

УДК 628.162+16.08

ОЧИЩЕННЯ СТИЧНИХ ВОД ВІД СПОЛУК МИШ'ЯКУ

С.П. Висоцький, К.В. Тужанська

Автомобільно-дорожній інститут ДВНЗ "ДонНТУ", м. Горлівка

АННОТАЦИЯ: Рассмотрены проблемы загрязнения сточных вод соединениями мышьяка. Приведены характеристики перспективных технологий очистки с использованием регенерируемых и нерегенерируемых сорбентов. Выбор технологии очистки может осуществляться в зависимости от допустимых рисков и необходимого уровня финансирования.

АНОТАЦІЯ: Розглянуті проблеми забруднення стічних вод з'єднаннями миш'яку. Приведені характеристики перспективних технологій очищення з використанням регенеруємих і нерегенеруємих сорбентів. Вибір технології очищення може здійснюватися в залежності від допустимих ризиків і необхідного рівня фінансування.

ABSTRACT: The arsenic contaminations of waste water problems are considered. Descriptions of perspective technologies of cleaning are resulted with the use of regenerated and unregenerated sorbents. The choice of cleaning technology can be carried out depending on possible risks and necessary level of financing.

Миш'як - це напівметалевий елемент періодичної системи Менделєєва. Він не має смаку і запаху. У земній корі присутній в природному стані, а також поступає туди з промисловими відходами.

Миш'як може викликати рак сечового міхура, легенів, шкіри, нирок, носових шляхів, печінки, простати. Не ракові ефекти можуть включати появу потовщень і зміну кольору шкіри, біль в животі, нудоту, блювоту, діарею, часткову сліпоту і параліч.

У промислових регіонах існує проблема забруднення поверхневих і ґрунтових вод сполуками миш'яку. Значні кількості миш'яку надходять у водні об'єкти зі стічними водами збагачувальних фабрик, відходами виробництва барвників, шкіряних заводів і підприємств, що виробляють пестициди, а також із сільськогосподарських угідь, на яких застосовуються пестициди. Ще одним шляхом потрапляння цього токсичного елемента у поверхневі і ґрунтові води є його вилуговування із

сховищ золошлакових відходів. У останньому випадку особливо складно організувати очищення ґрунтових вод від продуктів вилуговування. Це обумовлено як складністю відкачки вод з підземних горизонтів, так і наявністю в цих водах багатьох супутніх токсичних компонентів, наприклад, ртуті.

У природних водах сполуки миш'яку перебувають у розчиненому і завислому стані, співвідношення між якими визначається хімічним складом води і значенням рН. У розчиненій формі миш'як зустрічається в трьох і п'ятивалентній формі, головним чином у вигляді аніонів.

Для очищення поверхневих і ґрунтових вод найбільш широко використовують сорбцію на іонообмінних смолах, які після вичерпування обмінної ємності регенеруються. Недоліком цього методу є те, що розбавлені регенераційні розчини є також токсичними, що викликає необхідність їх випаровування та поховання.

Метою цього дослідження є пошук більш ефективних технологій очищення забруднених вод до рівня, який відповідає санітарним нормам.

Складність даної проблеми полягає не тільки в пошуку відповідної технології, розміщенні її на існуючих площах, але і в тому, щоб нове устаткування підходило до існуючих технологічних процесів. Крім того, в багатьох випадках виникає потреба улаштування устаткування в літній період, коли має місце максимальна потреба в очищеній воді.

Відсутність необхідних площ, потрібних для установки нового устаткування, обмежує можливість застосування багатьох технологій. Технологічна схема і її конструктивне оформлення повинні не тільки ефективно видаляти миш'як до норм, відповідних новим екологічним стандартам, але і бути досить компактною.

У сучасних умовах в більшості випадків існують обмеження на скидання стоків в поверхневі водотоки, тому вживані технології видалення миш'яку не повинні виробляти значну кількість відходів, а краще – бути безвідходними.

Зважаючи на вказані обмеження, фірмою Lanxess (колишня фірма Bayer AG) була ініційована програма по оптимізації стадій очищення води від миш'яку: дозування цеоліту, хлористого заліза з подальшою фільтрацією на «зеленому піску» (1). Більшість систем очищення вимагають додаткової площі приміщення, що майже вдвічі перевищує існуючі. Додаткова територія необхідна для улаштування фільтрів, резервуарів та баків зберігання і дозування реагентів.

