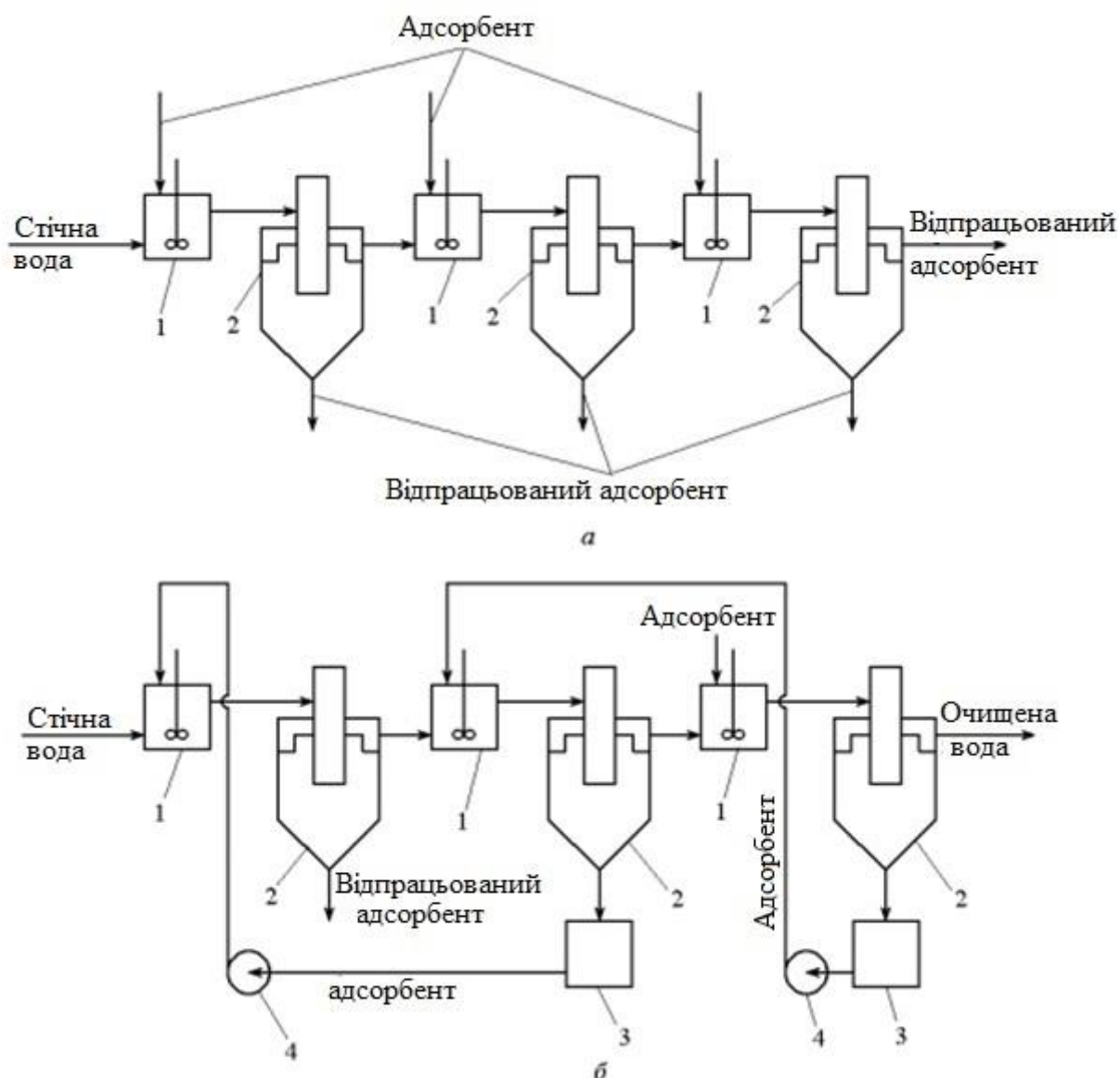


Рис. 4.8. Схема адсорбційних установок: а – з послідовним введенням сорбенту;
 б – з протитечним введенням сорбенту
 1 – змішувачі; 2 – відстійники; 3 – приймачі адсорбенту; 4 – насоси

При послідовному введенні сорбенту його подають у кожний ступінь і з нього ж відводять відпрацьований сорбент. У протитечній схемі адсорбент вводять одноразово в останній ступінь і він рухається назустріч стічній воді. Протитечні сорбційні установки застосовуються значно ширше завдяки більш економічному витрачання адсорбенту.

В основу розрахунку статичної адсорбції належить рівняння матеріального балансу:

$$ma + QC_k = QC_n$$

де m – кількість сорбенту, кг; Q – кількість стічних вод, м³/год.; C_n , C_k – відповідно початкова і кінцева концентрація домішок стічних вод, кг/м³.

Звідси, враховуючи, що $a = K_{\text{адс}} \cdot C_p$, отримуємо:

$$m = \frac{Q(C_n - C_k)}{K_{\text{адс}} C_p}$$

Кінцева концентрація забруднень у стічній воді після очищення в один і n ступенів, враховуючи що $C_p = C_k$, складатиме:

$$C_k = \frac{QC_n}{Q + K_{\text{адс}} m}; \quad C_{\text{пк}} = \left(\frac{Q}{Q + K_{\text{адс}} m} \right)^n C_n$$

Доза сорбенту, що вводиться в кожний ступінь, можна визначити:

$$m_n = \left(\sqrt[n]{C_n / C_{\text{пк}}} - 1 \right) Q / K_{\text{адс}},$$

необхідне число ступенів адсорбції дорівнює:

$$n = \frac{\lg C_n - \lg C_{\text{пк}}}{\lg(Q + K_{\text{адс}} m_1) - \lg Q}$$

Багаторазова обробка стічних вод сорбентом дозволяє більш повно використовувати поглинальну здатність і тим самим значно знизити його витрати.

4.3.3 Динамічна адсорбція

Найбільше практичне застосування до теперішнього часу отримали установки пів-періодичної дії (безперервної з води та періодичної з вугілля), в яких здійснюється процес адсорбції у динамічних умовах. Вода фільтрується

через шар сорбенту висотою 1-2 м із розміром зерен 0,8-5 мм. Швидкість фільтрування залежить від концентрації розчинених у воді речовин і становить 1-12 м/год. Найбільш раціональний напрямок фільтрування знизу до верху для рівномірного заповнення всього перерізу колони і витіснення бульбашок повітря з пор сорбенту. Втрати напору складають до 0,5 м на 1 м шару завантаження. Шари адсорбенту відпрацьовуються поступово, в одній колоні процес ведуть до проскакування, потім адсорбент вивантажують на регенерацію. Для безперервної організації процесу використовують кілька колон (рис. 4.9). Такою схемою дві колони працюють послідовно, третя знаходиться на регенерації.

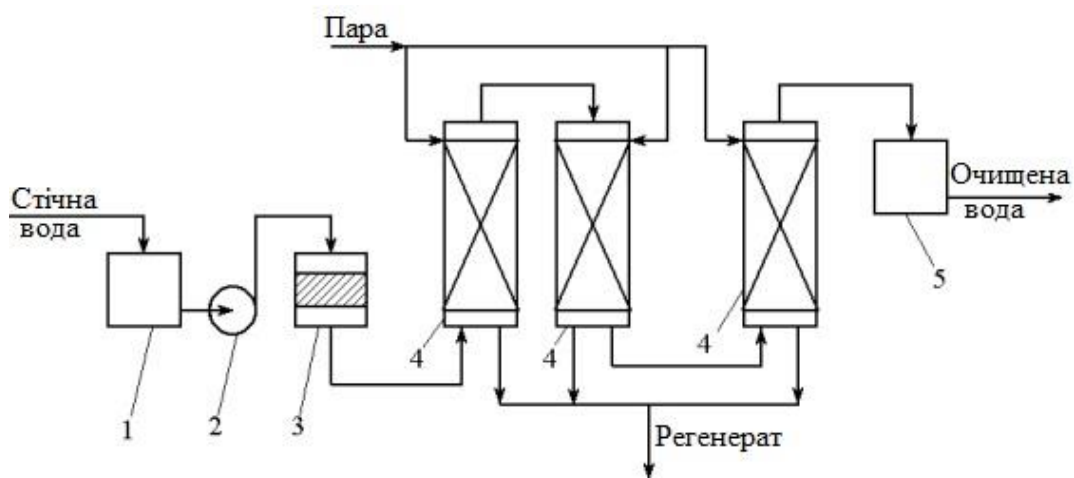


Рис. 4.9. Схема безперервної адсорбційної установки
 1 – усереднювач; 2 – насос; 3 – фільтр;
 4 – адсорбційні колони (фільтри); 5 – ємність

З мірою насичення адсорбенту перший за ходом руху води адсорбер відключається на регенерацію, а який пройшов регенерацію, включається останнім за ходом руху води.

Адсорбція в динамічних умовах у стаціонарному шарі дозволяє більш повно використовувати ємність сорбенту, отримати стійкі, надійні результати, провести автоматизацію процесу.

У інженерних розрахунках адсорбції з водних середовищ часто використовують формулу для визначення тривалості захисної дії насипного фільтра T :

$$T = k_{з.д.} H - \tau,$$

де $k_{з.д.}$ – коефіцієнт захисної дії, який визначається експериментально;
 H – висота шару завантаження; τ – втрата часу захисної дії.

Відносно високому вмісті у стічній воді дрібнодиспергованих зважених часток, замулюються сорбенти, а також у разі, якщо рівновага встановлюється повільно, раціонально застосовувати процес з псевдозрідженим шаром сорбенту. Псевдозрідження шару настає при підвищенні швидкості потоку стічної води, що проходить від низу до верху, до такої величини, при якій зерна шару який розширився починають інтенсивне і безладно переміщуватися в об'ємі шару, що зберігає постійну для даної швидкості висоту. При розмірах часток активованого вугілля 0,25-1 мм, швидкість потоку води становить 10-20 м/год., при розмірах зерен 1-2,5 мм - 30-40 м/год.

Гідравлічний опір у киплячому шарі в порівнянні з нерухомим менше, а швидкість масообміну вище у результаті використання більш дрібних частинок адсорбенту. Однак у киплячому шарі зменшується адсорбційна ємність і коефіцієнт захисної дії через інтенсивне перемішування частинок по висоті шару, велике винесення сорбенту, складніше конструкція адсорберів.

Якщо з колони з нерухомим шаром сорбенту відводити відпрацьований, або так званий, "мертвий" шар і одночасно вводити в неї таку ж кількість свіжого сорбенту, то колона буде працювати безперервно. У таких установках з рухомим шаром адсорбенту процес адсорбції і регенерації йде безперервно, що дозволяє значно інтенсифікувати процес очищення.

4.3.4. Адсорбційні апарати і схеми адсорбційних установок

Найчастіше у практиці водоочищення використовуються апарати з нерухомим, який щільно рухається, псевдозрідженим шаром поглинача (сорбція у динамічних умовах), а також апарати, в яких забезпечується інтенсивне перемішування води з порошкоподібним сорбентом (сорбція у статичних умовах).

Як адсорбери застосовують конструкції безнапірних відкритих і напірних фільтрів із завантаженням у вигляді щільного шару гранульованого вугілля висотою до 2,5-2,7 м. Розрізняють горизонтальні і вертикальні фільтри, останні можуть бути кільцевими. Вода в таких апаратах рухається від низу до верху, заповнюючи весь переріз. Діаметри сорбційних фільтрів від 1,0 до 3,4 м, висота приймається конструктивно. Умовою застосування таких апаратів є практично повна відсутність суспензій у воді яка очищується, не більше 5 мг/л, щоб уникнути забивання адсорбенту. Використовуються вони при регенеративному очищенні локальних стічних вод з метою утилізації виділених речовин. У них здійснюється власне адсорбція, десорбція (найчастіше водяною парою) і охолодження.

В установках з рухомим шаром адсорбенту від низу до верху йде вода яка очищається, зверху вниз під дією сили тяжіння – адсорбент. При цьому колона ділиться на кілька зон: адсорбційну, ректифікаційну, десорбційну. У адсорбційній зоні стічна вода взаємодіє з шаром, активного вугілля, при цьому поглинаються компоненти які витягуються, а очищена вода відводиться з установки. У десорбційній і ректифікаційній зонах відбувається відповідно виділення поглинутих компонентів і регенерація адсорбенту.

Установки з псевдозрідженим шаром можуть бути періодичної і безперервної дії. У промисловості зазвичай застосовуються безперервно діючі багатокамерні адсорбери з киплячим шаром. Киплячий шар не замулюється зваженими речовинами, має менший гідравлічний опір у порівнянні з нерухомим шаром, а швидкість масообміну вище в результаті використання менших частинок активного вугілля.

Показником роботи адсорберів з псевдозрідженим шаром є відносне розширення шару H/H_0 (H – висота псевдозрідженого, H_0 – висота нерухомого шару). Оптимальне значення $H/H_0 = 1,4-1,6$, що регулюється швидкістю подачі води.

Найпростіший однокамерний адсорбер є вертикальний циліндричний апарат, в якому рідина рухається від низу до верху, підтримуючи шар адсорбенту

в підвішеному стані. Очищена вода видаляється через циклон пристрій, що служить для виділення з рідини захоплених нею дрібних частинок адсорбенту.

Активоване вугілля подається в адсорбери у вигляді 15-20% суспензії з водою, в одноярусному адсорбері під решітку, у багатоступінчастому – на верхній ярус. Сходинок (яруси, секції) з'єднані між собою переточними конічними трубками, якими надлишок вугілля з вищого ярусу перетікає на нижній. Оптимальне число секцій – три-чотири. Відпрацьоване вугілля відводиться на регенерацію, яка здійснюється в окремому апараті.

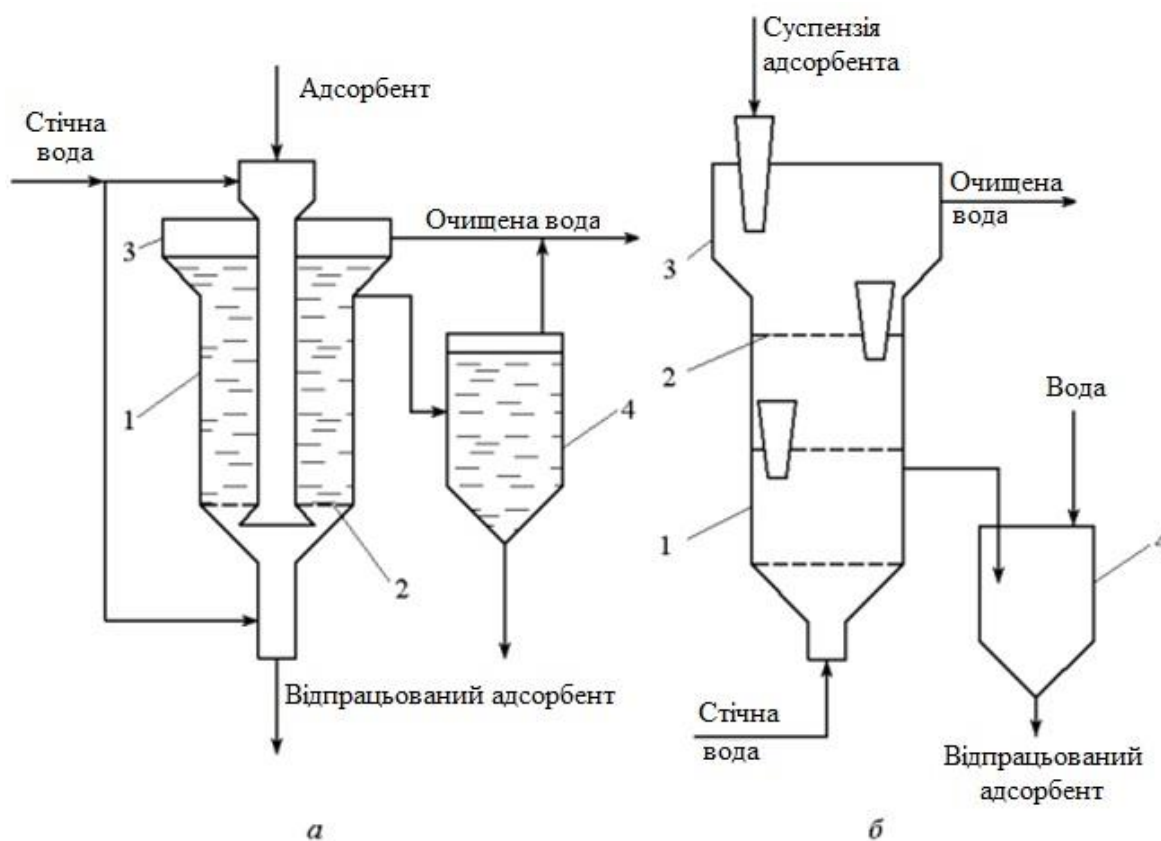


Рис. 4.10. Схеми адсорберів з псевдозрідженим шаром сорбенту:
 а – циліндричний одноярусний; б – триярусний
 1 – корпус апарату; 2 – решітка; 3 – відстійна зона; 4 – збірник відпрацьованого сорбенту

Схеми адсорберів безперервної дії з киплячим шаром адсорбенту наведені на рис. 4.10. На рис. 4.11. показано безперервно діючу схему адсорбційної установки з апаратами киплячого шару.

4.3.5. Методи регенерації адсорбентів

Регенерація адсорбенту (активного вугілля) є важливою стадією адсорбційної очистки. Мета регенерації – з одного боку, десорбція адсорбованих з води домішок або деструктивне їх руйнування і, з іншого боку, відновлення адсорбційної здатності активного вугілля. Застосовують деструктивні і регенеративні методи регенерації. До перших відносяться термічні і хімічні окислювальні процеси, до других – десорбція насиченою або перегрітою водяною парою, нагрітим інертним газом, екстракція органічними розчинниками. Розробляються біологічні методи регенерації вугілля.

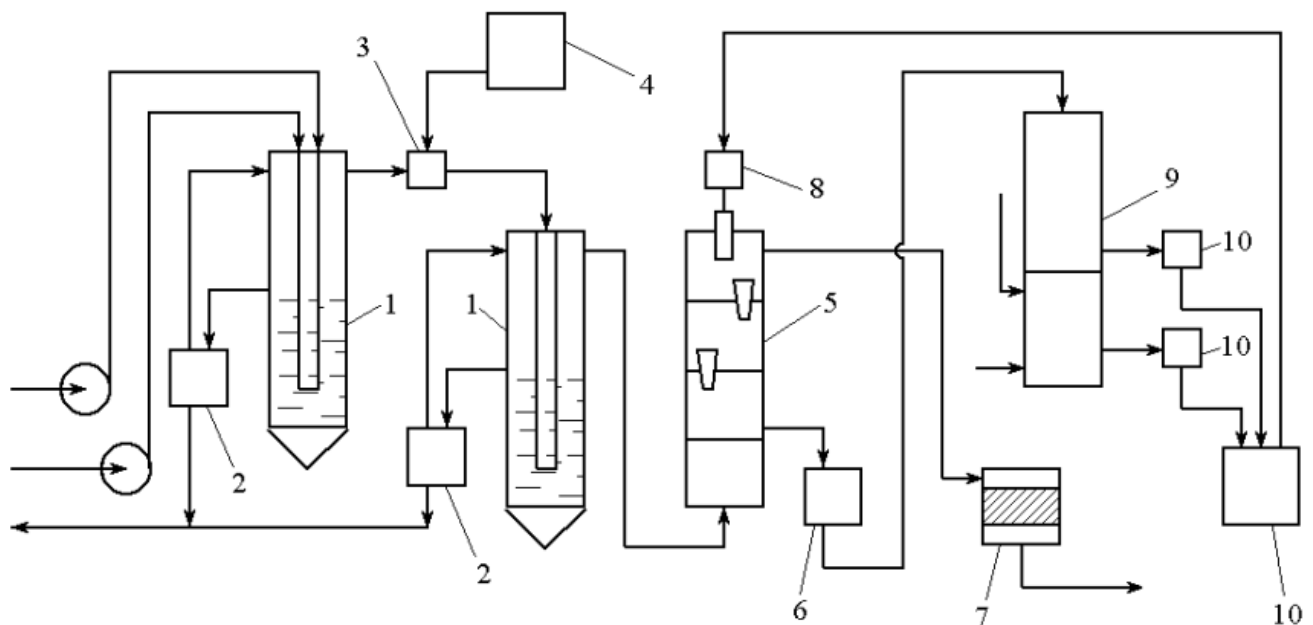


Рис. 4.11. Схема очищення стічних вод анілінофарбового виробництва адсорбцією

*1 – освітлювачі зі шаром зваженого осаду; 2 – осадочні уцілювачі;
3 – змішувач; 4 – бак вапняного молока; 5 – багатоярусний протічний адсорбер;
6 – уцілювач вугілля; 7 – фільтр; 8 – дозатор активного вугілля;
9 – піч регенерації й активації вугілля в псевдозрідженому шарі; 10 – збірники регенованого й активованого вугілля*

Вибір того чи іншого способу регенерації залежить від конкретних умов і впливає на вартість адсорбційного очищення. Часто зазначені способи комбінуються один з одним.

Найчастіше для десорбції активного вугілля застосовують насичену або перегріту водяну пару з температурою 200-300°C з надмірним тиском 0,3-0,6

МПа, так, наприклад, регенеруються легко-летючі органічні речовини. Витрата пара 2,5-3 кг на 1 кг що відганяє речовини, для високо-киплячих у 5-10 разів більше. Після десорбції пари конденсуються і речовина витягується з конденсату, об'єм якої становить 5-7,5% від об'єму стічних вод.

При використанні повітря його температура не перевищує 120-140°C, інертних або димових газів 300-500°C. Їх пропускають через насичене летючими сполуками активне вугілля з подальшим різким охолодженням газів у теплообміннику. Сконденсований продукт направляють на утилізацію, а газ який десорбується знову використовують для очищення активованого вугілля.

При термічній регенерації пропіканням відпрацьоване активоване вугілля нагрівають при температурі 500-1000°C без доступу повітря у спеціальних печах. При термічній регенерації перегрітою водяною парою процес ведуть при температурі 700-800°C у безкисневому середовищі. Термічна регенерація пов'язана з втратою 5-10% адсорбенту.

Як десорбенти можуть бути використані які легко переганяють з водяною парою органічні розчинники (рідкофазна десорбція екстракцією) – бензол, толуол, бутилацетат, діхлоретан, метиловий спирт та ін. Процес десорбції здійснюють при нагріванні або на холоді, після закінчення десорбції розчинник відганяють з сорбенту гострою водяною парою або іншим теплоносієм.

Для десорбції слабких органічних електролітів хімічної регенерації їх переводять у дисоційовану форму. При цьому іони переходять у розчин, укладений в порах вугілля, звідки вони вимиваються гарячою водою або розчином кислот (для видалення органічних основ) або розчином лугів (для видалення кислот).

При біологічній регенерації адсорбент завантажують у рециркульовану суспензію активного мулу, яку безперервно аерують. При цьому відбувається біохімічне окислення адсорбованих речовин. Біологічна регенерація дозволяє продовжити термін використання сорбенту в десятки разів.

У тому випадку, коли адсорбовані речовини не становлять цінності, проводять деструктивну регенерацію хімічними реагентами – хлором, озоном та ін.

Доцільність застосування того чи іншого методу регенерації активного вугілля визначається техніко-економічними параметрами процесу.

4.4. Іонний обмін

4.4.1. Фізико-хімічні основи процесу

Іонний обмін застосовують для глибокого очищення стічних вод від іонів кольорових і важких металів, коригування мінерального складу очищених стічних вод (пом'якшення, зниження загального солемісту), видалення ряду органічних (фенолів, кислот, ароматичних і алифатичних амінів, ПАР та ін.) і неорганічних (ціанідів, миш'яку, радіоактивних речовин) речовин.

Метод дозволяє витягувати й утилізувати цінні речовини та очищати стічну воду до гранично допустимих концентрацій з подальшим її використанням у технологічних процесах або в системах оборотного водопостачання.

Іонний обмін набув значного поширення зі знесолення в процесі водопідготовки. Стічні води, що подаються на установку, не повинні містити понад 3 г/л солей і 8 мг/л зважених речовин і ГПК.

Іонний обмін є процес взаємодії розчину з твердою речовиною – іонітом, що володіє здатністю обмінювати іони, які містяться в ньому, на іони, присутні в розчині. Іоніти, що володіють кислотними властивостями (катионіти), здатні поглинати з розчинів електролітів позитивні іони, а лужними властивостями (аніоніти) – негативні іони. Якщо іоніти обмінюють катіони і аніони, їх називають амфотерними.

Поглинальна здатність іонітів характеризується обмінною ємністю, яка визначається числом еквівалентів іонів, що поглинаються одиницею маси або об'єму іоніту. Розрізняють повну, статичну і динамічну обмінні ємності. Повна обмінна ємність – це кількість речовини, поглиненої до повного насичення

іоніту; статична (рівноважна) ємність – кількість речовини, поглиненої при рівновазі у даних робочих умовах; динамічна ємність іоніту до "проскакування" іонів у фільтрат, що визначається в умовах фільтрації. Динамічна ємність менше статичної, остання менше повної.

Іоніти поділяються на мінеральні та органічні, штучні (синтетичні) і природні. До неорганічних природних іонітів відносяться цеоліти, глинисті мінерали, польові шпати та ін., до неорганічних синтетичних – силікагелі, пермутити та ін. Органічні природні іоніти одержують хімічною обробкою вугілля, целюлози і лігніну. Однак провідна роль належить органічним штучним іонітам – іонообмінним смолам. Вони є високомолекулярні сполуки, вуглеводневі радикали які утворюють просторову сітку (каркас) з фіксованими на ній іонообмінними функціональними групами. Каркас називається матрицею, що обмінює іони – проти-іонами. Кожен проти-іон з'єднаний з протилежно зарядженими іонами, званими фіксованими або анкерними. Матрицю в загальному вигляді позначають R, активну групу вказують повністю. Наприклад, сульфокатіоніти записують як RSO_3H , де R – матриця, H – проти-іон, SO_3 – анкерний іон.

Розрізняють такі види іонітів:

- 1) сильнокислотні катіоніти, що містять сульфогрупи SO_3H або фосфорнокислі групи $PO(OH)_2$;
- 2) сильноосновні аніоніти, що містять четвертинні амонієві підстави NR_3OH ;
- 3) слабокислотні катіоніти, що містять карбоксильні $COOH$ і фенольні групи C_6H_5OH , які дисоціюють при $pH > 7$;
- 4) слабоосновні аніоніти, що містять первинні NH_2 і вторинні NH аміногрупи, які дисоціюють при $pH < 7$;
- 5) іоніти змішаного типу (поліфункціональні), що проявляють властивості суміші сильних і слабких кислот і основ;
- 6) іоніти зі змінною обмінною ємністю в широкому інтервалі pH (амфотерні), вони ведуть себе як суміші кислот і основ різної сили.

Особливу групу представляють окислювально-відновні полімери (редоксіти), здатні до окисно-відновних реакцій.

Катіони як проти-іонів можуть містити іони водню або металів, аніони можуть перебувати у гідроксильній або сольовій формі, тобто утримувати іони тих чи інших кислот.

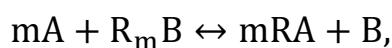
Найбільш відомими у вітчизняній практиці катіонітами є сульфоуглі марок СМ і СК, катіоніти КУ-1, КУ-2, КБ, КФ; аніонітами – АН-2ФН, АН-18-8, АВ-17-8 та ін.

Характерною особливістю іонітів є їх оборотність, тобто можливість проведення реакцій у прямому і зворотному напрямках, що лежить в основі їх регенерації.

Процес перенесення речовини при іонному обміні може бути представлений у кілька стадій: дифузія іонів з розчину через прикордонну плівку рідини до поверхні іоніту, дифузія іонів всередину зерна іоніту, хімічна реакція обміну іонів; дифузія витіснених проти-іонів з об'єму зерна до його поверхні, дифузія проти-іонів від поверхні іоніту в розчин.

Швидкість іонного обміну визначається самою повільною з цих стадій – дифузією в плівці рідини та зерні іоніту. Хімічна реакція іонного обміну протікає швидко і не визначає сумарну швидкість процесу.

Реакції іонного обміну проходять внаслідок різниці хімічних потенціалів, що обмінюються іонами і в загальному вигляді можуть бути представлені таким чином:



або відповідно для катіонітів і аніонітів:



Слабо-основні аніоніти обмінюють аніони сильних кислот і не здатні до обміну аніонів слабких мінеральних кислот. Сильно-основні аніоніти обмінюють аніони слабких кислот тільки при відсутності у воді сильних кислот і їх солей. З

огляду на більш високу їх вартість, їх слід застосовувати переважно для вилучення аніонів слабких кислот.

Процес регенерації іонітів складається з трьох стадій: розпушування іоніту, власне регенерації та відмивання іоніту від продуктів регенерації й надлишку речовини яка регенерує. Об'єм промивної води зазвичай становить 75-100% об'єму регенераційних розчинів.

Регенерація катіоніту здійснюється промиванням його 7-10% розчинами сильних кислот – соляної, азотної, сірчаної (Н-форма) або концентрованими розчинами натрієвих солей (Na-форма).

Регенерація слабо-основних аніонітів здійснюється 4-6% водними розчинами NaOH, Na₂CO₃ або 5-10% розчином NH₄OH Регенерацію сильно-основних аніонітів проводять 6-8% розчином NaOH. Після регенерації іонітів здійснюють їх відмивання знесолею водою.

Іоніти в контакт з водою не розчиняються, але поглинаючи деяку кількість води, набухають, збільшуючи свій об'єм у 1,5-3 рази. Збільшення впливає на повноту і швидкість обміну іонів, а також на селективність іоніту. Встановлено ряди іонів з енергії їх витіснення з сильно- і слабо-кислотних катіонітів. Наприклад, для сильно-кислотного сульфокатіоніта КУ-2 отримано наступний ряд:

$H^+ < Na^+ < Mg^{2+} < Zn^{2+} < Co^{2+} < Cu^{2+} < Cd^{2+} < Ni^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Pb^{2+} < Ba^{2+}$. Для слабо-кислотного катіона КБ-4: $Mg^{2+} < Ca^{2+} < Ni^{2+} < Co^{2+} < Cu^{2+}$.

Для більшості аніонів характерний наступний ряд: $SO_3^{2-} < NO_3^- < Cl^-$

Іоніти випускають у вигляді порошоків, зерен, волокнистого матеріалу, листів, плиток.

4.4.2. Установки іонного обміну

Процеси іонообмінного очищення стічних вод, які включають стадії вилучення домішок і регенерації іонітів, здійснюються в апаратах періодичної (фільтрах) або безперервної дії.

Фільтр періодичної дії є закритий циліндричний резервуар з розташованим у днища щільним дренажним пристроєм, що служить для рівномірного відведення води по всьому перетину фільтра (рис. 4.12.а).

Висота шару завантаження іоніту 1,5-3,0 м. Стічна вода може подаватися зверху чи знизу, а розчин що регенерує зверху. Швидкість фільтрування від 8 до 25 м/год. в залежності від вмісту іонів у воді яка очищується.

На тривалість фільтраційного циклу великий вплив має наявність зважених речовин, тому перед подачею води на установку слід забезпечити їх максимальне видалення.

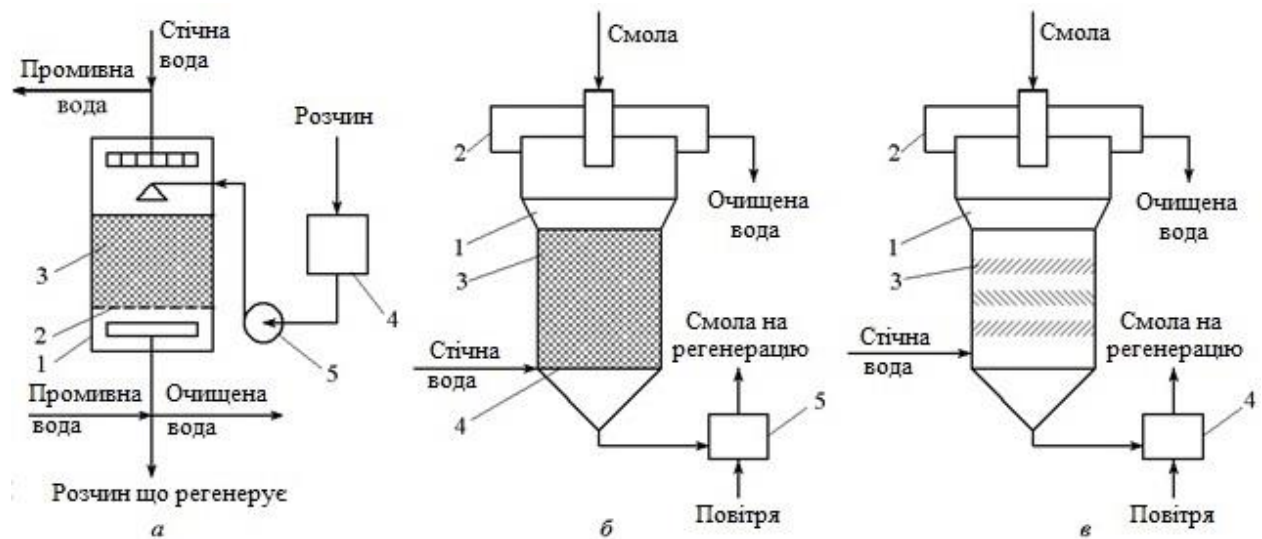


Рис. 4.12. Схеми іонообмінних установок:

а – періодичної дії:

1 – корпус; 2 – решітка; 3 – шар іоніту; 4 – бак з розчином, що регенерує; 5 – насос;

б – з рухомому шаром іоніту:

1 – корпус; 2 – розділова зона; 3 – шар смоли; 4 – тарілка; 5 – ерліфт;

в – з псевдозрідженим шаром іоніту:

1 – корпус; 2 – розділова зона; 3 – тарілки; 4 – ерліфт

При очищенні стічних вод, забруднених зваженими речовинами, застосовують іонообмінні колони з псевдо-зрідженим шаром іоніту, в яких

процес здійснюється безперервно. При цьому зменшуються витрати смоли, реагентів для регенерації, промивної води, що використовується обладнання більш компактно (рис. 4.12.в).

До апаратів безперервної дії відносяться також колони з рухомим шаром іоніту. Стічна вода в них подається знизу, смола – зверху (рис. 4.12.б).

На рис. 4.13 наведена технологічна схема іонообмінної очистки стічних вод виробництва хлораніліну на катіоніті КУ-2 у водневій формі.

Підкислена стічна вода з резервуару I насосом II подається на фільтр 4, де з неї виділяються які випали при підкисленні домішки. Фільтрат через напірний бак 5 надходить у блок послідовно розташованих іонообмінних колон 6. Зазвичай дві колони працюють у режимі іонного обміну, а одна регенерується. З вимірнику 8 регенераційний аміачно-метанольний розчин подається у колону який регенерує знизу вгору, через той же вимірник надходить підігріта до 35-40°C вода для промивання колони яка вже регенерувалась.

Відпрацьований регенераційний розчин випускається в приймач 12, звідки подається в колону ректифікації 9 для відгону метанолу і аміаку. Дистилят є аміачно-метанольний розчин, що повертається на регенерацію катіоніту, кубовий продукт направляється у відстійний-роздільник фаз 10; водний шар повертається в резервуар стічної води 1, а шар сирих амінів направляється на розгонку й утилізацію. Після регенерації водно-метанольним розчином аміаку катіоніт для переходу в водневу форму промивають 8-10% розчином соляної кислоти, що надходить з ємності 3.

Кислота, що витікає з колони, збирається в ємність 13 і звідти подається у вимірники 2 для регулювання рН стічної води. Очищена стічна вода має слабо-кислу реакцію і повинна перед скиданням нейтралізуватися вапняним молоком, яке подається з дозатора 7.

