

ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ

УДК 628.316.12

Іванченко А.В.

Дніпровський державний технічний університет

Назаренко О.В.

Дніпровський державний технічний університет

Єлатонцев Д.О.

Дніпровський державний технічний університет

Гарнага Є.В.

Дніпровський державний технічний університет

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ АДСОРБЦІЙНОЇ ПЕРЕРОБКИ РІДКИХ ФОСФОРОВМІСНИХ ВІДХОДІВ

Стаття присвячена дослідженню технології адсорбційної переробки рідких фосфоровмісних відходів. Зазначено актуальність проблеми підвищення ступеня очистки міських стічних вод від забруднюючих речовин неорганічного походження. Уперше виявлено кінетичні закономірності процесу адсорбційного вилучення фосфатів, сульфатів і хлоридів з водних середовищ. На підставі експериментальних досліджень для промислового впровадження рекомендовано використовувати торф як адсорбент для переробки рідких фосфоровмісних відходів. Осад після адсорбції можна використовувати як сировину для одержання нових видів органо- та біомінеральних добрив.

Ключові слова: фосфати, сульфати, хлориди, рідкі відходи, адсорбент.

Постановка проблеми. В Україні близько 75% населення споживає воду з відкритих водойм, а із загальної кількості водопроводів 6% не відповідають санітарним нормам: відсутні зони санітарної охорони, повний комплекс очисних споруд і знезаражувальних пристроїв. Ця проблема є надзвичайно гострою. Водні об'єкти України забруднені в основному нафтопродуктами, фенолами, органічними речовинами, сполуками фосфору та нітрогену, важкими металами [1, с. 320–321].

Недостатньо очищені стоки згубно впливають на розвиток усієї біосфери. Вони провокують і прискорюють евтрофікацію водойм, а також призводять до зміни природних біоценозів і, як наслідок, загибелі біологічних видів, забруднення об'єктів водокористування [2].

До системи каналізації м. Кам'янське стічні води приймають згідно з Правилами приймання стічних вод підприємств у комунальну систему каналізації м. Кам'янське, які розроблені відповідно до Правил приймання стічних вод підприємств у комунальну систему каналізації України. Згідно із цими Правилами, стічні води, які потра-

пляють до міської каналізації, повинні відповідати нормам, наведеним у таблиці 1.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Останнім часом значну увагу дослідників привертають методи очищення стоків від сполук фосфору.

Науковцями запропоновано [3] спосіб глибокої доочистки стічних вод з високим умістом фосфатів, що включає контактну коагуляцію біологічно очищених стічних вод і фільтрування стічної води від осадів, який відрізняється тим, що для контактної коагуляції використовують шлам виробництва кальцієвої селітри в кількості 180–200 мг/дм³, а обробку біологічно очищеної стічної води шламом здійснюють протягом 2–3 годин.

Авторами науково розроблено [4] спосіб біохімічної очистки стічних вод за наявності активного мулу, що включає аеробне біоокиснення забруднювачів стічних вод в аеротенку з наступним відстоюванням суспензії мулу у відстійнику, відведенням очищеної води з очисних споруд, поверненням циркулюючого активного мулу в аеротенк, який відрізняється тим, що на перших трьох чвертях довжини аеротенка мулову суміш

Загальні вимоги до складу та властивостей стічних вод підприємств для безпечного їх відведення в комунальну каналізацію лівого берега

№ з/п	Показники якості стічних вод	Одиниця виміру	Допустима концентрація, г/дм ³
1	Завислі речовини	мг/дм ³	156
2	БСК5	мгО ₂ /дм ³	200
3	Хлориди	мг/дм ³	100
4	Сульфати	мг/дм ³	70
5	Фосфати	мг/дм ³	10
6	Нафтопродукти	мг/дм ³	2,5
7	Азот амонійний	мг/дм ³	35
8	ХСК	мг/дм ³	500
9	АПАР	мг/дм ³	3,4
10	Залізо загальне	мг/дм ³	1,0
11	Температура	°С	Не більше ніж 40°С
12	рН		6,5–9,0
13	Карбамід	мг/дм ³	–
14	Нітрити	мг/дм ³	3,3
15	Нітрати	мг/дм ³	45
16	Жири рослинні й тваринні	мг/дм ³	50

обробляють стиснутим повітрям безперервно, а на останній чверті довжини аеротенка стиснуте повітря подають періодично впродовж 2–5 хв. з перервою в 3,5–4,5 год. [4].

