

ЗАКОНОМІРНОСТІ КОМПЛЕКСНОЇ КОАГУЛЯЦІЙНОЇ ТА ОКИСНОЇ ОБРОБКИ СТІЧНИХ ВОД З РЕГЕНЕРАЦІЄЮ ОСАДІВ ВОДООЧИЩЕННЯ

І. В. Косогіна, І. М. Астрелін, А. О. Кухар

Національний технічний університет України «КПІ», м. Київ

e-mail: kosogina@gala.net

Досліджено фізико-хімічні закономірності і механізм процесу комплексного коагуляційного та окисного очищення стічних вод, забруднених поверхнево-активними речовинами та барвниками. Виявлено основні закономірності регенерації цінних компонентів осадів, які утворюються після комплексної обробки стічних вод. Встановлено високу ефективність використання регенованого розчину коагулянту для знебарвлення типових стічних вод у поєднанні зі свіжим розчином феруму (II) сульфату. Ступінь знебарвлення залишається високим протягом чотирьох рециклів і перевищує 90% при дозі Fe 120 мг/дм³.

Ключові слова: комплексна коагуляція, окисне очищення, стічні води, ПАР, осад.

Вступ

Для ефективного впровадження комплексної технології очищення стічних вод (СВ) від барвників та поверхнево-активних речовин (ПАР) коагуляційним методом необхідно здійснювати доочищення оброблюваних систем та осадів коагуляційного очищення окисними методами або проводити комплексну, а саме, одночасну коагуляційну та окисну обробку стоків і металоорганічних осадів з метою підвищення ефективності видалення органічних забрудників із оброблюваних систем.

Однак, достатньо гострою екологічною проблемою сьогодення є утворення великої кількості осадів коагуляційного очищення стічних вод, які забруднені токсичними інгредієнтами. Утилізація таких осадів має вкрай малий масштаб і після коштовних і тривалих методів зменшення вологомісткості пропонується з невеликим практично значущим успіхом для утилізації в промисловості будівельних матеріалів. Питання регенерації коагулянтів з таких осадів (з кількаразовим зменшенням об'єму останніх) ще майже не досліджувалося, а видалення чи знешкодження з утворених розчинів і осадів токсичної складової зовсім не отримало теоретичного та практичного рішення.

Утилізацію осадів очищення промислових стічних вод запропоновано проводити шляхом розчинення вологого феруморганічного осаду сульфатною кислотою з подальшим використанням утворених розчинів в процесах водоочищення. Повторне використання регенованого розчину для очищення стічних вод текстильних виробництв сприяє зменшенню витрат розчину феруму (III) сульфату завдяки частковому рециклу коагулянту та утилізації осаду при кислотній обробці останнього.

Постановка задачі

Метою роботи є виявлення основних закономірностей та механізмів комплексної технології очищення промислових стічних вод з одночасним поєднанням коагуляційної та окисної обробки та подальшою утилізацією токсичних компонентів осадів очищення стічних вод і регенерацією цінних компонентів, що сприяє зменшенню кількості осадів водоочищення і повному або частковому знешкодженню токсичних інгредієнтів.

Об'єкти та методи дослідження

Як об'єкт дослідження використовували стічні води (СВ), забруднені наступними поверхнево-активними речовинами (ПАР): «лудигол» – м-нітробензолсульфонова кислота, «метаупон» – $C_6H_4NO_2SO_3H$; N-метилтауринат жирної кислоти, $C_{21}H_{40}NOSO_3H$; «синтанол» – суміш поліетиленгліколевих ефірів синтетичних первинних спиртів фракції $C_{10} - C_{18}$, $C_{10}H_{21}O(C_2H_4O)_{10}H$, та барвником активним яскраво-червоним 5 СХ, $C_{19}H_{11}O_3N_6S_2Cl_2Na_2$, осади водоочищення, регенерований розчин коагулянту.