Прикладом раціонального вирішення проблеми очищення стічної води від миш'яку є сорбційна технологія з використанням сорбенту SORB 33 (сорбент розроблений вказаною вище фірмою). Основою сорбенту є сполуки заліза. Він розроблений спеціально для очищення води від

миш'яку, має високу ємність, а також, на відміну від інших адсорбційних матеріалів на основі сполук заліза, має суху кристалічну форму.

В процесі очищення вода від джерела поступає в фільтр або серію фільтрів, завантажених Ваухіде Е 33. Вода через сорбційний фільтр подається до тих пір, поки не буде вичерпана його сорбційна ємність. Середній «проскок» миш'яку в очищену воду складає 10 мкг/л.

Сорбент із вичерпаної ємністю по своїх характеристиках відноситься до категорії нетоксичних і може направлятися після використання в сховища нетоксичних відходів. Вартість розміщення таких відходів складає менше одного відсотка від загальної вартості експлуатаційних витрат.

На відміну від інших технологій видалення миш'яку, в даній установці відсутні складні операції регенерації або застосування процесів коагуляції та флокуляції, що забезпечує простоту і надійність експлуатації. Обслуговування установки може здійснюватись низько кваліфікованим персоналом. Висока ємність сорбенту до миш'яку забезпечує достатньо велику тривалість сорбційних циклів (від 6 до 24 місяців), що забезпечує мінімальні витрати на обслуговування та ремонт устаткування.

В (1) наведені дані по експлуатації установки з використанням сорбенту SORB 33, яка розрахована на максимальну продуктивність по стічній воді 70м³/год. За проектом передбачається байпас 30% води. Окрім фільтраційного очищення, застосовується змішування очищених і неочищених потоків з одержанням вихідної (очищеної) води із вмістом миш'яку не більше 5 мг/л, що відповідає нормативам штату та федеративного агентства по охороні навколишнього природного середовища США.

Технологічна схема очищення з використанням сорбенту SORB 33 може бути розміщена на майданчику 4,2 × 2,0 × 2,9 метрів.

В початковий період експлуатації технологія очищення з використанням сорбенту SORB 33 очищала воду до залишкового вмісту в ній миш'яку 2 мкг/л. Це значення є граничною концентрацією, яка може бути визначена в лабораторних умовах.

Для нормального функціонування установки її необхідно періодично обслуговувати (один раз в декілька місяців). Це обслуговування полягає в тому, що шар сорбенту піддається зворотному відмиванню після збільшення перепаду тиску на фільтрі.

Для попередження накипоутворення в більшості випадків в зворотню воду додають сполуки фосфору. Слід відзначити, що води, в яких присутні такі сполуки не повинні контактувати з вищезазначеним сорбентом, тому що це може зменшити ефективність видалення миш'яку із стічних вод та скоротити робочий цикл фільтруючого матеріалу.

На відміну від технології заснованої на використанні сорбенту SORB 33 ще одна технологія очищення стічних вод від миш'яку, яка ґрунтується на використанні матеріалу *ArsenX^{mp}*, не погіршує своїх властивостей при контакті з фосфором. Цю технологію пропонує компанія Purolite (2).

ArsenX^{mp} порівняно з іншими сорбентами має ряд переваг, а саме: витримує мінімум десять регенерацій; має відносно малі витрати на обслуговування; легкість завантаження та розвантаження сорбенту; довгий строк служби (1 об'єм *ArsenX^{mp}* здатний обробити більш ніж 50000 об'ємів стічних вод, які містять миш'як); мінімальне число відмивок; стійкий до зтирання (вихідний розмір фільтруючого матеріалу 0,28 – 1 мм); незначний вплив на навколишнє середовище; незначні об'єми відходів, які підлягають утилізації, а відповідно й витрати на здійснення цього процесу; відсутність миш'яку у відмивній воді; може використовуватися для очищення стічних вод, які містять декілька забруднювачів; *ArsenX^{mp}* має як адсорбційні, так й іонообмінні властивості; має адсорбційну здатність до миш'яку і фосфатів; він також має властивість поглинати уран.