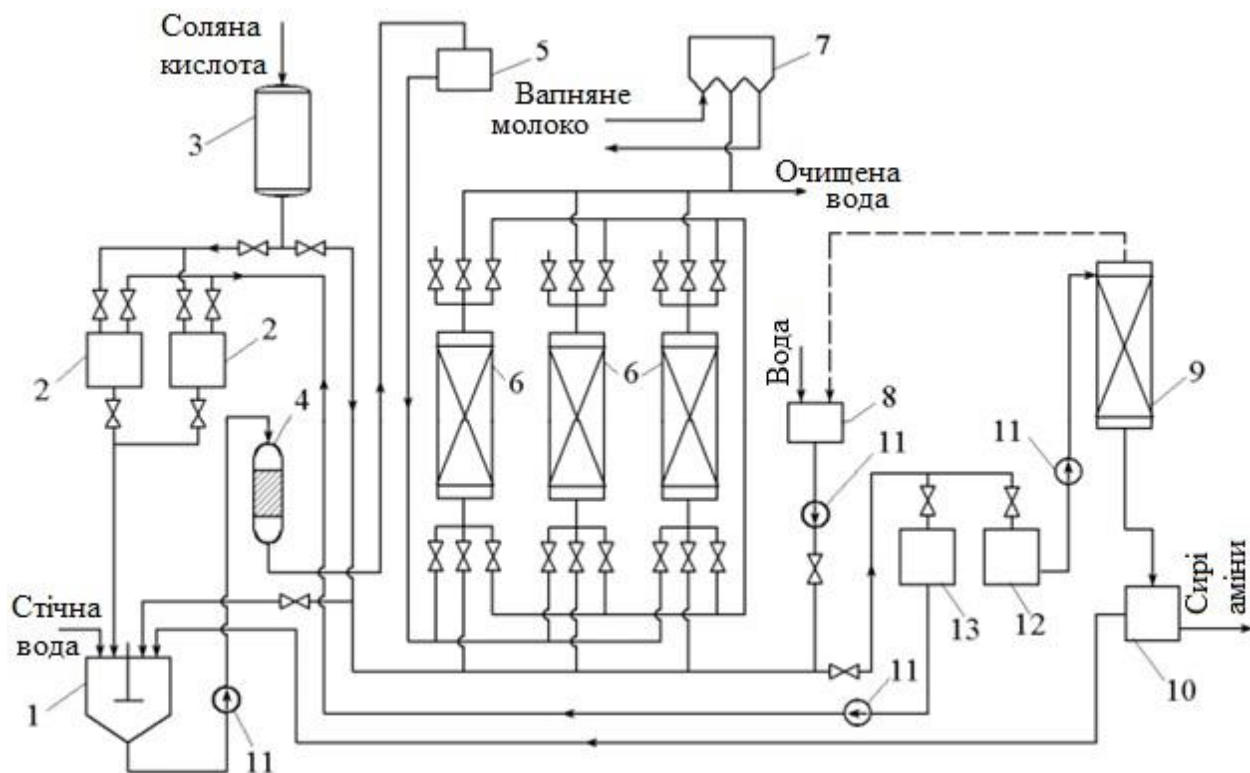


Рис. 4.13. Схема іонообмінної очистки стічних вод виробництва хлораніліну
 1 – резервуар стічної води; 2 – вимірники HCl ; 3 – збірник HCl ; 4 – фільтр;
 5 – напірний бак; 6 – іонообмінні колони; 7 – дозатор вапняного молока;
 8 – вимірник регенераційних розчинів; 9 – колона ректифікації; 10 – відстійник-роздільник;
 11 – насоси; 12 – приймач регенераційних розчинів; 13 – ємність відпрацьованої HCl

4.5. Екстракція

4.5.1. Фізико-хімічні основи процесу

Рідинна екстракція застосовується для очищення виробничих стічних вод, що містять феноли, масла, органічні кислоти, анілін, іони металів та ін. При відносно високому їх вмісті, що дозволяє компенсувати витрати на витяг. Для більшості продуктів застосування екстракції доцільно при концентрації їх вище 3-4 г/л.

Найбільш широко методи екстракції використовуються для очищення стічних вод підприємств з термічної переробки твердих палив (кам'яного і бурого вугілля, сланців, торфу), що містять значну кількість фенолів. Ефективність вилучення фенолів зі стічних вод досягає 92-98%.

Екстракційний метод заснований на розподілі забруднюючої речовини між взаємно нерозчинними рідинами відповідно до його розчинності в них. Вилучена речовина розподіляється між водою і доданим розчинником відповідно до закону рівноважного розподілу:

$$K_p = C_e / C_v,$$

де C_e і C_v – концентрації вилученої речовини відповідно в екстрагенті та у воді при сталій рівновазі.

Коефіцієнт розподілу K_p характеризує динамічну рівновагу при екстракції і залежить від природи компонентів системи, наявності домішок у воді і екстрагенті і температури.

При досягненні рівноваги концентрація екстрагується речовини в екстрагенті значно вище, ніж у стічній воді. Сконцентроване в екстрагенті речовина відділяється від розчинника і може бути утилізована. Екстрагент після цього повертається в технологічний процес очищення.

У ряді випадків процес екстракції ускладнюється внаслідок хімічної реакції, що протікає в об'ємі або на поверхні розділу фаз, в результаті чого молекули розчиненої речовини реагують з компонентами розчинника. Хімічна реакція призводить до утворення нових хімічних сполук, впливає на швидкість екстракції. Це, наприклад, має місце під час добування кислих органічних сполук – оцтової і бензойної кислот, фенолу з водних розчинів.

Як екстрагентів для вилучення домішок з води використовують різні органічні розчинники: прості і складні ефіри (бутил- та ізобутілацетат, діізопропіловий і діетиловий ефіри), спирти, чотирихлористий вуглець, бензол, толуол, хлорбензол. Застосовується екстракція сумішшю розчинників. Як екстрагенти економічно вигідно використовувати різні технічні продукти і відходи виробництва.

До екстрагенту для очищення стічних вод ставляться такі вимоги: високий коефіцієнт розподілу, селективність, він повинен мати найбільшу розчинну здатність по відношенню до компоненту який витягується і низьку розчинність у воді, значно відрізнятися щільністю від щільності води, мати велику різницю в

температурах кипіння з екстрагованих речовин, не взаємодіяти з екстрагованими речовинами, бути нешкідливим, вибухобезпечним і вогнестійким, не викликати корозію матеріалів апарату, мати низьку вартість.

4.5.2. Методи екстрагування

Очищення стічних вод екстракцією складається з декількох стадій: змішування стічної води з органічними екстрагентами, поділ утворених рідких фаз, регенерація екстрагенту з екстракту та рафінату.

Методи екстрагування за способом контакту екстрагента і стічної води поділяються на перехресно проточні (одно- і багаторазові обробки води свіжими порціями екстрагента), поступово-протиточні (перемішування води і екстрагенту в ряді апаратів, що працюють за принципом протитечії) і безперервно-протиточні (перемішування води і екстрагенту в одному апараті за принципом протитечії з подальшим поділом). Практичне застосування отримали два останніх методи.

При багатоступінчастій перехресно проточній схемі процес відбувається в статичних умовах, вимагає великої витрати екстрагента, тому неекономічний і на практиці водоочищення не застосовується. При ступенево-протиточній екстракції (рис. 4.14.а) вода і екстрагент рухаються назустріч один одному, при цьому досягається висока ефективність очищення. Кожна ступінь включає змішувач фаз і відстійник для їх гравітаційного поділу.

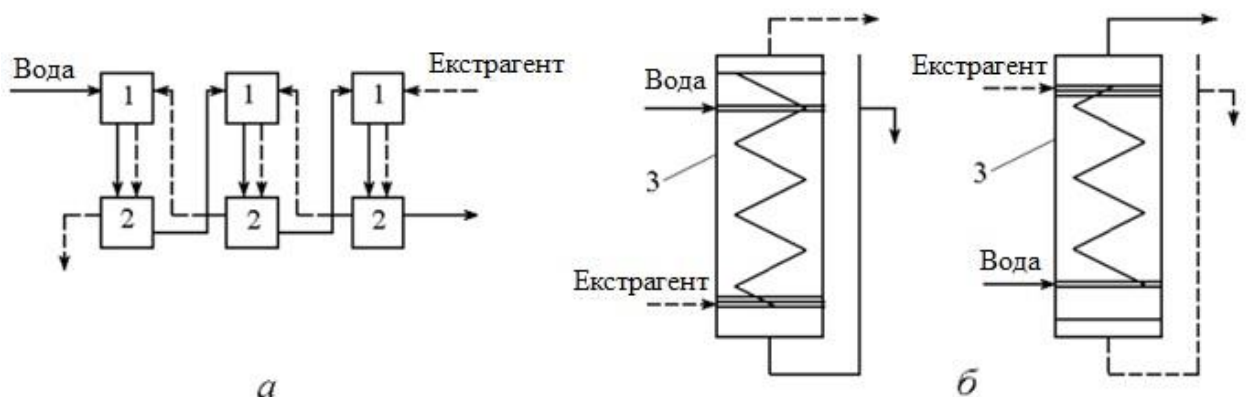


Рис. 4.14. Схеми екстракції: а – ступенево-протиточна;

б – безперервно-протиточна

1 – змішувач; 2 – відстійник; 3 – колона

Кінцева концентрація екстрагованої речовини в воді може бути визначена з рівняння матеріального балансу:

$$C_{\text{п}}Q = C_{\text{к}}Q + C_{\text{е}}W.$$

Звідси, враховуючи, що $K = C_{\text{е}}/C_{\text{к}}$:

$$C_{\text{к}} = C_{\text{п}} / (1 + vK_p)^n,$$

де $C_{\text{п}}$ і $C_{\text{к}}$ відповідно початкова і кінцева концентрація речовини яка витягується в воді; n – число ступенів екстракції; $v = W/Q$ – питома витрата екстрагента, що дорівнює відношенню об'єму екстрагента W до об'єму води Q .

При безперервно-протиточній екстракції (рис. 4.14.б) вода й екстрагент рухаються назустріч один одному в одному апараті, що забезпечує диспергування екстрагента в воді, при цьому домішки стічної води безперервно переходять в екстрагент. Питома витрата екстрагента складатиме:

$$v = \frac{C_n - C_k}{K_p C_n}.$$

Застосування протиточних екстракційних колон безперервної дії доцільно при багатоступінчастій екстракції.

4.5.3. Технологічні схеми і апаратура для процесів екстракції

Технологічна схема очищення виробничих стічних вод екстракцією залежить від кількості і складу стічних вод, властивостей екстрагента, способів його регенерації та інших чинників і зазвичай включає:

1. Установки підготовки води перед екстракцією (відстійники, флотатори, фільтри для механічного очищення, нейтралізатори, охолоджувальні пристрої).
2. Власне екстракційні установки, колони для уловлювання парів екстрагента, збірники екстрагента. Конструкції екстракційних колон залежать від способу контакту стічної води і екстрагенту. Використовуються розпилувальні й інжекторні колони. Часто застосовуються насадки для колони, де в якості насадки використовуються блокові конструкції з кераміки, металу, пластичних мас, а також засипні елементи, виконані з кераміки, металу (кільця Рашига, кільця Паля, сідла Берля та ін.). Для підвищення інтенсивності та

ефективності перемішування застосовують також тарілчасті колони, колони з пульсацією потоків або з рухомими сітчастими тарілками. Вибір типу колони визначається необхідною кількістю ступенів екстракції і допустимими витратами енергії. Схеми деяких типів екстракційних колон наведені на рис. 4.15.

Висока швидкість екстрагування досягається у відцентрових екстракторах, в яких для створення розвиненої між фазної поверхні рідини дробляться на краплі при русі через отвори контактних елементів. Важку рідину вводять у центр ротора через порожнину, легку – у периферичну частину його. Поділ рідин у центральній і периферичній частинах ротора прискорюється під впливом відцентрових сил.

3. Установки регенерації розчинника з очищеної води. Розчинений у воді екстрагент зазвичай регенерують шляхом відгону, який здійснюється в насадковій колоні. Зверху колони подають підігріту воду, а знизу – гострий пар. Розчинники, що мають високий тиск парів, можуть бути регенеровані шляхом продувки повітрям або іншими газами. Це дозволяє знизити витрати тепла на підігрів води, а також зменшити втрати розчинника, викликані гідролізом при підвищеній температурі.

Для легкогідролізованих розчинників може бути доцільним застосування методу реекстракції, коли розчинник з води екстрагується іншим дешевшим розчинником, який потім може бути легко видалений з води методом перегонки.

4. Установки регенерації розчинника з екстракту. Вони включають теплообмінник-підігрівач, одно- або двоступеневу регенераційну (ректифікаційну) колону, охолоджуючі пристрої, сепаратори, збірники регенованого екстрагента і екстрагованих речовин.

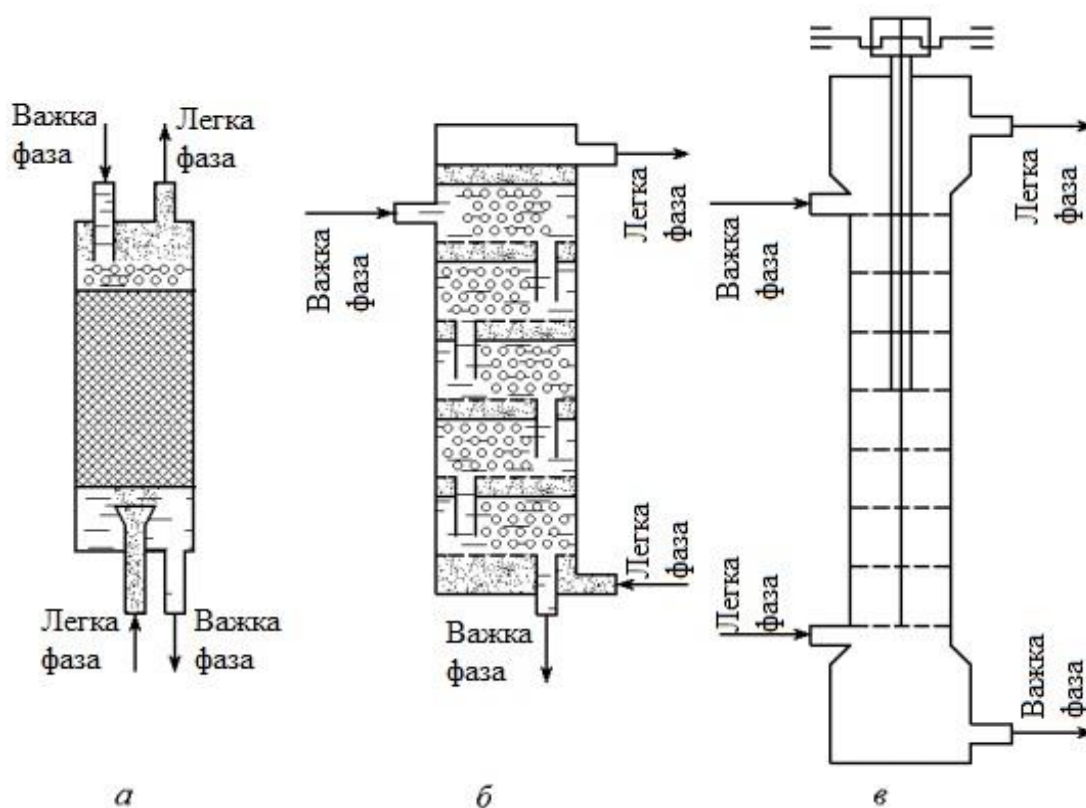


Рис. 4.15. Схеми екстракційних колон: а – з насадкою; б – з перфорованими сітчастими тарілками; в – з рухомими сітчастими тарілками

На рис. 4.16 наведена схема установки екстракційного знефенолювання стічних вод.

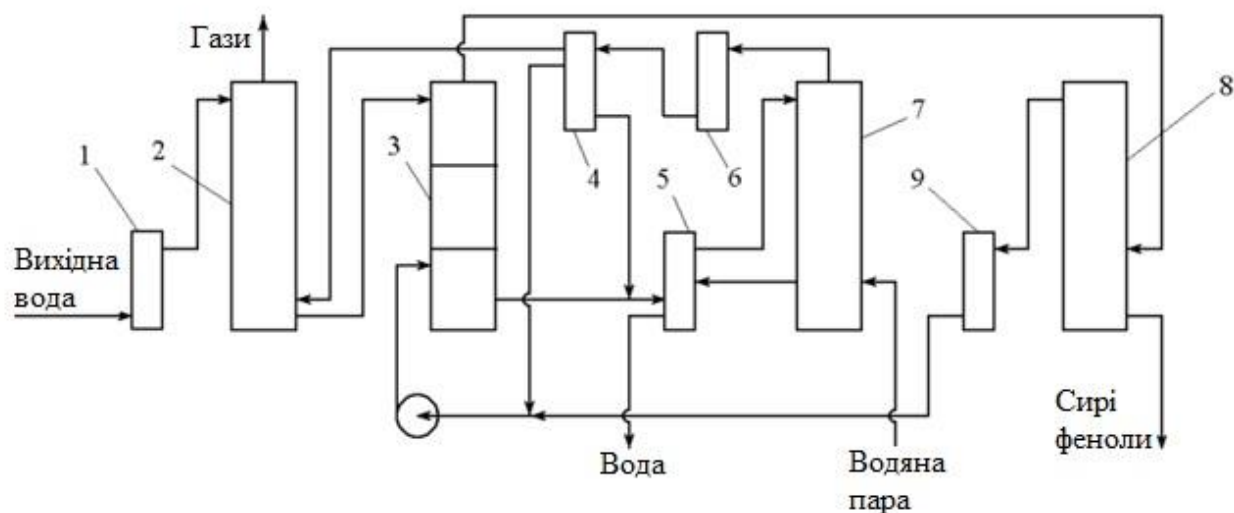


Рис. 4.16. Схема екстракційного знефенолювання стічних вод коксохімічних виробництв феносольваном

1 – холодильник; 2 – зрошувальна колона; 3 – екстрактор; 4 – сепаратор;
5 – конденсатор; 6 – теплообмінник; 7 – відганяюча колона;
8 – дистиляційна колона; 9 – конденсатор; 10 – збірник феносольвану

Попередньо очищена від смол, масел і зважених речовин вода поступає через холодильник 1 в зрошувальну колону 2, де поглинається екстрагент, відігнаний разом з газами і парами в дистиляційну колону 7. З колони 2 нагріта газами до 30-35°C вода подається в верхню частину протитечевого екстрактора 3, в який знизу надходить зі збірки 10 фено сольван (суміш оцтовокислих і складних ефірів). З нижньої частини екстрактора знефенолена вода подається через теплообмінник 6 у верхню частину відгінної колони 7, де нагрівається вихідною з неї очищеною водою. У нижню частину цієї колони подається гострий пар для відгону фено сольвану. Пари фено сольвану і води, що виходять з колони 7, конденсуються в конденсаторі 5 і потім розподіляються в сепараторі 4. Верхній фено сольваний шар сепаратора направляється в збірник 10, нижній, є насичений розчин фено сольвану у воді, приєднується до знефеноленої води, яка подається в колону 7. Пари фено сольвану та води, виходячи з сепаратора 4, поглинаються в зрошувальній колоні 2.

Виходить з екстрактора 3 збагачений фенолами фено сольван регенерується з застосуванням вакууму в дистиляційній колоні 8. Пари фено сольвану, що виходять з цієї колони, конденсуються в конденсаторі 9 і направляються в збірник фено сольвану 10, куди додається свіжий фено сольван. Феноли залишаються в кубовому залишку і періодично видаляються.

4.6. Мембранні методи

4.6.1. Фізико-хімічні основи процесів

До мембранних методів поділу, за допомогою яких можна проводити очистку води від різних видів забруднень, відносяться ультрафільтрація, зворотній осмос, первапорація (дифузійне випаровування через мембрану), електродіаліз. У будь-якому з цих процесів водний розчин наводиться у зіткнення з напівпроникною мембраною з одного її боку. Внаслідок особливих властивостей напівпроникних мембран пройшовши через них суміш

збагачується одним з компонентів, іноді вона взагалі не містить домішок компонентів, затриманих мембраною.

Для очищення води, перш за все, можуть бути використані зворотній осмос та ультрафільтрація.

Зворотній осмос та ультрафільтрація полягають у фільтруванні розчинів під тиском через напівпроникні мембрани, пропускають розчинник і повністю або частково затримують молекули або іони розчинених речовин. При зворотного осмосі відокремлюються частинки (гідратованих іонів, рідше молекули), розміри яких не перевищують розміри молекул розчинника (молекулярна маса менше 500). При ультрафільтрації розмір окремих частинок на порядок більше, як правило, це високомолекулярні сполуки з молекулярною масою понад 500. Тиск, необхідний для проведення зворотного осмосу (1-10 МПа), значно більше, ніж для ультрафільтрації (0,1-0,7 МПа), це пов'язано з тим, що осмотичні тиски високомолекулярних сполук малі в порівнянні з осмотичним тиском сольових розчинів.

Зовні зворотній осмос та ультрафільтрація аналогічні фільтруванню, однак при фільтруванні продукт відкладається у вигляді осаду на фільтрі, а при зворотному осмосі й ультрафільтрації утворюються два розчину, один з яких збагачений розчиненою речовиною.

Рушійною силою процесів, що розглядаються є різниця робочого (надлишкового) тиску P над вихідним розчином і осмотичним тиском розчину Π_1 : $\Delta P = P - \Pi_1$. На практиці мембрани не володіють ідеальною проникністю, тому рушійна сила визначається з урахуванням осмотичного тиску фільтрату Π_2 , що пройшов через мембрану:

$$P = P - (\Pi_1 - \Pi_2) = P - \Delta \Pi.$$

Найбільш перспективний зворотній осмос та ультрафільтрація для знесолення води в системах водопідготовки ТЕЦ та інших підприємств, при локальній обробці невеликої кількості стічних вод для концентрування і виділення щодо цінних компонентів і очищення води.

Перевагами методів є: відсутність фазових переходів при відділенні домішок, що дозволяє вести процес при невеликій витраті енергії, можливість проведення процесу при кімнатній температурі, простота конструкції апаратури, можливість відділення цінних продуктів, одночасно очищення води від органічних, неорганічних і бактеріальних забруднень. Установа включає два основних елементи: пристрій для створення тиску рідини (насос) і розділовий осередок з закріпленими у ній мембранами, а в промислових установках – багатосекційний апарат, що забезпечує необхідну поверхню (рис. 4.17).

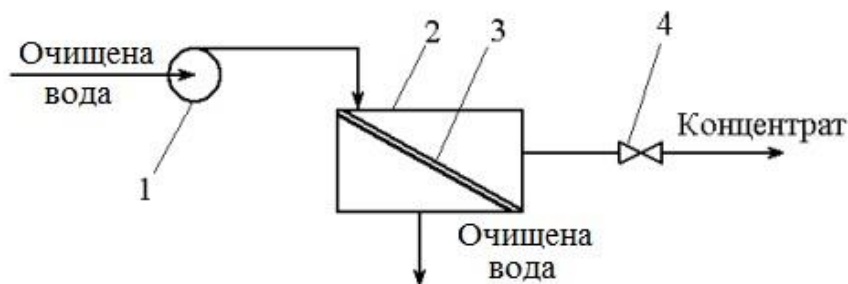


Рис. 4.17. Схема установки зворотного осмосу
 1 – насос високого тиску; 2 – модуль зворотного осмосу; 3 – мембрана;
 4 – випускний клапан

Недоліки методів: підвищений тиск у системі, явище концентраційної поляризації (збільшення концентрації розчиненої речовини біля поверхні мембрани внаслідок переважного перенесення розчинника через мембрану). Це призводить до зменшення продуктивності, ступеня поділу та терміну служби мембрани, а також викликає необхідність спеціальних ущільнень апаратури. Напівпроникні мембрани, використовувані для проведення зворотного осмосу і ультрафільтрації, виготовляють з різних полімерних матеріалів, пористого скла, металевої фольги та ін.

Найбільшого поширення набули мембрани на основі різних полімерів: поліамідів, поліуретанів, поліакрилонітрилу, ефірів целюлози та ін. Застосування на практиці знайшли листові, трубчасті й у вигляді порожніх волокон мембрани з ацетат целюлози й ароматичних поліамідів.

Ефективність процесу мембранного поділу залежить від властивостей застосовуваних мембран. Вони повинні мати високу здатність розділу

(селективність), велику питому продуктивність (проникність), стійкість до середовища, незмінність характеристик з експлуатації, механічну міцність.

Селективність φ (%) визначають за формулою:

$$\varphi = \left(\frac{C_0 - C}{C_0} \right) \cdot 100 = \left(1 - \frac{C}{C_0} \right) \cdot 100,$$

де C_0 і C – концентрації розчиненої речовини у вихідній стічній воді та фільтраті.

Величину φ називають також коефіцієнтом солевмісту мембрани або ефективністю поділу.

Проникність (питома продуктивність) G при даному тиску визначається кількістю фільтрату V , одержуваного в одиницю часу τ , з одиниці робочої поверхні мембрани F :

$$G = V/F \tau.$$

Селективну проникність мембран у процесі ультрафільтрації пояснює чисто ситовий механізм поділу – частинки домішок, які мають більший розмір, ніж розміри пір мембрани, через мембрану не проходять, а фільтрується тільки вода.

Для пояснення механізму затримання домішок мембраною у процесі зворотного осмосу найкраще підходить капілярно-фільтраційна модель селективної проникності. Відповідно до неї іони розчинених у воді речовин утворюють гідратну оболонку, розміри якої разом з гідратованим іоном, а також наявність в порах мембрани зв'язної води визначають причину прохідності через мембрану розчинених речовин. Якщо діаметр пір мембрани з урахуванням товщини шару зв'язної в мембрані води менше розміру гідратованого іона, то через такі пори буде проходити тільки вода, що й обумовлює селективність даних мембран. Чим вище гідратована здатність іонів електролітів, тим більше й міцніше гідратна оболонка іонів, що ускладнює їх перехід через мембрани.

4.6.2. Вплив зовнішніх факторів на процеси мембранного поділу

Основними факторами, що впливають на швидкість і селективність процесів зворотного осмосу і ультрафільтрації, є робочий тиск, гідродинамічні умови в апараті, природа і концентрація розчину що розділяється, температура.

З підвищенням тиску питома продуктивність мембран збільшується, тому як зростає рушійна сила процесу. Однак з високим тиском відбувається ущільнення матеріалу мембран, що може викликати зниження проникності. Високий тиск викликає в полімерному матеріалі мембрани значні залишкові деформації, впливаючи на її структуру особливо сильно в перші години роботи. Протягом всього терміну служби мембрани спостерігається уповільнене, але безперервне зниження проникності саме через зазначені явища.

Концентрація розчинених речовин визначає не тільки характеристики процесу зворотного осмосу і ультрафільтрації, але і саму можливість використання цих методів поділу. Збільшення концентрації розчинених речовин призводить до підвищення осмотичного тиску розчину, що знижує ефективну рушійну силу процесу, зростанню в'язкості розчину, зростання концентраційної поляризації. Все це викликає зниження проникності. Зі збільшенням концентрації на поверхні і в порах мембрани зменшується товщина шару зв'язаної води, слабшають сили взаємодії між іонами і молекулами води в розчинах неорганічних речовин, що призводить до зниження селективності.

Крім того можливе зміщення рН розчину в кисле або лужне середовище, що прискорює гідроліз полімерних мембран, а також викликає зневоднення, розчинення мембрани, випадання на ній в осад малорозчинних солей.

Зворотній осмос рекомендується використовувати при концентраціях електролітів, що не перевищують для одновалентних солей 5-10%, для двовалентних – 10-15%, для багатовалентних – 15-20%. Для органічних речовин зазначені межі трохи вище.

Вплив концентраційної поляризації пов'язано з підвищенням концентрації розчиненої речовини в приграничному шарі мембрани. При цьому знижується ефективний тиск внаслідок збільшення осмотичного тиску розчину, що

визначається концентрацією саме в приграничному шарі, що призводить як до зниження селективності, так і швидкості процесу. З боку мембрани, зверненої до розчину, виникають умови, що сприяють осадженню на мембрані слаботорозчинних солей (CaCO_3 , CaSO_4) або високомолекулярних сполук, що призводять до закупорювання пор мембрани і зменшенню її ефективної площі. Скорочується термін служби полімерної мембрани, який в значній мірі залежить від концентрації розчиненої речовини.

Для зменшення впливу концентраційної поляризації запропоновано турбулізувати розчин у поверхні мембрани (механічне перемішування або перекачування розчину, використання "турбулізуючих вставок" та ін.), що нерідко призводить до різкого підвищення витрати енергії на циркуляцію розчину.

Природа розчиненої речовини надає певний вплив на селективність і в меншій мірі на проникність мембран. Цей вплив полягає в тому, що неорганічні речовини затримуються мембранами краще, ніж органічні з тієї ж молекулярною масою; серед споріднених сполук, наприклад, гомологів, краще затримуються речовини з більшою молекулярною масою; речовини, що утворюють зв'язку з мембраною. Наприклад, воднева, затримуються мембраною тим краще, ніж менш міцний цей зв'язок; селективність затримання високомолекулярних сполук ультрафільтрацією тим більше, чим більше молекулярна маса розчиненої речовини.

З ростом температури зменшується в'язкість і щільність розчину, що сприяє зростанню проникності, однак при цьому підвищується осмотичний тиск, який зменшує проникність. При підвищенні температури починається усадка і стягування пор мембрани, що також призводить до зменшення проникності. Однак, якщо працювати при температурах, близьких до кімнатних, то практично температура на процес мембранного поділу впливу не робить.

4.6.3. Апаратура для зворотного осмосу і ультрафільтрації, схеми установок

Конструкції апаратів для проведення процесів зворотного осмосу і ультрафільтрації повинні забезпечувати більшу поверхню мембран в одиниці об'єму, простоту збірки і монтажу, механічну міцність і герметичність. За способом укладання мембран апарати поділяються на чотири основні типи (рис. 4.18.): 1) фільтр-прес з плоскокамерними фільтруючими елементами, 2) з трубчастими елементами, що фільтрують, 3) з рулонними або спіральними фільтруючими елементами, 4) з мембранами у вигляді порожніх волокон. Зазначені апарати зазвичай збираються з окремих елементів або модулів, конструкція яких повністю характеризує конструкцію апарату в цілому.

Апарати з плоскокамерними фільтруючими елементами (рис. 4.18.а) застосовуються в установках порівняно невеликої продуктивності.

У цих апаратах мембрани укладені з обох боків плоских пористих дренажних пластин, які розташовані на відстані 0,5-5,0 мм один від одного, утворюючи міжмембранний простір для потоку розчину, що розділяється. Пакет фільтруючих елементів затискається двома фланцями і стягується болтами. Стічна вода послідовно проходить через усі елементи, концентрується і видаляється з апарату. Пройшовши через мембрану фільтрат йде через дренажні шари в радіальному напрямку.

Такі апарати відрізняються простотою виготовлення, зручністю монтажу і експлуатації, можливістю швидкої заміни мембран, але мають невисоку питому поверхню мембран ($60-300 \text{ м}^2/\text{м}^3$ об'єму апарату).

Апарати з трубчастими елементами, що фільтрують (рис. 4.18.б) складаються з напівпроникної мембрани і дренажного каркасу, виконаного у вигляді трубки діаметром 6-30 мм, де мембрана може перебувати на її внутрішній або зовнішній поверхні, а також по обидва боки. Основною перевагою таких апаратів є мала концентраційна поляризація і незначне забруднення поверхні мембран через високу швидкість потоку (0,9-12 м/с).

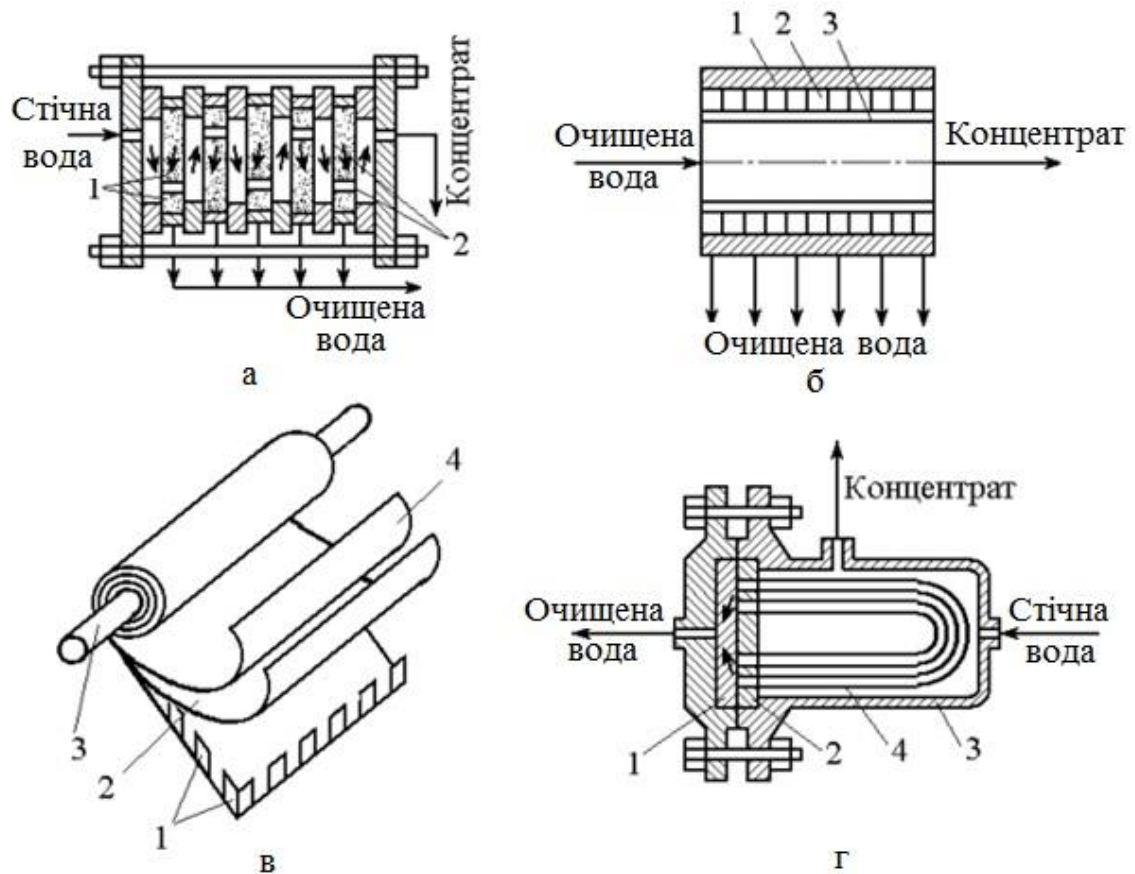


Рис. 4.18. Апарати для зворотного осмосу і ультрафільтрації
 а – фільтр-прес: 1 – пористі пластини; 2 – мембрани;
 б – трубчастий фільтруючий елемент: 1 – трубка; 2 – підкладка; 3 – мембрана;
 в – рулонний фільтруючий елемент: 1 – дренажний шар; 2 – мембрана;
 3 – трубка для відводу очищеної води; 4 – сітка-сепаратор;
 г – елемент з порожніми волокнами: 1 – підкладка; 2 – шайба з вмонтованими
 кінцями волокон; 3 – корпус; 4 – порожні волокна

Крім того вони мають малу матеріаломісткість, незначний гідравлічний опір, механічну міцність, простоту конструкції. Основний недолік – мала питома робоча поверхня мембран ($200-300 \text{ м}^2/\text{м}^3$), більш складна їх заміна.

Апарати з елементами, що фільтрують рулонного типу відрізняються великою щільністю упаковки мембран ($300-800 \text{ м}^2/\text{м}^3$). Кожен рулонний елемент (рис. 4.18.в) являє собою прикріплений до водовідвідної трубки і накручений на неї пакет, що складається з двох мембран і розташованих між ними дренажного шару і сітки-сепаратора. Трубка для відводу фільтрату має поздовжні прорізи. Вихідний розчин рухається міжмембранними каналами рулонного фільтруючого елемента в поздовжньому напрямку. Здатний проникати через мембрани

фільтрат по спіральному розташованому дренажному шару надходить у відповідну трубку фільтра і відводиться з апарату.

Рулонні апарати мають малу металоємність, механізовану збірку. До недоліків їх відноситься складність монтажу і зміна мембран, необхідність заміни всього пакета при пошкодженні мембрани, труднощі забезпечення герметизації апарату.

