

Іванченко А.В.

Дніпровський державний технічний університет

Хавікова К.Є.

Дніпровський державний технічний університет

Макарченко Н.П.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

Кузьменко В.Ю.

Дніпровський державний технічний університет

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ АДСОРБЦІЙНОГО ВИЛУЧЕННЯ ФЕНОЛІВ ТА РОДАНІДІВ З РІДКИХ ВІДХОДІВ КОКСОХІМІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА

Охарактеризовано актуальність проблеми вилучення органічних токсикантів із рідких відходів промислових підприємств у результаті постійного забруднення ними поверхневих джерел водоїм, що пов'язано з недостатньою глибиною очищення виробничих стоків. Виявлено, що істотним джерелом фенольних забруднень є галузь коксохімічного виробництва, де здійснюється хімічне перероблення кам'яного вугілля методом коксування. Зроблено аналіз екологічно небезпечного впливу ароматичних вуглеводнів із фенольних вод коксохімічних заводів. Встановлено, що методи адсорбції найбільш універсальні, переважно завдяки тому, що за порівняно невеликих затрат вдається досягти високого ступеня очищення коксохімічних стоків. Запропоновано як сорбційний матеріал застосовувати природну глауконітову глину як дешеву й доступну сировину. Розроблено екологічно безпечну технологію адсорбційного перероблення рідких відходів у флоатційних реакторах, за допомогою якої можливо зниження негативного впливу токсикантів на подальше біоочищення активним мулом.

У роботі проведено дослідження процесу адсорбційного вилучення фенолів і роданідів із рідких відходів коксохімічного підприємства Приватного акціонерного товариства «ЮЖКОКС» м. Кам'янського глауконітом в інтервалі доз адсорбенту 2–8 г/дм³ у комбінуванні з 0,1% розчином катіонного флокулянта, регламентованого нормативними вимогами виробництва. Експериментальним шляхом встановлено, що під час використання глауконіту в кількості 2–4 г/дм³ у поєднанні з 0,1% розчином катіонного флокулянта дозою 30 мл/дм³ протягом 120 хв забезпечується зниження концентрації фенолів з 510 мг/дм³ до 280 мг/дм³, а вихідний вміст роданідів зменшується з 551,57 мг/дм³ до 356,40 мг/дм³, що відповідає вимогам гранично допустимої концентрації фенолів (не більше 415 мг/дм³) і роданідів (не більше 400 мг/дм³) у рідких відходах, які подаються на біохімічне перероблення в аеротенках. Відпрацьований глауконіт запропоновано утилізувати як в'язкий компонент на асфальтобетонних підприємствах.

Ключові слова: коксохімічні стоки, рідкі відходи, адсорбент, фенольні стоки, феноли, роданіди, глауконіт, флокулянт.

Постановка проблеми. Рідкі відходи коксохімічного виробництва представлені наступними потоками: шламовими водами вуглезбагачення та пиловловлювання на об'єктах вуглепідготовчого й коксового цехів, фенолвмісними стічними водами з цехів уловлювання хімічних продуктів коксування, забрудненими фенолами, роданідами, ціанідами, амоніаком, маслами, смолами та іншими органічними речовинами, зливовими стоками. Найбільший обсяг належить фенолвмісним стічним водам [1].

Рідкі відходи виробництв, що містять феноли, відносять до II групи небезпеки й підлягають технологічному контролю. Феноли й ароматичні вуглеводні – високотоксичні сполуки, які чинять негативний вплив на живі організми. Потрапляння роданідів – ядохімікатів (інсектицидів і фунгіцидів) – в ґрунтові й підземні води призводить до руйнації природної екосистеми.

На більшості наявних коксохімічних підприємств технологічний процес очищення промислових стоків проводять на біохімічній установці

(далі – БХУ) у два етапи: механічній і біологічній. Навантаження на споруди БХУ зростає, необхідні нормативні вимоги не завжди досягаються. У результаті цього води, які використовуються для гасіння розпеченого коксу, містять надмірну кількість токсичних сполук. Основна кількість забруднювальних речовин і парникових газів, що міститься у воді, використовуваної для гасіння коксу, випаровується в атмосферу, забруднює навколишнє середовище продуктами хімічних перетворень і з дощовими водами попадає до водойм [2].

