

ВОДОПОСТАЧАННЯ, ВОДОВІДВЕДЕННЯ, РАЦІОНАЛЬНЕ ВИКОРИСТАННЯ І ОХОРОНА ВОДНИХ РЕСУРСІВ

УДК 628.543:628.16.08

Филипчук В.Л., д.т.н. (Національний університет водного господарства та природокористування, м. Рівне), **Висоцький С.П., д.т.н.** (Донецький національний технічний університет, автомобільно-дорожний інститут), **Филипчук Л.В., асистент** (Національний університет водного господарства та природокористування, м. Рівне)

ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНІ СИСТЕМИ ВОДНОГО ГОСПОДАРСТВА ВИРОБНИЦТВ З БАГАТОКОМПОНЕНТНИМИ МЕТАЛОМІСТКИМИ СТІЧНИМИ ВОДАМИ

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

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

За останні десятиріччя незважаючи на зменшення водоспоживання на підприємствах, вплив промислових стічних вод у погіршення екологічної ситуації у нашій державі продовжує посилюватись. Це пояснюється подальшим збільшенням загальної кількості мінеральних та органічних речовин, і зокрема іонів важких металів, що скидаються в навколишнє середовище. Дана ситуація з очищенням стічних вод, що вміщують важкі метали, ускладнюється завдяки значному підвищенню їх багатоконпонентності, для якої характерним є збільшення концентрації металів, мінералізації, органічних сполук. Наявність багатоконпонентності 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 багатоконпонентних 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 рыбо-господарського призначення. При скиді у господарсько-побутову каналізацію гранично-допустимі скиди (ГДС) роз-

різняються 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 [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 підприємств 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;
- раціоналізація існуючих та розробка нових технологічних схем очищення металомістких стічних вод, а також багатоваріантних систем використання очищених стічних вод в замкнутій системі для мінімізації витрат на її очищення;
- розробка математичних моделей замкнутих систем водного господарства виробництв з багатокomпонентними металомісткими стічними водами з метою розрахунку оптимальних величин підживлювальної води з урахуванням її якісного та кількісного складу.

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

Результати досліджень щодо очистки багатокomпонентних 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 с подальшим осадженням і фільтруванням не дозволяє отримати залишкові концентрації важких металів, що відповідають встановленим вимогам. Зокрема, для міді залишкові концентрації склали 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 сульфідів 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 ($FeCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$, $Fe_2(SO_4)_3$, 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 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 багатоконпонентного складу стічних вод [3]. Зокрема, додавання залізного або алюмінієвого коагулянту, спільне дозування сульфідів натрію та алюмінієвого коагулянту перед підлученням 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%.

Під час осадження важких металів значну складність представляє регулювання рН стічної води, що обумовлюється зміною вихідних значень цього параметру в межах 2.4-9.7. Внаслідок цього на очисних спорудах відмічається або передозування луку, або недосягнення потрібного значення рН, що

призводить до зниження якості очистки стічної води. Для забезпечення необхідної точності у регулюванні рН рекомендується система автоматичного дозування лужного реагенту. В її основу покладено застосування мікропроцесорних засобів автоматизації, які підтримують пропорційний (П) та пропорційно-інтегрально-диференціальний (ПІД) закони регулювання.

Оскільки потрібно змінювати рН від граничних до перехідних значень, то рекомендовано двоступеневе регулювання цього параметру в проточних умовах. Попереднє регулювання рН стічних вод перед усереднювачем здійснюється введенням NaOH у трубчастий змішувач-реактор за П-законом регулювання шляхом використання окремого насоса-дозатора з вбудованим регулятором. Точне регулювання рН стічних вод проводиться у перегородчастому змішувачі-реакторі.