Крім цього при завантаженні сорбенту *ArsenX^{mp}* не виникає пил, він не потребує регулярних відмивок зворотнім потоком рідини для підтримування необхідного перепаду тиску, при його застосування відсутній винос дрібних фракцій в процесі зворотних відмивок, відсутня також необхідність регулярного видалення сорбенту забрудненого миш'яком.

В залежності від глибини видалення миш'яку з стічних вод значно коливається не тільки ціна технології, але й багато інших важливих показників. Так, наприклад, важливим показником є ризик захворювань на вищезазначені хвороби. Відповідно зменшення залишкової концентрації миш'яку знижує ризик виникнення захворювання, але при цьому збільшуються виробничі витрати. Деякі дані наведені у наступній таблиці, яка характеризує системи, що здатні очищувати воду для 25-3300 людей.

Таблиця 1. Екологічні та економічні показники систем очищення води від миш'яку

Показники	Залишкова конц. As				
	2 мкг/кг	5 мкг/кг	10 мкг/кг	20 мкг/кг	50 мкг/кг
Повна річна вартість систем, млн. \$	2086	617	266	74	24

Річна вартість системи очищення для однієї родини, \$	261-1454	252-1423	266-1412	175-1301	269-1266
Необхідне число систем (США)	12386	4924	1949	596	160
Кількість людей, які можуть уникнути негативного впливу миш'яку на організм, млн.	31,7	11	4	1	0,2
Щорічна кількість захворювань на рак шкіри, яка уникається.	127,3	73,9	34,3	17,7	7,6

Окрім вищезазначених сорбентів існує значна кількість інших матеріалів, що здатні очищувати стічні води від миш'яку. Ці матеріали (сорбенти) відрізняються за фракційним складом (3) та стійкістю до механічного зносу (табл. 2).

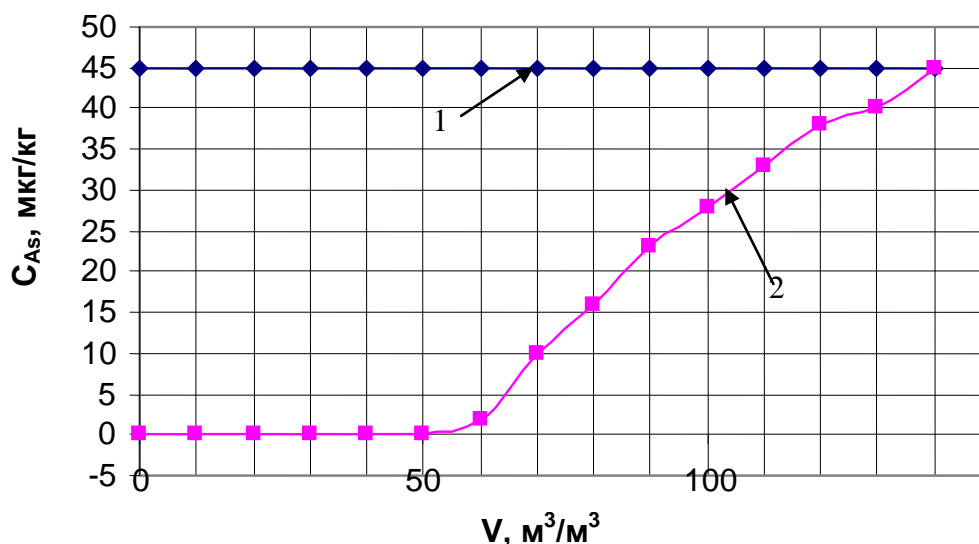
Таблиця 2. Стисла характеристика механічних властивостей сорбентів

Сорбент	Фракційний розмір фільтруючого матеріалу, мм	Відсоток зносу	Коефіцієнт однорідності
Purolite ArsenXnp	0,28-1	0,8	1,64
Hydroglobe Metsorb	0,25-1	0,8	1,92
Kemiron CFH 10	0,42-0,94	3,1	1,57
EaglePitcher NXT-2	0,07-0,495	5,3	4,11
ResinTech ASM 10 HP	0,37-0,833	9,3	1,55
Kemiron CFH 12	0,94-1,651	9,7	1,70
Englehard ARM200	0,37-1,41	11,4	1,88
Adedge E33	0,417-1,651	13,0	2,44
Dow Adsorbsia	0,25-1,651	16,3	1,91
Kemiron CFH 24	1,651-3,302	29,8	1,43
ADA Amended Silica	0,37-1,651	32,2	2,00
Viroltec Bauxsol	менше 0,417		4,78
MEI Isolux	менше 0,035		