Апарати з елементами, що фільтрують у вигляді порожніх напівпроникних волокон (рис. 4.18.г) мають дуже високу щільність укладання мембран в одиниці об'єму апарату – до 20-30 тис. м²/м³. Волокна з зовнішнім діаметром 45-200 мкм, і стінками товщиною 10-50 мкм, здатні витримати необхідний робочий тиск. Фільтрат у цих елементах збирається з зовнішньої поверхні волокон або відводиться капілярними порожнистими волокнами. Тому такі апарати не вимагають підтримки дренажних пристроїв, що значно знижує капітальні витрати, спрощує їх складання і експлуатацію. Вони компактні і високопродуктивні. Недоліки – складність заміни пошкоджених волокон, великий опір, необхідність ретельного попереднього очищення від механічних домішок.

Апарати з порожніми волокнами виконують найчастіше у вигляді кожухотрубчастого теплообмінника з лінійним (кінці закріплюються в двох трубних решітках) або *U*-подібним (з однією решіткою) розташуванням волокон. Розчин рухається уздовж зовнішньої або внутрішньої поверхні волокон. Кінці волокон за допомогою епоксидної смоли і ущільнень закріплені в трубних решітках.

Мембранні установки складаються з великого числа елементарних модулів, які з'єднують або за паралельною схемою (для збільшення продуктивності), або послідовною (для підвищення ефективності очищення).

Обратноосмотичні і ультрафільтраційні установки представляють собою самостійно діючі системи, що складаються з мембранних апаратів і устаткування, що забезпечують їх безперебійну роботу.

Установки з мембранними апаратами можна класифікувати за кількома ознаками. Вони можуть бути безперервної та періодичної дії, прямоточні і циркуляційні, кожна з яких може бути одно- або багатоступеневою. Прямоточні установки працюють тільки безперервно, циркуляційні бувають безперервними і періодичними. Технологічна схема установки визначається її призначенням і залежить від вихідної концентрації розчинів, продуктивності установки і умов її експлуатації. На рис.4.19 наведена схема очищення стічних вод гальванічних виробництв на зворотно-осмотичній мембранній установці.

Фільтрат після першого ступеня мембранної установки повертається на промивку деталей, що виносяться з гальванічної ванни, послідовно в промивні ванни II і I ступеня. Більш забруднене фільтрат другого ступеня мембранної установки змішується із забрудненою водою, що надходить на установку. Концентрат, послідовно пройшовши два ступені зворотно-осмотичної установки, може бути використаний, після відповідного коригування, для підживлення гальванічних ванн.

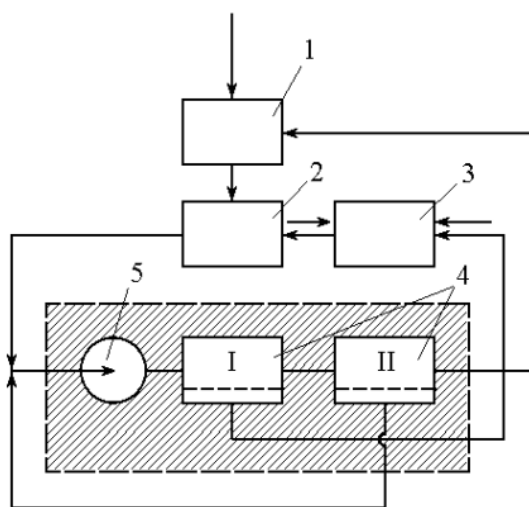


Рис. 4.19. Схема мембранної установки для обробки промивних вод гальванічних виробництв

1 – гальванічна ванна; 2 – промивна ванна I ступеня; 3 – промивна ванна II ступеня; 4 – зворотно-осмотична установка; 5 – насос високого тиску

Продуктивність вже працюють мембранних установок досягає декількох тисяч кубометрів на добу, запроектовані і будуються установки продуктивністю сотні тисяч кубометрів на добу. Економічна ефективність мембранної обробки водних

розчинів залежить від капітальних вкладень і експлуатаційних витрат, які є функцією продуктивності установки, типу мембранного апарату виду і концентрації забруднень і інших чинників. Вартість самих мембран зазвичай невелика і складає 1-3% від загальної вартості установки в залежності від конструкції апарату

4.7. Перегонка та ректифікація

Перегонка і ректифікація є одними з найбільш поширених методів видалення з стічних вод розчинених органічних рідин. Установки перегонки і ректифікації стічних вод, як правило, входять до складу технологічних схем основних виробництв. Видаленні з стічної води домішки використовуються на цих же виробництвах.

Для очищення стічних вод застосовують просту перегонку, з водяною парою або інертними носіями, азеотропну перегонку і ректифікацію в присутності перегрітої водяної пари. Специфічність процесу очищення стічних вод цими методами обумовлюється відносно малими концентраціями домішок і необхідністю практично повного виділення їх із стічних вод.

4.7.1. Перегонка

Просту перегонку проводять в установці періодичної або безперервної дії шляхом поступового випаровування стічної води, що знаходиться у перегінному кубі. Утворені пари конденсуються в конденсаторі-холодильнику, і дистилят надходить до збірки. Застосовують її для очищення стічних вод від домішок, температура кипіння яких значно нижча за температуру кипіння води (ацетон, метиловий спирт та ін.). Для більш повного поділу сумішей і отримання концентрованого дистиляту, перегонку проводять з дефлегмацією. Над перегінним кубом встановлюють трубчастий або змієвиковий дефлегматор, в якому пари більш високо-киплячої води частково конденсуються, і вона у вигляді флегми зливається в куб, а пари, збагачені низько-киплячим компонентом, направляються у холодильник-конденсатор.

У тих випадках, коли органічні речовини в суміші з водою утворюють нероздільно киплячу (азеотропну) суміш, для відгону зазначених речовин зі стічної води може бути використана азеотропна відгонка. Найчастіше азеотропна характеризується мінімальною температурою кипіння, тому їх відгонка проходить при температурі, нижче температури кипіння води з даним тиском. Більшість азеотропних сумішей при конденсації розшаровуються, при цьому сирий органічний компонент може бути легко відділений від водного насиченого розчину. У цих випадках азеотропна відгонка забруднюючого компонента зі стічної води найбільш економічна. На рис. 4.20 представлена схема відгону азеотропів зі стічної води.

Відгонка азеотропної суміші здійснюється у відгінній насадковій колоні 4, у нижню частину якої подається гостра водяна пара. У відстійнику-сепараторі 2 конденсат органічної речовини відділяється від конденсату пари. Останній змішується з вихідною водою і знову прямує на відгонку. Азеотропна відгонка може бути рекомендована для видалення з води цілого ряду органічних речовин, що утворюють з водою азеотропи-бензолу, толуолу, ефірів оцтової кислоти, чотири хлористого вуглецю, хлороформу й ін.

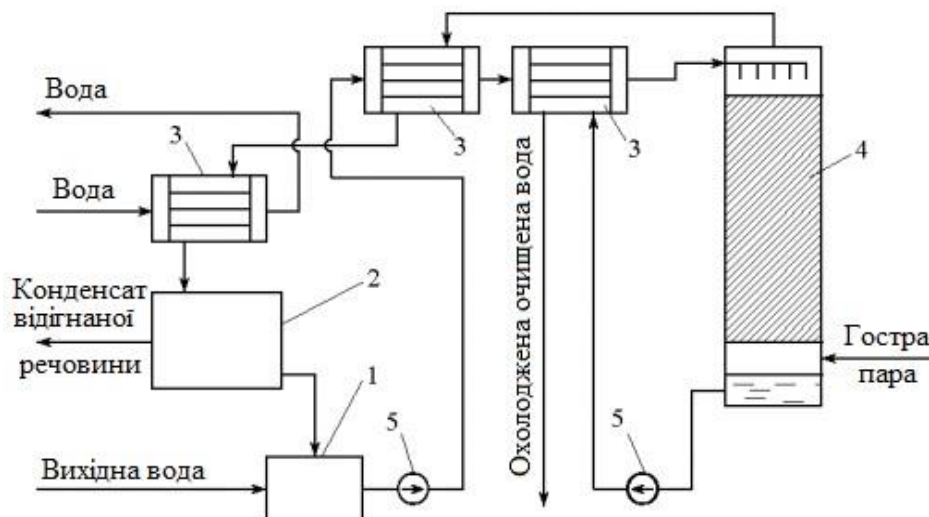


Рис. 4.20. Схема установки для азеотропного відгону летючих органічних речовин зі стічної води

1 – сміть; 2 – відстійник-сепаратор; 3 – теплообмінники;
4 – відганяючі колона; 5 – насос

Для очищення стічних вод досить часто застосовують перегонку в присутності водяної пари або іншого інертного носія. Відмінність її від простої перегонки полягає у введенні гострої пари безпосередньо у стічну воду, що спрощує конструкції перегінних апаратів, знижує витрату тепла на перегонку. Для відгону з води домішок можуть бути використані інертні носії, наприклад, гази: повітря, азот, діоксид вуглецю, вуглеводневі гази й ін.

4.7.2. Ректифікація і евапорація

Для очищення стічних вод від багатьох органічних сполук можна використовувати просту і азеотропну ректифікацію. Просту ректифікацію проводять у ректифікаційних колонах тарілкового або насадкового типу. Стічна вода в рідкій фазі подається на верхню тарілку (або насадку) такої колони, з якої відводяться пара, яка є кінцевим продуктом (органічні домішки води – бензол, хлорбензол, бутилацетат та ін.). Стічна вода з нижньої тарілки колони надходить у парціальний кип'ятильник, в якому за рахунок подачі тепла піддається частковому википанню, утворюючи потік парів, які повертаються в колону в якості парового зрошення. Інша частина очищеної води відводиться в якості кінцевого продукту.

При азеотропній ректифікації застосовується компонент, що розділяє, та утворює з одним з компонентів стічної води азеотроп (бажано гетерогенний) з мінімальною температурою кипіння. В результаті відганяється більш летюча азеотропна суміш, а в кубовому залишку міститься практично чистий другий компонент (вода). Азеотропна агент, який розділяє подається в колону азеотропної ректифікації зверху, звідки й видаляється азеотропна суміш, яку направляють на розшарування в сепаратор, з якого азеотропний агент знову подається в колону ректифікації. Витягнутий компонент після розшарування в сепараторі надходить у відгінну колону для очищення від розчиненого в ньому азеотропного агента.

Паро-циркуляційний метод (евапорація або відгонка з водяною парою) полягає в ректифікації стічних вод у відгінній (відпарній) колоні з використанням циркулюючої водяної пари і подальшим очищенням шляхом

абсорбції (регенерації) циркулюючої пари за допомогою лугу або інших реагентів.

Паро-циркуляційний метод застосовується в основному для відгону зі стічних вод органічних речовин, які є слабкими електролітами, при таких значеннях рН, коли вони знаходяться в молекулярному стані. Таким шляхом можна видалити крезолі, нафтолі, карбонові кислоти. Але основне застосування метод знайшов у коксохімічній промисловості для вилучення фенолів, ступінь знефенолювання при цьому становить 85-92%.

В основі евапораційного методу очищення полягає закономірність розподілу малих концентрацій речовин між рідкою і паровою фазами, згідно з коефіцієнтом розподілу K :

$$K = C_{\text{п}}/C_{\text{в}},$$

де $C_{\text{п}}$, $C_{\text{в}}$ – концентрація домішок відповідно у парі та воді.

Евапорація може проводитися як в періодичних, так і безперервно діючих дистиляційних колонах. Така колона ділиться на дві частини – евапораційну, де відбувається очищення стічних вод, і поглинальну, де йде регенерація пари. При русі через колону, заповнену насадкою, назустріч гострій парі стічна рідина нагрівається до 100°C ; що знаходяться в ній летючі домішки частково переходять в парову фазу і таким чином видаляються з розчину. Далі пар проходить через будь-який нагрітий також до температури $\sim 100^{\circ}\text{C}$ поглинач, в якому з пари видаляються захоплені їм домішки (регенерація пари), звільнена з них водяна пара знову направляється на очистку стічних вод. Процес проходить тільки у кінетичних умовах.

Схема паро-циркуляційної установки для знефенолювання стічних вод приведена на рис. 4.21.

лужним розчином дозволяє підвищити ступінь видалених фенолів з циркуляційної пари.

4.8. Кристалізація

4.8.1. Фізико-хімічні основи процесу

Кристалізація використовується для виділення з водних розчинів твердої фази у вигляді кристалів.

Масову кристалізацію зазвичай проводять, знижуючи розчинність кристалізованої речовини за рахунок зміни температури розчину або видалення частини розчинника.

У виробничих умовах процес кристалізації складається з наступних операцій: власне кристалізації, відділення кристалів від маткових розчинів, перекристалізації (у разі необхідності), промивання та сушіння кристалів.

Розчин, що знаходиться в рівновазі з твердою фазою при даній температурі, називають насиченим. У таких розчинах між кристалами і розчином виникає динамічна рівновага, при якій кількість розчинених з кристалів частинок і знову кристалізованих однаково в одиницю часу.

При деяких умовах концентрація розчиненої речовини може бути більше його розчинності. Такі розчини, є пересиченими, нестабільні й легко переходять у стан насичення, до того ж з них випадає частина твердої фази.

При сильному пересиченні, а також переохолодженні розчинів у них мимоволі утворюються зародки або центри кристалізації. Скорочення періоду початку кристалізації можна отримати шляхом внесення у пересичений розчин кристаликів розчиненої речовини – "затравки".

На утворення центрів кристалізації впливає ступінь їх пересичення, а також температура, наявність розчинних і нерозчинних домішок, перемішування розчину, готова кристалічна поверхня та ін.

Процес кристалізації з розчинів включає дві стадії: утворення кристалічних зародків й їх подальше зростання. Загальною умовою, необхідною для виділення кристалів з розчинів, є наявність пересичення або переохолодження.

Після виникнення в умовах перенасиченого розчину стійких зародків на їх поверхні починає відкладатися розчинена речовина. Величина лінійної швидкості росту кристала (або збільшення його маси з часом) є основною характеристикою цієї другої стадії процесу кристалізації.

На зростання, як і на утворення кристалів, впливають різні чинники: пересичення розчину, його перемішування, зростання температури, нерозчинні домішки. Більші кристали виходять при повільному їх зростанні і невеликих ступенях пересичення розчину. При цьому необхідно оптимальне перемішування.

4.8.2. Способи кристалізації та апаратура що застосовується

Відомі наступні способи кристалізації: з видаленням частини розчинника, з охолодженням або нагріванням розчину, комбіновані способи.

Часткове видалення розчинника виробляють його випаровуванням, або виморожуванням. Випаровування отримало більше поширення. Його здійснюють у випарних апаратах, підводячи тепло ззовні, через стінку. Після досягнення потрібного ступеня перенасичення в тих самих апаратах здійснюють і кристалізацію. Спосіб називають ізотермічним. Відділення від маточного розчину і промивання кристалів виробляють поза апарату – на фільтрах або центрифугах.

Кристалізація зі зміною температури (ізогідрична) виконується при постійному утриманні у розчині розчинника. Пересичення розчинів найчастіше досягається їх охолодженням в апаратах періодичної або безперервної дії, одно- або багатокорпусних, маючих ступінчасту (каскадом). Охолоджуючий агент найчастіше вода, але можна використовувати повітря або розсоли.

До комбінованих способів відносяться: вакуум-кристалізація, кристалізація з випаровуванням частини розчинника в струмі носія і подрібнена кристалізація.

При вакуум-кристалізації випаровування розчинника відбувається за рахунок віддачі розчином свого фізичного тепла, яке витрачається на випаровування частини розчинника. Пари відкачуються вакуум-насосом. Температура постачального гарячого насиченого розчину знижується до температури кипіння розчину, що відповідає тиску в апараті. Процес протікає адіабатично. Перенасичення розчину досягається в основному його охолодженням, тому як концентрація при цьому змінюється незначно. Розчинник може випаровуватися не тільки за рахунок фізичного тепла розчину, але і за рахунок теплоти, що виділяється кристалізацією. Випаровування з одночасним охолодженням розчину і кристалізацією відбувається у всьому об'ємі розчину. Це значно зменшує відкладення кристалів на стінках апаратів.

Кристалізація з випаровуванням частини розчинника в струмі носія (повітря) відбувається за рахунок переходу розчинника в рухоме безпосередньо над розчином повітря. Одночасно розчин охолоджується.

Подрібнена або фракційна кристалізація застосовується при наявності у розчині одночасно декількох, які підлягають вилученню речовин. При цьому створюють умови для послідовного осадження різних речовин шляхом зміни температури і концентрації розчину.

Процес кристалізації в промислових умовах проводять у кристалізаторах, які за принципом дії поділяються на апарати: з видаленням частини розчинника, з охолодженням розчину, вакуум-кристалізатори, з псевдозрідженим шаром.

Для видалення частини розчинника зазвичай використовують випарні апарати-кристалізатори з примусовою циркуляцією розчину й виносною нагрівальною камерою. Для зниження витрати тепла процес здійснюють у багатокорпусних установках.

Найпростіші кристалізатори періодичної дії з охолодженням розчину є циліндричні вертикальні апарати з охолоджуючими змійовиками (або

сорочками) і механічними мішалками для перемішування розчину. Такі апарати нерідко розташовують каскадом, поєднуючи послідовно для збільшення часу перебування розчину в установці.

Одним з найбільш поширених механічних кристалізаторів є барабанний обертальний кристалізатор з водяним або повітряним охолодженням, що представляє собою обертовий барабан, встановлений під невеликим кутом до горизонту.

Баштовий кристалізатор виконують у вигляді градирні – дерев'яної відкритої вежі-шахти, що має повітряне охолодження. Гарячий розчин розбризкується всередині вежі спеціальними розпилювачами.

Кристалізатори зі зваженим шаром призначені для отримання крупнокристалічного і однорідного за розміром продукту. Кристалізація в псевдозрідженому шарі проводиться або з видаленням частини води випаровуванням або охолодженням розчину до його перенасичення.

Велику групу апаратів складають вакуум-кристалізатори, в яких розчин охолоджується внаслідок адіабатичного випаровування частини розчинника. На випаровування рідини витрачається фізичне тепло розчину, який при цьому охолоджується до температури, що відповідає її температурі кипіння при даному залишковому тиску. Вакуум-кристалізатори відрізняються великою продуктивністю, прості за конструкцією, вигідні з енергетичної точки зору, не мають громіздкого приводу, можуть виготовлятися з будь-яких, в тому числі володіють малою теплопровідністю, матеріалів. Як вакуумні насоси для кристалізаційних установок зазвичай застосовують ежекторні парострумні насоси або так звані пароежекторні блоки, останній ступінь яких іноді підключають до водокільцевих рециркуляційних насосів для забезпечення економії пари і більш стійкої роботи.

Існують найрізноманітніші конструкції вакуум-кристалізаторів періодичної і безперервної дії. Найбільшого поширення набули багатокорпусні вакуум-кристалізатори, що дозволяють найбільш економічно використовувати тепло. Щоб зробити установку більш компактною, часто в одному корпусі

розміщують 3-4 ступені. При цьому кристалізатор зазвичай виконують у вигляді горизонтально розташованого циліндра (рис. 4.22). У кожній камері підтримується свій поступово що підвищується вакуум.

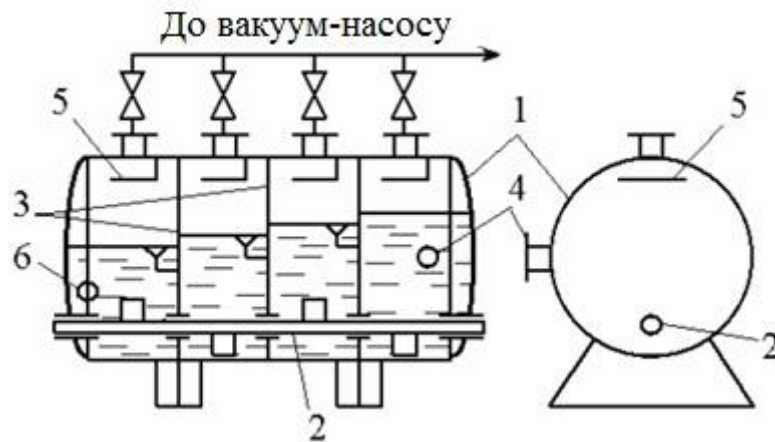


Рис. 4.22. Горизонтальний багатоступеневий вакуум-кристалізатор

- 1 – циліндричний корпус; 2 – лопатева мішалка; 3 – перегородки;
4 – штуцер для виходу суспензії; 5 – зрошувальний пристрій;
6 – штуцер для підведення розчину*

Контрольні питання до теми 4:

1. У чому полягає фізико-хімічна сутність процесів коагуляції та флокуляції стічних вод?
2. Які фактори впливають на ефективність коагуляції (рН, доза коагулянту, температура, перемішування)?
3. Чим відрізняються процеси коагуляції та флокуляції за механізмом утворення пластівців?
4. Які основні типи споруд і апаратів застосовують для коагуляції та флокуляції?
5. На яких фізико-хімічних явищах базується процес флотації у водоочищенні?
6. Які існують способи утворення бульбашок повітря у флотаційних установках?
7. Які типи флотаційних установок використовують для очищення стічних вод і чим вони відрізняються?
8. У чому полягає механізм адсорбції та які сили зумовлюють закріплення забруднень на поверхні адсорбенту?
9. Чим відрізняється статична адсорбція від динамічної?
10. Які основні типи адсорбційних апаратів застосовуються у водоочищенні?
11. Які методи регенерації адсорбентів використовуються на практиці?
12. Яка фізико-хімічна природа процесу іонного обміну та які речовини застосовують як іоніти?
13. У яких випадках іонний обмін є ефективнішим за інші методи очищення стічних вод?
14. На чому базується процес рідинної екстракції та які умови забезпечують ефективний розподіл речовини між фазами?
15. Які рушійні сили лежать в основі мембранних процесів (зворотний осмос, ультрафільтрація) та які фактори впливають на їх продуктивність?

ТЕМА 5. ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ МЕТОДИ ОЧИСТКИ СТИЧНИХ ВОД

5.1. Фізико-хімічні основи методів

При зануренні у воду електродів і підводі до них достатньої напруги починається процес перенесення електричного струму рухомими до електродів іонами в електроліті, яким є вода, і електронами у зовнішньому ланцюзі. Під дією електричного поля позитивно заряджені іони мігрують до катоду, а негативно заряджені іони – до аноду. На електродах відбувається перехід електронів. Катод віддає електрони в розчин, і у при-електродному просторі відбуваються процеси відновлення. У при-анодному просторі протікають процеси переносу електронів від реагуючих частинок до електроду-окислення.

Іноді електроди відокремлюють один від іншого напівпроникною перегородкою (діафрагмою або іонообмінною мембраною) на анодний та катодний простір. Тоді вода або послідовно проходить через кожен з утворених камер, або циркулює в одній з них.

Пристрої, в яких проводять ті чи інші процеси електрохімічного впливу на водних розчинах, мають загальну назву – електролізери. Залежно від природи процесів, що протікають у таких апаратах і забезпечують вилучення або знешкодження забруднюючих компонентів, вони поділяються на анодне окислення і катодне відновлення, електрокоагуляцію, електрофлотацію, електродіаліз. Всі ці процеси протікають на електродах з пропусканням через стічну воду постійного електричного струму.

У разі застосування розчинних металевих електродів електродний процес супроводжується сукупністю електрохімічних явищ і реакцій, швидкість яких, згідно із законами електрохімічної кінетики, визначається загальним значенням потенціалу на межі метал-розчин, складом розчину й умовами дифузії компонентів або продуктів реакції у розчині.

Електрохімічні методи дозволяють вилучати з води цінні продукти з відносно простою автоматизованою технологічною схемою очищення, без

використання хімічних реагентів. Недоліки – велика витрата електроенергії і металу, забруднення поверхні електродів, що вимагає їх очищення.

В процесі електрохімічного очищення токсичні речовини можуть перетворюватися в нетоксичні або малотоксичні сполуки, переходити у газоподібний стан, випадати в осад, флотувати у вигляді піни, осідати на катодах (металеві опади).

Методом електродіалізу можна видаляти зі стічних вод солі, кислоти і луги з одночасною їх регенерацією. Електрохімічні методи очищення стічних вод різних виробництв (від ціанідів, роданідів, нітросполук, амінів, спиртів, альдегідів, сульфідів, меркаптанів, барвників та ін.) Засновані на анодному окисленні вказаних речовин. Катодне вилучення металевої міді застосовують на підприємствах кольорової металургії, металообробки, хімічної промисловості.

Електрокоагуляція і електрофлотація використовуються для обробки стічних вод, що містять емульговані частки масел, жирів і нафтопродуктів, хромати, фосфати.

Електроліз проводять в проточних або контактних умовах. Проточні електролізери можуть бути безперервної або періодичної дії, з багаторазовою циркуляцією стічних вод або без неї.

З електролізом стічних вод на катоді виділяється газоподібний водень і розряджаються розчинені у воді іони металів. На аноді з речовин, що не піддаються електролітичному розчиненню, виділяються кисень і галогени, окислюються деякі присутні в стічних водах іони і молекули з утворенням інших іонів і молекул.

Аноди з заліза, алюмінію і деяких інших металів під дією постійного електричного струму розчиняються з утворенням нерозчинних у воді оксигідратів або основних солей відповідних металів, здатних до коагуляції.

Ефект очищення електрохімічними методами залежить від вихідних властивостей стічної води (рН, температури, загального вмісту солей), а також від застосовуваних матеріалів для електродів і відстані між ними, щільності

струму, витрати електроенергії, наявності діафрагм і їх матеріалу, а також інтенсивності масообміну (перемішування) у процесі електролізу.

Застосування електрохімічних методів доцільно при відносно високій електропровідності стічних вод, зумовленої наявністю у них неорганічних кислот, лугів або солей (при мінімальній концентрації солей, що дорівнює 0,5г/л).

Загальна принципова схема електролізера представлена на рис. 5.1.

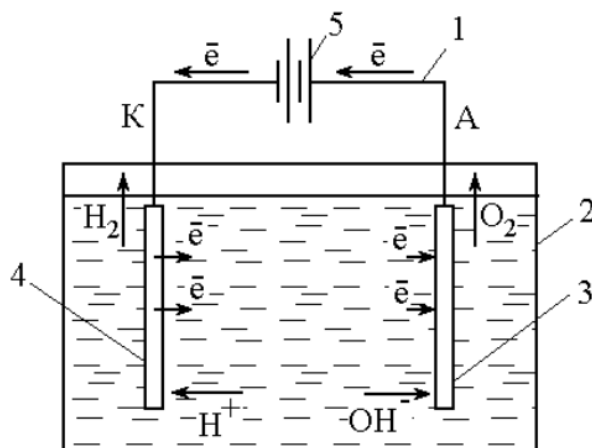


Рис. 5.1. Схема електролізера

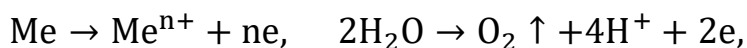
*1 – зовнішній ланцюг; 2 – ємність; 3 – анод; 4 – катод;
5 – джерело живлення*

5.2. Електрокоагуляція і електрофлотація

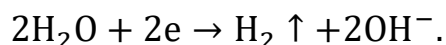
Метод очищення стічних вод в електролізері з розчинними електродами називається електрокоагуляцією. Для виготовлення анодів використовують залізо (сталь), алюміній, магній, часто катоди виконують з такого ж матеріалу, що дозволяє підвищити ресурс роботи апарату, періодично змінюючи полярність електродів (реверс струму). Аноди запропоновано використовувати вертикально розташовані перфоровані касети з полімерного матеріалу (поліпропілену), завантажені відходами металу, наприклад, металевою стружкою, які додають у касети з мірою її витрачання. Такий анод називають насипним.

Процеси, які відбуваються в електрокоагуляторі на електродах і в об'ємі розчину, визначаються природою матеріалу електродів, рН розчину і домішок,

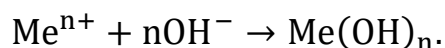
що містяться у воді. При накладенні електричного поля металевий анод розчиняється, на ньому виділяються бульбашки кисню:



на катоді відбувається переважно розряд молекул води і виділення водню:



Бульбашки газу на електродах, які виділяються флотують домішки й одночасно з електрокоагуляцією йде процес електрофлотації. Катіони металу які перейшли у воду, заліза або алюмінію, зустрічаючись з гідроксильними групами, утворюють гідроксиди металів у вигляді пластівців, настає інтенсивна коагуляція:



Одночасне утворення пластівців коагулянтів і пузирів газу визначає спільний перебіг процесів коагуляції і флотації, тому такі установки називаються електрокоагуляційно-флотаційними. При невеликих об'ємах стічних вод (10-15 м³/год.) установки можуть бути однокамерними, при великих – двокамерними або багатоканальними.

На процесі електрокоагуляції й електрофлотації має також вплив відстань між електродами, швидкість руху води між електродами, її температура і склад, напруга і щільність струму. З підвищенням концентрації зважених речовин понад 100 мг/л ефективність електрокоагуляції знижується. Зі зменшенням відстані між електродами зменшується витрата енергії на анодне розчинення металу. Ступінь використання металу електродів становить 50-90% і залежить від конструкції коагуляторів, матеріалу анода і складу води, що очищається.

Теоретична витрата електроенергії й щільність струму залежать від матеріалу електродів. Відстань між електродами: для сталевих 5-10 мм, алюмінієвих – 12-15 мм; електродна щільність струму 150-250 А/м² для сталевих і 80-120 А/м² для алюмінієвих електродів; швидкість руху води між електродами від 0,03 до 0,5 м/с.

Електрокоагулятор є корпус прямокутної або циліндричної форми, в якому розміщено електродну систему – ряд електродів. Оброблювана вода протікає між електродами, які зазвичай розташовані вертикально, бувають плоскими і циліндричними. Із зовнішнього боку до корпусу на ізоляторах кріплять дві струмопровідні мідні шини, які з'єднують з електродами.

Як правило, електрокоагулятор служить тільки для утворення гідроксидів металів і агрегації частинок; процес поділу фаз відбувається у відстійниках, гідроциклонах та ін. Однак є апарати, в яких ці процеси суміщені і протікають в одній камері. Електрофлотатори поділяють за напрямком руху води і флотованих газів на прямоточні і протиточні, за розташування електродів – на горизонтальні і вертикальні.

Метод електрокоагуляції може бути застосований для обробки стічних вод, що містять емульговані частки масел, жирів і нафтопродуктів (з алюмінієвими електродами), хромати (зі сталевими електродами), важкі метали, фосфати, деякі полімери та ін. Реакція середовища при цьому повинна бути нейтральною або слабкокислою.

Початкова концентрація забруднювальних речовин у стічних водах, що містять мастильні речовини (відпрацьовані мастильно-охолоджувальні рідини), при очищенні методом електрокоагуляції не повинна перевищувати 10 г/л для мастильних речовин; до 100 мг/л для шестивалентного хрому та іонів кольорових металів, за умови, що концентрація кожного з іонів металів не перевищує 30 мг/л. Концентрація зважених речовин до 50 мг/л. Ефективність очищення від масел 54-68%, від жирів 92-99%. На рис. 5.2 приведена технологічна схема установки очищення стічних вод електрокоагуляцією.

Оброблювана вода проходить спочатку попередню грубу очистку в механічному фільтрі та гідроциклоні. Процес електрокоагуляції відбувається в електрокоагуляторі-відстійнику з вбудованою в нього електродної системи. Частина скоагульованих домішок флотується, інша осідає в нижній частині апарату. Флотовані продукти з верхньої частини апарату й осад з нижньої –

відводяться в збірник, звідки направляються на подальшу переробку. Освітлена вода використовується в оборотній системі водопостачання.

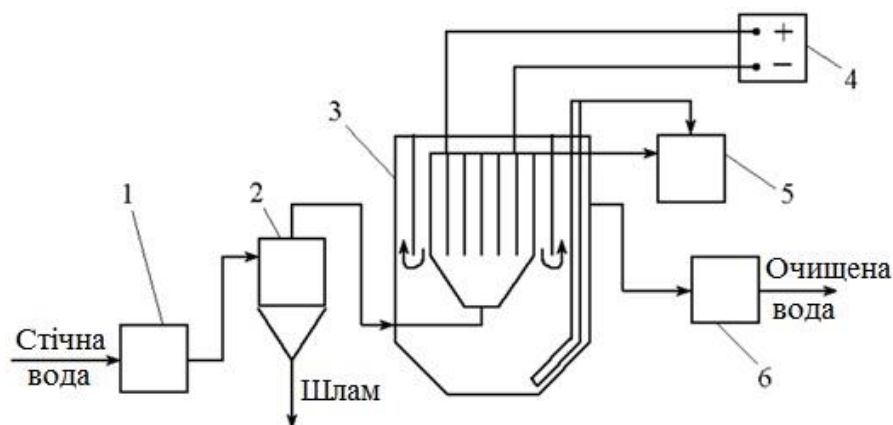


Рис. 5.2. Електрокоагуляційна установка для очищення стічних вод від нафтопродуктів

1 – фільтр; 2 – гідроциклон; 3 – електрокоагулятор-відстійник;
4 – джерело струму; 5 – збірник; 6 – фільтр

5.3. Електрохімічного окислення і відновлення

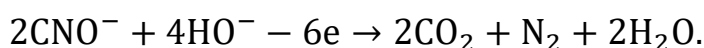
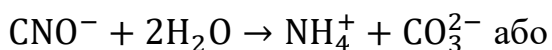
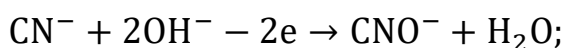
Анодне окислення і катодне відновлення складають основу процесу електролізу, що відбувається в електролізері. Електрохімічну обробку доцільно застосовувати при очищенні концентрованих органічних забруднень і невеликих витратах стічних вод. При цьому з води можуть бути видалені ціаніди, роданіди, аміни, спирти, альдегіди, нітросполуки, сульфіди, меркаптани, іони важких металів Pb^{2+} , Sn^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{6+} , As^{3+} та ін. В процесах електрохімічного окислення речовини, що знаходяться у стічній воді, повністю розпадаються з утворенням CO_2 , NH_3 (або N_2) та води або утворюють прості й нетоксичні речовини, які можна видалити іншими методами. При електрохімічному відновленні на катоді можуть бути рекуперовані метали.

У якості анодів використовують різні електролітично нерозчинні матеріали: графіт, магнетит, діоксиди свинцю, марганцю та рутенію, які наносяться на титанову основу. У якості катодів зазвичай застосовують леговану сталь, сплави вольфраму з залізом або нікелем, цинк, свинець. На аноді іони віддають електрони, протікає реакція електрохімічного окислення, на катоді відбувається приєднання електронів, йде реакція відновлення. Крім основних

процесів електроокислення і відновлення, одночасно можуть протікати електрофлотажія, електрофорез, електрокоагуляція.

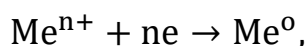
Щоб запобігти змішування продуктів електролізу, особливо газів, які можуть утворювати вибухонебезпечні суміші (водню і кисню), застосовують керамічні, поліетиленові, азбестові і скляні діафрагми, що розділяють катодний і анодний простір.

Процес анодного окислення відбувається в електролітичних ваннах, розділених на кілька відсіків, в яких оброблювані води перемішуються стисненим повітрям. При електролізі лужних вод, що містять ціаніди (не менше 100 мг/л), на аноді відбувається окислення ціанід-іонів з утворенням ціанат-іонів і подальшим їх електрохімічним окисленням до кінцевих продуктів:

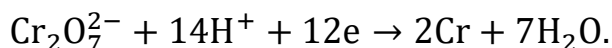


З метою підвищення електропровідності стічних вод, зниження витрат електроенергії й інтенсифікації процесу окислення у стічні води додають мінеральні солі, найчастіше NaCl (до 30 г/л).

Катодне відновлення металів відбувається за схемою:



при цьому метали осідають на катоді і можуть бути рекуперовані. Наприклад, реакція відновлення хрому протікає в такий спосіб:



Частинки металу відриваються від катода під дією сил тяжіння й осідають в нижню частину апарата.

На процес електролізу впливає анодна щільність струму (100-150 А/м²), міжелектродний простір (3 см для анодного окислення), швидкість руху води, рН, конструкція електродів.