Основою контурів регулювання рН у змішувачах-реакторах є промисловий контролер, який обробляє сигнал, що надходить з давачів рН та нормуючих перетворювачів, створює за ПІД-законом регулювання керуючу дію для кожного з контурів і передає його на відповідний виконавчий механізм, тобто на насос-дозатор. Нормуючі перетворювачі виконують функцію зміни ненормованого сигналу з давача рН в уніфікований величиною 4-20 мА. Регулювання за ПІД-законом дозволяє значно точніше досягати та підтримувати необхідне значення активної реакції за короткі проміжки часу при коливаннях вихідних значень рН середовища. Крім того, при ПІД-законі регулювання використовується принцип динамічної зміни коефіцієнтів. В цьому випадку коефіцієнти пропорційної (П), інтегральної (І) та диференціальної (Д) складової змінюються автоматично в процесі регулювання залежно від поточного за заданого значень рН. Це дозволяє більш плавно та швидко регулювати рН, суттєво зменшити перерегулювання і за рахунок цього оптимізувати витрату реагенту в залежності від вихідних показників якості стічної води.

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 [4]. 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 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 мезо-пористе 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 [5]. 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 [6]. 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 двох-ступеневого очищення в катіонітових фільтрах зумовлене необхідністю зменшення витрати сірчаної кислоти для регенерації фільтрів. Так, загальна витрата кислоти "G" складається з парціальних витрат на перший фільтр, завантажений карбоксильним катіонітом, "G₁" та на другий фільтр (по напрямку руху води), завантажений сильнокислотним катіонітом, "G₂".

$$G = G_1 + G_2 \quad (1)$$

В свою чергу парціальні витрати залежать від ємності поглинання та питомої витрати кислоти на першому та другому фільтрах, відповідно, E₁, d₁ та E₂, d₂, які складають:

$$G_1 = E_1 d_1; \quad G_2 = E_2 d_2 \quad (2)$$

Загальна питома витрата кислоти складає:

$$d = \frac{G}{E_1 + E_2} \quad (3)$$

А парціальні витрати:

$$d_2 = \frac{G}{E_2}; \quad d_1 = \frac{G - E_2}{E_1} \quad (4)$$

Після нескладних перетворень із 2, 3, 4 одержуємо:

$$d = \frac{d_1 \cdot d_2}{d_1 + d_2 - 1}, \text{ г-екв/г-екв} \quad (5)$$

Із виразу (5) видно, що загальна питома витрата кислоти, отже, обсяг за-солених стоків після катіонітових фільтрів в основному залежить від величини d₁ ("d₂" завжди більше "d₁", в зв'язку з тим що вся маса реагенту поступає спершу на другий фільтр включений по ступенево-протитечійній схемі). Так, наприклад, при "d₁ = 1,2 г-екв/г-екв, а d₂ = 3 г-екв/г-екв та 4 г-екв/г-екв загальна питома витрата складатиме, відповідно, 1,12 та 1,14 г-екв/г-екв.

Слід відзначити, що слабокислотний катіоніт обмінно поглинає тільки катіони пропорційно лужності вхідної води та практично не поглинає катіони з нейтральних розчинів. В зв'язку з чим виникає необхідність правильного вибору співвідношення завантаження різних по природі катіонітів в перший та другий по ходу потоку води фільтри. Це співвідношення повинно складати:

$$\frac{V_{\kappa} \cdot E_{\kappa}}{V_{\text{СК}} \cdot E_{\text{СК}}} = \frac{L}{\sum A_{\text{СК}}} \quad (6)$$

де V_{κ} , $V_{\text{СК}}$ – об'єми завантаження фільтрів, відповідно, карбоксильним та сильнокислотним катіонітами, м³;

E_{κ} , $E_{\text{СК}}$ – питома ємність поглинання, відповідно, карбоксильного та сильнокислотного катіонітів, г·екв/м³;

L , $\sum A_{\text{СК}}$ – концентрація у вхідній воді, відповідно, лужних сполук та аніонів сильних кислот, г·екв/м³ (мг·екв/л).

Із міркувань зменшення вартості реагентів, які використовуються для регенерації аніонітових фільтрів, останні доцільно регенерувати розчинами кальцієваної соди (Na_2CO_3). Існують також експериментальні установки, на яких для регенерації аніонітових фільтрів використовують розчини вапна. Використання вказаних реагентів замість каустичної соди (NaOH) дозволяє повністю виключити або суттєво зменшити амфотерні властивості слабоосновних аніонітів та зменшити витрати води при відмивці аніонітів від продуктів регенерації.