Ці способи є ефективними для обробки стічних вод з відносно невисоким умістом фосфатів (близько 6–15 мг/дм³). Для очистки стічних вод з високим умістом фосфору запропоновано застосувати метод адсорбції з використанням сорбентів із природної сировини. Доцільність використання саме цього методу пов'язана з тим, що адсорбенти з природної сировини є екологічно безпечними, не чинять негативного впливу на навколишнє середовище. Окрім того, осад після переробки рідких відходів можна використовувати як сировину для одержання нових видів біомінеральних добрив.

Адсорбція – один із ефективних способів глибокого очищення природних і стічних вод від речовин переважно органічного походження. Її використовують для знешкодження стічних вод від фенолів, смолистих речовин, ароматичних нітросполук, ПАР, фосфатів, барвників тощо. Перевагою методу є висока ефективність і можливість очищення стічних вод, що містять декілька речовин одночасно [5, с. 11–13].

Постановка завдання. Метою роботи є дослідження процесу вилучення фосфатів, сульфатів і хлоридів з міських стічних вод із застосуванням адсорбційного методу.

Виклад основного матеріалу дослідження. Для проведення експериментів складено лабо-

раторну установку для вилучення неорганічних домішок зі стічної води, схема якої зображена на рисунку 1.

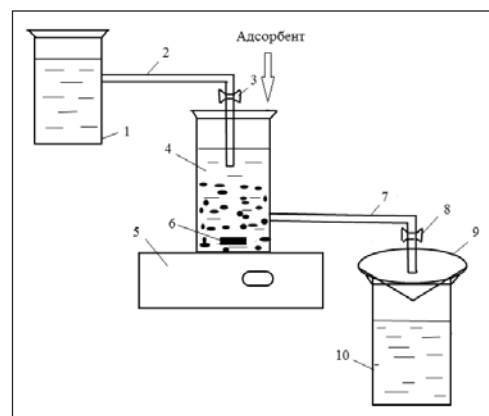


Рис. 1. Схема лабораторної установки для вилучення неорганічних домішок з міських побутових відходів: 1 – ємність з рідкими відходами; 2, 7 – з'єднувальні трубки; 3, 8 – крани; 4 – ректор адсорбції; 5 – магнітна мішалка; 6 – магніт; 9 – фільтр; 10 – ємність для очищеної стічної води

Дослідження проводили так. Ємність 1, об'ємом 220 мл, заповнювали 100 мл стічної води, відібраної з приймальної камери лівобережних очисних споруд м. Кам'янське, концентрація фосфатів у якій становила 25,5 мг/дм³. Після цього ємність герметично закривали гумовою пробкою, яку через трубку 2 та кран 3 з'єднували з резервуаром 4 об'ємом 220 мл, де й відбувалася адсорбція. Ємність 4 встановлювали на магнітну мішалку 5 з

магнітом 6 і з'єднували з ємністю 10, яка призначена для відділення осаду, насиченого фосфатами від очищеної стічної води, за допомогою трубки 7, через кран 8 і фільтр 9.

На початку експерименту відкривали кран 3, проба стічної води надходила в ємність 4. Додавали сорбент у реактор 4, вмикали магнітну мішалку 5. Інтенсивність перемішування адсорбенту зі стічною водою становила 700 об/хв.

