

ТЕХНОЛОГІЧНА СХЕМА ОЧИЩЕННЯ СТИЧНИХ ВОД ВІД ФОСФАТІВ МОДИФІКОВАНИМИ ЦЕОЛІТАМИ ТИПУ Z-Cu²⁺

О Сидорчук О.В., 2014

Розроблено технологічну схему очищення стічних вод від фосфатів за допомогою застосування відпрацьованого сорбенту, у якому обмінні катіони заміщені іонами купруму, хрому або цинку. Запропоновано спосіб регенерації та повторного застосування відпрацьованого цеоліту.

Ключові слова: фосфати, стічні води, модифіковані сорбенти, технологічна схема.

The technological chart of wastewater treatment from phosphates by application of exhausted adsorbent in which exchangeable cations are substituted by the ions of copper, chrome or zinc is projected. The method of regeneration and repeated application of the worked zeolite is offered.

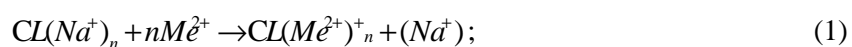
Key word: phosphates, wastewaters, modified sorbent, process flow diagram.

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими чи практичними завданнями.

Технологічні процеси очищення стічних вод від неорганічних забруднень часто ускладнюються фактом наявності у стічних водах кількох речовин, які можуть ускладнювати процес адсорбційного очищення води. Часто саме такі причини визначають необхідність застосовувати модифіковані сорбенти. Сьогодні фосфати є чи не найнебезпечнішим компонентом, що спричиняє погіршення якості природних вод. Враховуючи те, що адсорбційні технології уможливають вилучати навіть слідові концентрації забруднень, важливим є підбір селективного сорбенту для поглинання фосфат-іона. Природні цеоліти, зокрема клиноптилоліт різних родовищ, добре зарекомендували себе як іонообмінні матеріали та сорбенти для очищення природних і стічних вод. Клиноптилоліт застосовують для дезактивації радіоактивних стічних вод від ¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr, ⁶⁰Co, ¹⁴⁴Pr, ¹⁴⁴Ce (при цьому обмінна ємність клиноптилоліту щодо важких металів у 30 разів вища за іонообмінні смоли) [1, 2].

Мета роботи. Запропонувати застосування відпрацьованого цеоліту, в якому частково чи повністю заміщено обмінні катіони на іони металів, здатних утворювати нерозчинні фосфати. Для поставленого завдання можна застосувати відпрацьовані сорбенти, використані під час очищення стоків гальванічних підприємств.