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 оборотних систем. З точки зору зменшення маси солей, які поступають на подальші технології їх переробки, доцільно вибирати такі реагенти, які разом із забруднювачами мають малі добутки розчинності. Так, наприклад, якщо замість каустичної соди вибирається вапно, то в ємності водень-катіонітних фільтрів при регенерації їх сірчаною кислотою та аніонітових фільтрів при регенерації їх вапном утворюється гіпс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Останній випадає в осад не відразу, а через деякий час в басейні витримки, тому що індукційний період кристалізації гіпсу досить значний [6]. Це дозволяє також використовувати декантат для підживлення схеми знесолення основного потоку технологічної схеми.

Зворотний осмос (ультрафільтрація, нанофільтрація), на відміну від іонного обміну, дозволяє практично без добавки реагентів значно зменшити солеміст стічних вод та сконцентрувати стоки, які скидаються або направляються на подальшу переробку. В цьому випадку баланс солей в мембранному обладнанні може бути представлений наступним чином:

$$Q_p = Q_s - Q_n \quad (7)$$

де Q_p , Q_s , Q_n – відповідно, витрата сконцентрованого потоку (розсолу), вихідної води та перміату, м³/год.

Ступінь конверсії " K_g " – відновлення потоку стічних вод для повторного використання складатиме:

$$K_g = \frac{Q_n}{Q_s} = \frac{C_p - C_s}{C_p - C_n} \quad (8)$$

де C_p , C_s , C_n – відповідно, солеміст розсолу, вхідної води та перміату, мг/кг.

Коефіцієнт концентрування солей " K_{κ} " складає

$$K_{\kappa} = \frac{Q_{\sigma}}{Q_p} \quad (9)$$

Підставляючи вираз (8) в (9), одержуємо:

$$K_{\kappa} = \frac{1}{1 - K_{\sigma}} \quad (10)$$

Приймаючи до уваги те, що просакування солей в перміат на сучасних мембранах досить незначний порівняно із солемістом стічних вод, ним можна знехтувати. Тому концентрація розсолу складатиме:

$$C_p = \frac{C_{\sigma}}{1 - K_{\sigma}} \quad (11)$$

Порівняно з іонообмінною очисткою така технологія має наступні переваги: безперервність процесу (відсутня необхідність виконання періодичних регенерацій іонітів), значно менша "чутливість" економічних показників (перш за все, питомої витрати реагентів) до солемісту вхідної води та відсутність добавки інших розчинних солей, що, окрім додаткових витрат, ускладнює проблему подальшої переробки або утилізації стоків. Недоліками цієї технології є чутливість до залишкового вмісту важких металів та більші витрати електричної енергії.

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

$$Q_{\text{дем}} = \frac{Q_{\text{об}}(C_{\text{вих}} - C_{\text{об}}) - Q_{\text{кон}}(C_{\text{кон}} - C_{\text{під}})}{(C_{\text{вих}} - C_{\text{дем}})} \quad (12)$$

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).