Через 20–40 хв. відкривали кран 8 і по трубці 7 через фільтр 9 зливали пробу в ємність 10. По закінченні експерименту визначали вміст неорганічних домішок у пробі очищеної води: фотометричним методом – фосфати й сульфати; титриметричним – хлориди.

Брали 4 ємності, в які налили стічну воду з приймальної камери лівобережних очисних споруд м. Кам'янське по 100 мл у кожну, вміст фосфатів у вихідній стічній воді становив $25,5 \text{ мг/дм}^3$, сульфатів – $72,5 \text{ мг/дм}^3$, хлоридів – 500 мг/дм^3 . Також відібрали по 0,2 г кожного сорбенту: торфу, активованого вугілля, деревинної стружки, адсорбенту на основі кукурудзяних качанів. Стічну воду з сорбентами витримували протягом 40 хв. Потім фотометричним методом визначили концентрацію фосфатів і сульфатів у кожній пробі після контактування сорбенту зі стічною водою через 20 і 40 хвилин. Титриметричним методом контролювали вміст хлоридів в очищеній воді. Доза адсорбентів становила 2 г/дм^3 .

Для визначення концентрації неорганічних фосфатів у стічній воді використано фотометричний метод (відновлення аскорбіновою кислотою) за допомогою такої апаратури: колориметр, червоний світлофільтр (при довжині хвилі 690 нм), кювети товщиною шару 5 см. Виміри походилися із застосуванням колориметра фотоелектричного концентраційного КФК-2 [6].

До 2 мл вихідної стічної води, доведеного до 50 мл дистильованою водою, додали 5 мл змішаного реактиву й перемішали. Через 15 хв. вимірювали оптичну густину та за калібрівочною кривою знаходили концентрацію фосфатів [6].

Уміст розчинених фосфатів (PO_4^{3-}) в мг/дм^3 знаходили за формулою:

$$x = c \cdot 50 / v,$$

де c – концентрація фосфатів, яку знаходили за калібрівочною кривою, мг/дм^3 ; v – об'єм проби, яку взяли для визначення, мл; у цьому випадку $v = 2$ [6].

За отриманими результатами будували графік залежності концентрації фосфатів від часу при дозі адсорбентів 2 г/дм^3 (рисунк 2).

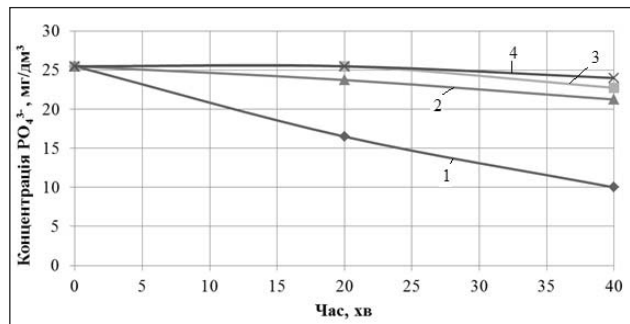
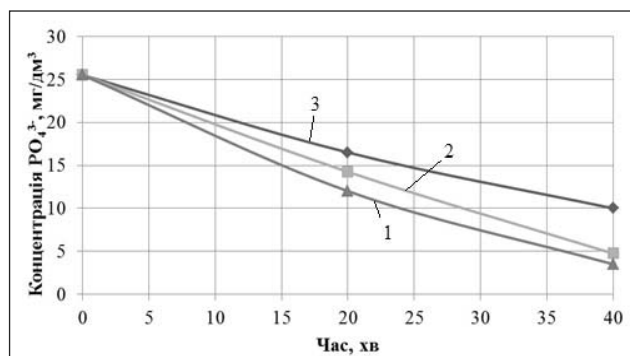


Рис. 2. Залежність концентрації фосфатів від часу при дозі адсорбентів 2 г/дм^3 : 1 – торф; 2 – активоване вугілля; 3 – природний адсорбент на основі кукурудзяних качанів; 4 – деревинна стружка

Найефективнішим адсорбентом виявився торф, під час використання якого концентрація фосфатів знизилася з $25,5 \text{ мг/дм}^3$ до 10 мг/дм^3 після 40 хвилин адсорбційної очистки. Проте досягнення ГДК фосфатів ($3,5 \text{ мг/дм}^3$) не відбулося. Тому наступні експериментальні дослідження проводилися зі збільшенням дози торфу до 4 г/дм^3 і 6 г/дм^3 . Результати експерименту зображено на рисунку 3.



