

6. Membrane Bioreactors for Water Reclamation – Phase II: desalination and Water Purification Research and Development Program Final Report No.60 / Samer Adham, Rion P. Merlo, Paul Gagliardo. – San Diego: Technical Service Center of U.S. Bureau of Reclamation, 2000. – 162 p.

7. Francesco Fatone, David Bolzonella, Paolo Battistoni, Franco Cecchi. Removal of nutrients and micropollutants treating low loaded wastewaters in a membrane bioreactor operating the automatic alternate-cycles process // Desalination. – 2005. – No.183. – P.395-405.

Получено 06.01.2010

УДК 628.543

В.Л.ФИЛИПЧУК, д-р техн. наук

Національний університет водного господарства та природокористування, м.Рівне

ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНІ СИСТЕМИ ВОДНОГО ГОСПОДАРСТВА ВИРОБНИЦТВ З БАГАТОКОМПОНЕНТНИМИ МЕТАЛОМІСТКИМИ СТИЧНИМИ ВОДАМИ

Розглядається замкнута система водного господарства виробництв із стічними водами, що вміщують важкі метали, органічні домішки та мінеральні солі.

Рассматривается замкнутая система водного хозяйства производств со сточными водами, содержащими тяжелые металлы, органические примеси и минеральные соли.

The closed system of water economy of productions with flow waters, that contain heavy metals, organic admixtures and mineral salts is developed.

Ключові слова: замкнуті системи водного господарства, важкі метали, очистка води.

За останні десятиріччя, незважаючи на зменшення водоспоживання на підприємствах, вплив промислових стічних вод на погіршення екологічної ситуації у нашій державі продовжує посилюватись. Це пояснюється подальшим збільшенням загальної кількості мінеральних та органічних речовин, зокрема іонів важких металів, що скидаються в навколишнє середовище. Існуюча ситуація з очищенням стічних вод, які вміщують важкі метали, ускладнюється у зв'язку із значним підвищенням їх багатокomпонентності, для якої характерним є збільшення концентрації металів, мінералізації, органічних сполук. Наявність багатокomпонентності в металомістких стічних водах вкрай негативно впливає на процеси їх очистки. Це поряд із неефективним функціонуванням більшості заводських очисних споруд значно погіршує якість очищених стоків, що скидаються у водоймища, істотно порушує екологічну рівновагу, викликає негативні зміни у водному середовищі та живих організмах.

Всі домішки, що лімітуються в багатокomпонентних металомістких стічних водах, можна умовно поділити на три основні групи: іони

важких металів, аніони сильних кислот (сульфати, хлориди, нітрати, тощо), органічні речовини, що обумовлюють ХПК. Сучасні вимоги до очищених металомістких стічних вод залежать від об'єкту їх скиду. При скиді у водоймища найбільш високі вимоги (гранично допустимі концентрації – ГДК) за всіма групами показників встановлені для водойм рибо-господарського призначення. При скиді у господарсько-побутову каналізацію гранично допустимі скиди (ГДС) розрізняються залежно від регіону. Характерним для країн СНД, у тому числі України, є досить жорсткі ліміти по ГДК і ГДС за концентраціями важких металів, аніонів та інших домішок, які значно менші подібних вимог у західних країнах. Наприклад, якщо за більшістю важких металів в Україні ГДС встановлені в середньому в межах 0,1-0,05 мг/л і менше, то в західних країнах Європи в середньому в межах 0,5-2,0 мг/л, тобто в 5-10 разів більше. Парадоксальним є та обставина, що ГДС по металах і аніонах для більшості регіонів України при скиді в каналізацію є більш жорсткими, ніж допустимі концентрації цих домішок у питній воді. Для води, що подається на виробничі потреби, головними є вимоги щодо аніонів сильних кислот та ХПК, які встановлені на рівні ГДС. За вмістом важких металів ліміти нижчі, ніж для скиду у водоймища або каналізацію [1].