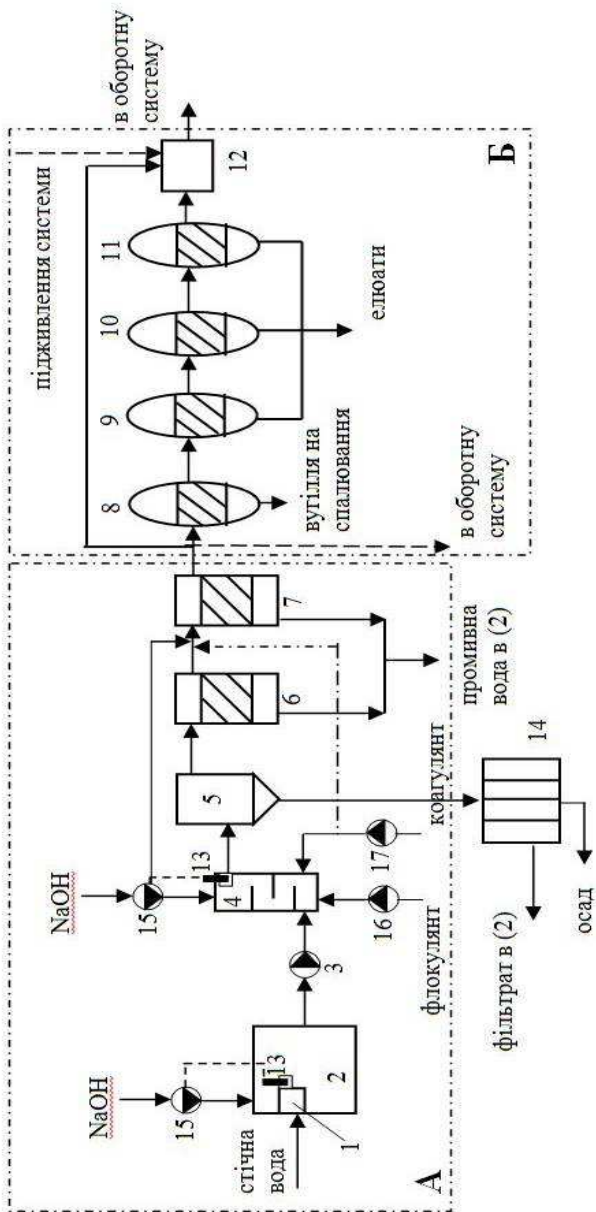


Рисунок. Принципова технологічна схема очистки багатоконпонентних стічних вод з важкими металами в замкнутій системі водного господарства підприємства (А – блок попередньої очистки, Б – блок фінішої очистки):
 1 – трубчастий змішувач-реактор, 2 – накопичувач-усереднювач промивних стічних вод, 3 – насос, 4 – перегорд частий змішувач-реактор, 5 – тонкошаровий відстійник або флоатор, 6 – механічний фільтр першого ступеня, 7 – механічний фільтр другого ступеня, 8 – сорбційний фільтр, 9 – катіонітовий фільтр із карбосильним катіоном, 10 – катіонітовий фільтр із сильно кислотним катіоном, 11 – аніонітв фільтр із слабо основним аніоном, 12 – ємкість чистої води, 13 – здавачі рН, 14 – фільтр-прес, 15 – насос-дозатор NaOH, 16 – насос-дозатор флокулянту, 17 – насос-дозатор коагулянту

На підставі проведених досліджень була розроблена технологічна схема очистки багатокомпонентних металомістких стічних вод в замкнутій системі водного господарства (рисунок). Така схема включає регулюючі ємкості, блок попередньої очистки стічної від важких металів та органічних домішок (А) і блок фінішної води від залишків важких металів, органічних сполук та мінеральних солей (Б). 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 повинні передбачати очисні споруди, які включають блок попередньої очистки для глибокого вилучення важких металів шляхом двоступеневого дозування коагулянтів та вилучення зависі і блок фінішної очистки для вилучення органічних домішок сорбцією на активному вугіллі з подальшим його спалюванням та корегування мінерального складу очищеної води іонним обміном або зворотним осмосом. 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, удосконалення систем автоматизованого введення хімічних реагентів для зниження вторинного забруднення очищеної води.

1. Филипчук В.Л. Очищення багатокомпонентних металовміщуючих стічних вод промислових підприємств. - Рівне: УДУВГП, 2004. - 232 с., **2.** Алексеев В.Н. Количественный анализ / Алексеев В.Н. – М.: Химия, 1972. – 504 с., **3.** Филипчук В. Л. Супутнє вилучення органічних домішок при очистці металомістких стічних вод / В. Л. Филипчук // Збірник наукових праць Кіровоградського ДТУ. – Кіровоград, 2002.– Вип. 11.– С. 274–282., **4.** Высоцкий С.П. Мембранная и ионитная технологии водоподготовки в энергетике. – Киев: Техника, 1989. – 176 с., **5.** Прохоренко С.П. Очищення стічних вод від нафтопродуктів, барвників і важких металів донецьким природним мезопористим вугіллям: автореф. дис. на здобуття наук. ступ. канд. техн. наук : спец. 21.06.01 „Екологічна безпека”. – Донецьк, 2009. - 21 с., **6.** Пат. на КМ № 43981, Україна, МПК С02F 1/62. Спосіб очистки промислових стічних вод від важких металів/ Висоцький С.П., Филипчук В. Л., Филипчук Л. В., – № 200903800; заявл. 06.02.06; опубл. 10.09.09, бюл. №17.

Рецензент: к.т.н., доцент Сівак В.М.