1–6 г/дм^3 , 2–4 г/дм^3 , 3–2 г/дм^3
Рис. 3. Залежність концентрації фосфатів від часу та дози торфу

Після підвищення дози торфу до 4 г/дм^3 концентрація фосфатів знизилася до $4,75 \text{ мг/дм}^3$ після 40 хв. очистки. При дозі 6 г/дм^3 концентрація фосфатів зменшилась до показника $3,5 \text{ мг/дм}^3$, що відповідає ГДК України.

На наступному етапі експериментальних досліджень виявили вплив добавки адсорбентів на ефективність вилучення сульфатів з міських рідких відходів.

Метод визначення сульфатів у водних середовищах заснований на визначенні сульфат-іонів у вигляді BaSO_4 в солянокислому середовищі за допомогою гліколевого реагенту. Гліколь, уведений у реакційну суміш під час осадження барій сульфату, стабілізує утворення суспензії BaSO_4 і

робить можливим турбідиметричне визначення сульфатів. Чутливість методу – 2 мг/дм³ [7, с. 3]. Для експерименту застосовували таку апаратуру: фотоколориметр, світлофільтр (при довжині хвилі 364 нм), кювети товщиною стінки 2 см. Виміри походилися із застосуванням колориметра фотоелектричного концентраційного КФК-2.

До 5 см³ досліджуваної проби або концентрату води, відібраної в мірний циліндр місткістю 10 см³, додавали 1–2 краплі соляної кислоти (1: 1) і 5 см³ гліколевого реагенту, ретельно перемішували [7, с. 4]. Після 30 хв. експозиції вимірювали оптичну щільність розчину фотоколориметром у кюветах зі світлофільтром при довжині хвилі 364 нм. Досліджувана проба води з додаванням гліколевого реагенту, приготованого без ВаСl₂, є розчином порівняння. Уміст сульфатів знаходили за калібрувальною кривою [7, с. 4].

Одержані результати дослідження зображено на рисунку 4.

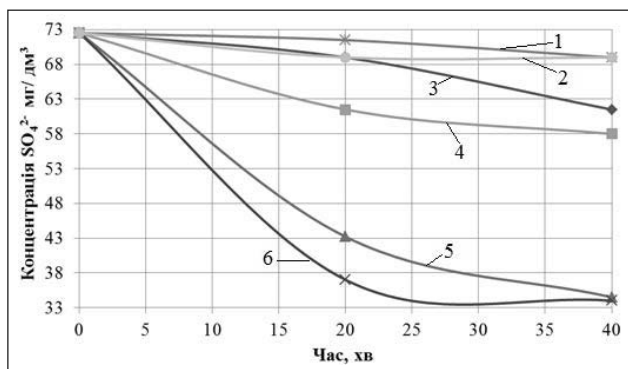


Рис. 4. Залежність концентрації сульфатів від часу та дози адсорбентів: 1 – торф 4 г/дм³, 2 – торф 6 г/дм³, 3 – торф 2 г/дм³, 4 – природний адсорбент на основі кукурудзяних качанів 2 г/дм³, 5 – активоване вугілля 2 г/дм³, 6 – деревинна стружка 2 г/дм³

За графіком бачимо, що під час використання активованого вугілля й деревинної стружки в кількості 2 г/дм³ за 40 хв. процесу відбувається вилучення сульфатів зі стічної води з 72,5 до 34,5 мг/дм³.