Таким чином, проводити глибоке очищення багатокomпонентних металомістких стічних вод з метою забезпечення встановлених лімітів для подальшого скиду її в каналізацію є вкрай нераціональним. Єдина альтернатива такій парадоксальній ситуації – створення на підприємствах замкнутих систем водного господарства, які є екологічно безпечними, оскільки повністю виключається скид стічних вод у водоймища, а свіжа вода використовується тільки для компенсації її втрат у виробництві. Основним елементом таких систем є очисні споруди, які забезпечують необхідний ступінь видалення забруднюючих домішок.

Аналіз функціонування існуючих очисних споруд, систем повторного та оборотного водопостачання дозволяє виділити такі основні науково-технічні шляхи розробки замкнутих систем водного господарства на виробництвах з багатокomпонентними металомісткими стічними водами:

- розробка ефективних технологічних засобів вилучення важких металів, органічних домішок та мінеральних солей із стічних вод в умовах їх багатокomпонентності з метою дотримання встановлених вимог до оборотної води та скиду у водоймища;
- раціоналізація існуючих та розробка нових технологічних схем очищення металомістких стічних вод, а також багатоваріантних систем використання очищених стічних вод у замкнутій системі для міні-

мізації витрат на її очищення;

- розробка математичних моделей замкнутих систем водного господарства виробництв з багатокомпонентними металомісткими стічними водами з метою розрахунку оптимальних величин підживлювальної води з урахуванням її якісного та кількісного складу.

Метою даною роботи є дослідження процесів очистки багатокомпонентних металомістких стічних вод та розробка замкнутих систем їх використання.

Результати досліджень щодо очистки багатокомпонентних металомістких стічних вод, у складі яких є іони міді, цинку, свинцю, нікелю, олову та високі концентрації органічних речовин (СПАР, емульговані домішки, алкілсульфонова кислота, спеціальні добавки) і мінеральних солей, показують, що вилучення важких металів у вигляді гідроксидів при рН 9,5-10,0 з подальшим осадженням і фільтруванням не дозволяє отримати залишкові концентрації важких металів, що відповідають встановленим вимогам. Зокрема, для міді залишкові концентрації складали 1,8-0,9 мг/л, для свинцю – 1,5-9,6 мг/л. Внаслідок наявності органічних домішок під час очистки утворюється значна кількість колоїдних частинок гідроксидів металів, які важко осаджуються і не затримуються при фільтруванні. Окреме додавання сульфід натрію для глибокого осадження металів у вигляді сульфідів, які мають значно нижчі добутки розчинності, призводить до потемніння води, утворення мілкої зависі та погіршення процесу її вилучення седиментацією і фільтруванням у порівнянні з осадженням у вигляді гідроксидів, карбонатів або фосфатів.

Для підвищення глибини осадження важких металів в таких умовах запропоновано використання гідролізуючих коагулянтів (FeCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, основного гідрохлориду або гідросульфату алюмінію), гідроксиди $\text{Al}(\text{OH})_3$ та $\text{Fe}(\text{OH})_3$ яких утворюють аморфні осад, що мають розвинену об'ємну структуру і відповідно значну поверхневу енергію. Внаслідок цього осадки цих металів сприяють співосадженню катіонів інших важких металів за рахунок їх адсорбції із стічної води [2]. Крім того введення коагулянтів сприяє сорбції органічних домішок, що позитивно впливає на осадження важких металів в умовах багатокомпонентного складу стічних вод. Зокрема, додавання залізного або алюмінієвого коагулянту, спільне дозування сульфід натрію та алюмінієвого коагулянту перед підключенням води до рН біля 10,0 з подальшим відстоюванням та фільтруванням і особливо застосування двоступеневого фільтрування з додатковим проміжним введенням коагулянту дозволяє значно покращити ступінь очистки стічної води від міді (до 0,05-0,07 мг/л) і свинцю (0,022-0,033 мг/л) при наявності ор-

ганічних домішок. При цьому залишкова концентрація нікелю в очищеній воді складала 0,043-0,062 мг/л, цинку – менше 0,05 мг/л, олова менше 0,1 мг/л, нікелю 0,06 мг/л, що відповідає встановленим ГДК та ГДС [3].