В залежності від існуючого устаткування кожна компанія або підприємство може обрати той сорбент, а відповідно й ту технологію, яка буде найбільш ефективно «працювати». Наприклад, необхідна тривалість контакту забрудненої води з сорбентом *ArsenX^{np}* складає 1-5 хвилин, він не потребує відмивки, має високі гідравлічні показники і іонообмінні властивості, але вимагає забезпечення необхідних умов для поховання відходів.

Більшість існуючих сорбентів, їх фірм-виробників, а також найважливіші характеристики матеріалів наведені в таблиці 3.

В процесі експлуатації важливим показником є швидкість підвищення концентрації миш'яку у фільтраті в процесі виснаження його обмінної ємності. Цей фактор впливає надійність експлуатації системи очищення води. На рисунку 1 показаний типовий фільтроцикл при використанні сорбенту *ArsenX^{np}*.



Таблиця 3. Узагальнюючі характеристики сорбентів різних виробників

Назва фірми	Назва продукту	Тип сорбенту	Регенеруємість	Об'єм фільтруючого матеріалу	Чутливість до зміни рН	Миш'як	Необхідний час контакту з сорбентом	Конкуруючі іони
Adedge	33	оксид заліза	відсутня	великий	висока	мало ефективний	3-4 хв	SiO ₂ ,PO ₄ , V
ADI Intl.	G2	Діатомітовий сорбент із сполуками заліза	можлива	середній	висока	не-ефективний		SiO ₂ ,PO ₄ , V
Alcan	Act. Alum (Feenhanced)	Глиноземний сорбент із підвищеним вмістом сполук заліза	можлива	середній	дуже висока	не-ефективний	5 хв	F,PO ₄ ,SiO ₂
Alcoa	Act. Alumina	Глиноземний сорбент	можлива	середній	Дуже висока	не-ефективний	3 хв	F
Aquatic Treatment	A/I Complex 2000	Комплекс сполук заліза	відсутня	середній	висока	мало ефективний	1 хв	F, Sb
Dow	Absorbsia	TiO ₂						SiO ₂ ,V,PO ₄
Engelhard	ARM 200				висока	мало ефективний		SiO ₂ ,V,PO ₄
Hydroglob	FerriMet	TiO ₂	відсутня	великий	>8	мало ефективний	2 хв	SiO ₂ ,V,PO ₄
MEI	Isolux	гідроксид цирконія	відсутня	великий	>8,5	мало ефективний	1 хв	PO ₄ ,Cr,SiO ₂
Purolite	ArsenXnp	Іонообмінна смола + сполуки заліза	можлива	великий	висока	Мало ефективний	3 хв	SiO ₂ ,PO ₄ ,V
Severn Trent	Sorb33	Оксид заліза	відсутня	великий	висока	мало ефективний	4-5 хв	SiO ₂ ,PO ₄ ,V
US Filter	Gran Ferric Hydroxide	Гранульований гідроксид заліза	відсутня	великий	висока	мало ефективний	4-5 хв	SiO ₂ ,PO ₄ ,V
WRT	Z33	цеоліт						
ResinTech	ASM-10-HP	Іонообмінна смола + сполуки заліза	відсутня	середній	висока	мало ефективний	3 хв	SiO ₂ ,PO ₄ ,V

Висновки

У зв'язку із технологічним навантаженням на природні водні джерела збільшується рівень їх забруднення рядом токсичних речовин, в тому числі миш'яком.

Наведені основні технологічні властивості регенеруємих та нерегенеруємих сорбентів, які можуть бути використані для очищення води від миш'яку.

В залежності від допустимих ризиків захворювання та наявних коштів існує стратегія вибору екологічних та економічних показників систем очищення води.

Література

1. Solutions for contaminant removal. Filtration and separation №5, 2006 pp 36-38.
2. Інформаційні матеріали компанії Purolite по властивостям сорбентів.
3. Sheppard T. Powell Water conditioning for industry. McCRAW-HILL book company, inc 548 p.