Біологічне перероблення фенольних вод активним мулом не завжди досягає показників гранично допустимої концентрації, тому потребує розробки додаткового очищення на механічній стадії. Перевищення концентрації забруднювальних агентів негативно впливає на біоценоз активного мулу через високу токсичність і чутливість мікроорганізмів до зміни складу стічних вод. Це призводить до скупчення мікроорганізмів, які не здатні руйнувати органічні речовини, що містяться в стічній воді, в повному обсязі, до часткової загибелі симбіозу активного мулу й великих економічних збитків. Тому з поверхні БХУ в атмосферу надходять леткі феноли, гідроген сульфід й амоніак, що несуть загрозу навколишньому середовищу [3].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Кількість рідких відходів, які утворюються на коксохімічних підприємствах України, становить близько 40 млн м³ на рік. Основними їх джерелами є: цехи уловлювання хімічних продуктів коксування – фенольні води після знефенолюючого скрубера; смолопереробний цех – надлишкові надсмольні води; теплосиловий цех – води від безперервної та періодичної продувки котельної; господарсько-побутові стічні води [4].

Одним із найважливіших етапів очищення промислових стічних вод, на якому ґрунтується практично будь-яка технологічна схема, є процес біологічного очищення, який заснований на перекладі розчинених фенолів і роданідів у мінеральні сполуки шляхом життєдіяльності мікроорганізмів активного мулу, які їх руйнують. Але біологічне окислення цих забруднювальних речовин є дуже складним процесом, який не досить досліджений [5].

Для очищення фенольних стоків адсорбційними методами, які засновані на сорбції молекул забруднень під впливом силового поля в порах адсорбенту, все більшого застосування знаходять не вуглецеві сорбенти природного й штучного походження. Використання цих сорбентів зумовлено їхньою досить високою адсорбцій-

ною ємністю, селективністю, катіонообмінними властивостями деяких з них, порівняно низькою вартістю та доступністю. Найважливішими представниками мінеральних природних сорбентів є глинисті матеріали. Вони досить поширені й різняться розмаїттям властивостей та областей застосування. Природні сорбенти добувають безпосередньо поблизу місця використання, що постійно розширює межі їхнього застосування для очищення стічних вод [6; 7]. Серед інших матеріалів, призначених для цієї мети, перевагу надають природному глиняному мінералу глауконіту загальною формулою $(K,Na,Ca) \times (Fe^{3+},Mg,Fe^{2+},Al)_2[(Al,Si)Si_3O_{10}](OH)_2 \times H_2O$. Очищення рідких відходів глауконітом полягає в адсорбції забруднень розвинутою поверхнею останнього [2]. Глауконіт належить до шаруватих силікатів із жорсткою структурою, що характеризується наявністю зовнішньої адсорбційної поверхні, а його пористість зумовлена зазорами між частинками, що контактують. Величина питомої поверхні таких силікатів визначається дисперсністю частинок. Структура шаруватих силікатів така, що одна сітка Al- і Mg-октаєдрів з'єднана з двома сітками Si-O-тетраєдрів [8].

Із зарубіжних джерел відомі приклади застосування мінеральних глин для очищення води від різноманітних органічних речовин: нафти й нафтопродуктів, поверхнево активних речовин, фенолів, важких металів і тому подібне. [9; 10]. Можливість використання глауконітових глин під час біохімічного очищення приводить до скорочення термінів запуску об'єктів біологічного перероблення в експлуатацію та захищає мікроорганізми активного мулу від впливу шкідливих речовин. Застосування глауконіту в аеротенках як сорбційного носія для сапрофітних бактерій свідчить про його надвисоку очисну здатність у поєднанні з екологічною безпекою.