В процесі очистки супутнє вилучення ПАР складає 70-85%, зниження вмісту емульгованих частинок, нестабілізованих детергентами (масло- і нафтопродуктів), досягає 0,3-0,8 мг/л. При стабілізації емульгованих домішок ПАР кінцева концентрація емульгованих домішок становить 3-5 мг/л. Застосування коагулянтів (або важких металів) із загальною концентрацією гідроксидів 200-300 мг/л більш істотно знижує концентрацію органічних домішок. Зокрема ХПК металомістких стічних вод за рахунок вилучення органіки зменшується в середньому на 40-60%, а при двоступеневому введенні коагулянту з відповідним двоступеневим фільтруванням зменшення ХПК складає 55-75% [4].

В процесі реагентної очистки від важких металів загальна мінералізація очищеної води не змінюється, а при застосуванні значних доз реагентів може дещо збільшуватись. У зв'язку з підвищеними вимогами до мінералізації і особливо аніонів сильних кислот в оборотній воді виникає необхідність зниження концентрації мінеральної складової водної фази. Для демінералізації очищеної води найчастіше використовують іонний обмін та зворотний осмос [5].

За наявності органічних речовин внаслідок незворотної їх сорбції іонообмінними смолами та мембранами застосування цих методів утруднюється. Крім того, органічні домішки визначають у сукупності величину ХПК водного середовища, яка також лімітується в оборотній воді, що подається на виробничі процеси. Тому для вилучення органіки перед іонним обміном або зворотним осмосом необхідно передбачати сорбційні фільтри. Існуючі сорбційні матеріали на основі активованого вугілля є досить дорогими і тому потребують складних методів регенерації, в результаті яких утворюються регенераційні розчини, які потрібно в подальшому очищати на спеціальних очисних спорудах.

Альтернативою таким сорбційним матеріалам може бути донецьке мезопористе вугілля, яке ефективно вилучає нафтопродукти, поверхнево-активні речовини та іншу органіку. У зв'язку із значною дешевизною такого вугілля його доцільно не регенерувати, а спалювати у котельнях, що значно зменшує витрати на очистку стічної води і спрощує експлуатацію очисних споруд [6].

При використанні іонного обміну попередньо очищену реагентним методом стічну воду послідовно пропускають через катіонітовий фільтр із карбоксильним катіонітом, катіонітовий фільтр із сильнокис-

лотним катіонітом і аніонітовий фільтр із слабоосновним аніонітом. Така технологія дозволяє повністю вилучити залишки іонів важких металів, значно знизити мінералізацію та концентрацію аніонів сильних кислот, забезпечити повторне використання води навіть при самих високих вимогах до якості технологічної води в замкнутій системі. Використання іонного обміну для вилучення основної маси солей та залишків сполук важких металів дозволяє суттєво (в 7-8 разів) скоротити обсяги дебалансових стоків та витрати свіжої води для підживлення замкнутих систем.

Витрата води, яка направляється на демінералізацію, визначається виходячи з балансу мас домішок, що поступають у замкнуту систему з підживлювальною водою, та виводяться із системи з промивними водами та елюатами після регенерації іонообмінних фільтрів:

$$Q_{\text{дем}} = \frac{Q_{\text{об}}(C_{\text{вих}} - C_{\text{об}}) - Q_{\text{кон}}(C_{\text{кон}} - C_{\text{під}})}{(C_{\text{вих}} - C_{\text{дем}})},$$

де $Q_{\text{об}}$, $Q_{\text{кон}}$ – відповідно, витрата оборотної води та витрата промивних вод і концентратів (елюатів) після регенерації фільтрів або мембран; $C_{\text{вих}}$, $C_{\text{об}}$, $C_{\text{дем}}$, $C_{\text{під}}$, $C_{\text{кон}}$ – концентрація солей (або лімітованого аніону) відповідно у воді, що подається на демінералізацію, в оборотній воді, у демінералізованій воді, у підживлювальній воді, у скидних концентратах (елюатах).