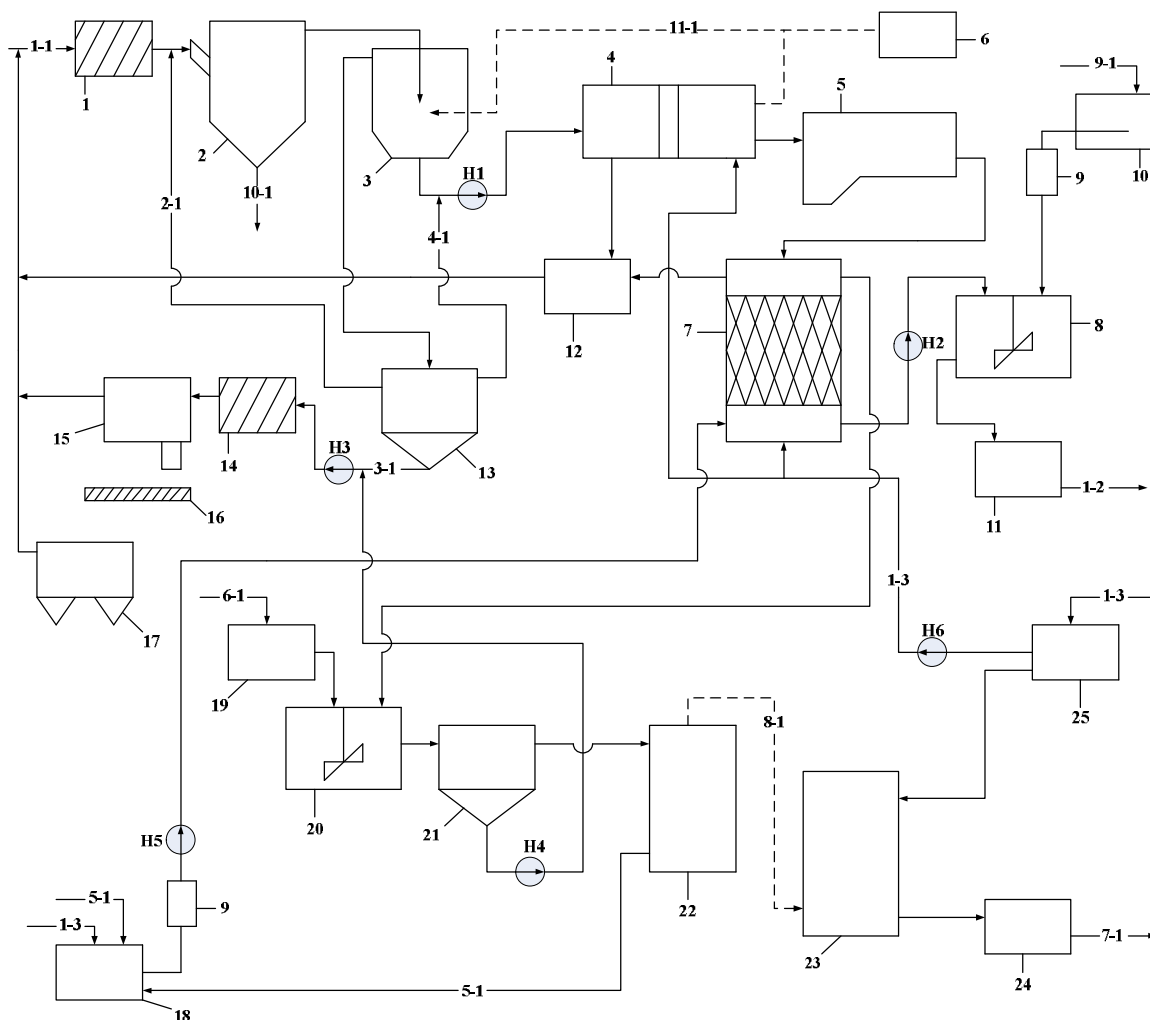
Аналіз останніх досліджень та публікацій. Для очищення стічних вод промислових підприємств від фосфатів необхідний комплексний підхід. Як було сказано вище, стічні води мають різний хімічний склад. Але жоден з методів не дає змоги повністю вилучити фосфати із стічної води [1]. Найприйнятнішим з точки зору технології та ресурсозбереження є вилучення фосфатів за допомогою природних сорбентів [2]. Для вилучення фосфат-іона доволі ефективними є цеоліти, проте встановлено, що поглинання фосфатів відбувається за механізмом хемосорбції після співсадження вивільнених за рахунок іонного обміну катіона фосфатної солі на обмінні катіони цеоліту – Ca²⁺ та Mg²⁺, за схемою:



Отже, утворення нерозчинних солей фосфатної кислоти забезпечує ефективне виділення фосфат-іона [2, 3, 4].

Експериментальні дослідження. Під час адсорбції фосфатів на модифікованому сорбенті поглинається 3,5 мг-екв./г адс. сполук фосфору у перерахунку на P_2O_5 , на природному 0,2 мг-екв./г адс. P_2O_5 за початкової концентрації фосфатів у розчині 0,5 г/л, що свідчить про ефективність модифікованого сорбенту [3] (рисунок).

Основні вимоги, які ставляться до схем очищення стічних вод із застосуванням фізико-хімічних методів очищення – ефективність очищення і економічність проектів каналізаційних очисних споруд, відповідність сучасним вимогам охорони довкілля.



Технологічна схема адсорбційного вилучення фосфатів модифікованим сорбентом:

1-1 – вихідна вода на очищення; 1-2 – вода після очищення на скидання або повторне використання;
 1-3 – вода; 2-1 – мулова вода; 3-1 – ущільнений осад; 4-1 – неуцільнений осад; 5-1 – NH_4OH ; 6-1 – $NaOH$;
 7-1 – аміачна вода; 8-1 – аміачно-повітряна суміш; 9-1 – Cl_2 ; 10-1 – осад; 11-1 – повітря; 1, 14 – ґрати;
 2 – пісковловлювач; 3 – флотатор; 4 – фільтр з піщаним і керамзитовим завантаженням; 5 – резервуар
 фільтрованої води; 6 – повітродувка; 7 – адсорбер з цеолитовим завантаженням; 8, 20 – змішувач;
 9 – витратні баки реагентів; 10 – резервуар з рідким хлором; 11 – контактний резервуар; 12 – резервуар для
 збору промивної води фільтрів; 13 – осадоущільнювач; 15 – центрифуга; 16 – транспортер; 17 – бункер
 осаду; 18 – резервуар для NH_4OH ; 19 – бак їдкою натру; 21 – відстійник; 22 – градирня; 23 – абсорбер;
 24 – бункер з аміачною водою; 25 – резервуар з водою; Н1-6 – насос