Експеримент продовжимо для виявлення впливу добавки адсорбентів на ефективність вилучення хлоридів з міських рідких відходів.

Концентрацію хлор-іонів у стічній воді знаходили за допомогою кількісного визначення титруванням азотнокислим сріблом.

Відбирали 10 см³ випробуваної й доводили до 100 см³ дистильованою водою. рН титрувальної проби повинен бути в межах 6–10. Відміряний об'єм води вносили у дві конічні колби й додавали по 1 см³ розчину хромовокислого калію

[8, с. 3]. Одну пробу титрували розчином азотнокислого срібла до появи слабкого оранжевого відтінку, другу пробу використовували як контрольну пробу. При значному вмісті хлоридів утворюється осад AgCl, який заважає визначенню. У цьому випадку до відтитрованої першої проби доливали 2–3 краплі титрованого розчину NaCl до зникнення оранжевого відтінку, потім титрували другу пробу, користуючись першою як контрольною пробою [8, с. 3].

Уміст хлор-іонів (X) в мг/дм³ знаходили за формулою:

$$x = vKg1000 / V ,$$

де v – кількість азотнокислого срібла, витраченого на титрування, см³; K – поправочний коефіцієнт до титру розчину нітрату срібла; g – кількість хлор-іона, що відповідає 1 см³ розчину азотнокислого срібла, мг; V – об'єм проби, взятий для визначення, см³ [8, с. 3–4].

Результати експерименту зображено на рисунку 5.

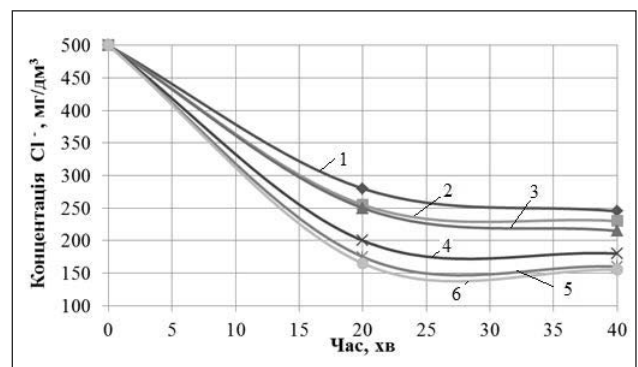


Рис. 5. Графік залежності концентрації іонів хлору від часу та дози адсорбентів: 1 – природний адсорбент на основі кукурудзяних качанів 2 г/дм³, 2 – деревинна стружка 2 г/дм³, 3 – торф 2 г/дм³, 4 – торф 4 г/дм³, 5 – активоване вугілля 2 г/дм³, 6 – торф 6 г/дм³

Видно, що в разі добавляння торфу наважкою 6 г/дм³ відбувається найефективніше очищення стічної води від хлоридів з 500 мг/дм³ до показника 155 мг/дм³ за 40 хвилин адсорбції.

На підставі експериментальних досліджень для промислового впровадження рекомендовано використовувати торф як адсорбент для переробки рідких фосфоровмісних відходів. Осад після адсорбції можна використовувати як сировину для одержання нових видів органічних та біомінеральних добрив.

Висновки. Отже, на основі викладеного вище можемо резюмувати таке:

1. Установлено вплив добавки торфу, активованого вугілля, деревинної стружки та природного сорбенту на основі подрібнених кукурудзя-

них качанів дозою 2 г/дм³ на залишковий уміст фосфатів.

2. Експериментально доведено, що оптимальним часом контактування торфу з фосфоровмісними стоками є 40 хв. при дозі адсорбенту 6 г/дм³. За таких технологічних параметрів відбувається освітлення води та вилучення фосфатів при вихідному вмісті 25,5 мг/дм³ до нормативного значення 3,5 мг/дм³.