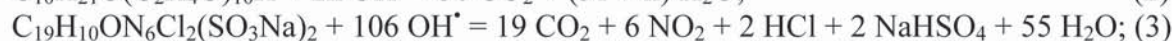
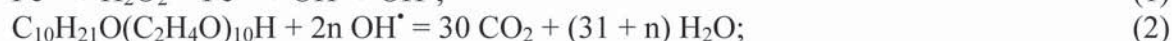
Комплексне коагуляційне та окисне очищення з послідувочою кислотною обробкою осадів водоочищення проводилось за наступних умов: доза $Fe = 120 \text{ мг/дм}^3$, концентрація водню пероксиду 0,5 %, час проведення процесу 60 хв, рН розчину в процесі коагуляційної обробки 9–9,5. Сульфатно-кислотне розчинення утвореного осаду проводили 12 %-вою сульфатною кислотою, надлишок кислоти від стехіометрії $b = 1,6$, час обробки 20 хвилин. Розчинення проводили в термостатованих умовах в діапазоні температур від 20 до 85 °С (інтервал варіювання 5 °С). Вміст феруму в розчині визначали фотоколориметрично за стандартною методикою [1].

Результати дослідження та їх обговорення

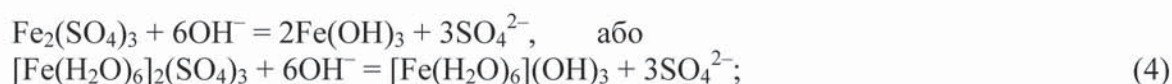
У процесі комплексного проведення коагуляційної та окисної обробки СВ розчинами феруму (II) сульфату та водню пероксиду спочатку під дією каталітичної системи $Fe^{2+}(Fe^{3+})-H_2O_2$ відбувається повне окиснення синтанолу та часткове окиснення барвника активного яскраво-червоного до простих сполук CO_2 та H_2O . Після утворення аквакомплексу феруму (III) гідроксиду відбувається сорбція ПАР та барвника на пластівцях гідроксиду.

Механізм комплексної коагуляційної та окисної обробки СВ, які містять ПАР та барвник, за допомогою ферумвмісного коагулянту та каталітичної системи $Fe^{2+}(Fe^{3+})-H_2O_2$ можна представити наступним чином:

1 стадія – окиснення ПАР (синтанол) та барвника каталітичною системою $Fe^{2+}(Fe^{3+})-H_2O_2$:

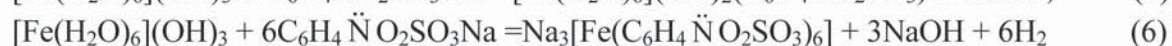


2 стадія – утворення феруму (III) гідроксиду:

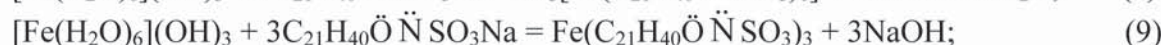
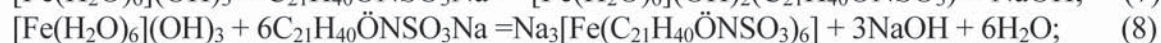
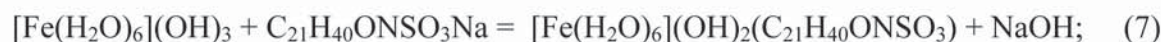


3 стадія – взаємодія феруму (III) гідроксиду з ПАР та барвниками, присутніми у СВ:

–з лудиголом:



–з метаупоном:



–з барвником активним яскраво-червоним 5 СХ:





В результаті комплексної коагуляційної і окисної обробки СВ утворюється осад світло-коричневого забарвлення, забруднений жирними кислотами відповідних ПАР та залишками самих ПАР і барвника. При цьому вміст феруму в осадах водоочищення сягає 40 %. Зважаючи на цінність таких осадів, доцільно провести регенерацію сполук феруму для подальшого їх використання в якості коагулянту для очищення типових стічних вод, забруднених барвниками та ПАР.

Виявлено, що при низькій концентрації водню пероксиду (0,5 %) не досягається значення повного розкладання органічної частини СВ. При обробці СВ, забрудненої ПАР та барвниками, водню перексидом з концентрацією 5 % ступінь знебарвлення та ступінь видалення органіки набувають технологічно прийнятних значень (табл. 1).