Розрізняють плоскі й об'ємні електроди. Останні мають перевагу у проведенні процесів вилучення металів з сильно розбавлених за іонами металу розчинів. Об'ємні електроди бувають пластинчастими, об'ємно-пористими і

псевдозрідженими. В електродах перших двох типів розчин проходить через канали електродів з блоку пластин або камери, заповненої електропровідним матеріалом. Електроди третього типу являють собою рухливі шари електропровідного дисперсного матеріалу (графіту, металу), які контактують з струмосбірниками, розташованими в об'ємі шару.

Ефект очищення розглянутими методами становить 80-100%. Локальні установки з електрохімічного окислення і відновлення застосовуються на підприємствах машинобудівної, приладобудівної, хімічної, нафтохімічної целюлозно-паперової та інших галузей промисловості.

5.4. Електродіаліз

Процес очищення стічних вод електродіалізом заснований на поділі іонізованих речовин під дією електрорушійної сили, створюваної в розчині по обидва боки мембран. Цей процес широко застосовується для опріснення високо мінералізованих стічних вод. Останнім часом його почали використовувати для очищення виробничих стічних вод.

Електродіаліз здійснюється в багатокамерних електродіалізаторах під дією постійного електричного струму, спрямованого перпендикулярно площини мембран. У найпростішому випадку електродіалізатор складається з двох-трьох камер, відокремлених одна від одної діафрагмами. Одна мембрана – аніонітова, відокремлює камеру, де розміщено анод, інша катіонітова, камера з катодом (рис. 5.3).

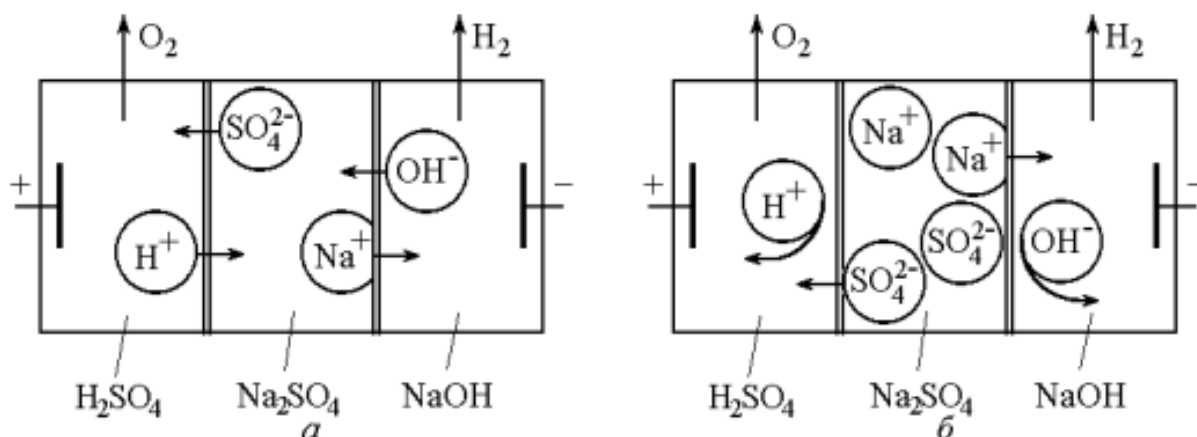


Рис. 5.3. Схеми Електродіалізатор з пористими діафрагмами (а) та іонітними мембранами (б)

Під впливом постійного струму катіони, рухаючись до катоду, проникають через катіонітові мембрани, але затримуються аніонітовими, а аніони, рухаючись у напрямку аноду, проходять через аніонітові мембрани, але затримуються катіонітовими. При цьому на аноді виділяється кисень і утворюється кислота, на катоді виділяється водень і утворюються луи.

У міру проходження струму концентрація солей в середній камері зменшується доти, поки не стане близькою до нуля. У разі використання інертних мембран за рахунок дифузії в середню камеру надходять іони H^+ і OH^- , утворюючи воду та сповільнюючи процес перенесення іонів солі до відповідних електродів.

Мембрани для електродіалізу виготовляють у вигляді гнучких листів прямокутної форми або рулонів з термопластичного полімерного сполучного і порошку іонообмінних смол. Застосовують гомогенні і гетерогенні мембрани. Гомогенні складаються тільки з однієї смоли і мають малу механічну міцність; гетерогенні представляють собою порошок іоніту, змішаний зі сполучною речовиною – каучуком, полістиролом та ін.

При використанні електрохімічних активних (іонообмінних) діафрагм підвищується ефективність процесу та знижується витрата електроенергії. Іонообмінні мембрани проникні тільки для іонів, що мають заряд того ж знаку,

що й у рухливих іонів. Катоди й аноди виготовляють зі стійких до окислення матеріалів: платини, магнетиту, графіту, платинованого титану.

Зазвичай електродіалізатори для очищення води складаються з 100-200 камер, з розташованими по черзі катіоно- і аніоно-проникливими мембранами. Відстань між мембранами становить 1-2 мм. Витрата енергії 7 кВт год./м³ зі зниженням вмісту солі з 250 до 5 мг/л. Основний недолік процесу – концентраційна поляризація, яка веде до осадження солей на поверхні мембрани і знижує показники очищення.

Технологічні схеми електродіалізаторних установок (ЕДУ) складаються з наступних вузлів: 1) апаратів попередньої підготовки води для очищення від зважених і колоїдних частинок; 2) власне електродіалізні установки; 3) кислотного господарства і системи стисненого повітря; 4) фільтрів, завантажених активованим вугіллям, бактерицидних установок.

Електродіалізні опріснювальні установки поділяються на прямоточні і циркуляційні. В одно- і багатоступеневих прямоточних установках задане опріснення води відбувається в процесі її протікання через комірки ванни. У циркуляційних – опріснювальна вода пропускається через комірки ванни доти, поки вміст у ній солей не знизиться до заданого, вони бувають порційної та безперервної дії. Вибір установки здійснюється на основі техніко-економічних розрахунків.

Контрольні питання до теми 5:

1. У чому полягає сутність електрохімічних методів очищення стічних вод?
2. Яку роль відіграють анодні та катодні процеси під час електрохімічного очищення?
3. Які основні фактори впливають на ефективність електрохімічних процесів (густина струму, рН, температура, електропровідність води)?
4. У чому полягає принцип дії електрокоагуляції та як утворюються коагулянти безпосередньо у воді?
5. Які матеріали електродів використовують у процесах електрокоагуляції та чому?
6. Чим електрофлотація відрізняється від традиційної флотації?
7. Які переваги та недоліки мають методи електрокоагуляції й електрофлотації?
8. Які забруднювальні речовини доцільно видаляти методом електрохімічного окислення?
9. У чому полягає різниця між прямим і непрямим електрохімічним окисленням?
10. Яку роль відіграють активні форми кисню та хлору в процесах електрохімічного окислення?
11. У яких випадках застосовують електрохімічне відновлення та які речовини при цьому видаляються?
12. У чому полягає принцип роботи електродіалізу та які мембрани в ньому використовуються?
13. Які типи іонів видаляються під час електродіалізу та від чого залежить селективність процесу?
14. Які переваги електродіалізу порівняно з іншими методами знесолення води?
15. Які основні галузі застосування електродіалізу в системах очищення та підготовки води?

ТЕМА 6. ТЕРМІЧНІ МЕТОДИ ОЧИЩЕННЯ СТИЧНИХ ВОД

Термічні методи застосовуються для знешкодження як мінералізованих стічних вод, так і стоків, що містять розчинені і нерозчинені органічні речовини.

Для знешкодження мінералізованих стоків застосовують методи, що дозволяють видаляти з них солі з отриманням води, придатної для оборотного водопостачання. Процес видалення мінеральних речовин з води може бути проведено у дві стадії: концентрування і видалення сухих речовин. Для цього використовують установки термічного концентрування розчинів: випарні (випарні й адіабатичні), виморожувальні (вакуумні і з холодильним агентом), кристалогідратні (холодильні та які використовують тепло). Видалення сухого продукту може відбуватися, наприклад, у розпилювальній сушарці. Нерідко другу стадію замінюють утилізацією концентрованих розчинів.

До термо-окиснювальних методів знешкодження стічних вод, що містять органічні домішки, відносяться парофазне окислення (вогневий метод), рідиннофазне окислення, паро-фазне каталітичне окислення. Сутність цих методів полягає в окисненні домішок киснем повітря при підвищеній температурі до нетоксичних сполук. За теплотворною здатністю стічні води поділяються на здатні горіти самостійно і води, для термо-окиснювального знешкодження яких необхідно додавати паливо. Останні мають ентальпію нижче 8400 кДж/кг.

Установки термічного знешкодження стічних вод повинні забезпечувати зниження концентрації шкідливих речовин в очищеній воді до значень, менших ГДК, мати незначну чутливість до складу стоків, забезпечувати надійність і економічність у роботі, мати високу продуктивність.

Вибір методу залежить від об'єму стічних вод, їх складу, теплотворної здатності, корозійної активності, економічності процесу, вимог, які пред'являються до очищеної води. Термічні методи енергоємні й їх, як правило, застосовують для знешкодження невеликих кількостей концентрованих стічних вод.

6.1. Концентрування мінералізованих стічних вод

Для концентрування розчинів у промисловості використовують термічне концентрування у випарних установках: одно- і багатоступеневих з випарними апаратами різних конструкцій, з природною і примусовою циркуляцією. Зазвичай використовують 4-5-корпусні установки з витратою тепла по пару 600 кДж на 1 кг вологи.

Для запобігання утворенню сольових відкладень застосовують рециркуляцію шламу. Застосовуються апарати з винесеною поверхнею нагріву і примусовою циркуляцією зі швидкістю стічної води 2-3 м/с, при цьому значно зменшується відкладення солей на поверхні нагрівання. Поширені апарати з винесеною зоною випаровування, що зменшує піно утворення. У них розчин підігрівається в трубах, а випаровування відбувається поза поверхнею нагрівання. Застосовують також плівкові і роторні випарні апарати.

Для нагріву води можуть бути використані газоподібні, рідкі та тверді теплоносії. На практиці найбільшого поширення набули контактні апарати: з зануреними пальниками, барботажи, тарілчасті, насадкові, поличні, форсункові. В апаратах з зануреними пальниками випарювана стічна вода нагрівається при безпосередньому контакті (барботажі) з димовими газами, отриманими при спалюванні газоподібного або рідкого палива у пальниках, частково або повністю занурених у рідину. Вартість випарювання в таких апаратах приблизно у два рази нижче, ніж у звичайних випарних апаратах.

Високий економічний ефект досягається при упарюванні стічних вод у скруберах, герметичних порожніх циліндрах з конічним днищем. Стічна вода подається під тиском 0,5-0,6 МПа у форсунки що розпилюють, розташовані у верхній частині скрубера. Знизу надходять димові газы, що мають температуру 900-1000°C. Для зменшення висоти скрубера й забезпечення його стійкої роботи встановлюють витяжні вентилятори.

У випарних установках з гідрофобним теплоносієм нагрівання і випаровування стічних вод відбувається внаслідок контакту їх з рідким гідрофобним теплоносієм. У них можливо упарювати стічні води до високих

концентрацій, уникнути відкладання солей на теплообмінних поверхнях, зменшити корозію обладнання. Як теплоносії можна використовувати парафін різних типів, мінеральні масла, силікони й ін. Гідрофобний теплоносій повинен бути практично не розчиняється у воді, не утворювати емульсій, не сорбувати розчинені у воді солі, добре відділятися від води, бути термічно стійким і мати високу теплоємність.

Для опріснення мінералізованих вод застосовуються адіабатні випарні установки, звані ще установками миттєвого випаровування (УМВ). У них розчин концентрується внаслідок випаровування перегрітої рідини, яка нагрівається до температури кипіння в окремо винесених підігрівачах, звідки вона надходить у камеру випаровування з більш високим вакуумом. Випаровування у камері відбувається не тільки з поверхні води, але і з поверхні крапель, які розбризкують спеціальними пристроями. Ці установки мають високий термодинамічний К.К.Д. і низьку інтенсивність солеутворення, можуть бути одноступінчастими і багаступінчастими, в останніх знижується витрата пари, що гріє. Схема багаступінчастої адіабатичної випарної установки приведена на рис. 6.1.

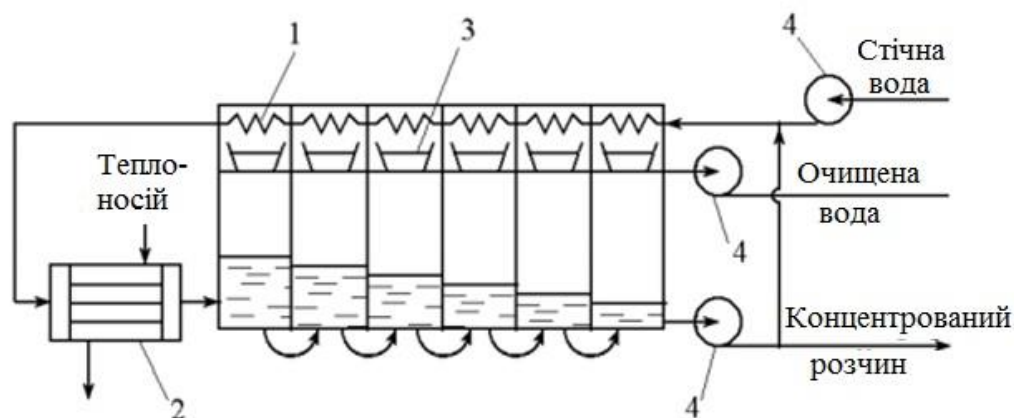


Рис. 6.1. Схема багаступінчастої адіабатичної випарної установки
1 – ступінь випаровування; 2 – підігрівач; 3 – піддон-збірник; 4 – насоси

Стічна вода насосом перекачується через ступінь випаровування, де нагрівається утворена при випаровуванні парами, і подається у підігрівач, з якого спрямовується у камеру випаровування. Рідина випаровується при переході з однієї камери в іншу, з останньої розчин насосом частково подається на

рециркуляцію. Дистилат, що стікає в піддон, насосом направляється споживачу. Такі установки винайшли широке застосування для опріснення морської води.

Багатоступінчасті установки з вертикально-трубчастими випарниками-конденсаторами також, як і адіабатні випарні установки, відносяться до дистиляційних опріснювачів. Основна функція їх полягає у випаровуванні води з подальшою конденсацією пари, яка призводить до отримання чистої води. Такі установки набули найбільшого поширення з високим солемістом.

В установках виморожування концентрування мінералізованих вод засноване на тому, що концентрація солей у кристалах льоду значно менше, ніж у розчині та процес виморожування полягає в тому, що при температурі нижче температури замерзання чиста вода утворює кристали прісного льоду, а розсіл з розчиненими в ньому солями розміщується у комірках між цими кристалами.

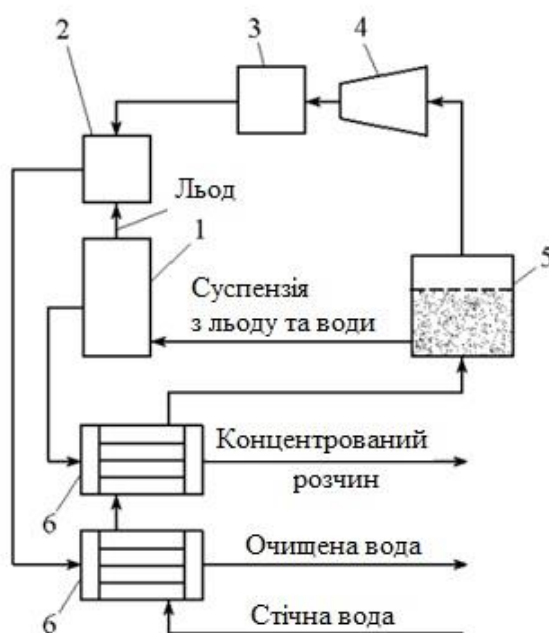


Рис. 6.2. Схема установки концентрування розчинів виморожуванням під вакуумом

1 – промивна колона; 2 – конденсатор-плавитель; 3 – допоміжна холодильна установка; 4 – компресор; 5 – кристалізатор; 6 – теплообмінники

Температура замерзання розсолу завжди нижча за температуру замерзання чистої води і залежить від концентрації розчинених солей. Виморожування може відбуватися під вакуумом або за допомогою спеціального холодильного агента –

контактна виморожування. Схема концентрування розчинів виморожуванням під вакуумом представлена на рис. 6.2.

Кристалогідратний процес полягає у концентруванні води з гідратоутворюючим агентом (аміак, пропан, хлор, фреони, CO₂ та ін.) й утворення кристалогідратів. При переході молекули води у кристалогідрати концентрація розчинених речовин у воді підвищується. При плавленні кристалів утворюється вода, з якої виділяються пари гідратоутворюючого агента. Процес може відбуватися при температурі нижче і вище температури навколишнього середовища, в першому випадку необхідне застосування холодильних установок, у другому – немає.

Перевагою виморожування і кристалогідратних установок є низька витрата енергії та можливість знешкодження вод різного складу. Недоліки: дорогі теплоносії, складні технологічні схеми, невисока ступінь концентрування розчинів через труднощі поділу кристалів льоду та в'язкої суспензії та ін. Тому зазначені методи не знайшли широкого застосування в промисловості.

6.2. Термоокислювальні методи знешкодження рідких відходів

У використанні термоокислювальних методів всі органічні речовини, що забруднюють стічні води, повністю окислюються киснем повітря при високих температурах до нетоксичних сполук.

Метод **термоокислювального рідкофазного знешкодження** стічних вод (мокрого спалювання) складається в окисленні киснем повітря органічних домішок стічних вод при температурі 100-350°C і тиском, що забезпечує знаходження води в рідкій фазі (2-28 МПа). При високому тиску розчинність у воді кисню значно зростає, що сприяє прискоренню процесу окислення органічних речовин.

Залежно від температури і часу контакту окислення органічних домішок відбувається повністю або частково (до карбонових і дікарбонових кислот або інших проміжних продуктів). Речовини, летючі за умов процесу, окислюються в

основному у парогазовій фазі, а нелеткі – у рідкій. Зі збільшенням концентрації органічних домішок у воді економічність процесу зростає. Швидкість реакцій окислення зростає зі збільшенням температури.

Кінцеві продукти рідкофазного окислення мають високу температуру і тиск, отже, мають велику енергією, яку можна використовувати для вироблення електроенергії та пари. Серед плюсів методу – можливість очищення великої кількості стічних вод без попереднього концентрування, відсутність у продуктах окислення шкідливих речовин, універсальність та ін. недоліки: неповне окислення деяких речовин, висока вартість обладнання, утворення накипу на теплопередавальних поверхнях, корозія. Метод починає використовуватися у целюлозно-паперовій, фармацевтичній, нафтопереробній та інших галузях промисловості.

Метод **парофазного каталітичного окислення** полягає в каталітичному окисненні киснем повітря при підвищеній температурі у парогазовій фазі летючих органічних речовин стічних вод. Стічна вода спочатку подається у випарний апарат, утворені при цьому пари води і органічних речовин, а також повітря і гази прямують у контактний апарат, завантажений каталізатором. Процес окислення протікає надзвичайно інтенсивно в паровій фазі при температурах 300-500°C у присутності міднохромового, цинкохромового, мідно-марганцевого або іншого каталізатора. Застосування цього методу доцільно при виведенні води з технологічного процесу у вигляді пари (з ректифікаційних колон, випарних апаратів та ін.). Економічна ефективність підвищується в разі використання тепла, що виділяється при окисненні органічних речовин.

Очищена вода (конденсат), як правило, може бути використана в системах оборотного водопостачання. Установки парофазного каталітичного окислення мають велику продуктивність і високий ступінь знешкодження (до 99,8%). Однак у них можливе отруєння каталізатора сполуками сірки, фосфору, фтору.

Найефективнішим і універсальним з термічних методів знешкодження стічних вод є **вогневе (парофазне окислення)**. Сутність його полягає у розпиленні стічних вод в топковій газі, нагріті до температури 900-1000°C. Вода

при цьому повністю випаровується, а органічні домішки згорають. Мінеральні домішки при цьому утворюють тверді або розплавлені частинки, які виводяться з робочої камери печі або несуться димовими газами.

Застосування вогневого методу доцільно при знешкодженні невеликої кількості стічних вод, що містять високотоксичні органічні домішки, вилучення та знешкодження яких іншими методами неможливо або економічно недоцільно; з наявністю горючих виробничих відходів, які можуть бути використані замість палива (кубові залишки, що скидаються гази та ін.); у добуванні розчинених цінних мінеральних домішок. Метод відрізняється високою витратою палива і перегрівом водяної пари.

При спалюванні стічних вод різного складу можуть утворюватися оксиди лужних і лужноземельних металів (CaO , MgO ; BaO , K_2O , Na_2O та ін.); органічні сполуки, що містять сірку, фосфор, галогени; гази SO_2 , SO_3 , P_2O_5 , HCl , Cl_2 та ін. Ці речовини викликають корозію апаратури. Зі стічних вод, що містять нітросполуки, можуть виділятися оксиди азоту N_xO_y . У газовій фазі ці речовини вступають у складні взаємодії з утворенням нових з'єднань, в тому числі токсичних, що необхідно враховувати при викиді газів в атмосферу.

Для спалювання застосовують печі самих різних конструкцій: камерні, шахтні, циклонні, барабанні, з псевдозрідженим шаром. Камерні, барабанні і шахтні печі більш громіздкі й менш продуктивні, вимагають великих капітальних витрат. Використовують їх для спалювання сульфідних лугів, стічних вод анілінофарбової промисловості, виробництв фенол формальдегідних смол, капролактама, пластмас та ін.

Найбільш ефективними й універсальними для вогневого знешкодження стічних вод є циклонні печі. У них завдяки вихровому характеру газового потоку створюється інтенсивний тепло- і масообмін між краплями стічної води та газоподібними продуктами. Такі печі працюють при великих питомих навантаженнях, вони можуть бути горизонтальними і вертикальними. Повітря тангенціально вводиться у піч і здійснює обертальний рух, переміщаючись

уздовж осі циліндра по спіралі. Стічна вода подається форсункою, розпорошується і згоряє. Недолік – велике винесення солей з газовим потоком.

У псевдозріджених печах газ надходить під газорозподільну решітку, а вода назустріч йому. Тверді частинки в процесі спалювання знаходяться в підвішеному стані. Однак конструктивні недоліки, недосконалість контролю та автоматики і висока вартість процесу не дозволили знайти їм широке поширення.

Розроблено ряд технологічних схем з вогневого знешкодження стічних вод. Є установки як з утилізацією тепла, так і без неї, з очищенням газів, що відходять і без очищення. На рис. 6.3 приведена схема з котлом-утилізатором тепла і сухої газової очистки.

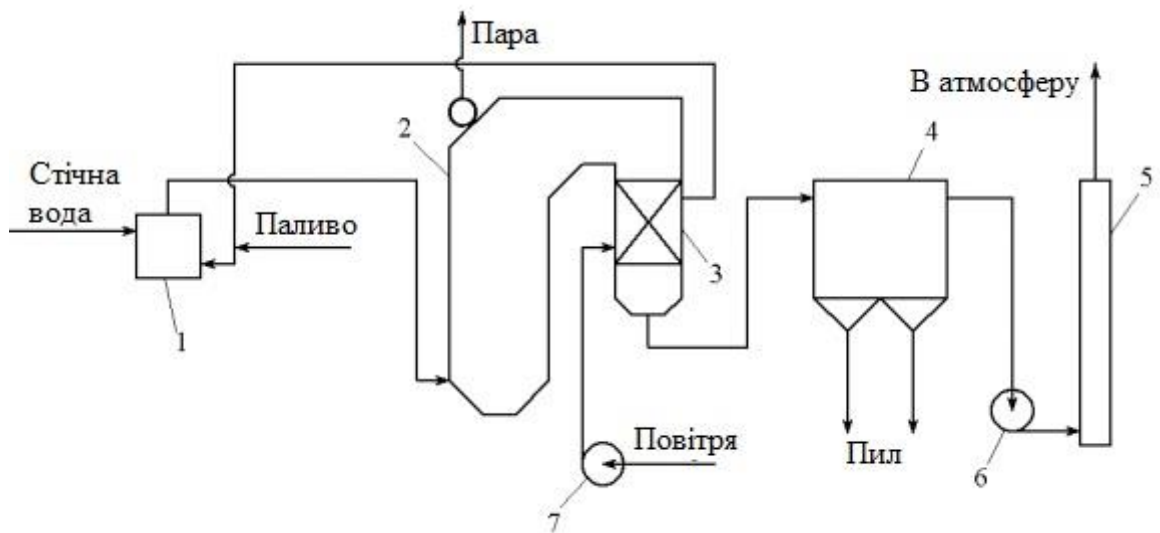


Рис. 6.3. Схема установки вогневого знешкодження стічних вод

1 – піч; 2 – котел-утилізатор; 3 – підігрівач повітря; 4 – апарат сухого очищення газів; 5 – труба; 6 – димосос; 7 – повітродувка

Контрольні питання до теми 6:

1. У чому полягає сутність термічних методів концентрування стічних вод?
2. Які типи домішок доцільно видаляти методом випарювання?
3. Що таке коефіцієнт концентрування і від чого він залежить?
4. Які основні способи випарювання застосовують для мінералізованих стічних вод?
5. Які переваги та недоліки має метод термічного концентрування порівняно з мембранними методами?
6. Які проблеми виникають під час випарювання (накипоутворення, корозія, піноутворення)?
7. У чому полягає принцип термоокислювального знешкодження рідких відходів?
8. Які види рідких відходів доцільно знешкоджувати термічним окисленням?
9. Що таке спалювання у рідкій фазі та в чому його особливість?
10. Які температурні режими характерні для процесів термоокислення?
11. Які основні апарати застосовують для термічного знешкодження рідких відходів?
12. Які екологічні ризики пов'язані з термічними методами та як їх мінімізують?
13. У чому переваги термоокислювальних методів перед біологічними способами очищення для токсичних стоків?
14. Які енергетичні витрати характерні для термічних методів і як підвищують їхню енергоефективність?

ТЕМА 7. БІОХІМІЧНІ МЕТОДИ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД

7.1. Сутність методу біохімічної очистки

Біологічне окислення – широко застосовуваний на практиці метод очищення стічних вод, що дозволяє видалити з них багато органічних та деякі неорганічні (сірководень, сульфід, аміак, нітрити та ін.) Речовини. Біохімічне очищення стічних вод засновано на здатності мікроорганізмів використовувати розчинені та колоїдні органічні забруднення в якості джерела живлення в процесах своєї життєдіяльності. Біологічним шляхом обробляються, піддаючись часткової або повної деструкції, багато видів органічних забруднень міських і виробничих стічних вод.

Контактуючи з органічними речовинами, мікроорганізми частково руйнують їх, перетворюючи в воду, діоксид вуглецю, нітрит і сульфат-іони й ін. інша частина речовини йде на утворення біомаси.

Широке використання біохімічного методу обумовлено його перевагами: можливістю видаляти зі стічних вод різноманітні органічні та деякі неорганічні сполуки, що знаходяться у воді в розчиненому, колоїдному і нерозчиненому стані, в тому числі токсичні; простотою апаратурного оформлення, відносно невисокими експлуатаційними витратами, глибиною очищення. До недоліків слід віднести високі капітальні витрати, необхідність суворого дотримання режиму очищення, токсична дія на мікроорганізми ряду органічних і неорганічних сполук, необхідність розведення стічних вод у разі високої концентрації домішок.

Для визначення можливості подачі промислових стічних вод на біохімічні очисні споруди встановлюють максимальні концентрації токсичних речовин, які не впливають на процеси біохімічного окислення (MK_6) і на роботу очисних споруд (MK_{60c}). При відсутності таких даних можливість біохімічного окислення встановлюється за біохімічним показником $BPK_{п}/XCK$. Для побутових стічних вод це відношення становить приблизно 0,86, а для виробничих змінюється в дуже широких межах: від 0 до 0,9. Стічні води з низьким відношенням

БПК_п/ХСК, як правило, містять токсичні домішки, попереднє вилучення яких може підвищити цей показник, тобто забезпечити можливість біохімічного окислення. Тому стічні води не повинні містити отруйних речовин і домішок солей важких металів. Біохімічну очистку вважають повною, якщо БПК_п очищеної води становить менше 20 мг/л і неповною, якщо БПК_п > 20 мг/л. Таке визначення умовно, тому як навіть при повній біохімічній очистці відбувається лише часткове звільнення води від суми що знаходяться в ній домішок.

Біологічне окислення здійснюється співтовариством мікроорганізмів (біоценозом), які мають масу різноманітних бактерій, найпростіших, а також водоростей, грибів та ін., пов'язаних між собою в єдиний комплекс складними взаємовідносинами (метабіозу, симбіозу й антагонізму). Чільна роль у цій спільноті належить бактеріям, число яких від 10^6 до 10^{14} клітин на 1 г сухої біомаси. У процесі біохімічного окислення при аеробних умовах співтовариство мікроорганізмів носить назву активного мулу або біологічної плівки. Активний мул складається з живих мікроорганізмів і твердого субстрату і за зовнішнім виглядом нагадує пластівці коагулянту з кольором від світло-коричневого до темно-коричневого. Скупчення бактерій в активному мулі, оточені слизивим шаром (капсулами), називаються зооглеями. Вони сприяють поліпшенню структури мулу, його осадженню та ущільненню.

Активний або є амфотерний колоїд, який має в інтервалі значення рН = 4-9 негативний заряд, і володіє великою адсорбційною здатністю за рахунок розвиненої сумарної поверхні бактеріальних клітин. Адсорбційна здатність активного мулу з часом знижується через насичення забрудненнями стічної води. Процес відновлення йде за рахунок життєдіяльності мікроорганізмів, що заселяють активний мул, і називається регенерацією.

Незважаючи на істотні відмінності очищення стічних вод, елементарний хімічний склад активних мулів досить близький, хоч і не ідентичний. Ця схожість є результат спільності його основи – бактеріальних клітин. До складу клітин входять Н, N, S, С, О, Р, зола, білок, а також різні мікроелементи – В, V, Fe, Со, Mn, Мо, Cu і ін. Н, N, С і О утворюють групу органічних речовин, ці

елементи входять в бактеріальні клітини у вигляді води, білків, жирів і вуглеводів; 80-85% ваги мікробів становить вода.

Суша речовина активного являє собою комплекс мінеральних (10-30%) і органічних (70-90%) речовин. Основну масу органічних сполук складають білки. До складу зольних елементів клітин входять мікроелементи – Ca, K, Mg, S, Mn, Cu, Na, Fe, Zn та ін. Крім того для побудови бактеріальної клітини необхідні біогенні елементи – фосфор, азот, калій.

Якість мулу визначається швидкістю його осадження і ступенем очищення води. Стан мулу характеризує муловий індекс, представляє собою відношення об'єму осадженої частини активного мулу до маси висушеного осаду (в грамах) після відстоювання протягом 30 хвилин. Чим більше муловий індекс, тим гірше осідає мул.

Відомі аеробні та анаеробні методи біохімічного очищення. Аеробні методи засновані на використанні аеробних груп мікроорганізмів, для життєдіяльності яких необхідний постійний приплив кисню і температура 20-40°C. При зміні температурного і кисневого режимів склад і число мікроорганізмів змінюється, вони культивуються в активному мулі або біологічній плівці. Анаеробні методи протікають без доступу кисню, їх використовують головним чином для обробки осадів.

Всю сукупність споруд біологічного очищення можна розподілити на три групи за ознакою розташування в них активної біомаси: 1) активна біомаса закріплена на нерухомому матеріалі, а стічна вода тонким шаром ковзає по матеріалу завантаження; 2) активна біомаса знаходиться у воді у вільному (зваженому) стані; 3) поєднання обох варіантів розташування біомаси.

До першої групи споруд належать біофільтри; до другої – аеротенки, циркуляційні окислювальні канали та оксітенки; до третьої – заглибні біофільтри, біотенки та аеротенки з наповнювачами. Всі ці споруди працюють у штучних умовах.

Біологічне очищення може також здійснюватися в природних умовах на спорудах ґрунтового очищення і в біологічних ставках.

7.2. Закономірності розпаду органічних речовин

Механізм вилучення речовин зі стічних вод та їх споживання мікроорганізмами доволі складний. В цілому цей процес може бути умовно розділений на три стадії: 1) масопередача речовини з рідини до поверхні клітини, за рахунок молекулярної та конвективної дифузії; 2) дифузія речовини через напівпроникну мембрану поверхні клітини, що виникає внаслідок різниці концентрацій речовини в клітині та поза нею; 3) процес перетворення речовини (метаболізм), що протікає всередині клітини, з виділенням енергії та синтезом нової клітинної речовини.

Швидкість протікання першої стадії визначається законами дифузії та гідродинамічними умовами в спорудженні біохімічної очистки. Турбулентність потоку викликає розпад пластівців активного мулу на найдрібніші колонії мікробів і призводить до швидкого оновлення поверхні розділу між мікроорганізмами та середовищем.

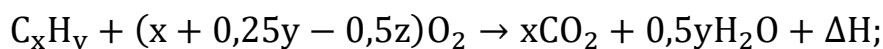
Процес перенесення речовини через напівпроникні мембрани клітин може бути здійснений двома шляхами: шляхом розчинення дифундованої речовини у матеріалі мембрани, завдяки чому вона проходить всередину клітини або приєднанням проникаючої речовини до специфічного білка-переносника, розчиненням утвореного комплексу і дифузією його всередину клітини, де комплекс розпадається і білок- транспортер вивільняється для здійснення нового циклу.

Основну роль в очищенні стічних вод відіграють процеси перетворення речовини всередині клітин мікроорганізмів, в результаті чого відбувається окислення речовини з виділенням енергії (катаболічні перетворення) і синтез нових білкових речовин, який протікає з витратою енергії (анаболічні перетворення).

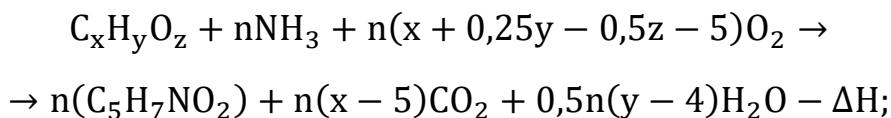
Швидкість хімічних перетворень та їх послідовність визначають ферменти, які виконують роль каталізаторів та є складними білковими сполуками з молекулярною масою до сотень тисяч і мільйонів. Їх активність залежить від температури, рН і присутності в стічній воді різних речовин.

Сумарні реакції біохімічного окислення в аеробних умовах можна представити в наступному вигляді:

окислення органічної речовини



синтез бактеріальних клітин



окислення клітинного матеріалу



Хімічні перетворення є джерелом необхідної для мікроорганізмів енергії. Живі організми здатні використовувати тільки пов'язану хімічну енергію. Універсальним переносником енергії у клітині є аденозинтрифосфорна кислота (АТФ).

Мікроорганізми здатні окислювати багато органічних речовин, але для цього потрібно часи адаптації. Легко окислюються велика кількість спиртів, гліколі, бензойна кислота, ацетон, гліцерин, складні ефіри та ін. Погано окислюються нітросполуки, деякі ПАР і хлорпохідні органічні сполуки.

У процесі аеробного окислювання споживається кисень, розчинений у стічній воді. Для насичення стічної води киснем проводять процес аерації, розбиваючи повітряний потік на бульбашки, які, рівномірно розподіляються у стічній воді. З бульбашок повітря кисень абсорбується водою, а потім переноситься до мікроорганізмів. Цей процес відбувається в два етапи. На першому йде перенесення кисню з повітряних бульбашок в основну масу рідини, на другому – перенесення абсорбованого кисню з основної маси рідини до клітин мікроорганізмів, в основному під дією турбулентних пульсацій.

Найбільш надійний спосіб збільшення подачі кисню в стічну воду – підвищення інтенсивності подрібнення газового потоку, тобто зменшення розмірів газових бульбашок. Швидкість споживання кисню залежить від багатьох взаємопов'язаних факторів: величини біомаси, швидкості росту та фізіологічної активності мікроорганізмів, виду і концентрації поживних речовин,

накопичення токсичних продуктів обміну, кількості та природи біогенних елементів, вмісту кисню у воді.