Для інтенсифікації процесу вилучення забруднень зі стоків додають флокулянти. В промислових умовах як флокулянти застосовуються синтетичні високомолекулярні сполуки, такі, як поліакриламід. Використання флокулянту дозволяє підвищити швидкість осадження пластівців. Розчин поліакриламідів готується 0,1% концентрації та дозується по 30% у флотатори [2].

Розглянемо фізико-хімічну суть процесу вилучення фенолів і роданідів із рідких відходів коксохімічного виробництва. Глауконіт володіє ефективною питомою поверхнею, високою ємністю катіонного обміну й шаруватою будовою. Водночас частина внутрішньомолекулярних сил

не врівноважена взаємодією з розташованими в порожнині таких шарів іонами хімічних речовин, що містяться в рідких відходах органічного походження. В результаті вони скупчуються на активних поверхнях пластиночок, складових частин загального кристала, а площа активної поверхні значно збільшується. В процесі інтенсивного перемішування глауконіту з фенольною водою відбувається адсорбція колоїдних часточок поліютантів і повільне спливання їх на поверхню рідини. Водночас також протікають процеси адсорбції інших забруднень, наявних у фенольній воді (часточок коксу й напівкоксу, вугілля, пічної кладки, графітоподібних продуктів), які надають їй специфічного темного забарвлення. Додавання до глауконіту поверхнево-активної речовини катіонного типу (флокулянту) підвищує швидкість осадження пластівців, з'єднуючи своїми полімерними містками молекули сорбенту між собою. В результаті спостерігається помітне освітлення фенольної води [11].

На відміну від країн із розвинутою нафтопереробною промисловістю (Близький Схід, Сполучені Штати Америки), в Україні використання глауконіту обмежено такими галузями, як будівництво, медицина, сільське господарство тощо. Дані про застосування мінеральних глауконітових глин у процесах очищення коксохімічних стоків, зокрема фенольних, в українській науковій періодиці відсутні. Це зумовлює необхідність проведення досліджень по встановленню принципової можливості використання глауконіту для промислового впровадження на коксохімічних підприємствах України [10].

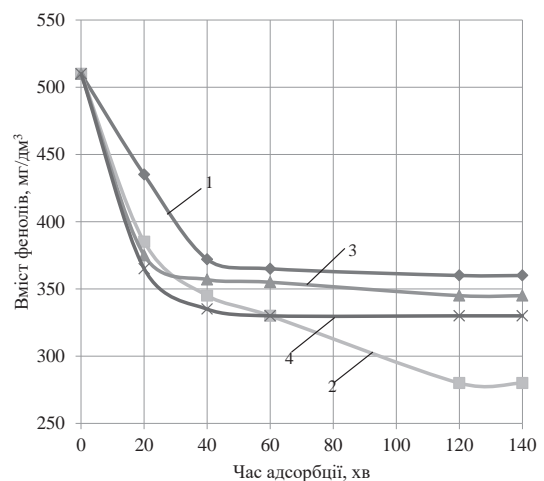
Постановка завдання. В основі роботи є проведення експериментального дослідження процесу вилучення фенолів і роданідів із рідких відходів коксохімічного підприємства Приватного акціонерного товариства «ЮЖКОКС» м. Кам'яньського за допомогою природного адсорбенту глауконіту витратою 2–8 г/дм³ із додаванням 0,1% розчину катіонного флокулянта (30 мл/дм³) із метою встановлення оптимальної дози адсорбенту в інтервалі часу 20–120 хв.

Виклад основного матеріалу дослідження. В лабораторних умовах проводили серію випробувань на 4 флотажних установках [12]. Розподілили по 0,5 дм³ фенольних рідких відходів у флотатори об'ємом 1 дм³. У реактори додали глауконіт дозами 2, 4, 6, 8 г/дм³ і по 30 мл/дм³ 0,1 % розчину катіонного флокулянта поліакриламід у згідно з регламентними нормами підприємства. Потім за допомогою компресору проводили аера-

цію фенольної стічної води протягом 20–120 хв. Впродовж зазначеного часу відбирали з верхніх шарів реакторів по 50 см³ флотованої стічної води для визначення залишкової концентрації фенолів і роданідів.