Таблиця 1. Вплив окисної обробки на ступінь очищення стічних вод

Концентрація H_2O_2 , %	Ступінь знебарвлення, %	Зменшення вмісту органічних домішок, %
0,5	96,0	43,0
2,0	99,0	57,0
5,0	99,0	70,0

Проте, підвищення концентрації водню пероксиду до 5 %, окрім високої ефективності очищення СВ, призводить до збільшення об'ємів ферумвмісних осадів в два рази у порівнянні з кількістю осадів водоочищення коагуляційним методом, вірогідно, за рахунок розпушення осаду CO_2 , що виділяється в результаті розкладення органічної частини окисною каталітичною системою та переведення сполук феруму у колоїдний стан. Для підтвердження цього припущення визначали вміст феруму у осаді водоочищення та здатність осаду до регенерації його складових. Регенерацію феруму здійснювали кислотним розчиненням вологого осаду сульфатною кислотою.

Встановлено, що збільшення концентрації водню пероксиду від 0,5 до 3 % призводить до того, що утворені в процесі коагуляції пластівці гідроксиду феруму не укрупнюються, а залишаються в колоїдному стані і, таким чином, не осідають у вигляді феруморганічного осаду, вміст феруму в осаді водоочищення зменшується на 50 % (рис. 1). Тому, для запобігання втрати феруму, а саме переведенню його в колоїдний стан, концентрація водню пероксиду не повинна перевищувати 0,5 %.

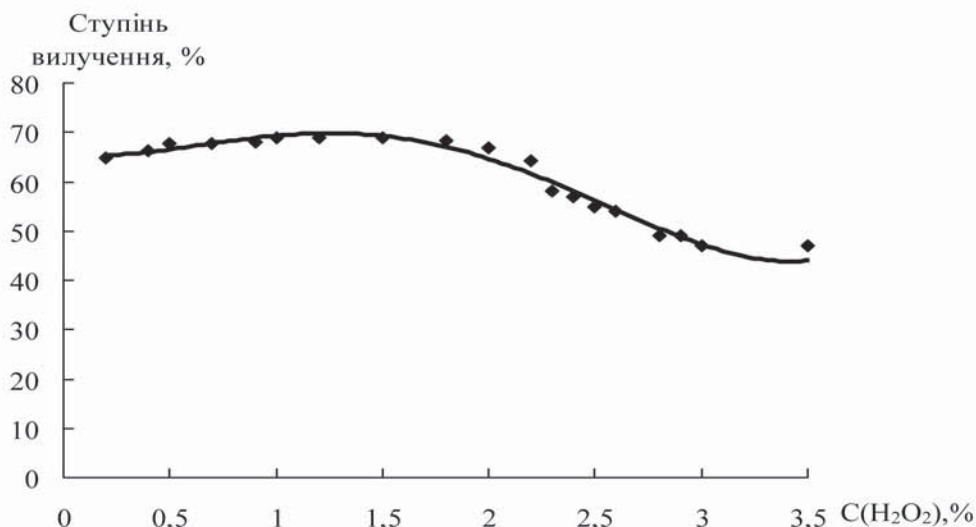


Рис. 1. Вплив концентрації розчину водню пероксиду на вилучення феруму з осаду.

Однак, за таких умов осади водоочищення потребують додаткового очищення від токсичної складової в результаті неповного окиснення барвників та ПАР. При кислотній обробці осадів очищення стічних вод відбувається регенерація сполук феруму у вигляді регенованого розчину ферумвмісного коагулянту, який забруднений токсичними компонентами, які перейшли в осад водоочищення із промислових стоків при комплексній коагуляційній та окисній обробці.

Для встановлення доцільності переробки, а саме кислотного розчинення осадів, з метою вилучення цінних компонентів осадів водоочищення після комплексної обробки коагуляційним та окисним методом було досліджено вплив гідродинамічного та температурного режимів на ступінь вилучення феруму з осаду водоочищення у розчин.

В результаті досліджень встановлено, що зміна гідродинамічного режиму процесу не впливає на ступінь вилучення феруму у розчин при інших незмінних параметрах процесу. При виявленні впливу температури на ефективність процесу кислотного розчинення осадів водоочищення, утворених в результаті сумісної коагуляційної та окисної обробки, встановлено, що вже при температурі 303 К ступінь вилучення феруму з осаду досягає 90%. Із збільшенням температури при незмінній тривалості процесу ступінь вилучення феруму з осаду майже не змінюється, тому для ефективного ведення процесу сульфатно-кислотного розчинення осадів водоочищення температурний режим становив 303–308 К (рис. 2).