На підставі проведених досліджень була розроблена технологічна схема очистки багатокомпонентних металомістких стічних вод у замкнутій системі водного господарства. Така схема включає регулюючі ємкості, блок попередньої реагентної очистки стічної води для глибокого вилучення важких металів шляхом двоступеневого дозування коагулянтів та відділення зависі та блок фінішної очистки для вилучення органічних домішок сорбцією на активному вугіллі і корегування мінерального складу очищеної води іонним обміном на катіонітових та аніонітових фільтрах [7].

Очищена вода подається роздільно на технологічні процеси, що потребують воду різної якості. Зокрема, для попередніх промивних операцій, до яких не ставляться високі вимоги щодо мінералізації води, можна використовувати очищену стічну воду після попередньої очистки. Для виробничих процесів, які потребують демінералізовану воду або воду високої якості, застосовується очищена стічна вода після іонообмінної очистки. Підживлювальна вода, яка компенсує втрати води у виробничих процесах, при регенерації фільтрів або мембран та в інших операціях, може направлятись в ємкості чистої води або без-

посередньо на окремі технологічні процеси.

Таким чином, результати досліджень показують, що замкнуті системи водного господарства виробництв з багатокомпонентними металомісткими стічними водами є екологічно безпечними, оскільки повністю виключають скид стічних вод у водоймища.

Подальшими напрямками досліджень є розробка та дослідження математичних моделей замкнутих систем водного господарства підприємств з метою мінімізації кількості підживлювальної води, оптимізація параметрів знесолення води, створення технологій утилізації осаду важких металів і концентратів солей.

1. Филиппчук В.Л. Очищення багатокомпонентних металовміщуючих стічних вод промислових підприємств. – Рівне: УДУВГП, 2004. – 232 с.

2. Алексеев В.Н. Количественный анализ. – М.: Химия, 1972. – 504 с.

3. Патент на КМ №42995, Україна, МПК C02F 1/62. Спосіб глибокої очистки багатокомпонентних стічних вод від важких металів / Филиппчук В.Л., Филиппчук Л.В., – №200902306; заявл. 16.03.09; опубл. 27.07.09, бюл. №14.

4. Филиппчук В. Л. Супутнє вилучення органічних домішок при очистці металомістких стічних вод // 36. наук. праць Кіровоград. ДТУ. Вип.11. – Кіровоград, 2002. – С.274–282.

5. Высоцкий С.П. Мембранная и ионитная технологии водоподготовки в энергетике. – К.: Техніка, 1989. – 176 с.

6. Ступин А.Б., Сухарева С.Ф., Китайгородский А.М. Исследование сорбционной способности донецких мезопористых углей с помощью модельных соединений // Вісн. Донецьк. ун-ту Вип.1. Донецьк, 1999. – С.187-191.

7. Патент на КМ №43981, Україна, МПК C02F 1/62. Спосіб очистки промислових стічних вод від важких металів / Висоцький С.П., Филиппчук В.Л., Филиппчук Л.В., – №200903800; заявл. 06.02.09; опубл. 10.09.09, бюл. №17.

Отримано 18.01.2010

УДК 502.01

Н.С.ЛУПАНДИНА

*Белгородский государственный технологический университет им. В.Г.Шухова
(Российская Федерация)*

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ОЧИСТКЕ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Рассматривается процесс очистки сточных вод от тяжелых металлов отходом сахарной промышленности (термически модифицированным дефекатом).

Розглядається процес очищення стічних вод від важких металів відходом цукрової промисловості (термічно модифікованим дефекатом).

The article is about the problem of the effluent treatment from heavy metals. The method of the effluent treatment from heavy metals by burnt waste of sugar industry (thermally modified defecate) is presented.

Ключевые слова: сточные воды, очистка, тяжелые металлы, отходы сахарной про-