7.3. Вплив різних факторів на процес біохімічної очистки

Ефективність біологічної очистки залежить від цілого ряду чинників, одні з яких піддаються зміні та регулюванню у широких діапазонах, регулювання ж інших, таких, як наприклад, склад, що надходить на очистку стічних вод, практично виключено. До основних факторів, що визначають пропускну здатність системи та ступінь очищення стічної води, відносяться: наявність кисню у воді, рівномірність надходження стічної води і концентрація в ній домішок, температура, рН середовища, перемішування, присутність токсичних домішок і біогенних елементів, концентрація біомаси та ін.

Найбільш сприятливі умови очищення полягають в наступному.

Концентрація у стічних водах, яка очищується та біохімічно окисляються, не повинна перевищувати допустиму величину MK_6 або MK_{60c} , яка встановлюється зазвичай дослідним шляхом. Стічні води з більш високою концентрацією необхідно піддавати розведенню. ГДК речовин при надходженні на споруди біологічної очистки наведені в довідковій літературі.

Постачання споруд біохімічної очистки киснем повітря має бути безперервним і в такій кількості, щоб в очищеній стічній воді, що виходить з вторинного відстійника, його було не менше 2 мг/л. Швидкість розчинення кисню у воді не повинна бути нижче швидкості його споживання мікроорганізмами. У початковий період окислення швидкість споживання кисню може в десятки разів перевищувати її в кінці процесу, вона залежить від характеру забруднення води та пропорційна кількості біомаси.

Оптимальною температурою для аеробних процесів, що відбуваються в очисних спорудах, вважається 20-30°C, хоча температурний оптимум бактерій різних груп варіюється в широких межах, від -8°C до +85°C. Підвищення температури за межі фізіологічної норми мікроорганізмів призводить до їх

загибелі, а зниження лише знижує активність мікроорганізмів. З підвищенням температури зменшується розчинність кисню в воді, тому в теплу пору року треба проводити більш інтенсивну аерацію, а в зимовий – підтримувати більш високу концентрацію мікроорганізмів у циркулюючому мулі та збільшувати тривалість аерації.

Оптимальною реакцією середовища для значної частини бактерій є нейтральна або близька до неї, хоча є види, що добре розвиваються в кислому (гриби, дріжджі) або слабо-лужному середовищі (актиноміцети).

Для нормального процесу синтезу клітинної речовини, а отже, і для ефективного процесу очищення стічних вод повинна бути достатня концентрація всіх елементів живлення – органічного вуглецю (БПК), азоту, фосфору.

Крім основних елементів клітини (С, О, N, Н) для її побудови необхідні у незначних кількостях й інші компоненти – мікроелементи (Mn, Cu, Zn, Mo, Mg, Co та ін.). Вміст зазначених елементів у природних водах, з яких утворюються стічні, зазвичай досить для біохімічного окислення. Недостатність азоту гальмує окислення органічних забруднень і призводить до утворення важко-осадженого мулу. Недостатність фосфору починає розвиток нитчастих бактерій, що є основною причиною спухання активного мулу, поганого осадження та виносу його з очисних споруд, уповільнення зростання мулу і зниження інтенсивності окислення. Біогенні елементи найкраще засвоюються у формі сполук, в якій вони знаходяться у мікробних клітинах: азот – у формі NH_4^+ , а фосфор – у вигляді солей у фосфорних кислотах. При нестачі азоту, фосфору, калію в стічну воду вносять різні азотні, калійні і фосфорні добрива. Ці елементи містяться в побутових стічних водах, тому при їх спільному очищенні з промисловими стоками додавати біогенні елементи не треба.

Багато хімічних речовин можуть надавати на мікроорганізми токсичну дію, що порушує їх життєдіяльність. Такі речовини, потрапляючи в бактеріальну клітину, взаємодіють з її компонентами і порушують їх функції, серед них: Sb, Ag, Cu, Co, Hg, Pb та ін.

Кількість зважених часток не повинно бути більше 100 мг/л для біологічних фільтрів і 150 мг/л для аеротенків.

Інтенсивність і ефективність очищення стічних вод залежить не тільки від умов проживання мікроорганізмів, але й від їх кількості, тобто дози активного мулу, яка підтримується в аеротенках зазвичай рівний 2-4 г/л. Підвищення концентрації мікроорганізмів у стічній воді дозволяє прискорити процес біологічного очищення, але при цьому одночасно необхідно збільшувати кількість розчиненого у воді кисню, що обмежений станом насичення, і покращувати умови масообміну. При біологічному очищенні необхідно застосовувати "молодий" активний мул з віком 2-3 діб. Він не спухає, більш витривалий до коливань температури, рН середовища, дрібні пластівці його краще осідають. Важливою умовою поліпшення біологічної очистки та зменшення об'єму очисних споруд є регенерація активного мулу,

Для створення найбільш сприятливих умов масо-передачі поживних речовин і кисню до поверхні мікробних клітин необхідне перемішування стічної води та активного мулу. При цьому турбулізація рідини призводить до руйнування пластівців активного мулу, оновлення їх поверхні, кращому постачанню клітин поживними речовинами і киснем, створення більш сприятливих умов проживання мікроорганізмів.

7.4. Аеробні методи очистки

7.4.1. Очищення у природних умовах

У природних умовах очищення відбувається на полях зрошення, полях фільтрації й біологічних ставках. Їх відрізняють порівняно низькі будівельні і експлуатаційні витрати, буферна здатність при залпових скидах стічних вод, коливаннях рН, температури, достатній ступінь вилучення з води біогенних елементів. До недоліків відноситься сезонність роботи, низька швидкість окислення забруднень.

Поля зрошення та поля фільтрації відносяться до ґрунтових методів очищення та в залежності від продуктивності поділяються на малі середні і великі.

Ґрунт – це складний комплекс органічних і неорганічних речовин, заселений великою кількістю різних мікроорганізмів. Кількість бактерій у 1 г ґрунту досягає сотень мільйонів. У ґрунті відсутні сприятливі умови для розвитку патогенної мікрофлори, внаслідок чого він є надійним і потужним фактором знешкодження стічних вод. У результаті ґрунтового очищення одночасно вирішуються дві задачі – мінералізація органічних речовин і знезараження.

Очищення на полях зрошення та фільтрації використовуються переважно для очищення побутових і міських (змішаних) стічних вод.

Поля зрошення є сільськогосподарськими угіддями, спеціально призначеними для очищення стічних вод і одночасного вирощування рослин. На **полях фільтрації** очищення проводиться без участі рослин. Вони застосовуються в основному в якості резервних ділянок для приймання стічних вод, коли неможлива подача води на поля зрошення.

Очищення стічних вод на полях зрошення засновано на впливі ґрунтової мікрофлори, кисню повітря, сонця й життєдіяльності рослин. В очищенні стічних вод також бере участь активний шар ґрунту товщиною 1,5-2 м. Мінералізація органічної речовини відбувається в основному у верхньому півметровому шарі ґрунту. При цьому підвищується родючість ґрунту, що пов'язано із збагаченням ґрунту нітратами, фосфором і калієм. Однак загальний сольовий склад стоків не повинен перевищувати 4-6 г/л для запобігання засолення ґрунту. На полях зрошення застосовують різні види розподілу води, що очищається: суцільну затоку, заливши по борознах і смугах, дощування, підґрунтове зрошення.

Стічні води подаються на поля зрошення періодично з інтервалом 5 днів. У зимовий період для місцевостей з холодною зимою на них виробляється заморожування стічних вод. Для збору стічної води, використовуваної на полях

зрошення, служать ставки-накопичувачі місткістю, яка дорівнює шестимісячному накопиченню в них води.

При використанні ґрунтових методів очищення необхідно враховувати тип ґрунту (важкі ґрунти – глини, суглинки, щільні вапняки – виключаються), рельєф місцевості, рівень залягання ґрунтових вод та інші ґрунтово-кліматичні умови.

Біологічні ставки – штучно створені або природні водойми, в яких очищення стічних вод йде під впливом природних процесів самоочищення. Вони можуть застосовуватися як для самостійного очищення, так і для глибокої доочистки стічних вод, що пройшли біологічне очищення. Є неглибокі водойми (0,5-1 м), добре прогріваються сонцем і заселені водними організмами.

У процесах, що протікають в біопрудах, спостерігається повний природний цикл руйнування органічних забруднень. Вплив на роботу ставків різних чинників може створювати в них як аеробні, так і аеробно-анаеробні умови. Ставки, які постійно працюють в аеробних умовах, називаються аерованими, а ставки зі змінними умовами – факультативними.

Аеробні умови в ставках можуть підтримуватися або за рахунок природного надходження кисню з атмосфери і фотосинтезу, або за рахунок примусової подачі повітря у воду. Тому розрізняють ставки з природною і штучною аерацією. Час перебування води в ставках з природною аерацією становить від 7 до 60 діб. Разом зі стічними водами з вторинних відстійників виноситься активний мул, який є посівним матеріалом. Ефективність очищення у ставках визначається порою року, в холодний період вона різко знижується.

Ставки зі штучною аерацією мають значно менший об'єм і необхідний ступінь очищення в них зазвичай досягається за 1-3 доби. Аеровані пристрої можуть бути механічного і пневматичного типу. Існують різні варіанти улаштування ставків: серійні або каскадні та непротічні. Як правило, влаштовують від двох до п'яти послідовно працюючих секцій, з яких остання призначена для відділення мулу.

У біологічних ставках необхідна присутність водоростей, які впливають на процес очищення. Іноді в останніх ступенях серійних ставків розводять рибу, що дозволяє уникнути утворення ряски.

У непротічні ставки стічна вода подається після відстоювання і розведення. Тривалість перебування води в них становить 20-30 діб. Якість очищення в непроточних ставках вище, ніж у серійних.

У зимовий період ставки зазвичай випорожнюються і можуть бути використані як накопичувачі. Раз на два-три роки рекомендується проводити оранку дна та висадку рослинності.

Біологічні ставки мають невисоку вартість будівництва та невисокі експлуатаційні витрати, також вони відрізняються низькою окисною здатністю, сезонністю роботи, велику займану площу, некерованість, наявність застійних зон, труднощі чистки.

7.4.2. Очищення в біофільтрах

Біофільтри – штучні споруди біологічної очистки – круглі або прямокутні в плані споруди з цегли або залізобетону, завантажені фільтруючим матеріалом, на поверхні якої розвивається біологічна плівка. Стічна вода фільтрується через шар завантаження, покритий плівкою з мікроорганізмів, за рахунок життєдіяльності яких здійснюється очистка. Відпрацьована (мертва) біологічна плівка змивається стічною водою, яка протікає та виноситься з біофільтра.

За типом завантажувального матеріалу біофільтри поділяються на дві категорії: з об'ємним (зернистим) і плоским завантаженням. Для зернистого завантаження використовують щебінь, гравій, гальку, шлак, керамзит, керамічні та пластмасові кільця, куби, кулі, циліндри та ін. Плоске завантаження – це металеві, тканинні та пластмасові сітки, решітки, блоки, гофровані листи, плівки та ін., нерідко згорнуті в рулони.

Біофільтри з об'ємним завантаженням підрозділяються на краплинні, високонавантажені, баштові. Краплинні біофільтри найбільш прості за конструкцією, завантажуються матеріалом дрібних фракцій висотою 1-2 м і

мають продуктивність до 1000 м³/добу, на них досягається високий ступінь очищення. У високонавантажених фільтрах (рис. 7.1) застосовується більший розмір шматків завантаження, а висота становить 2-4 м. Висота завантаження в баштових фільтрах досягає 8-16 м. Два останні види фільтрів застосовуються при витратах стічних вод до 50 тис. м³/добу як для повного, так і неповного біологічного очищення.

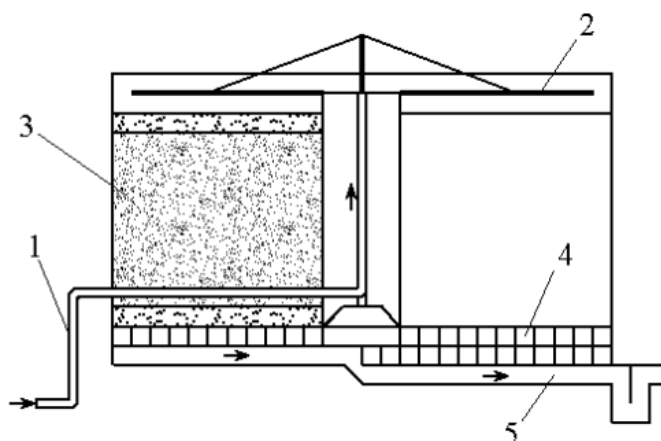


Рис. 7.1. Висконавантажений біофільтр

*1 – подача води; 2 – реактивний зрошувач; 3 – шар завантаження;
4 – дренаж; 5 – відвідний лоток*

Біологічні фільтри з плоским завантаженням мають значно більшу високу окисну здатність, ніж фільтри з об'ємним завантаженням. Окислювальна здатність – це швидкість розчинення кисню у процесі аерації повністю знекисненої води з атмосферним тиском і температурою 20°C (г·О₂/(год.)); до неї близько поняття окисної потужності – швидкості реакцій окиснення забруднень (г·О₂/(м³·год.)).

Проміжне становище між аеротенками та біофільтрами займають заглибні біофільтри та біотенки-біофільтри.

Занурені (дискові) біофільтри є резервуар, в якому є обертовий вал з насадженими на нього дисками, поперемінно, що контактують зі стічною водою і повітрям. Розмір дисків 0,5-3 м, відстань між ними 10-20 мм, вони можуть бути металевими, пластиковими та азбестоцементними, кількість дисків на валу від 20 до 200. **Біотенк-біофільтр** (рис. 7.2) є корпус, в якому укладені лоткові елементи завантаження, розташовані в шаховому порядку. Ці елементи

зрошуються зверху водою, яка наповнює їх стікає через краї вниз. На зовнішніх поверхнях елементів утворюється біоплівка, всередині – біомаса, що нагадує активний мул. Конструкція забезпечує високу продуктивність і ефективність очищення.

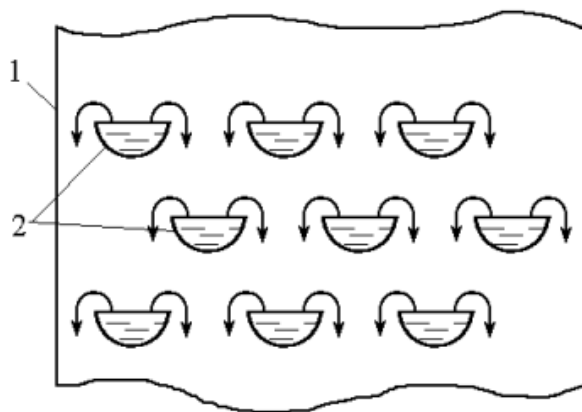


Рис. 7.2. Біотенк-біофільтр

1 – корпус; 2 – елементи завантаження

За принципом надходження повітря в товщу аерованого завантаження біофільтри можуть бути з природною та примусовою аерацією.

У пусковий період біологічних фільтрів на шматках завантаження вирощується біологічна плівка. Основним агентом цієї плівки є мікробне населення. Мікроорганізми біологічної плівки використовують органічні домішки стічних вод як джерела живлення і дихання, при цьому маса біологічної плівки збільшується. З мірою збільшення товщини плівки відбувається її відмирання і змив стічною водою. Очищена в біофільтрі вода разом з частинками відмерлої біологічної плівки надходить у вторинний відстійник. Зазвичай рециркуляція біологічно активного матеріалу не застосовується, оскільки споруда має високу здатність утримувати масу біологічної плівки.

При надходженні стічних вод з $\text{БПК}_n \geq 300$ мг/л щоб уникнути частого замулювання поверхні біофільтра передбачається рециркуляція – повернення частини очищеної води для розведення вихідної стічної води. Рециркуляція очищеної води збільшує вміст розчиненого кисню в суміші, підтримується більш рівномірне гідравлічне навантаження, вирівнюється концентрація біологічної

плівки з висотою споруди. Однак при цьому зростає потреба в об'ємі відстійників, збільшується витрата енергії на перекачування води.

Розподіл стічних вод по поверхні біофільтра здійснюється стаціонарними розбризкувальними зрошувачами (спринклерами) або реактивними зрошувачами з циклічною подачею води протягом 5–10 хвилин, які обертаються. Застосування біофільтрів обмежується можливістю їх замулювання, зниженням окислювальної потужності в процесі експлуатації, появою неприємних запахів, труднощами рівномірного нарощування плівки.

7.4.3. Очищення в аеротенках

Аеробна біологічна очистка великих об'ємів стічних вод здійснюється в аеротенках – залізобетонних аерованих спорудах з вільно плаваючою в об'ємі оброблюваної води активними мулом, біологічне населення яке використовує забруднення стічних вод для своєї життєдіяльності.

Аеротенки можна класифікувати за такими ознаками:

1) за структурою потоку – аеротенки-витискувачі, аеротенки-змішувачі і аеротенки з розосередженим впусканням стічної рідини (проміжного типу) (рис. 7.3);

2) за способом регенерації активного мулу – аеротенки з окремими або суміщеними регенераторами мулу;

3) з навантаженням на активного мулу – високонавантажені (для неповної очистки), звичайні і низьконавантажені (з продовженою аерацією);

4) за кількістю ступенів - одно-, дво- і багатоступінчасті;

5) стосовно введення стічних вод – проточні, напівпроточні, зі змінним робочим рівнем, контактні;

6) за типом аерації – з пневматичною, механічною, комбінованою гідродинамічною або пневмомеханічною;

7) за конструктивними ознаками – прямокутні, круглі, комбіновані, шахтні, фільтротенки, флототенки та ін.

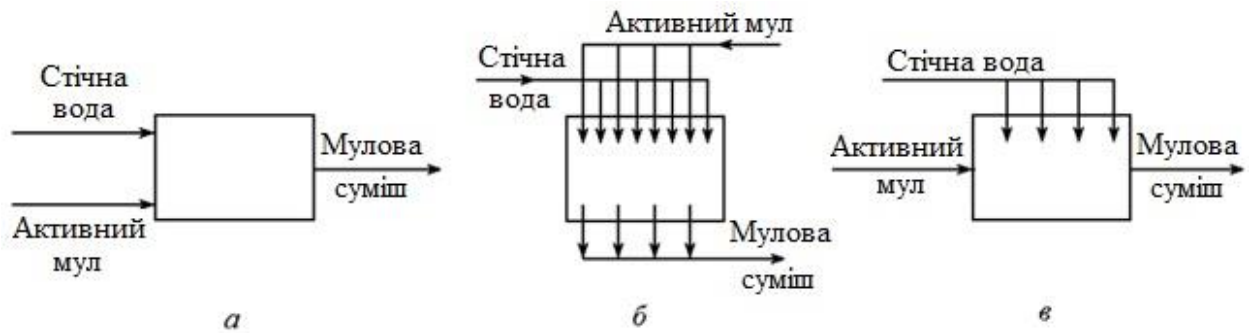


Рис. 7.3. Схеми аеротенків:
 а – аеротенк-витіснювач; б – аеротенк-змішувач;
 в – аеротенк з розосередженою подачею води

Аеротенки використовуються в надзвичайно широкому діапазоні витрат стічних вод від декількох сотень до мільйонів кубометрів на добу.

В **аеротенках-змішувачах** навантаження на мул і швидкість окислення забруднень практично незмінні по довжині споруди. Вони найбільш придатні для очищення концентрованих (БПК_п до 1000 мг/л) виробничих стічних вод при значних коливаннях їх витрати і концентрації забруднень. В **аеротенках-витіснювачах** навантаження забруднень на мул і швидкість його окислення змінюються від максимальних значень на початку споруди та до найменших у його кінці. Такі споруди застосовуються в тому випадку, якщо забезпечується досить легка адаптація активного мулу. В **аеротенках з розосередженою подачею води** за його довжиною поодинокі навантаження на мул зменшуються та стають рівномірними. Такі споруди використовуються для очищення сумішей промислових і міських стічних вод.

Робота аеротенка нерозривно пов'язана з нормальною роботою вторинного відстійника, з якого зворотний активний мул безперервно перекачується в аеротенк. Замість вторинного відстійника для відділення мулу від води може бути використаний флотатор.

Основні технологічні схеми очистки води в аеротенках наведені на рис. 7.4.

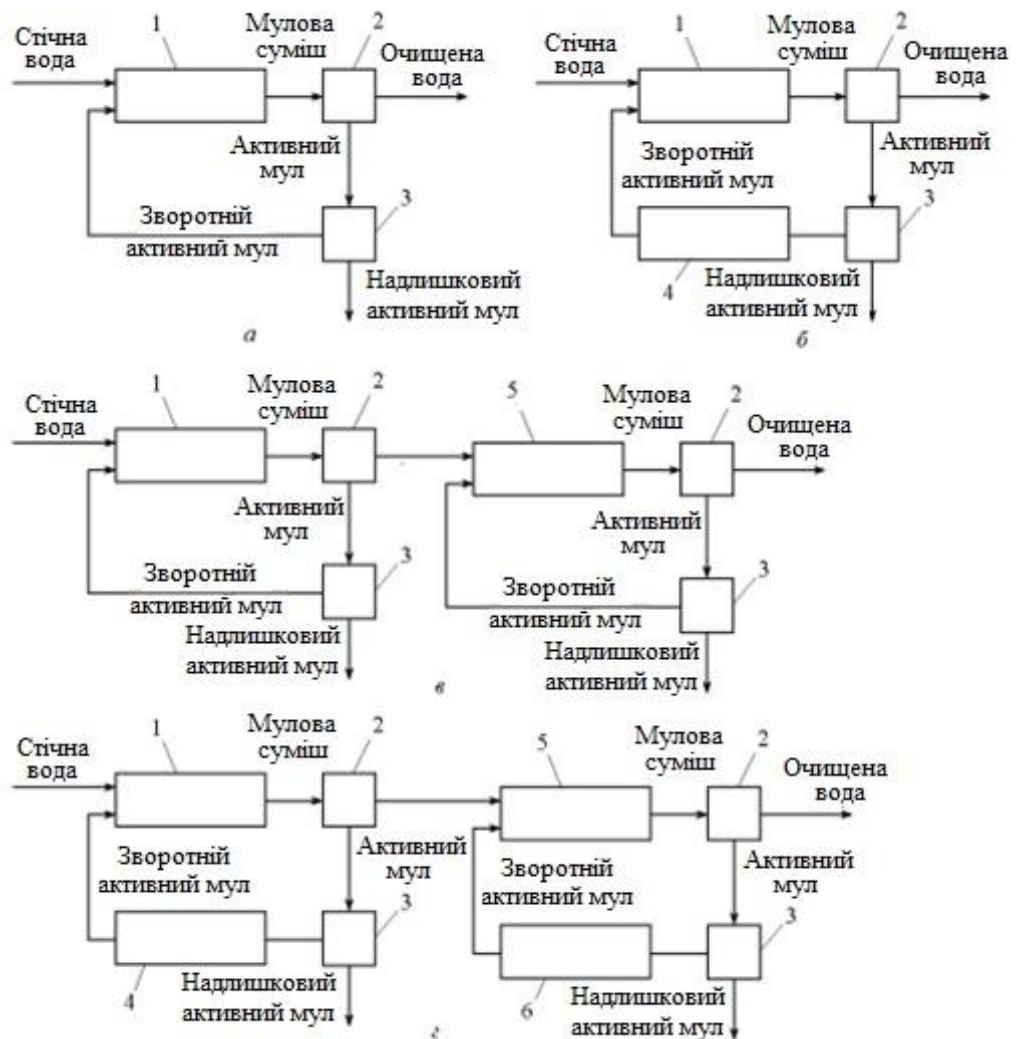


Рис. 7.4. Основні технологічні схеми очищення стічних вод в аеротенках:
 а – одноступеневий аеротенк без регенерації; б – те ж з регенерацією;
 в – двоступеневий аеротенк без регенерації; г – те ж з регенерацією
 1 – аеротенки; 2 – вторинні відстійники; 3 – мулові насосні станції;
 4 – регенератори I ступеня; 5 – аеротенки II ступеня; 6 – регенератор II ступеня

В одноступінчастій схемі без регенератора можна інтенсифікувати процес очищення стоків. З наявністю регенератора в ньому закінчуються процеси окислення та мул набуває початкові властивості. Одноступінчасті схеми без регенерації мулу застосовують при $\text{БПК}_n < 150$ мг/л, з регенерацією – $\text{БПК}_n > 150$ мг/л. Двоступенева схема використовується при високій вихідній концентрації органічних забруднень у воді, а також з наявністю у воді речовин, швидкість окислення яких різко відрізняється. На першому ступені очищення БПК_n стічних вод знижується на 50-70%.

Для забезпечення нормального ходу процесу біологічного окислення в аеротенк необхідно безперервно подавати повітря.

Система аерації – комплекс споруд та спеціального обладнання, що забезпечує постачання рідини киснем, підтримання мулу в підвішеному стані і постійного перемішування стічної води з мулом. Для більшості типів аеротенків система аерації забезпечує одночасне виконання цих функцій. За способом диспергування повітря у воді на практиці застосовуються такі системи аерації: пневматична, механічна, пневмомеханічна і струменева. У нашій країні більшого поширення набула пневматична система аерації. У **механічній аерації** перемішування здійснюється механічними пристроями (мішалками, турбінками, щітками та ін.), які забезпечують дроблення струменів повітря, залученого безпосередньо з атмосфери обертовими частинами аератора (ротором). Найбільш широко в практиці водоочищення поширені аератори поверхневого типу.

Пневматичну аерацію, у якій повітря нагнітається в аеротенках під тиском (за магістральними та розподільними трубопроводами), підрозділяють на три типи залежно від розміру бульбашок повітря: на дрібно-пузирчасту (1-4 мм), середньо-пузирчасту (5-10 мм), крупно-пузирчасту (більше 10 мм). Як розподільний пристрій для повітря (диспергатор) у дрібно-пузирчастій системі аерації застосовуються дифузори, виготовлені з пористої кераміки, пластмаси, тканини у вигляді фільтрувальних пластин, трубок, куполів. Для отримання середньо-пузирчастої аерації застосовують перфоровані труби, щілинні й інші пристрої. Крупно-пузирчаста аерація створюється відкритими трубами, соплами та ін. Найбільшого поширення набули фільтрувальні пластини і перфоровані труби. Фільтроси розміщують на дні аеротенків з одного чи з обох боків і закладають у залізобетонні канали або в металеві обойми. Середній розмір пор у фільтросах становить 100 мкм. Пористі труби зручніше для монтажу, їх легше замінити. Фільтроси чутливі до забруднень, вимагають ретельного закладення, чинять великий опір проходженню повітря, проте добре перемішують воду і насичують її киснем.

Пневмомеханічні аератори застосовуються в тих випадках, коли потрібне інтенсивне перемішування і висока окислювальна потужність. У цих аераторах стиснене повітря подається через аераційне кільце з великими отворами і розбивається на дрібні бульбашки, яке знаходиться над цим кільцем мішалкою. Це сприяє збільшенню ступеня використання кисню і зменшення енерговитрат.

Струменева (ежекторна) система аерації заснована на змішуванні і обміні енергією двох, що мають різний тиск потоків, один з яких робочий, з утворенням змішаного потоку з проміжним тиском. При подачі з підвищеною швидкістю робочої рідини через сопло в камеру змішання забезпечується розрідження, що викликає підсмоктування (ежекцію) атмосферного повітря через спеціальний патрубок. Компактний струмінь рідини, вдаряючись з повітряним потоком, диспергує повітря, водоповітряна суміш плавно знижує свою швидкість, а рідина насичується киснем.

Сучасний аеротенк – це гнучка в технологічному відношенні споруда, що представляє собою залізобетонний резервуар коридорного типу, обладнаний аераційною системою. Робочу глибину аеротенків приймають від 3 до 6 м, співвідношення ширини коридору до робочої глибини від 1:1 до 2:1. Для аеротенків і регенераторів кількість секцій має бути не менше двох; з продуктивністю до 50 тис. м³/добу призначається 4-6 секцій, при більшій продуктивності 8-10 секцій, всі вони робочі. Кожна секція складається з 2-4 коридорів.

Типовий чотирьох-коридорний аеротенк з пневматичною системою аерації представлений на рис. 7.5.

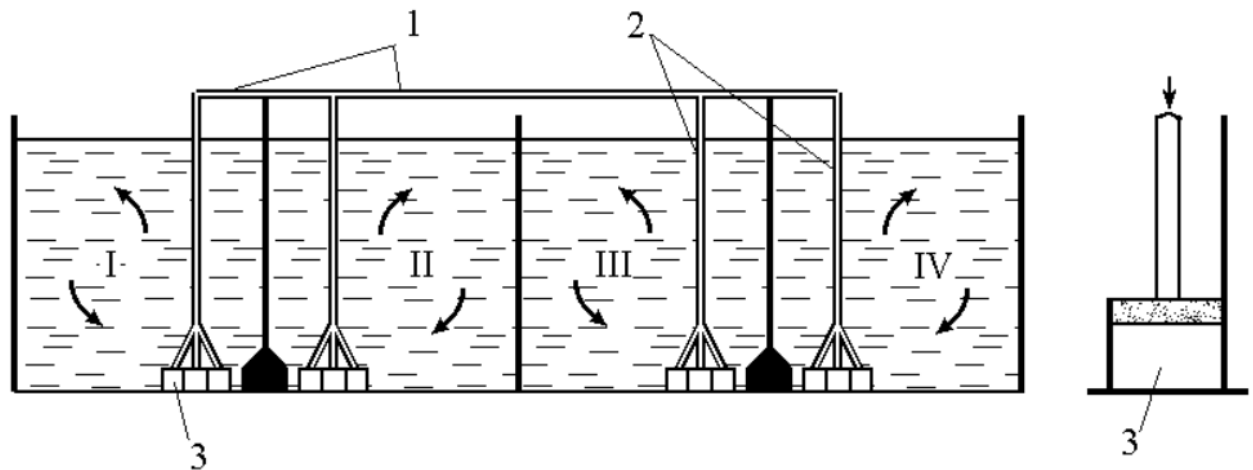


Рис. 7.5. Типовий чотирьох-коридорний аеротенк
1 – повітроводи; 2 – стояки; 3 – фільтросні канали

Аеротенки-витискувачі – довгі коридорні споруди, в яких вода і активний мул подаються в початок споруди, а мулова суміш відводиться в кінці його. При цьому практично не відбувається перемішування води, яка надійшла раніше. Такі аеротенки складаються з декількох коридорів і можуть бути з вбудованим регенератором і без нього. Довжина таких аеротенків досягає 50-150 м і об'єм від 1,5 до 30 тис. м³. У великій мірі режиму витіснення відповідають конструкції **аеротенків комірчастого типу**. Прямокутні в плані споруди, розділені на ряд відсіків поперечними перегородками. Суміш з першого відсіку надходить у другий (знизу), з другого в третій переливається через перегородку (зверху) та далі. У кожній комірці встановлюється режим повного змішування, а сума ряду послідовно розташованих змішувачів становить практично ідеальний витіснювач. При цьому запобігається зворотний рух води, відсутнє поздовжнє перемішування.

Стічна вода і мул в **аеротенках-змішувачах** підводиться і відводиться рівномірно вздовж довгих сторін споруди. Вважається, яка надходить суміш дуже швидко (в розрахунках миттєво) змішується з вмістом всього аеротенку. Це дозволяє рівномірно розподіляти органічні забруднення і розчинений кисень і забезпечувати роботу споруди при постійних умовах і високих навантаженнях. Ширина коридору аеротенках-змішувача становить 3-9 м, число коридорів 2-4, довжина до 150 м.

У порівнянні з аеротенками-витискувачами в аеротенках-змішувачах висока залишкова концентрація домішок в очищеній воді. Тому їх доцільно застосовувати для очищення концентрованих стічних вод на першому місці, а аеротенки-витискувачі – на другому ступені.

Аеротенки – змішувачі можуть бути заблоковані з вторинними відстійниками і виконані окремо від них. **Аеротенки-відстійники** (аероакселатори) компактні, дозволяють збільшити рециркуляцію мулової суміші без застосування спеціальних насосних станцій, поліпшити кисневий режим відстійника і підвищити дозу мулу до 3-5 г/л, відповідно збільшивши окислювальну потужність.

Аеротенки проміжного типу поєднують елементи аеротенків-витискувачів і аеротенків-змішувачів. До них відносяться аеротенки з розосередженою подачею води і зосередженої подачею активного мулу, а також каскад аеротенків-змішувачів. У них створюються умови для більш високої середньої концентрації активного мулу, ніж в аеротенках-витискувачах, і забезпечується більш висока якість очищення, ніж в аеротенках-змішувачах. Виконуються вони у вигляді дво- або чотирьох-коридорних споруд. Капітальні витрати на будівництво таких аеротенків знижуються не менше ніж на 15% у порівнянні з розглянутими вище, при цьому зберігається висока якість очищення.

Оксітенки призначені для біохімічної очистки стічних вод, де замість повітря застосовується технічний кисень. Завдяки цьому створюються умови для підвищення дози активного мулу (до 610 г/л), знижуються енерговитрати на аерацію, збільшується окислювальна потужність (у 5-10 разів вище, ніж у аеротенків), ефективність використання кисню становить 90-95%.

Типові схеми біохімічної очистки включають, як правило, цілий ряд установок з усереднення стоків, їх механічного очищення, власне споруди біологічної очистки, пристрої для приготування і дозування реагентів, доочищення стічних вод та обробки осадів. Схеми можуть бути одноступеневими і багатоступеневими.

На рис. 7.6 приведена схема біохімічної очистки побутових і виробничих стічних вод.

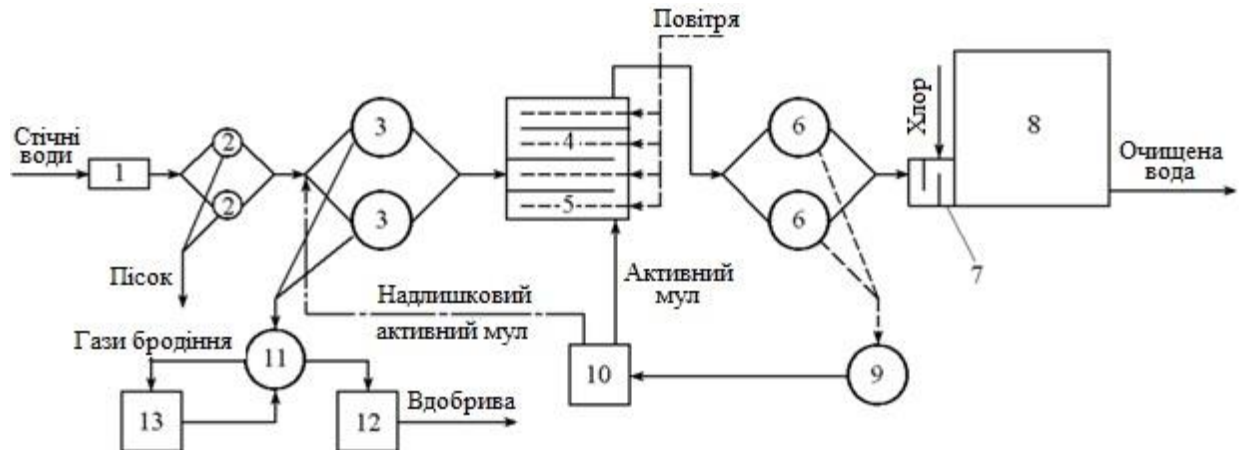


Рис. 7.6. Схема спільної очищення виробничих і побутових стічних вод

1 – решітки; 2 – пісковловлювач; 3 – первинні відстійники; 4 – аеротенк; 5 – регенератор; 6 – вторинні відстійники; 7 – змішувач; 8 – контактний резервуар; 9 – ущільнювач мулу; 10 – насосна станція; 11 – метантенки; 12 – майданчики для зневоднення забродженого осаду; 13 – котельня

За наведеною схемою здійснюється спільне очищення промислових і побутових стічних вод. При такому очищенні процес протікає більш стійко і повно, тому, як побутові стоки містять біогенні елементи, а також розбавляють виробничі стічні води. Стічні води, попередньо очищені на спорудах механічним очищенням, направляються на біологічну очистку в аеротенках з регенераторами. Виділений у вторинних відстійниках активний мул ділиться на два потоки: що циркулює за допомогою насосної станції перекачується в регенератор, а потім в аеротенк, надлишковий надходить на освітлення в первинні відстійники. Очищена вода хлорується і направляється у водойму або повертається у виробництво. Виділений осад обробляється в метантенках та зневоднюється на мулових майданчиках. Газ який виділяється при зброджуванні йде на спалювання в котельню.