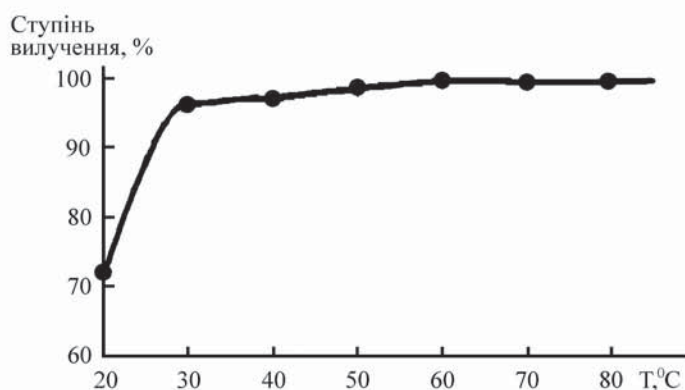


Рис. 2. Вплив температурного режиму кислотного розчинення осаду на ступінь вилучення феруму у розчин (надлишок кислоти від стехіометрії $b = 1,0$; 32 %-вий розчин H_2SO_4 ; час обробки 20 хвилин).

Після встановлення фізико-хімічних закономірностей сульфатно-кислотного розчинення осадів водоочищення, утворених в результаті сумісної коагуляційної та окисної обробки, нами було досліджено можливість використання регенованого розчину ферумвмісного коагулянту в процесі очищення СВ, забруднених ПАР і барвниками, та його використання в рециклі.

Отримані дані (рис. 3, табл. 2) свідчать про високу ефективність використання регенованого розчину коагулянту для знебарвлення типових СВ як у поєднанні зі свіжим розчином феруму (II) сульфату, так і тільки регенованого розчину ферумвмісного коагулянту, оскільки ступінь знебарвлення залишається високим протягом чотирьох рециклів, і перевищує 90% при дозі Fe 120 мг/дм³. Проте, регенований розчин коагулянту ефективний лише для знебарвлення СВ, тобто у оброблюваній воді залишається високий вміст органічної частини, представленої ПАР. Неповне окиснення ПАР відбувається внаслідок недостатньої кількості гідроксидних радикалів, які генеруються каталітичною системою $[H_2O_2]/[Fe^{2+}(Fe^{3+})]$ в реакції (1) [2–4], в результаті низької концентрації водню пероксиду.

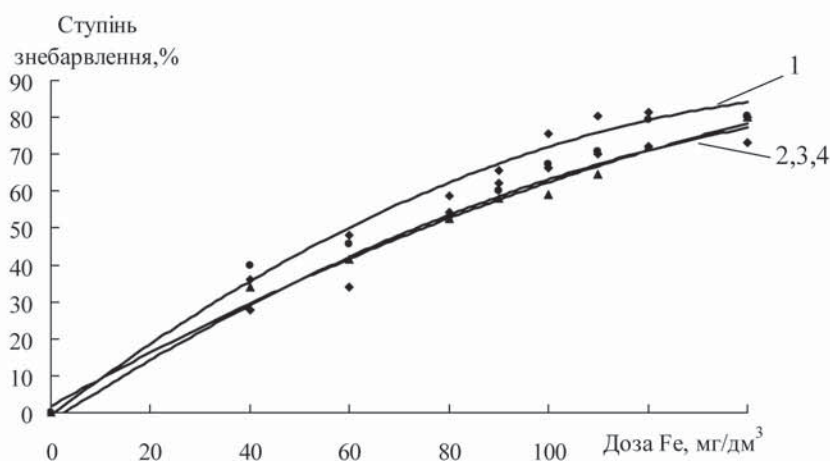


Рис. 3. Результати використання відрегенованого коагулянту $Fe_2(SO_4)_3$, отриманого з осадів водоочищення в результаті сумісної коагуляційної та окисної обробки СВ в процесі очищення СВ від ПАР та барвника, при масовому відношенні $[FeSO_4]/[Fe_2(SO_4)_3]$: 1 – 3:1; 2 – 2:1; 3 – 1:1; 4 – 0:1.