Були розроблені комплекси очисних споруд продуктивністю 10 тис. м³ на добу із застосуванням фізико-хімічних методів глибокого очищення побутових і близьких за складом забруднень промислових стічних вод, включаючи очищення від фосфорних сполук, за таких вихідних даних і вимог:

– концентрація забруднень, що поступають на очищення стічних вод за БСК_{повн} – до 500 мг/л, за ХСК – 700 мг/л, за завислими речовинами – 500 мг/л, за загальним фосфором – 20 мг/л, за загальним азотом – 50 мг/л;

– концентрація забруднень очищених стоків не повинна перевищувати за БСК_{повн} і завислими речовинами – 8 мг/л, ХСК – 50 мг/л, загальним фосфором – 20 мг/л, загальним азотом – 25 мг/л;

– концентрація забруднень, що поступають на очищення стічних вод за БСК_п, – до 500 мг/л, за ХСК – 700 мг/л:

– за завислими речовинами – 500 мг/л,

– за загальним фосфором – 20 мг/л,

– за загальним азотом – 50 мг/л.

Концентрація забруднень очищених стоків не повинна перевищувати за БСК_п і завислими речовинами 8 мг/л, ХСК – 50 мг/л:

– загальним фосфором – 20 мг/л.

Опис технологічної схеми. Стічна вода поступає на грати (1), де відбувається очищення від грубодисперсних частинок розмірами $1 \cdot 10^{-2}$ м. З метою захисту тонкошарових відстійників та завантаження фільтрів від коагуляції великими частинками грати, запроектовані у два послідовні ступені. На першому ступені встановлені вертикальні грати з прозорами 16 мм, на другому ступені – самоскидальні струнні грати з прозорами 10 мм. Потім у тангенціальному пісковловлювачі (2) вода очищається від дрібнодисперсних частинок розмірами $1 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-5}$ м. Після попереднього видалення частинок, які осідають у полі сил гравітації передбачається флоатація у флоатаційному апараті (3). Цей метод дає змогу очистити стічну воду від частинок розмірами $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-7}$ м, що здійснюється за допомогою повітря, яке подається із повітродувки (6). Штучно створений у рідкому середовищі висхідний потік газових пухирців захоплює і відносить з собою до поверхні рідини частинки жиру, суспензії, утворюючи шар піни. Піна видаляється з поверхні рідини на подальшу обробку.

Проведені дослідження показали, що цей метод дає ефект очищення від жирів на 90–95 %, від завислих речовин – 90–96 % [31].

Стічні води у процесі освітлення звільняються не тільки від осідаючих завислих частинок, але і від колоїдних забруднень, а також від частини розчинених органічних забруднень.

З флотатора вода за допомогою насоса H_1 подається на фільтри з піщаним завантаженням, які призначені для затримання пластівців і залишкових забруднень. Напрямок фільтрації знизу вгору, промивка фільтрів водоповітряна. Очищення стоків від розчинених органічних сполук передбачене на фільтрах з керамзитовим завантаженням (4). Для створення у завантаженні аеробних умов і стійкої біологічної плівки стічну воду насичують повітрям за допомогою повітродувки (6) шляхом аерацією верхнього шару води над завантаженням. Система аерації виконана з поліетиленових труб з отворами, направленими вгору. Після фільтрів з пористим завантаженням вода самопливом поступає у резервуар від фільтрованої води (5).

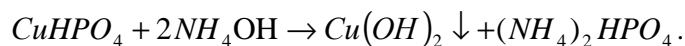
Для зниження концентрації фосфатів до ГДК= 4 мг/л вода самопливом поступає в адсорбер (7), завантажений кліноптилолітом. Як завантаження застосовується модифікований цеоліт. Модифікацію здійснюють перед технологічним процесом очищення купрум сульфатом. У нашому випадку пропонується застосовувати відпрацьований сорбент після очищення води від іонів важких металів, наприклад, стічних вод гальванічних цехів. Розмір фракції роздробленого цеоліту повинен становити 1–2 мм. Швидкість фільтрування – $5 \text{ м}^3/\text{год}$; висота шару завантаження – 1,5 м. Тривалість роботи фільтрів до виведення на регенерацію – дорівнює 5, 7 діб. Фільтрація здійснюється зверху вниз [32].