Під час дослідження з визначенням концентрації фенолів у вихідних й очищених стоках застосовували фотометричний метод, заснований на утворенні забарвлених сполук фенолів, його похідних і гомологів з 4-аміноантипірином у присутності калій гексацианоферату при рН 10,3 ± 0,2, який проводили методом стандартних серій за градуїованим графіком.

На рис. 1 представлено експериментальні криві залежності концентрації фенолів у промислових рідких відходах при інтервалі доз глауконіту 2–8 г/дм³ і додаванні 0,1% катіонного флокулянта при тривалості обробки стоків 20–120 хв.



1 – 2 г/дм³; 2 – 4 г/дм³; 3 – 6 г/дм³; 4 – 8 г/дм³
Рис. 1. Залежність залишкової концентрації фенолів від тривалості контактування глауконіту дозами 2, 4, 6, 8 г/дм³ із катіонним флокулянтом об'ємом 30 мл/дм³ із рідкими відходами

З рис. 1 видно, що найвищий ступінь очищення рідких відходів від фенолів досягається при дозі глауконіту 4 г/дм³ у поєднанні з 0,1% розчином флокулянта (30 мл/дм³). У результаті досліду отримано зниження вихідної концентрації фенольної води з 510 мг/дм³ до 280 мг/дм³ впродовж 120 хв. Експериментально показано, що нормативний вміст забезпечується вже при дозах глауконіту 2 г/дм³ протягом 40 хв та 4–8 г/дм³ через 20 хв. Тому з економічних міркувань значення 2–4 г/дм³ є оптимальним інтервалом дози адсорбенту.

В основу досліджень закладено гіпотезу, що в процесі адсорбційної обробки рідких відходів відбувалося утворення агломератів –

часточок «глауконіт-ланцюжки флокулянту», які ефективно зв'язували й адсорбували молекули не тільки фенолів й роданідів, а й інші зважені забруднювальні речовини (часточки коксу, напівкоксу, пічної кладки і тому подібне). Візуально визначено, що сукупна дія рідких коксохімічних забруднень зумовлена специфічним темно-коричневим забарвленням фенольної води, яке при поєднанні оптимальних доз глауконіту з додаванням флокулянту, як видно з рис. 2, майже повністю зникло.

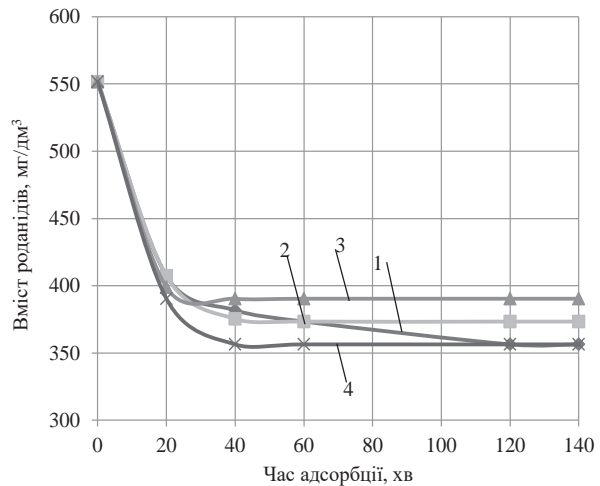


Рис. 2. Рідкі фенольні відходи коксохімічного виробництва до (зліва) й після (справа) адсорбційно-флотажної обробки

Для встановлення концентрації роданідів у фенольній стічній воді використовували фотометричний метод, який заснований на взаємодії роданід-іонів у кислому середовищі з іонами ферум (III) хлориду. Дослід проводили за допомогою калібрувального графіка [2].