Таблиця 2. Результати використання відрегенованого коагулянту в рециклі

Рецикл	Ступінь знебарвлення, %
другий	90,0
третій	93,8
четвертий	95,0

Оскільки регенований розчин коагулянту частково забруднений жирними кислотами відповідних ПАР, необхідно провести його доочищення з метою збільшення кількості циклів застосування регенованого коагулянту для очищення СВ. Окисна обробка реактивом Фентона регенованого коагулянту усуває можливість накопичення залишкового вмісту органічної частини. Для видалення органічної складової регенованих розчинів використовуємо каталітичну систему $[H_2O_2]/[Fe^{2+}(Fe^{3+})] / MnO_2 / УФ$ [5].

Висновки

Отже, ефективне вирішення актуальної проблеми очищення промислових стічних вод з утилізацією осадів водоочищення забезпечується впровадженням комплексної технології, в основі якої покладено процеси одночасного коагуляційного та окисного очищення стічних вод, забруднених поверхнево-активними речовинами та барвниками з наступною кислотною обробкою утворених осадів водоочищення та повернення у рецикл вихідних реагентів. Екологічність технології полягає в обробці регенованих розчинів коагулянту екологічно безпечною окисною системою $[H_2O_2]/[Fe^{2+}(Fe^{3+})] / MnO_2 / УФ$, яка не призводить до вторинного забруднення оброблюваних систем і дозволяє підтримувати ефективність використання регенованого розчину коагулянту для знебарвлення типових СВ протягом чотирьох ре циклів, ступінь знебарвлення перевищує 90%.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ КОМПЛЕКСНОЙ КОАГУЛЯЦИИ И ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ СТОЧНЫХ ВОД С РЕГЕНЕРАЦИЕЙ ОСАДКОВ ВОДООЧИСТКИ

И. В. Косогина, И. М. Астрелин, А. О. Кухар

Национальный технический университет Украины «КПИ», г. Киев

e-mail: kosogina@gala.net

Исследованы физико-химические закономерности и механизм процесса комплексной коагуляционной и окислительной очистки сточных вод, загрязненных поверхностно-

активными веществами и красителями. Выявлены основные закономерности регенерации ценных компонентов осадков, образующихся после комплексной обработки сточных вод. Установлена высокая эффективность использования регенерированного раствора коагулянта для обесцвечивания типовых сточных вод в смеси со свежим раствором сульфата железа (II). Степень обесцвечивания остается высокой на протяжении четырех циклов и превышает 90 % при дозе железа 120 мг/дм³.

Ключевые слова: комплексная коагуляция, окислительная очистка, сточные воды, ПАВ, осадок.

REGULARITY OF COMPLEX COAGULATION AND OXIDATIVE WASTEWATER WITH REGENERATION OF SLUDGE OF WASTEWATER TREATMENT

Kosogina I. V., Astrelin I. M., Khuhar A. O.

National technical university of Ukraine "KPI", Kiev

e-mail: kosogina@gala.net

Physical and chemical regularity and the mechanism of process complex coagulation and oxidative wastewater treatment, low-purity by surfactants and dyes are investigated. The basic regularity of regeneration of valuable components of the sludge formed after complex wastewater treatment is revealed. High performance of use of regenerated solution of a coagulant for discoloration of typical wastewater in a mix with original solution of iron (II) sulphate is established. The extent of discoloration remains high during four cycles and exceeds 90 % at a doze of iron of 120 mg/dm³.

Key words: complex coagulation, oxidative treatment, wastewaters, SAA, sludge.

Список літератури:

1. Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод / Ю. Ю. Лурье – М.: Химия, 1984. - 448с.
2. Вакуленко В. Ф. Применение комбинированных окислительных процессов для очистки природных и сточных вод (Обзор) / В. Ф. Вакуленко // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2006. – № 6. – С. 47–58.
3. Treatment of pharmaceutical wastewater containing recalcitrant compounds in a Fenton coagulation process / [X. Mei-yan, D. Can, B. Godefroid, et al.] // J. Environ. Sci. – 2006. – Vol. 18, № 3. – P. 459–463.
4. Sonntag C. Advanced oxidation processes: mechanistic aspects / C. von Sonntag // Water Science and Technology. – 2008. – Vol. 58. – P. 1015–1021.
5. I. V. Косогіна Застосування реактиву Фентона та його модифікацій для очищення розчину Fe(SO₄)₃, забрудненого органічними домішками / Косогіна І. В., Астрелін І. М., Клименко Н. А. // Труды Одесского политехнического университета. – 2009. – Вып. 1 (31). – С. 153 – 156.