7.5. Анаеробні методи очищення

Для знешкодження осадів стічних вод і попереднього очищення концентрованих стічних вод може використовуватися процес анаеробного

зброджування. Залежно від кінцевого виду продукту розрізняють такі види бродіння: спиртове, пропіоновокисле, молочнокисле, метанове та ін. Кінцевими продуктами бродіння є спирти, кислоти, ацетон, гази бродіння (CO_2 , H_2 , CH_4).

Для очищення стічних вод використовують метанове бродіння. Процес цей складний і складається з багатьох стадій, в метановому бродінні розрізняють дві фази. У першій фазі бродіння (кислій) розщеплюються складні органічні речовини з утворенням органічних кислот, а також спиртів, аміаку, ацетону, H_2S , CO_2 , H_2 та ін., в результаті чого стічні води підкислюють до $\text{pH} = 5-6$. Потім під дією метанових бактерій (лужна фаза) кислоти руйнуються з утворенням CH_4 і CO_2 . Вважається, що швидкості перетворення в обох фазах однакові. В середньому ступінь розпаду органічних сполук становить 40%.

Процеси метанового бродіння здійснюють в метантенках – герметично закритих резервуарах, обладнаних пристроями для введення оброблюваного і відведення забродженого осаду. Схема метантенка приведена на рис. 7.7.

Процеси зброджування ведуть в мезофільних ($30-35^\circ\text{C}$) і термофільних ($50-55^\circ\text{C}$) умовах. У термофільних умовах руйнування органічних сполук відбувається більш інтенсивно. Метантенк є залізобетонний резервуар з конічним днищем, забезпечений пристроєм для уловлювання та відведення газу, а також обладнаний підігрівачем і мішалкою. Застосовуються метантенки діаметром до 20 м і корисним об'ємом до 4000 м^3 .

Процес бродіння стічних вод ведуть у два ступені. При цьому частина осаду з другого метантенка повертається у перший, де забезпечується хороше перемішування. При зброджуванні виділяються гази з середнім вмістом CH_4 – 63-65%, CO_2 – 32-34%. Теплотворна здатність газу 23 МДж/кг, він спалюється в топках парових котлів. Отриманий при цьому пар використовується для нагріву осадів у метантенках або для інших цілей.

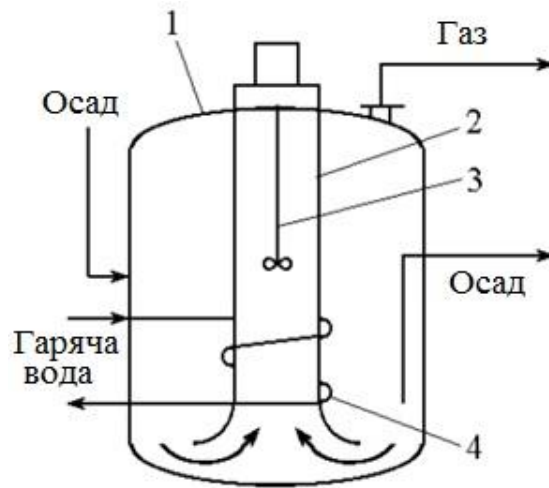


Рис. 7.7. Метантенк

1 – корпус; 2 – труба; 3 – мішалка; 4 – змійовик.

7.6. Обробка осадів стічних вод

У процесі біохімічної очистки в первинних і вторинних відстійниках утворюються осади, які підлягають обробці та утилізації. У загальному випадку обробка осадів виробничих стічних вод складається з наступних стадій: ущільнення або згущення, стабілізація, кондиціонування, зневоднення, знешкодження, ліквідація, знезараження, утилізація. Типові процеси, що застосовуються для обробки осадів стічних вод, наведені на рис. 7.8.

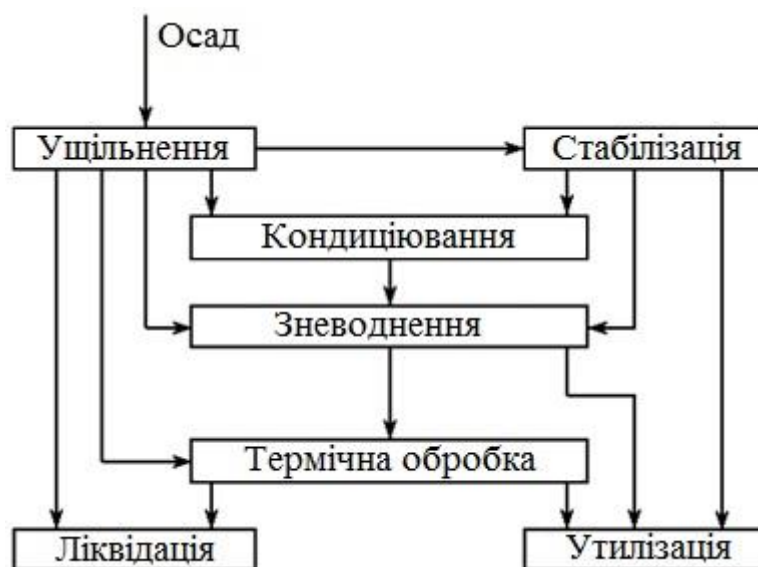


Рис. 7.8. Схема процесів обробки осадів стічних вод

Осади можна поділити на три групи: в основному мінерального складу, в основному органічного складу і змішані.

Як правило, осади стічних вод є важко-фільтровані суспензії. У вторинних відстійниках в осаді знаходиться в основному надлишковий активний мул, об'єм якого у 1,5-2 рази більше, ніж об'єм осаду з первинного відстійника.

Переробка осаду починається зі стадії **ущільнення** (згущення), яка пов'язана з видаленням вільної вологи і є необхідною стадією всіх технологічних схем обробки осадів. При ущільненні в середньому видаляється 60% вільної вологи та маса осаду скорочується в 2,5 рази. Для ущільнення осаду використовують гравітаційний, флотаційний, відцентровий і вібраційний методи, а також фільтрування або комбінації цих методів.

Гравітаційне ущільнення застосовують для надлишкового активного мулу та зброджених опадів, воно відрізняється простотою і економічністю. В якості ущільнювачів мулу використовують вертикальні або радіальні відстійники. Тривалість ущільнення залежить від властивостей осаду та становить від 4 до 24 год. Ущільнені опади мають вологість 85-97%. Для інтенсифікації процесу використовують коагулювання з хлорним залізом, перемішування стрижневими мішалками, спільне ущільнення різних видів опадів, нагрівання до 80-90°C.

Флотаційний метод ущільнення опадів заснований на прилипанні частинок активного мулу до бульбашок повітря і спливання разом з ними на поверхню. Тривалість процесу менше, ніж при гравітаційному ущільненні, можливо регулювати процес, змінюючи подачу повітря. Найбільшого поширення для ущільнення отримала напірна флотація. Решта методів ущільнення опадів застосовуються значно рідше.

Стабілізація осадів проводиться для руйнування біологічної частини органічної речовини на діоксид вуглецю, метан і воду. Процес ведуть в аеробних або анаеробних умовах. В анаеробних умовах зброджування проводиться в септиках, двоярусних відстійниках, освітлювачах-перегнівачах і метантенках. Септики та відстійники застосовуються тільки при невеликій продуктивності. Найбільшого поширення набули метантенки. Аеробна стабілізація полягає у

тривалому аерувані мулу в аераційних спорудах типу аеротенків-стабілізаторів. Цей процес простіше анаеробного зброджування, відрізняється простотою, стійкістю, вибухобезпечністю, малими капітальними витратами. Недолік – високі енергетичні витрати. В результаті аеробної стабілізації відбувається розпад (окислення) основної частини біологічні органічні речовини, які розкладаються до CO_2 , H_2O і NH_3 . Решта органічних речовин втрачає схильність до загнивання, тобто стабілізується.

Кондиціювання осадів полягає в зміні структури і форми зв'язку води, завдяки чому осад краще зневоднюється, тобто це процес підготовки осадів до механічного зневоднення. Кондиціювання проводять реагентними і безреагентними методами. У реагентній обробці осадів відбувається коагуляція – процес агрегації тонкодисперсних і колоїдних частинок. При цьому утворюються великі пластівці, змінюється форма зв'язку вологи з осадом і поліпшуються його водовіддавальної властивості. Як коагулянти використовують солі заліза й алюмінію, а також вапно. Разом з коагулянтами застосовують і флокулянти.

До безреагентних методів відноситься теплова обробка, заморожування з подальшим розморожуванням, електрокоагуляція і радіаційне опромінення. Більш поширено застосовується теплова обробка, проведена в герметичному резервуарі типу автоклава. Процес ведуть при температурі $150\text{-}200^\circ\text{C}$ протягом $0,5\text{-}2$ год. Осад після теплової обробки швидко ущільнюється, набуває гарні водовіддавальної властивості, добре зневоднюється на вакуум-фільтрах.

Зневоднення осадів здійснюється на мулових майданчиках і механічним способом. Мулові майданчики – ділянки землі, оточені земляними валами. Вони займають великі території, процес зневоднення тривалий, але вони прості, мають малі експлуатаційні витрати.

Механічне зневоднення осадів проводиться на вакуум-фільтрах, фільтр-пресах, центрифугах, віброфільтрах. Найчастіше застосовують фільтри різних конструкцій і центрифуги. З фільтрів найбільшого поширення знайшли вакуум-

фільтри, на них можна обробляти практично будь-які види осадів. Перевагою центрифугування є простота, економічність і керованість процесом.

Термічна обробка осадів полягає у їх сушінні. Як сушильний агент застосовують топкові гази, перегрітий пар або гаряче повітря, найчастіше – димові гази з температурою 500-800°C. Використовують сушарки різних конструкцій: барабанні, багато-подові, стрічкові, з киплячим шаром, розпилювальні та ін.

Технологічна схема переробки осадів складається з комбінації різних методів переробки. Вибір технологічної схеми є складним інженерно-економічним та екологічним завданням.

Контрольні питання до теми 7:

1. У чому полягає сутність біохімічного очищення стічних вод?
2. Які групи мікроорганізмів беруть участь у процесах біологічного очищення?
3. Чим відрізняються мінералізація та біосинтез у процесах біоочистки?
4. Які стадії біохімічного розкладу органічних речовин у стічних водах?
5. Що таке БСК (біохімічне споживання кисню) і яке його значення для оцінки ефективності очищення?
6. Чому швидкість розкладу органічних речовин змінюється з часом?
7. Як температура впливає на активність мікроорганізмів?
8. Яке значення має рН середовища для біологічного очищення?
9. Як токсичні домішки впливають на біоценоз активного мулу?
10. Чому важливе співвідношення біогенних елементів (С:N:P) у стічних водах?
11. У чому особливості очищення стічних вод у природних умовах (поля фільтрації, біоставки)?
12. Який принцип роботи біофільтрів і яка роль біоплівки?
13. Що таке аеротенк та як у ньому відбувається процес очищення?
14. Чим відрізняються системи з активним мулом від біоплівкових систем?
15. У чому сутність анаеробного очищення та які його основні стадії?
16. Які переваги має анаеробне очищення порівняно з аеробним для висококонцентрованих стоків?
17. Що таке біогаз і з яких компонентів він складається?
18. Які основні методи стабілізації осадів стічних вод?
19. Навіщо проводять зневоднення осадів і які способи застосовують?
20. Які напрями утилізації або використання оброблених осадів існують?

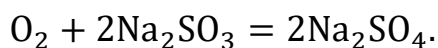
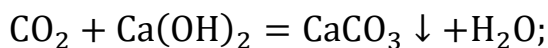
ТЕМА 8. ОЧИЩЕННЯ СТИЧНИХ ВОД ВІД РІЗНИХ ЗАБРУДНЕНЬ

8.1. Видалення з води розчинених газів

Стичні води багатьох виробництв забруднені летючими неорганічними й органічними домішками, такими як сірководень H_2S , сірковуглець CS_2 , діоксид сірки SO_2 , аміак NH_3 , діоксид вуглецю CO_2 , метан CH_4 та ін. Зміст їх в стічних водах становить зазвичай 0,1-1,0 г/л, більшість з них є цінними хімічними продуктами. Ці гази відносяться до агресивних, вони обумовлюють або підсилюють корозію металів. Комплекс заходів, пов'язаних з видаленням з води розчинених у ній газів, називається дегазацією води. Існують фізичні і хімічні методи дегазації.

До фізичних відносяться: аерація, десорбція в струмі інертного газу, нагрівання води, зниження тиску (вакуумні дегазатори).

Хімічні методи засновані на реакціях, у результаті яких розчинені гази зв'язуються хімічно, наприклад:



Процес десорбції – видалення розчиненого газу з розчину – обумовлений більш високим парціальним тиском газу над стічною водою, ніж у навколишньому середовищі. Рівноважний парціальний тиск газу який видалається P_A за законом Генрі пропорційний вмісту розчиненого газу в розчинах X_A :

$$P_A = \varphi X_A,$$

де φ – коефіцієнт пропорційності (коефіцієнт Генрі).

Кількість речовини M , яка перейшла з рідкої фази в газову, визначається з основного рівняння масопередачі:

$$M = K_y F \Delta C_{cp},$$

де K_y – коефіцієнт масопередачі; F – поверхня контакту фаз; ΔC_{cp} – середня рушійна сила десорбції.

При пропущенні інертного газу через стічну воду летючий компонент дифундує в газову фазу. Цей процес на практиці здійснюють шляхом природної дегазації через відкриту водну поверхню або штучну дегазацію у спеціальних дегазаторах.

Природна десорбція відбувається зазвичай у відкритих відстійниках або ставках при тривалому перебуванні в них стічних вод. Ефективність такої десорбції не перевищує 50-60%, вона залежить від температури і вологості повітря, швидкості вітру, площі дзеркала води, глибини. Метод не здобув широкого застосування через забруднення повітря, втрати цінних речовин.

Десорбція летючих речовин у штучних умовах проводиться в струмі інертного газу, випаровуванням розчину або десорбцією під вакуумом. Частіше ці методи комбінують.

Десорбцію в струмі інертного газу (азот, діоксид вуглецю, топкові димові гази та ін.) поширено застосовують для видалення летких домішок зі стічних вод хімічних виробництв. Найчастіше десорбцію проводять у струмі повітря (аерація), що подається вентиляторами, і здійснюють у колонах (десорберах) насадкового, розпилювального, барботажного типу. Найбільш інтенсивно процес протікає на тарілчастих колонах у пінному режимі, а у насадковому – в режимі емульгування. Ступінь десорбції стічних вод залежить від конструкції десорбера й умов проведення процесу і коливається від 80-85% до 90-99%. Більш ефективні насадки і тарілчасті апарати. Ступінь видалення летких речовин зі стічних вод збільшується з підвищенням температури газорідної суміші та поверхні контакту фаз.

При десорбції нагріванням розчину в нижню частину десорбера (кип'ятильник) подається "глухий" пар. У кип'ятильнику вода частково випаровується, пари рухаються знизу вгору назустріч рідині. Таким чином, процес протікає так само, як при десорбції гострою парою, з тією відмінністю, що пар отримують із самої десорбованої стічної води, а не вводять ззовні. Перевагою методу є отримання летючих компонентів у концентрованому вигляді.

Для видалення розчинених газів зі стічних вод може бути використана установка миттєвого скипання. Установка складається з підігрівача стічної води та випарної камери. У закритому підігрівачі стічні води нагріваються до 120°C, а потім через редукційний клапан подаються у випарну камеру, в якій відбувається їх миттєве закипання і дегазація. Парогазова суміш, яка утворюється виводиться з камери. Десорбовану з води речовину можна регенерувати, направивши її на адсорбцію.

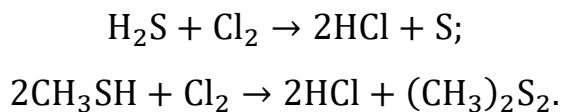
Але не завжди летючі компоненти, вилучені зі стічних вод продуванням, можуть бути утилізовані. Цьому може перешкоджати мала кількість продукту, що вилучається, наявність важко відокремлюваних домішок, відсутність надійного методу вилучення з газової фази. У цих випадках доцільно відправити відпрацьований газ після скрубера на установку для каталітичного окислення. Відмінний ефект досягається пропусканням суміші відпрацьованого газу з повітрям при температурі 280-350°C через шар каталізатора (піролюзит, оксид хрому та ін.). Більшість органічних сполук у цьому випадку окислюється до CO₂ і H₂O.

Для очищення води від смердючих речовин, а також і деяких газів (меркаптани, аміни, аміак, сірководень, альдегіди, вуглеводні) використовують різні способи їх дезодорації: аерацію, хлорування, ректифікацію, дистиляцію, обробку димовими газами, окислення киснем повітря під тиском, озонування, екстракцію, адсорбцію, мікробіологічне окислення. У виборі методу враховують його ефективність і економічну доцільність.

Найбільш ефективним вважається метод аерації, тобто продування повітря через стічну воду. Для цього використовують зазвичай колонні апарати різних конструкцій. Застосовують насадкові колони і колони з різними типами тарілок – ковпачковими, сітчастими, каскадними. Стічна вода розтікається насадкою або тарілці у вигляді плівки та контактує одночасно з повітрям.

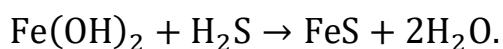
Ефект очищення досягає 85-90% при витраті повітря 12-15 м³/м³ стічної води, до цього ж відбувається окислення забруднень. Однак не всі забруднення видаляються методом аерації.

Промислове застосування має хлорування смердючих речовин стічних вод. Хлором окислюються сірковмісні сполуки (сірководень, метил меркаптан):



Очищення стічних вод від сірководню можна проводити окисленням киснем повітря з атмосферним тиском у присутності каталізатора (залізна стружка, графітові матеріали та ін.) в аераційні басейни, куди подають стиснене повітря. Більшість сірководню при цьому окислюється до елементарного середовища, а інша частина продувається повітрям і надходить на очистку в адсорбер з активованим вугіллям.

Високий ступінь очищення може бути досягнуте рідинно-фазним окисленням сірчистих речовин киснем повітря під тиском у лужному середовищі. Окислення сірководню йде до тіосульфату та сульфату натрію. Сірководень з води можна видалити гідроксидом заліза в лужному або нейтральному середовищі:



Після відстоювання можна провести регенерацію сульфідів заліза, що утворюються, до гідроксидів і знову використовувати їх для очищення води від сірководню.

Більш ефективно видалення запахів з води відбувається при озонуванні (або хлоруванні) з подальшим пропусканням води через шар активованого вугілля. Ступінь дезодорації при цьому змінюється від 80 до 100% і залежить від виду домішок і їх концентрації. Доза озону при цьому знижується у порівнянні зі звичайним озонуванням.

8.2. Очищення стічних вод від ПАР

Поверхнево-активні речовини (ПАР) або детергенти набули широкого застосування у промисловості та у побуті в якості миючих засобів. Потрапляючи зі стічними водами у водойми, вони викликають спінювання, погіршують

органолептичні властивості води, порушують процеси обміну кисню, токсичну дію на фауну.

Миючі засоби мають вигляд порошків, рідин або паст і не створюють нерозчинних осадів у жорсткій воді. На дві третини детергенти складаються з ПАР, які в переважній більшості випадків – органічні високомолекулярні сполуки. Молекули їх полярні та складаються з гідрофільної і гідрофобної частини. Гідрофобна частина молекули завжди неполярна, зазвичай ця частина молекули є алкільною або алкіларільною вуглеводневою групою. Гідрофільна частина молекули полярна і є карбоксильною (-COOH), сульфатною (-SO₄), сульфонатною (RSO₃H) групи, а також групи (-CH₂-O-CH₂-) або містять азот, фосфор та ін.

Залежно від природи та структури гідрофільної частини молекул ПАР поділяються на класи: аніоноактивні, катіоноактивні, амфотерні (амфолітні) і неіоногенні. Належність ПАР до одного з перерахованих класів визначається зарядом іонізованої частини молекул.

Детергенти поширено застосовуються у текстильній промисловості у обробці бавовняних і вовняних тканин, у виробництві штучного волокна. Їх використовують в обробці хутра, у процесі знежирення металів перед нанесенням покриттів (емалей), для виготовлення штучного каучуку, фарб та ін.

ПАР використовуються також у коксохімічному виробництві, в технологічних процесах нафтової промисловості, на підприємствах чорної і кольорової металургії, при збагаченні та флотації кольорових і залізних руд.

У присутності солей молекули детергентів здатні утворювати міцели, від цього залежить їх миючий ефект. Механічні забруднення, масла й інші домішки, присутні в розчині, залучаються всередину міцели, що і визначає миючий ефект ПАР. Практично всі розчини ПАР мають здатність у певних умовах створювати піну. Практика роботи існуючих очисних споруд свідчить про несприятливий вплив ПАР, особливо синтетичних, на якість очистки стічних вод. Більшість ПАР практично не окислюються біохімічним шляхом, знижують окислюваність біологічних очисних споруд, гальмують розвиток активного мулу, уповільнюють

процеси нітрифікації. Утворення піни негативно позначається також на інших процесах очищення стічних вод: випаровуванні, іонному обміні, електродіалізі, коагуляції та ін.

Потрапляючи у водойми, ПАР порушують їх санітарний режим: виснажується запас розчиненого у воді кисню, підвищується концентрація нафтопродуктів за рахунок емульгування останніх у поверхневих плівках міцел. ПАР чинять токсичну дію на тварин і мешканців водойм. В основу ГДК для детергентів не даний токсичний ефект, а утворення піни змінює санітарний режим водойми. Величини ГДК коливаються в дуже широкому діапазоні від тисячних часток мг/л до декількох мг/л у залежності від виду ПАР і категорії водокористування.

Видалення ПАР з стічних вод можна робити різними методами: механічними, фізико-хімічними, хімічними, тепловими, електрохімічними та біохімічними.

Механічні методи передбачають ліквідацію піни, що утворилася з ПАР і бульбашок повітря, за допомогою бризкальних пристроїв (душування), лопасних коліс, що обертаються перпендикулярно до течії потоку та ніби занурюється, вдавлюючи піну в рідину; спеціальних масел, що покривають поверхню води і перешкоджають утворенню піни. Але механічні методи, руйнуючи або ліквідуючи піну, не видаляють ПАР з води.

Для вилучення ПАР з води найбільш ефективними є фізико-хімічні методи. Серед них сорбція активованими вугіллям, різними неорганічними осадами (гідроксидами алюмінію і заліза), іонообмінними смолами; пінне фракціонування (флотація повітрям або іншими газами). Для вилучення ПАР з води вивчалися зворотний осмос та екстракція; термічні методи – випаровування, виморожування, мокре спалювання. Повного руйнування ПАР можна домогтися озонуванням і радіаційно-хімічним окисленням. Вибір методу очищення повинен передувати визначенню природи ПАР і їх стан у водній фазі (іонний, молекулярний, міцелярний), можливість взаємодії з компонентами стічних вод.

Стічні води з ПАР не можна очистити одним зі способів (за винятком випарювання або повного окислення відповідним окислювачем); зазвичай використовується комбінована обробка групою методів, які чергуються у певному порядку.

Найбільш ефективними способами очищення від ПАР є фізико-хімічні. Для них значно менші капітальні витрати у порівнянні з біохімічними методами, до того ж останні придатні для очищення далеко не всіх видів ПАР, деякі з них практично не піддаються біохімічному окисленню. З фізико-хімічних методів найбільш відомі різні види флоатації. Для очищення стічних вод металургійних виробництв, що містять ПАР, використовується механічна флоатація з додаванням у якості флоатаційних реагентів сірчаної кислоти, відпрацьованих травильних розчинів, вапняного молока. Ступінь очищення становить 98,4-99,0%. Дуже ефективний метод коагуляції з застосуванням в якості коагулянту солей цинку. Спільне застосування коагуляції та сорбції на активному вугіллі забезпечує майже повне вилучення ПАР з води.

Стічні води виробництв легкої промисловості рекомендують очищати електрохімічним методом – флоатації-коагуляції. У порівнянні з існуючими методами хімічного коагулювання він має ряд переваг: більш високий ступінь очищення, відсутність реагентів, менший об'єм і площа споруд (в 2-3 рази у порівнянні з реагентним), можливість повної автоматизації, менший об'єм і вологість шламу.

Для катіоно- та аніоноактивних ПАР можна використовувати іонний обмін з попереднім очищенням коагуляцією і фільтруванням. Рекомендована технологічна схема глибокого очищення від ПАР включає коагулювання сірчаноокислим алюмінієм, відстоювання, фільтрування на піщаних фільтрах, сорбцію на вугільних фільтрах.

Зменшення забруднення водою ПАР може бути досягнуто також за рахунок виробництва таких миючих засобів, які легко піддаються біохімічному окисленню (біологічно м'які ПАР). Для біохімічної очистки від ПАР

застосовують аеротенки проміжного типу з механічною аерацією і високою робочою дозою активного мулу.

Значні перспективи має використання мембранних методів (зворотного осмосу) у поєднанні з механічними (відстоюванням, центрифугуванням, фільтруванням), фізико-хімічними (коагуляцією і флокуляцією) і випарними. Схема станції очистки, що поєднує перераховані вище методи наведена на рис. 8.1.

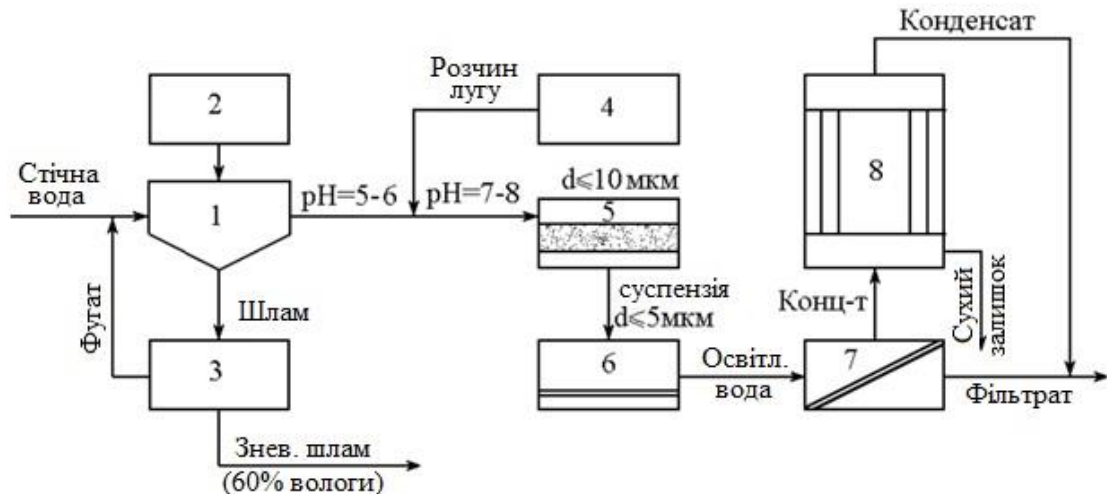


Рис. 8.1. Станція комплексного очищення стічних вод підприємств легкої та хімічної промисловості від ПАР і барвників

- 1 – відстійник; 2 – реагентна установка для приготування розчинів коагулянту і флокулянту, 3 – центрифуга; 4 – вузол приготування лужного розчину; 5 – зернисті фільтри; 6 – мікрофільтри; 7 – зворотно-осмотична установка; 8 – випарний апарат

8.3. Очищення стічних вод від мінеральних масел

Мінеральні або нафтові масла – рідкі суміші високо киплячих вуглеводнів (300-600°C), головним чином, алкілнафтоєвих і алкілароматичних, одержуваних переробкою нафти. За способом виробництва поділяються на дистильатні, залишкові та компаудійовані, одержувані відповідно дистиляцією нафти, видаленням небажаних компонентів з гудронів і змішуванням дистильатних і залишкових. У сферах застосування ці ж масла підрозділяються на мастильні, електроізоляційні та консерваційні. Для додання необхідних властивостей у нафтові масла часто входять присадки. На основі нафтових масел

отримують пластичні і технологічні мастила, спеціальні рідини, наприклад, мастильно-охолоджуючі, гідравлічні.

Мінеральні масла потрапляють у стічні води підприємств машинобудівної промисловості у механоскладальному виробництві з механічної обробки деталей із застосуванням мастильно-охолоджувальних рідин (МОР), а також при знежирюванні та митті поверхонь деталей і вузлів у фарбувальному, гальванічному і механоскладальному виробництвах, де використовуються миючі та знежирювальні розчини. МОР, охолоджуючи та змащуючи обладнання, знаходяться у технологічному замкнутому циклі. Поступово МОР забруднюються зваженими речовинами, мінеральними солями і набувають неприємного запаху внаслідок розвитку в них сульфатредуруючих анаеробних бактерій. МОР замінюють свіжими після закінчення терміну їх служби, який змінюється від 3-7 до 30 днів і більше.

Масловмісткі стічні води машинобудівних підприємств можна розподілити на дві групи: 1) відпрацьовані миючі та знежирювальні розчини, які містять до 7 г/л емульгованих масел; 2) відпрацьовані МОР з концентрацією емульгованих масел 10-16 г/л. Обидва цих потоки стічних вод є емульсією типу масло-вода, але відрізняються за хімічним складом, ступенем дисперсності домішок. Найбільш тонко дисперговані частинки масел у стічних водах, що містять МОР, в той час, як мийні та знежирювальні розчини містять більші частки. Під час перекачування стічних вод насосами відбувається додаткове диспергування частинок масел і утворення більш тонкої і більш стійкої емульсії. Тому доцільно обидва потоки піддавати очищенню окремо, тому як відпрацьовані МОР вимагають більш складного очищення, а очищення мийних розчинів повинне забезпечувати видалення з них тільки масла без зміни іонного складу води, що дозволяє повернути їх у процес мийки і знежирення. В останньому випадку можуть бути використані поширене застосування для очищення стічних вод, що містять масла, реагентними методи.

Для очищення миючих і знежирювальних розчинів застосовують триступеневу очистку. На I ступені стічні води проходять відстійник-

нафтовловлювач, де очищаються від не емульгованих масел і зважених речовин; на II – електрокоагулятор-електрофлотатор, в якому відбувається руйнування емульсій та видалення масел. Концентрація масел знижується до 50 мг/л, зважених речовин до 20 мг/л. На III ступеня очищення стічні води проходять фільтри, після чого вміст масел не перевищує 20 мг/л і вода може бути повернута на виробництво. В якості фільтруючого матеріалу можна використовувати деревну стружку, яка з мірою забруднення спалюється.

Однак таке очищення має і свої недоліки. Утворюється велика кількість погано зневодненого осаду та виникає проблема його утилізації, виключається можливість регенерації масел. Тому триває пошук більш простих і ефективних споруд. Розроблено масловідділювач, що забезпечує поступове стадійне видалення частинок різного ступеня дисперсності. Миючі та знежирювальні розчини з вмістом масел до 20 мг/л після коригування складу повертаються на повторне використання, а відокремлені масла частково регенерують, а частково піддають термічній утилізації. Для руйнування відпрацьованих МОР зазвичай застосовують реагентні методи, що значно збільшують мінералізацію освітленої води.

При проектуванні замкнених систем водопостачання необхідні як розробка ефективних методів стабілізаційної обробки емульсій, які збільшують термін їх придатності, так і розробка способів регенерації або переробки відпрацьованих МОР. Для руйнування відпрацьованих МОР найбільш доцільним застосування методу електрокоагуляції або комбінованого реагентно-електрокоагуляційного методу, що забезпечує можливість повторного використання освітленої води. Деструктивне очищення відпрацьованих МОР слід розглядати як тимчасовий захід, що застосовується до розробки раціональних способів їх регенерації або переробки.

Відпрацьовані мастильно-охолоджуючі рідини піддаються локальній очистці за допомогою реагентно-флотаційного, реагентно-сепараційного, електрокоагуляційного та гіперфільтраційного (зворотного осмосу) методів.

Реагентно-флотаційний метод використовується з додаванням у кількості 1-3 г/л сірчаноокислого алюмінію. Відпрацьовані емульсії після попереднього відстоювання, видалення осаду і вільних масел подають у флотаційні камери флотатора, де відбувається руйнування і видалення емульгованих масел у піну, яку видаляють. Вміст масел у стоках після такого очищення зазвичай становить до 100 мг/л. Зниження їх концентрації до 20-25 мг/л може бути досягнуто багаторазовою напірною флотацією.

У процесі реагентно-сепараційного методу (центрифугування) руйнування емульсії відбувається у результаті відцентрового поділу частинок з різною щільністю. Перед сепарацією в емульсію слід додавати сірчану кислоту. Концентрація масел в очищеному стоці становить 25-50 мг/л.

Електро-коагуляційний метод можна застосовувати для руйнування як відпрацьованих емульсій, що містять емульсоли, так і більш стійких емульсій. Таке очищення доцільно проводити в електролізерах із застосуванням алюмінієвих електродів за наступною схемою: попереднє відстоювання й усереднення стоку – видалення осаду та вільних масел – підкислення до рН = 5-6 – обробка в електролізері з видаленням піни – відстоювання – фільтрування. При очищенні за такою схемою залишковий вміст масел у стоці становить 15-20 мг/л.

При очищенні зворотним осмосом емульсія попередньо піддається відстоюванню і фільтруванню; залишковий вміст масел в очищеній воді 15-20 мг/л, а в отриманих концентратах – 150-500 г/л. Цим методом можна руйнувати стійкі емульсії.

Запропоновано ультрафільтраційно-флокуляційний спосіб рекуперації МОР. Використовуються динамічні мембрани, утворені на пористих керамічних підкладках. Для поділу утворюється в процесі ультрафільтрації відпрацьованих МОР масляного концентрату доцільне застосування методу флокуляції з використанням флокулянта ВПК-402. Технологічна схема (рис. 8.2) включає двоступеневу ультра-фільтраційну установку, обробку флокулянтом, і відділення утворюється масляного концентрату центрифугуванням

(сепарацією). Таким чином створюється безвідходна технологія розділення відпрацьованих МОР.

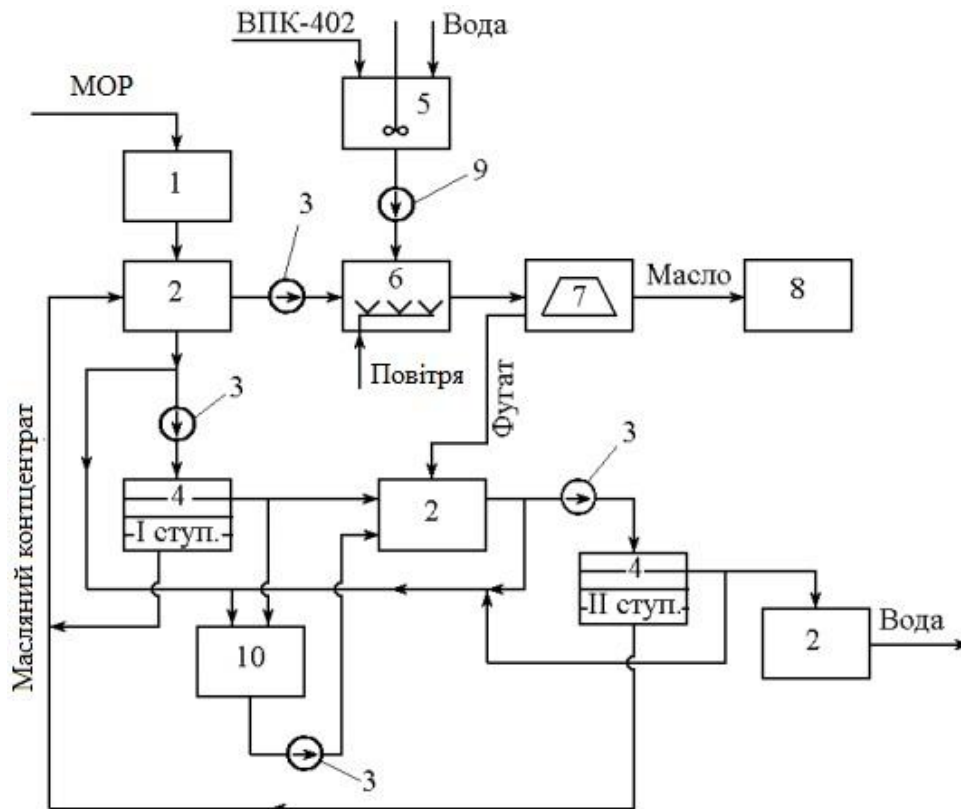


Рис. 8.2. Технологічна схема поділу відпрацьованих МОР

1 – сітчастий фільтр; 2 – ємності; 3 – насоси; 4 – трубчасті ультрафільтри;
5 – бак робочої розчину; 6 – контактний чан; 7 – сепаратор;
8 – клоака; 9 – дозатор; 10 – бак промивних вод

Доочищення стічних вод від МОР нерідко здійснюють фільтрацією через піно-полістирольне завантаження на напірних надшвидкісних фільтрах.

