

Екологічно безпечні системи водного господарства виробництв з багатокомпонентними металомісткими стічними водами

В.Л.Филипчук, Національний університет водного господарства та природокористування, м. Рівне

Всі домішки, що лімітуються в багатокомпонентних 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) по всіх групах показників встановлені для водойм рибо-господарського призначення. При скиді у господарсько-побутову каналізацію гранично-допустимі скиди (ГДС) розрізняються в залежності 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 в 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 в 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 менш низькі, ніж для скиду у водоймища або каналізацію.

Тобто проводити глибоке очищення багатокомпонентних 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.

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.

Для підвищення глибини осадження важких металів запропоновано використання гідролізуючих коагулянтів ($FeCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$, $Fe_2(SO_4)_3$, основного гідрохлориду або гідросульфату алюмінію), гідроксиди $Al(OH)_3$ та $Fe(OH)_3$ яких

утворюють аморфні осади, що мають розвинену об'ємну структуру і відповідно значну поверхневу енергію. Внаслідок цього осади цих металів сприяють співосажденню катіонів інших важких металів за рахунок їх адсорбції із стічної води. Крім того введення коагулянтів сприяє сорбції органічних домішок, що позитивно впливає на осадження важких металів в умовах багатоконпонентного складу стічних вод. Зокрема, додавання залізного або алюмінієвого коагулянту, спільне дозування сульфідів натрію та алюмінієвого коагулянту перед підлуженням 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) та свинцю (0.022-0.033) при наявності органічних 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.

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%.

В процесі реагентної очистки від важких металів загальна мінералізація очищеної води не змінюється, а при застосуванні коагулянтів може навіть 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.

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.

При використанні іонного обміну очищену воду послідовно пропускають через катіонітовий фільтр із карбоксильним катіонітом, катіонітовий фільтр із сильнокислотним 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.

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

Очищена вода подається роздільно на технологічні процеси, що потребують воду різної якості. Зокрема, для попередніх промивних операцій, до яких не ставляться високі вимоги по 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 безпосередньо 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. Такі системи повинні включати блоки очисних споруд для вилучення важких металів, органічних домішок та мінеральних солей. 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 та концентратів солей.