Дезінфекція очищеної води передбачена рідким хлором. Розрахункова доза активного хлору – 3 г/м^3 . Хлорна вода подається з резервуара (10) і через витратні резервуари (9) у змішувач (8). Знезараження відбувається 20 хв. Вода самопливом поступає у контактний резервуар і може бути скинута у водоймище або повторно використана для промислових цілей [31].

В процесі роботи адсорбційної установки, що входить до технологічної схеми, відбувається насичення активних центрів цеоліту фосфатами, що призводить до проскакування забруднювальних речовин. Для відновлення сорбційних властивостей цеоліту необхідною умовою є регенерація сорбенту.

Завантаження іонообмінних фільтрів, що вичерпало обмінну здатність, регенерують 10 % розчином NH_4OH , двічі пропускаючи його через шар завантаження за допомогою насоса H_5 , після цього сорбент може повторно використовуватися для очищення стічних вод гальванічних цехів, а розчинні фосфати можуть утилізуватися, наприклад, для сільськогосподарських потреб.

Приготування розчину NH_4OH здійснюють у резервуарі (18):



Перед регенерацією завантаження фільтрів розпушують зворотним потоком води, а після регенерації відмивають фільтрованою водою, яка подається із резервуара (25) насосом H_6 . Для відновлення і повторного використання відпрацьованого регенераційного розчину його підлужнюють каустичною содою (NaOH), яка надходить із бака (19) у змішувач (20) для перемішування, та подають у відстійник регенераційного осаду (21). Із змішувача розчин NH_4OH за допомогою H_4 поступає на грати (14), де від нього відділяється осад карбонату кальцію, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ і $\text{Cu}(\text{OH})_2$ та який подають на центрифуги (15) для обробки разом з осадом з осадоушільнювача (13). Пісок з піскоушільнювача ерліфтами подається у бункер для піску. Осад з осадоушільнювача зневоднюється на центрифугах та подається у бункер (16).

Відстояний розчин солі подається на вентиляторну градирню (22), де з нього видаляється аміак. Вільний від аміаку розчин повторно використовується для регенерації клиноптилолітового завантаження, а аміак поглинається водою в абсорбері (23). Аміачна вода збирається у бункері (24) і за потреби подається у (18) для приготування регенераційного розчину.

Мулова вода від осадоушільнювача, зливна вода від бункерів, фугат від центрифуг і вода після промивання фільтрів з бака (12) подаються в головну споруду.

Висновок. Запропоновано розроблену технологічну схему очищення побутових стічних вод та близьких за хімічним складом промислових вод від фосфатів, яка складається із таких стадій:

- очищення стічних вод від грубо- та дрібнодисперсних частинок;
- флотація з подальшим фільтруванням колоїдних розчинів і адсорбція іонів фосфору;
- знезараження очищеної води;
- переробка осаду, що є побічним продуктом цього технологічного процесу.

Крім того, в технологічному процесі передбачені стадії регенерації відпрацьованих сорбентів.

1. Шифрин С.М. *Очистка сточных вод предприятий мясной и молочной промышленности* / С.М. Шифрин, Г.В. Иванов, Б.Г. Мишунов, Ю.А. Феофанов. – М.: Легкая и пищевая промышленность, 1981. – 272 с. 2. Акулова А.В. *Адсорбційне очищення стічних вод від сполук фосфору* / А.В. Акулова, В.В. Сабадаш // *Матер. І Міжнар. наук.-практ. конф. "Екологічна безпека як основа сталого розвитку суспільства"*. – Львів: ЛДУ БЖД, 2012. – С.194–196. 3. Сабадаш В.В. *Модифікування природних цеолітів іонами металів для інтенсифікації процесу адсорбції фосфатів зі стічних вод* / В.В. Сабадаш, А.В. Акулова // *Матер. Всеукр. наук.-техн. конф. "Актуальні проблеми харчової промисловості"*. Тернопіль, 8–9 жовтня, 2013. – Тернопіль: Вид. ТНТУ, 2013. – С. 176–177. 4. Акулова А.В. *Адсорбційне очищення стічних вод від сполук фосфору* / А.В. Акулова, В.В. Сабадаш // *Матер. 5-ї Міжнар. студ. наук.-практ. конф.* – Львів – 2012. – С. 8–9.