8.4. Очищення стічних вод від нафтопродуктів

Нафта є сировиною для отримання моторних палив і масел, а також для синтезу великої кількості продуктів – полімерних матеріалів, пластичних мас, синтетичних спиртів, хімічних волокон та ін. Залежно від якості вихідної нафти, глибини її переробки, що застосовуються каталізатори, а також номенклатури одержуваних товарних продуктів нафтопереробні заводи поділяються на паливні, паливно-масляні і паливно-нафтохімічні. Основні технологічні процеси переробки нафти незалежно від профілю заводу включають: підготовку нафти, її

зневоднення і знесолення, атмосферну і вакуумну перегонку; деструктивну переробку (крекінг, гідрогенізацію, ізомеризацію); очистку світлих продуктів, отримання й очищення масел та ін. У всіх цих процесах утворюються стічні води різного складу. Крім нафтопродуктів і зважених речовин у стоках містяться феноли, хлориди, ПАР, сульфідні, бензол, толуол й ін. Крім того, стічні води виникають на окремих установках нафтохімічних виробництв, на насосних станціях, у резервуарних парках, на нафтоналивних установках, їх доповнюють зливові стоки з території і стоки від миття виробничих майданчиків. ГДК нафтопродуктів для рибогосподарських вод 0,05 мг/л.

Нафтопродукти можуть перебувати у воді в різних станах – легко-відділеному (нерозчинному), важко-відділеному (колоїдному) і розчиненому вигляді. У більшості випадків міститься нафта всіх трьох станів і застосувати один вид очищення для них не є можливим.

В основу схеми водовідведення нафтопереробного заводу без скидання стічних вод у водойму закладені наступні принципові рішення: локальна очистка найбільш забруднених стічних вод (сульфід-містких технологічні конденсати, сірчисто-лужні з тетраетилсвинцем, стоки від гідро-різки коксу та ін.); групування стічних вод за системами водовідведення (першої та другої) з урахуванням специфіки забруднень; роздільне очищення стічних вод за системами водовідведення та їх повторне використання.

В першу систему водовідведення надходять виробничо-дощові забруднені нафтопродуктами води, що містять не більше 2 г/л мінеральних солей, близько 3 г/л нафтопродуктів і 100-300 мг/л зважених речовин, які після механічної, одноступінчатої біологічної очистки та доочистки на фільтрах повертаються для підживлення систем оборотного водопостачання.

У другу систему відводяться емульсійно-мінералізовані стічні води, що містять близько 5 г/л нафтопродуктів і 0,3-0,5 г/л зважених речовин, які проходять механічне і фізико-хімічне очищення, Після цього вони направляються на установку термічного знешкодження стічних вод, що містять

солі. Конденсат повертається на виробництво, а отримана сіль підлягає утилізації.

На нафтопереробних заводах загальноприйнята схема включає три стадії очищення: 1) механічна очистка від рідких і твердих грубо-дисперсних домішок; 2) фізико-хімічне очищення від колоїдних частинок, знешкодження сірчисто-лужних вод і стоків електрознесолених установок (ЕЛЗУ); 3) біологічне очищення від розчинених домішок. Крім того проводиться доочищення біологічно очищених стічних вод. На деяких заводах для очищення від розчинених домішок використовують метод сорбції.

Кількість води в системах оборотного водопостачання нафтопереробних заводів перевищує кількість стічних вод у 10-20 разів. В оборотних водах допускається вміст 25-30 мг/л нафтопродуктів, 25 мг/л зважених речовин.

Очисні споруди від нафтопродуктів громіздкі, займають великі земельні площі та вимагають значних капіталовкладень.

Зі споруд механічного очищення насамперед застосовуються пісковловлювачі. У них уловлюються мінеральні домішки розміром 0,15-0,2 мм і видаляється близько 25% нафтопродуктів, що містяться в стічних водах. Для збору нафти у пісковловлювачах змонтовані труби-качалки.

Очищення води в нафтовловлювачах триває близько 2 год., після них вода містить від 50 до 200 мг/л нафтопродуктів. Для доочищення стічних вод після нафтовловлювачів застосовують ставки додаткового відстою або радіальні відстійники, обладнані пристроями для збору нафтопродуктів.

Рекомендується застосовувати тонкошарові поличні нафтовловлювачі. Пластини виготовляють зі сталі або пластмаси, збирають з них окремі блоки, змонтувавши пластини під кутом 45°, на відстані 100 мм. Пластини можуть бути плоскими або гофрованими. Застосування таких нафтовловлювачів дозволяє знизити вміст нафтопродуктів у стічній воді до 15-25 мг/л.

Доведення кількості нафтопродуктів у стічних водах до 20-30 мг/л забезпечується у піщаних фільтрах. Висота шару завантаження 1-1,2 м,

фільтрування проводиться зі швидкістю від 5 до 15 м/год., знизу до верху. Для механічного очищення перспективне застосування гідроциклонів.

Однак подальше зниження вмісту нафтопродуктів можливе за допомогою фізико-хімічних і біологічних методів. Одним з них є коагуляція. В якості коагулянтів застосовують в основному солі алюмінію та заліза, для підтримки певного значення рН використовують вапняне молоко. Для підвищення ефективності очищення додають флокулянти: активну кремінну кислоту або поліакриламід. У якості коагулянтів запропоновано також використовувати відходи виробництва діоксиду титану.

Застосовуються установки реагентної флотації з використанням в якості коагулянтів і флокулянтів $Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, ПАА. Замість мінеральних коагулянтів запропоновано використовувати катіонні органічні поліелектроліти. Флотація напірна, з ежектуванням повітря у всмоктувальну трубу насоса.

Ефективне виділення нафтопродуктів може забезпечити метод електрофлотаційного очищення. При накладенні електричного поля нафтопродукти переміщуються до анода. Бульбашки газу, виділяються в процесі електролізу, флотують частки нафтопродуктів на поверхню рідини. Електроди виготовляють розчинними з алюмінію і заліза, процес інтенсифікується при використанні коагулянтів. На очищення 1 м³ води витрачається 0,15 кВт·год електроенергії, залишковий вміст нафтопродуктів 2-10 мг/л.

Для очищення стічних вод від нафтопродуктів може бути успішно застосований метод окислення озоном. Тривалість окислення 10 хв., вміст нафтопродуктів при цьому знижується з 30 до 2 мг/л.

За кордоном є тенденція до заміни громіздких біологічних очисних споруд адсорбційними установками. Стічні води перед подачею на адсорбцію повинні містити не більше 20 мг/л нафтопродуктів і не більше 60 мг/л механічних домішок. В Японії запропоновано для цієї мети використовувати сорбент, що отримується з нафтового пеку. Витрати на будівництво таких споруд на 20% нижче, ніж біологічних.

Найбільш важку технічну проблему доводиться вирішувати з очищення забруднених нафтою стічних вод з великим солевмістом. Перед повторним використанням їх піддають термічному знесоленню випаровуванням під вакуумом і тиском. Метод дорогий, для його застосування потрібне виготовлення апаратури з металів високих марок. Дослідження, проведені в Японії і США, показали, що більш оптимальним для цих цілей є процес зворотного осмосу. При цьому в порівнянні з дистиляцією на 30-40% знижуються витрати енергії та у 1,5 рази експлуатаційні витрати.

Остаточне очищення стічних вод від нафтопродуктів проводять біохімічним методом. Стічні води першої системи каналізації піддаються одноступінчатому біологічному очищенню з підживленням їх біогенними речовинами. Очищення проводять в аеротенках-змішувачах або аеротенках з розосередженою подачею води. Стічні води другої системи каналізації очищують у суміші з побутовими стічними водами або водами нафтохімічних виробництв. При БПК_п <250 мг/л застосовується одноступеневе очищення стічних вод, при БПК_п <450 мг/л – двоступеневе.

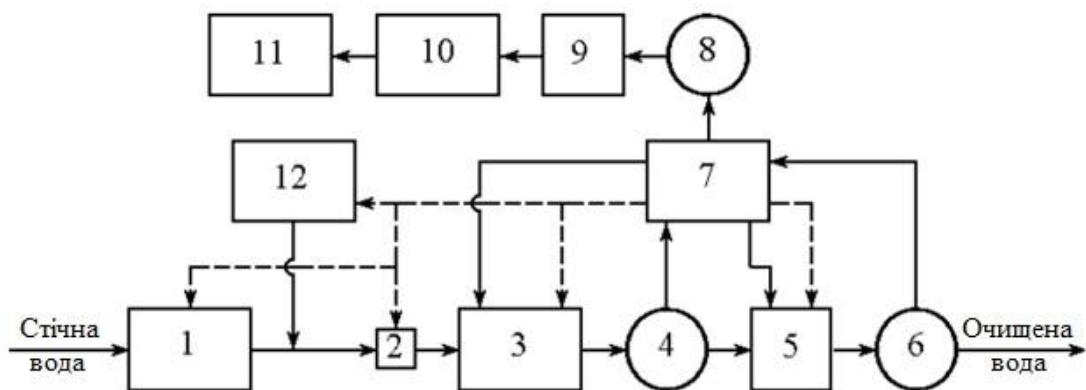


Рис. 8.3. Схема двоступеневого біохімічного очищення стічних вод нафтохімічних заводів

- 1 – усереднювач; 2 – змішувач; 3 – аеротенк-змішувач I ступеня;
 4 – вторинні відстійники I ступеня; 5 – аеротенки II ступеня;
 6 – вторинні відстійники II ступеня; 7 – насосно-повітрорудна станція;
 8 – ущільнювач мулу; 9 – насосна станція для перекачки мулу;
 10 – накопичувач осаду; 11 – установка для утилізації зневодненого надлишкового активного мулу; 12 – реагентна установка

Після такого очищення стічні води мають $BPK_{п} = 10-20$ мг/л, містять 3-5 мг/л вуглеводнів нафти. Ступінь очищення по $BPK_{п}$ становить 93-98%, нафтопродукти –77-86%. Принципова схема двоступеневого біологічного очищення стічних вод нафтопереробних заводів приведена на рис. 8.3.

Біологічно очищені води потім піддаються доочищенню на мікрофільтри або фільтри з зернистою перегородкою. В якості завантаження можна використовувати горілі породи. Для цієї мети застосовуються також процеси реагентної флотації, озонування та адсорбції.

8.5. Видалення з води сполук азоту та фосфору

8.5.1. Очищення від азотовмісних речовин

Сполуки азоту знаходяться в стічних водах підприємств азотної, хімічної, нафтохімічної, нафтопереробної, гумової та інших галузей промисловості. Вміст азоту в стічних водах може коливатися в значних межах. Він може знаходитися у воді у вигляді нітритів, нітратів, солей амонію, азотовмісних органічних сполук.

Для очищення стічних вод від азоту можуть бути використані фізико-хімічні (продувка аміаку, іонний обмін, адсорбція активним вугіллям з попередніми хлоруванням, електроліз, демінералізація – зворотний осмос, електродіаліз, дистиляція, екстракція), хімічні (озонування, відновлення) і біологічні (нітрифікація і денітрифікація) методи. Продувка аміаку, іонний обмін, нітрифікація та денітрифікація застосовуються на практиці локальної очистки і доочистки стічних вод, інші методи використовуються в широкому діапазоні концентрацій азоту.

Для правильного вибору методу очищення необхідно знати форми сполук азоту (амонійний, загальний, нітратний, нітритний) та їх кількість.

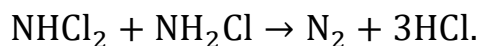
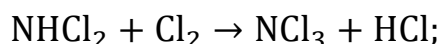
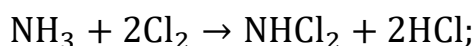
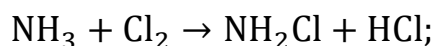
Азот у вигляді аміаку і солей амонію присутній в стічних водах виробництва аміаку, карбаміду, аміачної селітри. ПДК_в на сполуки амонію коливаються від 5 мг/л для хлорнокислого амонію до 0,1 мг/л для роданистого

амонію. Є відомості про вплив NH_3 на рибу при концентрації його у водоймі 0,006-0,008 мг/л.

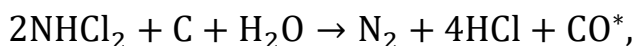
Аміак можна витягти з води продувкою повітрям при $\text{pH} = 10-11,5$. Ефективність видалення NH_3 залежить від температури води; розчинність його збільшується при зниженні температури, тому в зимовий період виділяється 30-50% NH_3 , у літній період до 98%. Для продувки воду підлучують, наприклад, вапном і подають її на спорудження типу градирень, які можуть бути заповнені насадкою. Повітря з аміаком пропускається через розчин сірчаної кислоти з метою отримання 10% розчину сульфату амонію або поглинають водою для отримання аміачної води, використовуваної в якості добрив. При цьому аміак не забруднює атмосфери.

Ефективний для видалення аміаку метод іонного обміну. Для цього можуть бути використані: вофатит, цеоліт, з вітчизняних катіонітів КУ-2. При вмісті аміаку у вихідній воді 0,2-1,0 г/л катіоніт КУ-2 повністю очищає воду. Регенерацію катіоніту забезпечує 10% розчин сірчаної кислоти.

Для видалення аміаку використовують процес адсорбції-хлорування. Спочатку стічну воду з аміаком хлорують, при цьому в залежності від умов утворюється моно- або діхлорамін, трьох хлористий або молекулярний азот:



Тому як всі сполуки хлору з аміаком токсичні, необхідно провести сорбцію хлору і хлорамінів активним вугіллям, фільтруючи воду через шар вугілля. Діхлорамін реагує з вугіллям з утворенням азоту:



де CO^* – поверхневі оксиди на вугіллі.

Для видалення амонійного азоту доцільно застосовувати природний іонообмінний матеріал – кліноптилоліт, що відноситься до класу цеолітів. Перед подачею води на кліноптилолітові фільтри з неї видаляють зважені речовини.

Ефект очищення 90-97%. Для регенерації використовують 5-10% розчин хлористого натрію, після чого завантаження відмивають водою. Розчину аміаку, що виділяється (при регенерації розчину продувкою аміаком у лужному середовищі) поглинається сірчаною кислотою; утворений при цьому сульфат амонію може бути використаний в якості добрива. Для видалення азотовмісних органічних сполук застосовують різні види перегонки, екстракцію, адсорбцію. Азеотропну дистиляцію використовують для видалення аніліну з аніліновою води при утриманні його у воді близько 4 мас.%. Понад 95% аніліну відділяється у вигляді гетероазеотропної суміші,

Один з поширених методів застосуванням очищення азотовмісних органічних сполук – екстракція. При правильному виборі екстрагентів з високим коефіцієнтом розподілу можна витягти до 99-99,5% цільових продуктів. Бутилацетатом видаляють зі стічних вод капролактам, бензолом-нітробензол; нітробензол, в свою чергу, застосовують для екстракції аніліну.

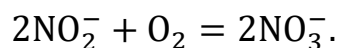
У значних масштабах для отримання органічних азотовмісних речовин із стічних вод використовують адсорбцію на активованому вугіллі. Адсорбент піддають термічній деструктивній регенерації при температурі 800-1000°C. Таке очищення ефективно практично для всіх азотовмісних органічних сполук.

8.5.2. Нітрифікація і денітрифікація

Для видалення з води азоту, що знаходиться в стічних водах у вигляді вільного аміаку, солей амонію і нітритів можна використовувати відновлення нітратів до молекулярного азоту біологічним способом (денітрифікація). Попередньо необхідно окислити амонійний азот у нітрити та нітрати (нітрифікація).

Нітрифікація – процес окислення киснем повітря амонійного азоту до нітритів і нітратів, здійснюваний нітрифікованими мікроорганізмами. На першій стадії процесу нітрифікації амоній окислюється до нітритів, на другій стадії нітрити окислюються до нітратів:





Оптимальна величина рН нітрифікації 6-9.

Денітрифікація – процес відновлення нітритів і нітратів до вільного азоту, який виділяється в атмосферу. Процес може бути реалізований з наявністю у воді певної кількості органічного субстрату, що окислює сапрофітними мікроорганізмами до CO_2 і H_2O за рахунок кисню азотовмісних сполук. При денітрифікації забезпечується очистка стічних вод одночасно від біологічно окиснюваних органічних сполук і від сполук азоту (NO_2^- і NO_3^-) оптимальна рН середовища 7-7,5. Загальна схема денітрифікації:



В якості органічного субстрату можуть бути використані будь-які органічні сполуки, що біологічно окислюються (вуглеводи, спирти, органічні кислоти, продукти розпаду білків та ін.). Необхідне співвідношення величини БПК у стічних водах до нітратного азоту приблизно дорівнює 4:1. Процес денітрифікації може бути здійснений і без органічного субстрату шляхом автотрофної денітрифікації відновлених форм сполук сірки. Автотрофна денітрифікація обумовлена присутністю специфічних бактерій, які можуть окисляти різні сполуки, що містять відновлені форми сірки (S_2^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, S , SO_3^{2-} , $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$) і одночасно відновлюють нітрати до газоподібного азоту. Для утворення клітинної речовини в цьому випадку використовують неорганічний вуглець.

Для процесів нітрифікації та денітрифікації можуть застосовуватися традиційні споруди біохімічної очистки – аеротенки і біофільтри. Залежно від виду споруд розрізняють одно-, дво- та трьох стадійні схеми. За одно стадійною схемою влаштовують аеротенки продовженої аерації, одна секція в яких виділяється для відновлення азоту нітратів до газоподібного азоту. За двох стадійною схемою можливо використовувати аеротенк з продовженої аерації або контактний стабілізатор, в обох випадках з ізольованим денітрифікатором.

За трьох стадійною схемою обробка поділяється на три ступені: аерація, нітрифікація і денітрифікація з використанням системи трьох мулових культур.

Для кожної стадії процесу – аерації, нітрифікації і денітрифікації є свій аеротенк, відстійник, система повернення активного мулу.

Процеси нітрифікації і денітрифікації можуть проходити і в природних умовах у біологічних ставках. Вони працюють найефективніше у південних районах у літній період.

8.5.3. Очищення від фосфорних сполук

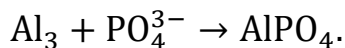
З'єднання фосфору потрапляють у стічні води при виробництві суперфосфату, екстракційної фосфорної кислоти, термічної фосфорної кислоти, фосфору та ін. Основним джерелом фосфору в виробничих стічних водах є синтетичні ПАР. У стічних водах фосфор зустрічається у вигляді ортофосфатів, поліфосфатів та фтор-містких органічних сполук. ГДК_р для сполук фосфору коливається в дуже широких межах, для фосфорорганічних сполук (інсектицидів) вона становить від 0,001-0,4 мг/л.

Часто в стічних водах хімічних виробництв одночасно присутні сполуки азоту і фосфору. Будучи біогенними елементами, в разі перевищення гранично допустимих концентрацій, вони можуть викликати евтрофікацію (бурхливий розвиток водоростей) водойм або біологічне обростання у системах оборотного водопостачання.

Вартість очищення від сполук азоту значно вища, ніж від сполук фосфору. Тому при скиданні води у водойму доцільно видаляти з неї сполуки фосфору, внаслідок чого порушується природний баланс між вуглецем, азотом і фосфором, що запобігає евтрофікацію. При концентрації фосфору у воді водойми менше 0,001 мг/л евтрофікація не спостерігається.

Для вилучення з води фосфору можуть бути використані механічні, фізико-хімічні, хімічні та біологічні методи, а також їх комбінації. Методом механічного очищення можна видалити фосфор, що знаходиться у воді у вигляді суспендованих частинок. Фосфор-місткі частки шламу відокремлюються від стічної води у відстійниках різних конструкцій, а також гідроциклонах. Найбільшого поширення набув реагентний метод очищення від ортофосфатів

шляхом виділення їх у вигляді нерозчинних солей кальцію, заліза, алюмінію, наприклад:



На практиці потрібні дози реагентів, що перевищують стехіометричні.

Залежно від необхідного ступеня очищення стічних вод від ортофосфатів на різних ступенях можуть бути прийняті різні дози $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Для осадження фосфору можна також використовувати солі двох- і тривалентного заліза, необхідна доза яких перевищує стехіометричну в 1,3-1,5 рази. В якості реагентів можна застосовувати відпрацьовані травильні розчини, при цьому необхідно додавати вапно або їдкий натр для створення оптимального значення рН середовища.

Для різних за складом стічних вод необхідно проводити пробну коагуляцію для уточнення дози реагенту, який виконує дві функції – хімічну осадження фосфору і видалення колоїдів всіх видів з води в результаті коагуляції. Процес очищення покращує додавання флокулянтів, наприклад, ПАА, його доза становить 0,5-1,0 мг/л.

Реагенти можна вводити перед первинними відстійниками, в аеротенки (найдоцільніше) або на стадії третинної очистки. Ефект видалення фосфору в первинних відстійниках без коагулянтів і флокулянтів становить 8-10%, при їх додаванні він підвищується до 70-80%. Внаслідок того, що в стічній воді не весь фосфор знаходиться у вигляді ортофосфатів (легко формі осадження), при введенні реагентів на стадії механічного очищення у воді залишаються розчинені фосфоромісткі органічні сполуки. Для видалення таких з'єднань на стадії біологічного очищення також вводять реагенти.

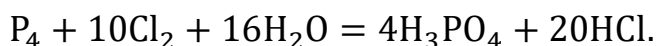
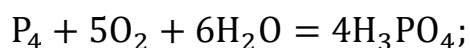
Хімічно-біологічний процес очищення води з введенням реагентів на ступені біологічної очистки перед аеротенками, в яких циркулює активний мул, безпосередньо в аеротенки або в потік мулової суміші перед вторинними відстійниками носить назву симультанного осадження. Видалення фосфору відбувається в результаті утворення нерозчинних його з'єднань і мікробіальної асиміляції з подальшим співосадження нерозчинних сполук з активним мулом і

видаленням їх разом з надлишковим мулом. При цьому полегшується подальше механічне зневоднення надлишкового активного мулу, стабілізується робота вторинного відстійника.

Використання фільтрів доочистки в схемі хімічно-біологічного очищення стічних вод дозволяє додатково вилучити до 20% загального фосфору від його вмісту в очищеній воді за рахунок глибокого видалення зважених речовин. Максимальний ефект видалення фосфору цим методом становить 90-95%.

Після біологічної очистки фосфор у стічних водах знаходиться тільки в формі ортофосфатів, що дозволяє видаляти його на спорудах третинної очистки на 90%. В якості реагентів на цій стадії використовуються вапно, сірчаноокислий алюміній і залізо, освітлення води здійснюється на освітлювачах, фільтрах і флотаторах. Більш високий ефект очищення від нерозчинних сполук фосфору досягається в барботажних флотаторах.

Для очищення стічних вод від фосфору можна використовувати методи, засновані на окисленні зважених і розчинених частинок фосфору киснем повітря, хлором або іншими окиснювачами:



Далі вода нейтралізується вапняним молоком з осадженням зважених речовин.

Схема біологічного видалення біогенних елементів представлена на рис. 8.4.

Очищена від фосфорних сполук вода може бути повторно використана у виробництві фосфору та фосфорної кислоти, що дозволяє створити принципову схему "безстічного" виробництва фосфору. Свіжа вода при цьому витрачається тільки на підживлення системи оборотного водопостачання, а також для водопостачання котельні, лабораторії та на побутові потреби.

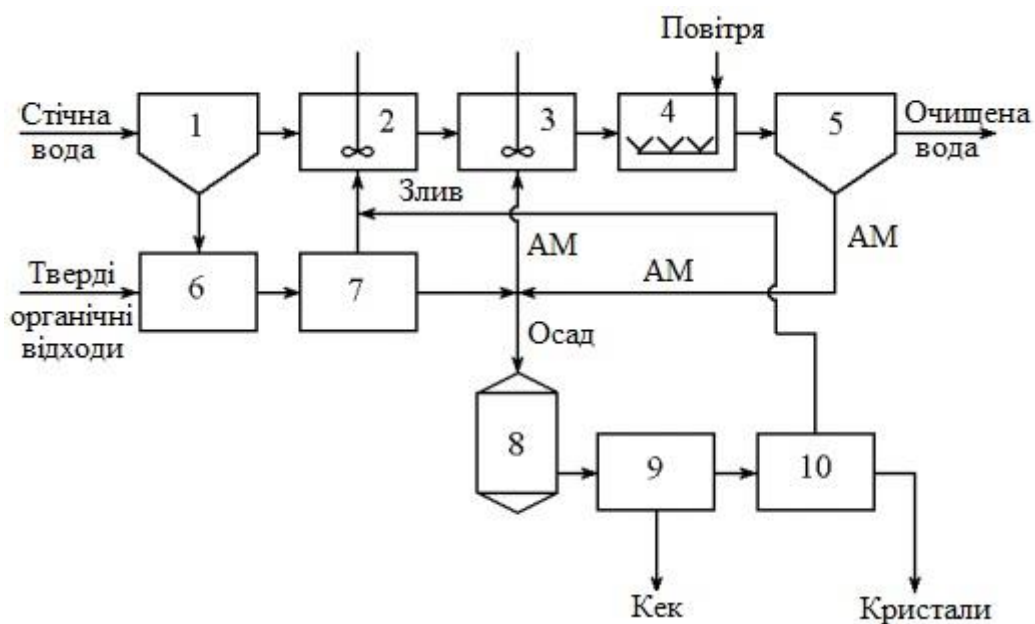


Рис. 8.4. Схема біологічного видалення біогенних елементів

1 – первинний відстійник; 2 – змішувач зі зливом; 3 – змішувач з активним мулом (АМ); 4 – аеротенк; 5 – вторинний відстійник; 6 – накопичувач осаду; 7 – ферментер; 8 – метантенк; 9 – зневоднювач осаду (центрифуга, фільтр); 10 – кристалізатор

8.6. Очищення стічних вод від фенолів

Фенольні стічні води утворюються при виробництві фенолу кумольним методом, у лакофарбовій промисловості, де фенол є розчинником, при виробництві синтетичних смол, у коксохімічному та інших виробництвах. Зазначені стічні води містять власне фенол C_6H_5OH , а також його гомологи: одноатомні – крезол C_7H_7OH , ксиленол C_8H_8OH , двоатомні – $C_6H_4(OH)_2$ (гідрохінон, резорцин, пірокатехин).

Глибоке очищення промислових стоків від фенолів є найбільш трудомістким завданням, тому що жодний з відомих методів знешкодження від фенолів не вдається досягти, при порівняно прийнятних техніко-економічних показниках, необхідного ступеня очищення. Залежно від категорії водойми і виду фенолів їх ГДК коливається від сотих до тисячних часток мг/л. Тому найефективнішим засобом запобігання потрапляння фенолів у природні водойми є їх відділення на локальних установках очищення та повернення очищеної води

в оборотну систему водопостачання підприємства. Так, наприклад, загально підприємницький стік фенольних вод на коксохімічних заводах використовується для гасіння коксу, є тенденція до застосування фенольних стічних вод в якості холодоагенту в закритій теплообмінній апаратурі.

Для очищення фенольних стічних вод застосовують механічні, фізико-хімічні, хімічні, біологічні методи.

Перш за все з води видаляють смоли, концентрація яких перед надходженням води на біологічні очисні споруди не повинна перевищувати 25-35 мг/л. Очищення від смол здійснюють методами відстоювання, флотації та фільтрування; на фільтрах з кварцовим піском здійснюється найбільш глибоке очищення.

Внаслідок високої концентрації фенолів у стічних водах промислове застосування знайшли регенераційні методи – евапорація й екстракція. Утилізація одержуваних при цьому фенолів (для виробництва смол, дубителів та інших продуктів) дозволяє не тільки покрити витрати на їх вилучення, але з їх концентрацією в стічній воді більше 3-4 г/л забезпечує рентабельність очищення.

Паро-циркуляційний метод заснований на виведенні фенолів зі стічної води за допомогою гострої водяної пари, що циркулює в системі. Одночасно з фенолом при цьому можуть бути видалені крезолі, нафтоли, карбонові кислоти та ін. Відігнані з парою речовини вилучають з нього за допомогою лугу, якщо ці речовини є слабкими кислотами, як наприклад, фенол, або розчином кислоти, якщо є слабкими підставами. Метод евапорації був вперше застосований в США і Німеччині (метод Копперса).

Перед очищенням стічних вод від фенолу паро-циркуляційним методом потрібно попереднє видалення з води NH_3 , H_2S і CO_2 . Вони або підвищують рН води (NH_3), що сприяє дисоціації фенолів і припиненню їх відгону в такому стані, або знижують рН (H_2S , CO_2), відганяючи разом з фенолом, нейтралізуючи розчин лугу, який перестає поглинати фенол.

Розглянутим методом можна знизити вміст летючих з водяною парою фенолів до 150-200 мг/л, ступінь знефенолювання становить 80-90%. У якості

переваг слід відзначити: компактність установки, простоту експлуатації, повну автоматизацію, відсутність контакту стічної води з реагентами. Недоліки: низька ефективність знефенолювання води, значна витрата луку і водяної пари, втрати фенолу в процесі відгону летючого аміаку.

Екстракційний метод вилучення фенолів полягає у їхній регенерації за допомогою різних органічних розчинників: бутилацетату, дізопропілового ефіру, бензолу, бутилового спирту, діетилового ефіру, феносольвана (суміші бутилацетату з іншими ацетатами або спиртами). Найчастіше застосовується бензол (коефіцієнт розподілу $K_p=2,2$), дізопропіловий ефір ($K_p=45$), феносольван ($K_p=49$). До складу установки екстракції входять відстійники, екстрактори, ректифікаційні колони (для регенерації екстрагенту), теплообмінники та інша апаратура. Переваги методу: висока, до 98%, ефективність очищення, можливість вилучення нелетких фенолів. Недоліки: висока вартість очищення, громіздка апаратура. Частина витрат на екстрагент досягає 30% у собівартості очищення.

На рис. 8.5 приведена схема очищення фенольних стічних вод, що утворюються в спільному виробництві фенолу й ацетону. Стічні води, що містять до 30 г/л фенолу, подаються на локальне очищення, яке полягає в екстракції фенолу дізопропіловим ефіром або ацетофеноном.

Попередньо стічні води підкислюють сірчаною кислотою до $pH = 1$, а потім направляють через усереднювач на зрошення абсорбційної колони для вилучення летких речовин з абгазів. Екстракція фенолу виробляється в пульсаційних екстракційних колонах з переривчастою подачею екстрагенту. Співвідношення ефіру до стічних вод становить 1:3, ступінь вилучення фенолу зі стічних вод з використанням дізопропілового ефіру досягає 99,3%, ацетофенону – 99,6%.

Екстракт, насичений фенолом, надходить на ректифікацію в насадкову колону для регенерації екстрагенту. Пари ефіру з колони направляються в конденсатор, а потім в ємність ефіру, звідки знову повертаються на екстракцію.

Регенований фенол збирається в ємність і також направляється на виробництво.

Знефенолена вода піддається відпарюванню від ефіру у випарній колоні і після охолодження в холодильнику скидається в каналізацію.

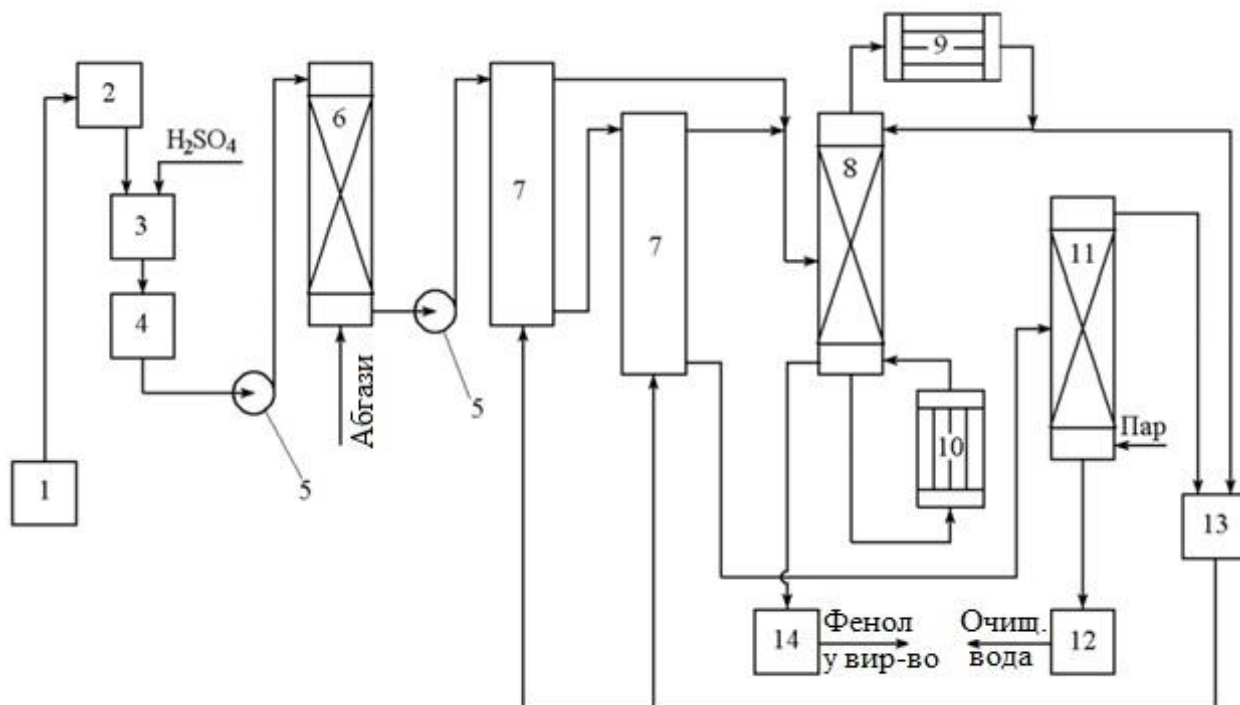


Рис. 8.5. Принципова схема знефенолювання стічних вод виробництва фенолу і ацетону

- 1 – збірник стічних вод; 2 – напірний бак; 3 – резервуар для підкислення стічних вод; 4 – усереднювач; 5 – насоси; 6 – абсорбер;
 7 – екстракційний колони; 8 – колона ректифікації; 9 – конденсатор;
 10 – кип'ятильник; 11 – відпарювальна колона; 12 – холодильник;
 13 – ємність для ефіру; 14 – ємність для фенолу

Кінцевим етапом видалення фенолів є біологічна очистка. ГДК фенолів на біологічне очищення в аеротенках складає 1000 мг/л, у біофільтрах – 100 мг/л. Процес проводять за одно- або двоступінчастим схемами. Якщо в стічних водах присутні поряд з фенолами роданіди та ціаніди, що мають місце у коксохімічних виробництвах, то біологічну очистку треба застосовувати в кілька ступенів. При цьому на I ступені очищати від фенолів за допомогою фенол-руйнівних бактерій, на II – від роданідів і ціанідів за допомогою родан-руйнівних бактерій, на III – відбувається остаточне доочищення стічних вод. Перевагою багатоступневих

схем є можливість використання на I і II ступенях попередньо адаптованих фенол- і родан-руйнівних культур, так званий "мікробний" метод очищення, що дозволяє очищати стічні води, які містять до 2000 мг/л фенолів і до 1000 мг/л роданідів.