На рис. 3 зображена залежність вхідної концентрації роданідів у коксохімічних рідких відходах при інтервалі доз глауконіту 2–8 г/дм³ із додаванням катіонного флокулянта об'ємом 30 мл/дм³ при тривалості адсорбційної обробки 20–120 хв.

З рис. 3 видно, що під час використання глауконіту в кількості 2 і 8 г/дм³ у поєднанні з 0,1% розчином флокулянта (30 мл/дм³) вміст фенолів вихідною концентрацією 551,57 мг/дм³ знижується до 356,40 мг/дм³ впродовж 40–120 хв, а при додаванні глауконіту 4 г/дм³ – до 373,37 мг/дм³ протягом 40 хв. Експериментально показано, що досягнення нормативного вмісту роданідів отримано при дозах глауконіту 2–4 г/дм³ протягом 40 хв і 6–8 г/дм³ через 20 хв.



1–2 г/дм³; 2–4 г/дм³; 3–6 г/дм³; 4–8 г/дм³

Рисунок 3. Залежність залишкової концентрації роданідів від тривалості контактування глауконіту в інтервалі доз 2–8 г/дм³ із катіонним флокулянтом об'ємом 30 мл/дм³ із рідкими відходами

Висновки. Для забезпечення безперебійної та ефективної роботи БХУ нормативний вміст фенолів у рідких відходах коксохімічного виробництва на стадії механічного очищення не повинен перевищувати 415 мг/дм³, роданідів – 400 мг/дм³.

З використанням флотажної лабораторної установки досліджено процес адсорбційного вилучення фенолів і роданідів під час застосування глауконіту в інтервалі доз сорбенту 2–8 г/дм³. Встановлено, що ефективність вилучення фенолів зростає від 29,4–45% (в 1,4–1,8 раза) і роданідів від 29,2–35,4% (в 1,4–1,6 раза) протягом 120 хв. Водночас гранично допустима концентрація фенолів і роданідів досягається через 20–40 хв застосування сорбенту. Витрату 0,1% розчину поліакриламід застосовано згідно з нормативними вимогами, регламентованими коксохімічним підприємством. У результаті експерименту отримано візуальне освітлення рідких відходів і відокремлення осаду, який надалі планується використовувати як сировину для асфальтобетонних заводів як в'язкий матеріал при прокладці дорожніх покриттів. Для підвищення ефективності технології вилучення фенолів і роданідів із рідких відходів коксохімічних підприємств рекомендовано додавання у флотатори природної глауконітової глини з оптимально доцільним інтервалом доз 2–4 г/дм³ у поєднанні з 0,1% розчином катіонного флокулянта оптимальним часом контактування 40–120 хв.

Список літератури:

1. Іванченко А.В., Хавікова К.Є. Технологічні аспекти вилучення фенолів та роданідів зі стічних вод коксохімічної промисловості. *Тиждень еколога-2019* : зб. матеріалів доп. учасн. Міжнар. наук.-практ. конф. Кам'янське : ДДТУ, 2019. С. 106–109.
2. Іванченко А.В., Хавікова К.Є. Комплексне очищення промислових фенольних стічних вод з використанням адсорбентів з природної сировини. *Вісник Вінницького політехнічного інституту*. 2019. № 2. С. 27–34.
3. Хавікова К.Є., Іванченко А.В. Обґрунтування екологічно безпечного методу переробки фенольних стічних вод. *Актуальні проблеми сучасної хімії* : матеріали III Всеукр. наук.-практ. конф., м. Миколаїв, 24 травня 2019 р. Миколаїв : НУК ім. адм. Макарова, 2019. С. 218–222.
4. Кагасов В.М., Дербышева Е.К. Очистка сточных вод коксохимических предприятий: монография. Екатеринбург : Полиграфист, 2003. 189 с.
5. Іванченко А.В., Дупенко О.А., Волошин Н.Д. Воздействие карбамида на биологическое удаление фенолов из сточных вод коксохимического предприятия. *Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті*. 2015. № 1 (16). С. 50–58.
6. Іванченко А.В., Карлаш В. І., Єлатонцев Д.О., Данельська А.С. Застосування кислотно-активованого цеоліту в технології очищення стічних вод від нітратів. *Вісник Вінницького політехнічного інституту*. 2018. № 5. С. 1–6.
7. Богданов В.К. Использование ионообмена минералов в биологических жидкостях для медицинских целей. *Научный вестник НГУ. Серия «Экология»*. 2010. № 1. С. 100–102.
8. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Акулов А.И. Изотермы сорбции фенола концентратом глауконита и его фракциями. *Тамбовский государственный технический университет им. Г.Р. Державина. Серия «Сорбционные и хроматографические процессы»*. Тамбов. 2012. Т. 12. Вып. 4. С. 614–618.
9. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Акулов А.И. Сорбция фенола глауконитом ГБТО из его разбавленных растворов. *Тамбовский государственный технический университет им. Г.Р. Державина. Серия «Сорбционные и хроматографические процессы»*. 2011. Т. 11. Вып. 5. С. 673–678.
10. Klymenko I., Yelatontsev D., Ivanchenko A., Dupenko O., Voloshyn N. Developing of effective treatment technology of the phenolic wastewater. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2016. Vol. 3. № 10 (81). P. 29–34.
11. Спосіб очистки фенольних стічних вод від кам'яновугільної смоли : пат. 111944 Україна : C02F 1/24. № u201605987 ; заявл. 02.06.2016 ; опубл. 25.11.2016, Бюл. № 22.
12. Іванченко А.В., Єлатонцев Д.О., Волошин М.Д., Дупенко О. О. Дослідження технології вилучення смолистих речовин зі стічних вод коксохімічних підприємств методом реагентної флоатації. *Вісник Одеського політехнічного університету*. 2015. Вип. 1 (45). С. 158–163.

Ivanchenko A.V., Khavikova K.E., Makarchenko N.P., Kuzmenko V.Yu.

STUDY OF THE TECHNOLOGY OF ADSORPTION EXTRACTION OF PHENOLES AND RHODANIDES FROM LIQUID WASTES OF COKE-CHEMICAL PRODUCTION

The urgency of the problem of extraction of organic toxicants from liquid wastes of industrial enterprises is characterized, resulting in permanent contamination of their surface water reservoirs, which is associated with insufficient depth of treatment of industrial effluents. It is revealed that a significant source of phenolic pollution is industry coke production, where the chemical processing of coal by the method of coking. The analysis of ecologically dangerous influence of aromatic hydrocarbons from phenolic waters of coking plants was made. It is established that adsorption methods are the most versatile, mainly due to the fact that at a relatively low cost it is possible to achieve a high degree of wastewater treatment coke. Proposed as a sorption material to apply natural glauconitic clay, as a cheap and available raw materials. Developed ecologically safe technology of adsorption processing of waste liquid in the flotation reactor, with which it is possible to reduce the negative impact of toxicants for further biological treatment with activated sludge.

In the article, a study of the process of adsorption separation of phenols and rhodanides of liquid waste by-product coke plants of PRAT "YUZHKOXS" of Kamianske glauconite in the range of adsorbent doses of 2–8 g/dm³ in combination with a solution of 0,1% cationic flocculants, regulated production requirements. It was established experimentally that when using glauconite in the amount of 2–4 g/dm³ in combination with 0,1% solution of the cationic flocculant at a dose of 30 ml/dm³ for 120 min reduced the concentration of phenols with 510 mg/dm³ up to 280 mg/dm³, and content of the original rhodanides decreases 551,57 mg/dm³ to 356,40 mg/dm³, which corresponds to the requirements of the MPC, phenols (up to 415 mg/dm³) and rhodanides (no more than 400 mg/dm³) in the liquid waste applied to biochemical processing in the aerotanks. Spent glauconite proposed to be disposed as a binder component for asphalt plants.

Key words: coke-chemical effluents, liquid wastes, adsorbent, phenolic effluents, phenols, rhodanides, glauconite, flocculant.