3. Експериментально показано, що під час використання активованого вугілля та деревинної стружки в кількості 2 г/дм³ за 40 хв. процесу від-

бується вилучення сульфатів зі стічної води з 72,5 до 34,5 мг/дм³.

4. Виявлено, що в разі добавляння торфу наважкою 6 г/дм³ відбувається очищення стічної води від хлоридів з 500 мг/дм³ до показника 155 мг/дм³ за 40 хв. адсорбції.

5. Для промислового впровадження рекомендовано використовувати торф як адсорбент для переробки рідких фосфоровмісних відходів. Осад після адсорбції можна використовувати як сировину для одержання нових видів органічних та біомінеральних добрив.

Список літератури:

1. Заверуха Н.М., Серебряков В.В., Скиба Ю.А. Основи екології: навч. посіб. Київ: Каравела, 2006. 368 с.
2. Назаренко О.В., Іванченко А.В. Застосування торфу в технології очищення стічних вод від фосфатів. Матеріали VIII науково-практичної конференції «Майбутній науковець – 2017». Київ, 2017. С. 358–359.
3. Спосіб глибокої доочистки стічних вод з високим вмістом фосфатів: пат. 74350 Україна. № 2012 04284; заявл. 06.04.2012; опубл. 25.10.2012, Бюл. № 20.
4. Спосіб біохімічної очистки стічних вод: пат. 55649 Україна. № 2010 05380; заявл. 15.05.2010; опубл. 27.12.2010, Бюл. № 24.
5. Дикаревский В.С., Петров Е. Г. Очистка природных и сточных вод с использованием алюмосиликатного адсорбента, активированного магнием. Очистка природных и сточных вод: тезисы Всесоюзного научно-технического совещания. Москва, 1989. С. 11–13.
6. Іванченко А.В. Методичні вказівки виконання лабораторних робіт з дисципліни «Технологія питної і технічної води» для студентів спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія», 101 «Екологія» всіх форм навчання. Кам'янське: ДДТУ, 2016. 12 с.
7. ГОСТ 4389-72. Вода питьевая. Методы определения содержания сульфатов. Введ. 1974-01-01. Москва: Изд-во стандартов, 2003. 8 с.
8. ГОСТ 4245-72. Вода питьевая. Методы определения содержания хлоридов. Введ. 1974-01-01. Москва: Изд-во стандартов, 2001. 6 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ АДсорбЦИОННОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЖИДКИХ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

Статья посвящена исследованию технологии адсорбционной переработки жидких фосфорсодержащих отходов. Указана актуальность проблемы повышения степени очистки городских сточных вод от загрязняющих веществ неорганического происхождения. Впервые выявлены кинетические закономерности процесса адсорбционного извлечения фосфатов, сульфатов и хлоридов из водных сред. На основании экспериментальных исследований для промышленного внедрения рекомендуется использовать торф в качестве адсорбента для переработки жидких фосфорсодержащих отходов. Осадок после адсорбции можно использовать в качестве сырья для получения новых видов органических и биоминеральных удобрений.

Ключевые слова: фосфаты, сульфаты, хлориды, жидкие отходы, адсорбент.

RESEARCH OF TECHNOLOGY OF ADSORPTIONAL PROCESSING OF LIQUID PHOSPHORUS WASTES

The article is devoted to research of technology of adsorption processing of liquid phosphorus-containing wastes. The urgency of the problem of increasing the degree of purification of urban sewage from pollutants of inorganic origin is noted. For the first time the kinetic regularities of the process of adsorption extraction of phosphates, sulphates and chlorides from aqueous media were revealed. Based on experimental studies for industrial application, it is recommended to use peat as an adsorbent for the processing of liquid phosphorus-containing waste. The sludge after adsorption can be used as a raw material for obtaining new types of organic and biomineral fertilizers.

Key words: phosphates, sulfates, chlorides, liquid waste, adsorbent.