За двоступеневою схемою очищення ступінь вилучення фенолів становить 99,1-99,8%. Для доочистки фенольних стічних вод, що пройшли фізико-хімічне очищення, крім біологічного методу можна використовувати адсорбцію, іонний обмін, озонування, хлорування. Відомі роботи з електрохімічного окислення фенолів.

Адсорбція є ефективним регенеративним методом знефенолювання стічних вод. Сорбентами можуть служити активні вугілля, кокс, зола, шлаки та ін. Після насичення вугілля регенерують при 70°C бензолом, фенольно-бензоловий розчин обробляють лугом і очищений бензол знову використовують у процесі. З регенерованого вугілля бензол відганяють з водяною парою і вугілля знову використовують для очищення води. Після 15 циклів адсорбції-десорбції вугілля піддають термічній регенерації при 800°C.

Метод адсорбції успішно використовують для доочищення фенольних вод після установок екстракційного знефенолювання.

Для доочищення стічних вод коксохімічних заводів застосовують органічні іонообмінники – пермут і вофатіт. Іоніти можуть витягувати домішки які заважають, зокрема, роданіди, тіосульфати, ціаніди. За допомогою катіоніту КУ-2 в Н-формі з стічних вод видаляють феноли, аніонітом АН-2Ф у ОН-формі – роданіди, тіосульфати, ціаніди та інші солі.

Перспективним методом доочистки фенольних стічних вод є озонування. Процес йде при рН = 12, температурі 50-55°C, при цьому концентрація фенолів знижується з 200-300 мг/л до 0,1-0,2 мг/л.

8.7. Видалення з води солей важких металів

Стічні води, що містять іони важких металів (Fe^{2+} , Cr^{6+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Sn^{2+} , Cu^{2+} та ін.), утворюються на підприємствах машинобудівної, металообробної та поліграфічної промисловості в цехах нанесення металевих покриттів і забарвлення. При цьому при промиванні виробів утворюються мало концентровані стічні води, а концентровані стоки представляють собою відпрацьовані розчини.

Стічні води гальванічних виробництв є одними з найнебезпечніших забруднювачів навколишнього середовища. Гранично допустимі концентрації різних солей важких металів коливаються від кількох мг/л до тисячних часток мг/л. Найменші значення ГДК, складові тисячних і десятитисячних часток мг/л, мають ртуть та її солі, тривалентний хром, солі кадмію.

Згідно з конвенцією з запобігання забрудненню морів шкідливими відходами повністю забороняється скидати в моря і океани відходи виробництва, що містять ртуть, кадмій; за умовою ретельного контролю – відходи, що включають речовини, що містять цинк, мідь, свинець та ін.

Рішення проблеми запобігання забруднення водою стічними водами, що містять іони важких металів, може полягати тільки в переході на безвідходну систему виробництва на базі замкнутого циклу в єдиному технологічному блоці. Регенерація відпрацьованих розчинів і очищення стічних вод актуальна як з точки зору економії сировини, так і з позиції охорони навколишнього середовища.

Для очищення стічних вод від солей важких металів застосовують хімічні, фізико-хімічні (іонний обмін, адсорбція, коагуляція, зворотний осмос, ультрафільтрація, магнітна обробка, гальванокоагуляція), термічні, біохімічні, електрохімічні методи (електрокоагуляція, електродіаліз).

З огляду на різноманіття гальванічних технологічних процесів на підприємствах на зараз найчастіше стічні води піддають очищенню об'єднаним потоком, що значно ускладнює регенерацію металів зі змішаних шламів.

Для забезпечення ефективного очищення стічної води необхідно розділяти за видами забруднень і проводити очищення кожного з потоків окремо. До того ж способи обробки таких потоків можуть суттєво відрізнятися.

Нині найбільшого поширення набули методи очищення з використанням хімічних реагентів, що дозволяють перевести токсичні сполуки в менш токсичні або практично повністю виділити їх зі стічної води у вигляді гідроксидів, карбонатів, сульфідів та інших малорозчинних сполук. Вибір того чи іншого реагенту для обробки стічних вод залежить від складу і концентрації домішок, витрати стічних вод, значення рН та ін.

Для знешкодження хром-містких стічних вод використовують сірчану кислоту, біосульфід або сульфід натрію, залізовмісні реагенти (залізний купорос, які відпрацювали травильні розчини, залізна стружка). При цьому відбувається відновлення шестивалентного хрому. Для знешкодження хроматів шляхом переведення їх у важкорозчинне з'єднання найчастіше використовують сполучення барію – твердий карбонат барію, гідроксид барію або розчин хлориду барію. Добутий в результаті реакції хромат барію BaCrO_4 легко осідає в нейтральній або слабо кислому середовищі і добре віддає воду при зневодненні. Однак вартість очищення сполуками барію дуже висока через високу вартість реагентів.

Осадження металів проводиться, як правило, одночасно з нейтралізацією. В якості реагентів застосовують їдкий натр, вапно, соду. Процес осадження іонів важких металів можна розподілити на два етапи: 1) переклад іонів металів у нерозчинні та важкорозчинні сполуки, тобто утворення твердої фази; 2) седиментація, тобто відділення твердої фази від рідкої під дією сили тяжіння.

Перший етап відбувається в реакторах, другий у відстійниках, освітлювачах, фільтрах. Процесу седиментації передують, як правило, флокуляція або коагуляція, тобто обробка розчину реагентами, які сприяють утворенню великих пластівців і швидкому їх осадженню.

Реагентний метод, хоча і дає високий ступінь очищення за багатьма компонентами, не вільний від недоліків. Не виділяються з води солі лужних і

лужноземельних металів, широко реагентне господарство, не відбувається регенерації цінних компонентів.

Тому останнім часом все більше застосування починають знаходити інші методи очищення і серед них, перш за все, іонний обмін. Він використовується для вилучення металів з розбавлених розчинів і дозволяє регенерувати їх, а стічні води використовувати в оборотному циклі, тому як цей метод досягає високий ступінь очищення. Іонним обміном регенерують розчини з ванн хромування, а також від процесів хроматування. Однак він вимагає необхідності організації реагентного господарства для регенерації іонітів, виникають труднощі з вторинною переробкою елюатів.

Для очищення стоків гальванічних виробництв починають застосовуватися зворотний осмос та ультрафільтрація. Для видалення суміші іонів важких (Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Cr^{6+} , Ag^+ , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}) і лужних (K^+ , Na^+ , Li^+) металів з концентрацією 30 мг/л в Японії запатентований спосіб, який передбачає спочатку концентрування цих стоків більш ніж у п'ять разів методом зворотного осмосу, а потім фільтрування концентрату через колонку з хелатоутвореною смолою, що поглинає іони важких металів. Смола піддається регенерації і може використовуватися багаторазово.

Розвиток електрохімічних методів очищення показав можливість використовувати їх і для видалення з води іонів важких металів. Застосовують процеси електрокоагуляції-електрофлотації, електродіаліз. Всі вони протікають на електродах при пропущенні через стічну воду постійного електричного струму. Електрохімічні методи дозволяють вилучати зі стічної води шестивалентний хром, цинк, мідь, залізо та інші метали, вони найбільш ефективні на установках невеликої продуктивності з локальної очистки промислових стічних вод. За допомогою цих методів можна створювати замкнуті системи водообігу в гальванічному виробництві, тому, незважаючи на порівняно високу вартість через витрати електроенергії і матеріалів вони знаходять все більшого поширення.

Розроблено технологію біохімічної очистки стічних вод від іонів важких металів: Cr^{6+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} . Суть методу полягає в обробці стічної води накопичувальною культурою сульфат-відновлювальних бактерій, які в анаеробних умовах з наявністю органічного харчування відновлюють, що містяться у воді сульфати у нерозчинні сульфіді, які легко відстоюються і видаляються у вигляді шламу. Процес очищення відбувається в спеціальних спорудах – біовідновлювачах.

З інших методів очищення від іонів важких металів можуть бути згадані екстракція (для вилучення міді з подальшою кристалізацією в присутності H_2SO_4), випарювання (для регенерації сполук хрому після хромування), озонування, кристалізація, сорбція на доломітових фільтрах (від катіонів міді і свинцю).

Є повідомлення про успішне застосування магнітної обробки води з метою інтенсифікації процесів очищення, для боротьби з формуванням накипі та інкрустації. Магнітне поле впливає на іони солей, присутніх у воді, з утворенням центрів кристалізації. Утворені при цьому пухкі осади (шлам) можна видаляти під час продування. У порівнянні з іншими методами магнітна обробка води проста, дешева, безпечна, в неї малі експлуатаційні витрати.

Для очищення стоків гальванічних виробництв від солей різних металів пропонується новий оригінальний спосіб – гальванокоагуляція. Сутність гальванокоагуляції полягає у використанні ефекту роботи коротко-замкнутого елемента (Fe-C , Fe-Cu , Al-C), який міститься в розчин. За рахунок різниці електрохімічних потенціалів поляризуються залізні (алюмінієві) аноди і переходять в розчин без накладення струму від зовнішнього джерела. Мідь або кокс є катодом. Процес здійснюється в проточних апаратах барабанного типу. При гальванокоагуляції одночасно діють: катодне осадження металів, відновлення полівалентних аніонів (хроматів), утворення феритів металів, утворення включень (клатратів), сорбція, коагуляція.

У процесі розчинення заліза Cr^{6+} відновлюється до Cr^{3+} , а, в свою чергу, утворює з залізом нерозчинні сполуки типу феритів (MeFe_2O_4). Залізо

використовується у вигляді стружки від токарних і стругальних верстатів, кокс у вигляді шматків розміром 20-50 мм. Довантаження апарату в тиждень: 150 г/м³ заліза, 180 г/м³ алюмінію, 2 кг коксу.

Як приклад для очищення стічних вод гальванічних виробництв від іонів важких металів може служити іонообмінна очисна установка. Вона включає відстійник для видалення зі стічних вод масляних продуктів і механічних домішок; двошаровий фільтр, в якому верхній шар товщиною 600 мм складається з сервоциту і гравію, а нижній товщиною 1200 мм – з активного вугілля; Н-катионітовий фільтр (висота шару смоли 1700 мм) для затримання катионів важких металів; слабоосновний аніонітовий фільтр (висота шару смоли 1800 мм), на якому вловлюються аніони сильних кислот; сильноосновний аніонітовий фільтр (висота шару смоли 1420 мм) для затримання аніонів слабких кислот (синильної, вугільної, кремнієвої, борної). Фільтри регенеруються 10% розчином соляної кислоти і 5% розчином їдкого натру. Схема такої установки приведена на рис. 8.6.

Зменшення кількості стічних вод у гальванічному виробництві може бути досягнуте удосконаленням технологічної схеми за рахунок введення багатоступінчастої струменевої, водоповітряної, протитічної-каскадної промивки з остаточним відмиванням демінералізованою водою.

При цьому забезпечується різке скорочення витрати свіжої води, що обумовлює можливість створення систем замкнутого водовикористання.

Техніко-економічне порівняння різних варіантів очищення промивних вод цехів електролітичних покриттів показує, що локальна очистка виявляється більш доцільною, ніж спільна за економічними показниками, а також з урахуванням меншого впливу на навколишнє середовище.

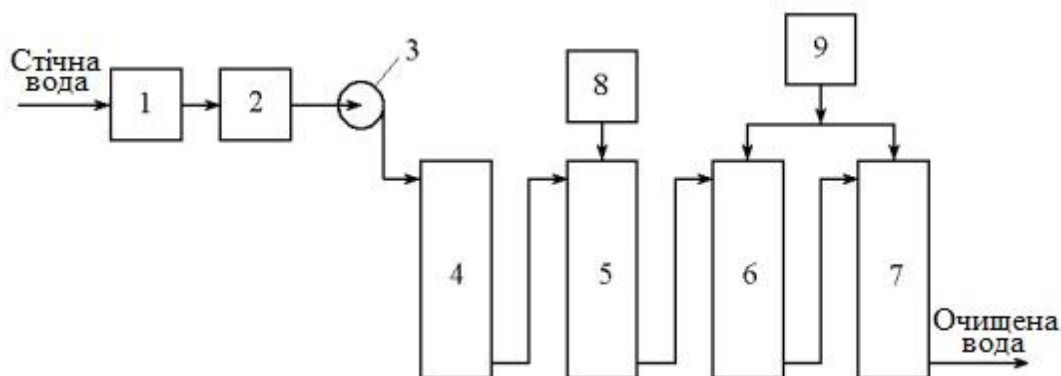


Рис. 8.6. Схема очищення стічних вод гальванічного цеху від солей важких металів

*1 – відстійник для видалення механічних домішок; 2 – усереднювач;
3 – насос; 4 – двошаровий фільтр; 5 – Н-катіонітовий фільтр;
6,7 – аніонітові фільтри, відповідно слабо і сильноосновним;
8,9 – ємності регенераційних розчинів, відповідно соляної кислоти та їдкого натру*

8.8. Очищення стічних вод від ціанідів та миш'яку

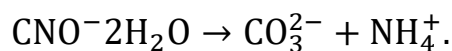
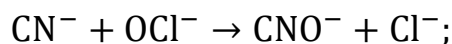
Стічні води, що містять розчинені солі неорганічних кислот, а також ціаніди та сполуки миш'яку, які утворюються на підприємствах збагачення руд кольорових металів, на заводах кольорової металургії, у гальванічних виробництвах різних галузей машинобудівної і металообробної промисловості, у коксохімічних виробництвах та ін.

Ціаністи та миш'яковисті сполуки відносяться до одних з найбільш токсичних забруднювачів стічних вод. ГДК ціаністих солей коливається від десятих до сотих часток мг/л.

Для очищення стічних вод від ціанідів та миш'яку застосовують хімічні, фізико-хімічні, електрохімічні та біохімічні методи. До теперішнього часу найбільшого поширення знаходить реагентне очищення.

Знешкодження ціан-містких стічних вод рекомендують проводити вапняним молоком і хлор місткими реагентами (рідкий хлор, гіпохлорити кальцію і натрію, хлорне вапно та ін.). Кількість луку повинно забезпечувати підтримку рН стічних вод у межах 10,5-11. Дозу активного хлору приймають

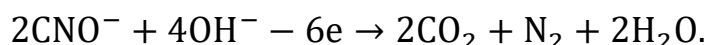
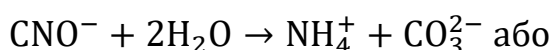
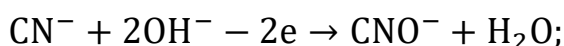
рівною 3,5 частини за масою на 1 частину ціану. При використанні хлормістких окислювачів ціан-іон переводиться в ціанат-іон, який легко гідролізується:



Гідроліз йде в кислому середовищі та з аерацією води. Тому перед відстійниками ціанмісткі води підкисляють до $\text{pH} = 7-8,5$. Для очищення від ціанідів можливо також застосування марганцевокислого калію і пероксиду водню. Повне окислення ціанідів досягається озоном.

Більш перспективні для очищення від ціанідів фізико-хімічні методи – іонний обмін, зворотний осмос. При іонообміні очищення простих і комплексних ціанідів їх витягають на аніонітах. Стічні води з лужною реакцією обробляють аніонітами в сольовій формі, нейтральні та кислі – іонітами в гідроксильній і сольовій формі. На зворотно-осмотичній мембрані затримується до 85-90% ціаністких з'єднань.

При значних концентраціях ціану в стічних водах доцільно застосування електрохімічної очистки. При електролізі лужних вод, що містять ціаніди, на аноді відбувається окислення ціанід-іонів з утворенням ціанат-іонів і подальшим їх електрохімічним окисленням до кінцевих продуктів:



Очищення від ціанідів при їх сумісній присутності з роданідами, що має місце в коксохімічних виробництвах, можна проводити біохімічним шляхом на двоступеневій установці. На першому місці такої установки окислюються органічні забруднення, а на другому за допомогою родан-руйнівних бактерій – роданіди та ціаніди.

Миш'яковисті сполуки видаляють зі стічних вод найчастіше хімічними методами – обробкою вапняним молоком і солями заліза. Використовують 20% розчин FeSO_4 , pH підтримують на рівні 8,5 98% сірчаною кислотою. Утворені

осади видаляють відстоюванням. Можна витягти миш'як з води фільтруванням через іонітний фільтр або сорбції на активному вугіллі.

8.9. Рекуперация відпрацьованих мінеральних кислот

Кислоти (сірчана, соляна, азотна) відносяться до широко розповсюдженого виду забруднення виробничих стічних вод. Вони зустрічаються не тільки в стоках спеціалізованих кислотних заводів, але і в стоках ряду підприємств, які споживають велику кількість кислот. Це нафтопереробні заводи, металообробні та машинобудівні підприємства, заводи з виробництва нітропродуктів, азотних добрив, суперфосфату та ін. Іноді кислоти є лише супутніми забруднювачами, іноді основними. Усунення кислот, а тим більше їх регенерація, пов'язана з низкою серйозних труднощів.

Сірчана кислота широко застосовується в промисловості, у зв'язку з чим її виробництво передбачається в комплексі з її споживачами – виробництвом суперфосфатних і складних добрив, фосфорної і соляної кислот, нітропродуктів та ін. Найбільш поширеним способом видалення сірчаної, а також соляної, фосфорної кислот зі стічних вод є нейтралізація їх різними нейтралізуючими агентами – вапняним молоком, содою, лугом, меленим вапняком; можливе використання доломітових фільтрів. Однак основним реагентом для нейтралізації кислот є гідроксид кальцію, який вводять у вигляді гашеного вапна (пушенки) або вапняного молока, що одержуються при гасінні товарного вапна. В якості реагентів для нейтралізації кислих стічних вод гальванічних виробництв, фарбувальних і термічних відділень різних галузей машинобудування використовується вапно, гіпохлорит натрію. Але реагентні методи, дозволяють очистити воду від кислот, не повертаючи їх на виробництво.

Розроблено спосіб регенерації H_2SO_4 за допомогою електродіалізу в двокамерному електродіалізаторі з аніонітовою мембраною. Розчин, що містить сірчану кислоту, розміщується у катодній камері, в анодну заливається слабкий розчин H_2SO_4 (рис. 8.7).

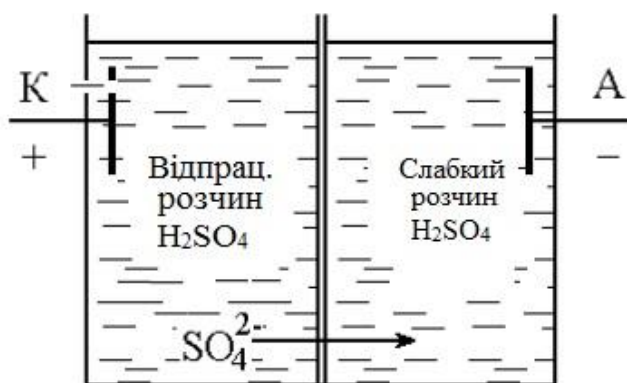


Рис. 8.7. Схема регенерації сірчаної кислоти методом електродіалізу

У процесі електродіалізу відбувається безперервний перехід іонів SO_4^{2-} з катодної камери в анодну, утворення і концентрування в цій камері сірчаної кислоти. Таким чином видаляють H_2SO_4 з відпрацьованих травильних розчинів. Аноди виготовляють зі сталі. При використанні багатоканального електродіалізатора з багаторазовою циркуляцією відпрацьованого розчину можна досягти практично повне вилучення H_2SO_4 з розчину, що містить 40-70 г/л вільної сірчаної кислоти.

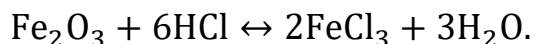
Застосування методу електродіаліза забезпечує регенерацію азотної та плавикової кислот з відпрацьованих травильних розчинів хромової кислоти, а також з відпрацьованих розчинів, що містять сірчану та поліфосфорні кислоти, солі заліза та ін.

На підприємствах чорної металургії найбільш поширене на зараз сірчано кислотне, а в перспективі – солянокисле травлення. Регенерація сірчано-кислотних відпрацьованих травильних розчинів (ВТР) зазвичай проводиться на вакуумній кристалізаційній (купоросній) установці, на якій одночасно з концентруванням розчину відбувається кристалізація залізного купоросу. На купоросні установки надходять ВТР, що містять 5% H_2SO_4 і 25% FeSO_4 . Маточний розчин після видалення залізного купоросу містить 6,5-7% FeSO_4 і 14-16% H_2SO_4 та повертається у процес травлення.

При сірчано-кислотному травленні крім поліпшення технологічних показників (більш високої якості протравленого металу і більш високій

швидкості травлення) значно поліпшуються й економічні показники за рахунок регенерації соляної кислоти й отримання в товарному вигляді оксиду заліза. У загальному вигляді обидва процеси можуть бути представлені рівнянням:

травлення



регенерація

Регенерація солянокислих ВТР проводиться термічним методом на установці до складу якої входять:

- 1) мийний рекуператор для випаровування води з відпрацьованого травильного розчину й отримання необхідної його концентрації;
- 2) піч з чотирма тангенціально розташованими пальниками і трьома соплами для подачі відпрацьованого розчину;
- 3) спарений циклон для відсіву зважених часток оксиду заліза;
- 4) абсорбційна колона для абсорбції парів соляної кислоти за допомогою якої подається підкислена води з ванни холодної промивки безперервно-травильного агрегату;
- 5) технологічний вентилятор для створення розрядження в системі та викиду в атмосферу продуктів горіння газів і парів води.

Упарені в мийному рекуператорі (за рахунок тепла паро-газів, що відходять з печі) ВТР подаються в піч, у пальники яких надходить коксодомений газ. У печі за температурою 400-430°C розчин випаровується. Паро-гази проходять послідовно циклон, в якому відділяється оксид заліза, і мийний рекуператор, а потім надходять в абсорбційну колону, зрошувану промивною водою від ванни холодної промивки травильного агрегату. Отримана соляна кислота концентрацією близько 200 г/л повертається на процес травлення.

В якості матеріалу для обладнання та трубопроводів, що стикаються з солянокислими розчинами, застосовують фторопласт-4, поліетилен, поліпропілен, пентапласт. Для перекачування соляної кислоти використовують графітопластовий насос типу ЗХ-9Г.

З метою скорочення кількості промивних вод травильних відділень останнім часом застосовуються різні варіанти протитечного каскадного(трьох-чотириступінчастого) промивання – зануренням, струменевим, водоповітряним, комбінована – забезпечує скорочення витрат води для безперервного процесу обробки металу в 5-10 разів, а для періодичного в 10-100 разів.

8.10. Основи очистки від радіоактивних забруднень

Розвиток ядерної енергетики та поширення сфери застосування радіоактивних ізотопів в різних галузях промисловості, науки, техніки, медицини пов'язано з ймовірністю забруднення природних вод радіоактивними відходами.

Практичне розв'язання завдань з використання ядерної енергії та нормальної експлуатації будь-якого підприємства, пов'язаного з радіоактивними ізотопами й іонізуючими випромінюваннями, залежить від успішного вирішення проблем знешкодження радіоактивних відходів, які неминуче утворюються при використанні атомної енергії.

Основна кількість радіоактивних відходів у вигляді рідких, твердих і газоподібних речовин утворюється в радіохімічних лабораторіях, які працюють з радіоактивними речовинами, і на ядерних реакторах – енергетичних, експериментальних і дослідних. Два останні види призначені для уточнення фізичних параметрів і інженерних систем самих реакторів, а також отримання джерел нейтронного і γ -випромінювання для дослідницьких робіт і випробування ТВЕЛів; тому як обидва вони призначені для різного роду досліджень, тоді їх можна об'єднувати в одну групу.

Найбільш небезпечними для людини і тварин є ізотопи стронцій-90, цезій-137, йод-131.

Активність радіоактивних відходів зменшується тільки в результаті природного розпаду, що в разі ізотопів, які володіють тривалим періодом

напіврозпаду, пов'язано з необхідністю здійснення контролю над радіоактивними відходами іноді протягом декількох сотень років.

Радіоактивні стічні води відрізняються великою різноманітністю радіоактивних елементів, які містяться в них. Кожен з цих елементів характеризується двома основними величинами: енергією радіоактивного випромінювання α -, β -, γ -променів і періодом напіврозпаду, тобто проміжком часу, протягом якого розпадається половина початкової кількості атомів. Джерелом забруднення води найбільш часто є продукти поділу урану U^{235} .

Високоактивні стічні води утворюються в першій стадії процесу переробки використовуваного ядерного палива, кількість їх невелика (2-20 л на 1 г одержуваного U^{235}). Високоактивні стічні води містять велику кількість нерадіоактивних солей (понад 10 г/л), азотну кислоту, органічні розчинники та ін.

Радіоактивні відходи можна класифікувати на три види: низького, середнього і високого рівня активності.

Оскільки розпад радіоактивних речовин, що знаходяться у воді, прискорити або сповільнити практично неможливо, дезактивують воду лише двома методами: витримуванням її перед подачею споживачеві протягом певного часу і видаленням з неї зважених або розчинених радіоактивних речовин. Перший метод можна застосовувати тільки в тих випадках, коли вода забруднена ізотопами, що мають малий період напіврозпаду.

Радіоактивні стічні води низької активності утворюються при переробці руди, пранні одягу, видаленні радіоактивних забруднень з приміщень, експлуатації реакторів, лабораторних дослідженнях, використанні радіоактивних ізотопів в лікувальних цілях.

Відходи високого і частково середнього рівня активності збираються в спеціальні збірники-контейнери і видаляються на пункти поховання, відходи низького і частково середнього рівня активності за спеціальною каналізацією направляються на очисні споруди – установки для знешкодження.

Контейнери-збірники рідких радіоактивних відходів випускаються різної ємності для відходів високого і низького рівня активності. Вони мають зовнішню сталеву захисну оболонку; частини, що контактують з високоактивною рідиною виготовлені з нержавіючої сталі; в залежності від ємності контейнера захисний шар свинцю становить 15-30 см. Інертність з відношення до радіоактивних речовин надають парафін, віск та інші сполуки, нанесені тонким шаром на поверхню з метою її гідрофобізації. Всі контейнери виконуються у вигляді герметичних судин.

Радіоактивні ізотопи, вступаючи в хімічні реакції з іншими речовинами, завжди залишаються радіоактивними. Тому дезактивація поверхні може здійснюватися шляхом видалення радіоактивних забруднень або за рахунок їх природного розпаду.

Розрізняють такі способи дезактивації: фізичні (вакуумна обробка, обмивання струменем води, обробка водяною парою, піскоструминне оброблення, чистка щітками, обробка шліфувальними засобами, обробка добре сорбованими речовинами, видалення покриттів); хімічні (обробка дезактивуючими розчинами); механічні (відстоювання, фільтрування), фізико-хімічні (дистиляція, коагуляція, флотація, сорбція, іонний обмін, екстрагування), електродіаліз, випарювання, біологічні методи або поєднання перерахованих способів.

Особливим є методи перекладу рідких відходів у тверді шляхом цементування, включення в бітум, асфальт або пластики з подальшим захороненням.

Дезактивуючі розчини підрозділяються на групи: лужні окислювальні, кислотні відновлювальні, що містять комплексоутворювальні речовини. Можуть застосовуватися 10% розчини азотної, лимонної, щавлевої кислот, 2,5% винна кислота, 0,003 М йодна кислота, 10% розчин лугу; розчин, що містить 3% NaF і 20% HNO_3 . Використовуються суміші азотної кислоти з KMnO_4 і NaNO_2 . До дезактивуючих розчинів додають поверхнево-активні або комплексоутворювальні речовини.

При очищенні стоків від радіоактивних ізотопів способом осадження у воду, що очищається додають у достатній кількості неактивний ізотоп того ж елемента або інший елемент, який є ізоаморфним з радіоактивними мікрокомпонентами. Так, наприклад, видаляють радіоактивний J^{131} , Sr^{89} і Sr^{90} . Метод називається ще співосадження.

Радіоактивні речовини, що знаходяться у воді, здатні утворювати колоїди, їх видалення можливе при додаванні у воду коагулянтів – солей алюмінію або заліза. Таким чином витягують з води радіоактивний P^{32} .

Спосіб іонного обміну є найбільш ефективним методом очищення слабоактивних мінералізованих вод, попередньо звільнених від розчинених органічних речовин. Його рекомендується застосовувати на невеликих пересувних та індивідуальних установках.

Витяг з води радіоізотопів сорбентами є одним з найпоширеніших методів її дезактивації. В якості сорбентів використовують активоване вугілля, природні та синтетичні цеоліти, бентоніт, клиноптілоліт, силікагель, деревина, целюлоза, торф, ґрунту та ін.

Церій Ce^{144} і плутоній Pu^{239} вилучають з води сорбцією на активованому вугіллі з подальшим осадженням. Ефективність процесу 99%. Стронцій Sr^{89} і Sr^{90} можна вилучити методом іонного обміну.

Випарювання (дистиляція) стічних вод, забруднених радіоактивними ізотопами, проводиться у випарних апаратах звичайних типів, але мають спеціальні пристрої для очищення парогазової суміші. При цьому активність утвореного дистиляту на 4-6 порядків нижче, ніж вихідної води.

Випробуваний метод виморожування, який дозволяє отримати високий коефіцієнт очищення, хоча і має високу вартість.

При спільній присутності у воді радіоактивних і поверхнево-активних речовин може бути використана пінна флотація, з якою значно скорочується час освітлення. Вона може бути використана для попереднього очищення радіоактивно-забруднених стічних вод.

Електрохімічні методи знаходять застосування для видалення з розчину деяких продуктів поділу урану в іонній формі.

Біологічне очищення використовується для обробки стічних вод, що містять невелику кількість радіоактивних речовин. Цей спосіб заснований на тому, що мікроорганізми, що поглинули радіоактивні частинки, поступово гинуть і падають на дно водойми. В результаті утворюється мул, в якому і концентруються радіоактивні забруднення. Біологічне очищення краще проводити в два ступені, споруди повинні бути повністю автоматизовані і герметизовані.

Вартість очищення радіоактивних стічних вод суттєво залежить від її продуктивності. Крім того існує певний взаємозв'язок між солевмістом, питомою активністю стічних вод, способом знешкодження. При підземному похованні основні витрати падають на амортизаційні відрахування, але з продуктивності більше 15 тис. м³/рік найбільш економічний метод підземного поховання. У порівнянні процесів концентрування і затвердіння рідких радіоактивних відходів перевага повинна бути віддана бітумізації, в тому числі у порівнянні з цементуванням. Це обумовлено меншим об'ємом бітумних блоків, більшою хімічною та механічною стійкістю, спрощенням сховищ для бітумних блоків.

Контрольні питання до теми 8:

1. Які розчинені гази найчастіше підлягають видаленню зі стічних вод і чому?
2. У чому полягає принцип дегазації води?
3. Які методи застосовують для видалення розчинених газів (аерація, вакуумування, термічна дегазація)?
4. Що таке поверхнево-активні речовини (ПАР) і чим вони небезпечні для водних екосистем?
5. Які методи найчастіше застосовують для видалення ПАР зі стічних вод?
6. Чому біологічне очищення не завжди ефективне для стічних вод із високим вмістом ПАР?
7. У яких формах мінеральні масла можуть міститися у стічних водах?
8. Які фізико-хімічні методи використовують для видалення мінеральних масел?
9. Яку роль відіграють нафтовловлювачі та коалесцентні фільтри?
10. Чим відрізняються нафтопродукти від мінеральних масел за поведінкою у воді?
11. Які стадії очищення застосовують для видалення нафтопродуктів зі стічних вод?
12. Які методи доочищення застосовують після механічного відділення нафти?
13. Чому сполуки азоту і фосфору є небезпечними для водойм?
14. Які основні методи видалення сполук фосфору зі стічних вод?
15. У яких формах азот міститься у стічних водах?
16. У чому полягає процес нітрифікації та які бактерії його здійснюють?
17. Що таке денітрифікація і за яких умов вона відбувається?
18. Чому для повного видалення азоту необхідне поєднання нітрифікації та денітрифікації?

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Хільчевський В.К. Водопостачання і водовідведення. Гідроекологічні аспекти.: ВЦ Київський університет, 1999. -319 с.
2. Орлов В. О. Технологія підготовки питної води: навч. посіб. / В. О. Орлов, А. М. Орлова, В. О. Зошук. – Рівне : НУВГП , 2010. - 176 с.
3. Водні ресурси України: екологічний та соціальний виміри: Матеріали круглого столу, проведеного Центром Соціального Прогнозування. - К.: ВіРА "Інсайт", 2003. - 126 с.
4. Кульський Л.А., Погрібний О.В., Кульський В.Л. Технологія очищення природних вод. — К.: Либідь, 2020.
5. Романовський В.А., Тищенко С.В. Водопідготовка та очищення стічних вод. — Харків: ХНУМГ, 2019.
6. Droste, R.L., Gehr, R. Theory and Practice of Water and Wastewater Treatment. — Wiley, 2018. ISBN: 978-1-119-19194-4.
7. Spellman, F.R. Handbook of Water and Wastewater Treatment Plant Operations. — CRC Press, 2020. ISBN: 978-0-367-24883-0.
8. А. К. Запольский, Н.А. Мішкова-Клименко, І.М. Астрелін, М.Т. Брик, П.І. Гвоздяк, Т.В. Князькова. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод: Підручник. - Лібра, 2000. - 552с

Нормативні джерела

1. ДСанПіН 2.2.4–171-10 – Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною.
2. ДСТУ 2569-94 – Водопостачання і каналізація. Терміни та визначення. Забезпечує єдину термінологію для галузі водопостачання і каналізації. [Днаоп](#)
3. ДСТУ 7525:2014 – Вода питна. Вимоги та методи контролювання якості. Визначає показники якості питної води та методи їх контролю. [Днаоп](#)
4. ДСТУ EN ISO 1420-1 – вплив органічних речовин (смак/запах), частина 1. [ZakonOnline](#)

5. ДСТУ EN ISO 1484-2003 – загальний/розчинений органічний вуглець. [ZakonOnline](#)
6. ДСТУ ISO 6332-2003 – визначення заліза спектрометричним методом. [ZakonOnline](#)
7. ДСТУ ISO 6468-2002 – хлорорганічні інсектициди, ПХБ, хлорбензоли. [ZakonOnline](#)
8. ДСТУ ISO 6703-1:2007 – визначення ціанідів. [ZakonOnline](#)
9. ДСТУ ISO 6777-2003 – нітрити. [ZakonOnline](#)
10. ДСТУ ISO 6778-2003 – амоній (потенціометрично). [ZakonOnline](#)
11. ДСТУ ISO 7027-2003 – каламутність води. [ZakonOnline](#)
12. ДСТУ ISO 7887-2003 – забарвленість води. [ZakonOnline](#)
13. ДСТУ ISO 9963-1:2007 – загальна та часткова лужність. [ZakonOnline](#)
14. ДСТУ ISO 11885-2005 – визначення 33 елементів методом ICP-OES. [ZakonOnline](#)
15. ДСТУ ISO 17993-2008 – поліциклічні ароматичні вуглеводні (ПАВ). [ZakonOnline](#)
16. ДСТУ 4077-2001, ISO 6059:2003, ISO 9297:2007, ISO 15923-1:2018 — стандарти щодо визначення рН, кальцію/магнію, хлоридів, амонію, нітратів, сульфатів і силікатів. periodicals.karazin.ua
17. ДСТУ 4808:2007 – Джерела централізованого водопостачання. Санітарно-гігієнічні вимоги.

Навчальне видання

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

з дисципліни «Основи технології процесів водопідготовки

Частина II» та самостійної підготовки.

(для здобувачів вищої освіти спеціальності

G19 Будівництво та цивільна інженерія)

(Електронне видання)

(для студентів технічних спеціальностей усіх форм навчання)

Укладачі: Татарченко Г.О., Поркуян С.Л., Татарченко З.С.

Оригінал - макет Г.О. Татарченко

Підписано до друку _____

Формат 60×84^{1/16}. Папір типограф. Гарнітура Times.

Друк офсетний. Умов. друк. арк. ____ . Обл.-вид.арк. ____ .

Тираж ____ прим. Вид. № ____ . Замовл. № ____ . Ціна договірна.

Видавництво Східноукраїнського національного університету
імені Володимира Даля

Адреса видавництва: м. Київ, вул. Іоанна Павла II буд 17, Телефон: +38(050)

218 04 78, факс (064 52) 4 03 42

E-mail: vidavnictvosnu.ua@gmail.com