



УДК 628.315

Андреева С.А. – кандидат технических наук, доцент

E-mail: saandreeva@mail.ru

Хузиахметова К.Р. – студент

E-mail: Karina261996@mail.ru

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

Адрес организации: 420043, Россия, г. Казань, ул. Зеленая, д. 1

Комплексный подход к очистке высококонцентрированных сточных вод

Аннотация

Статья посвящена определению условий требуемой глубины физико-химической очистки сточных вод от органических примесей, обеспечивающих повышение их доступности для биodeградации. Показана возможность извлечения из сточных вод фенола и других органических примесей. Предложенная методика экстракционной очистки способствует повышению качества эффективности и интенсивности протекания процесса обезвреживания стоков. Использование методики закисления производственных сточных вод позволяет снизить растворимость органических веществ в воде, упростив тем самым процесс удаление примесей из очищаемой воды.

Ключевые слова: сточные воды, окисление, экстракция, степень очистки, концентрация, химический состав, исследования, сложность компонентного состава, химическое потребление кислорода.

Введение

Вопросы комплексной очистки сточных вод особенно актуальны в последние годы, в связи с тем, что экологические требования к степени очистки используемой воды предприятиями постоянно ужесточаются. Трудности решения вопросов очистки стоков безусловно связаны со сложностью и непостоянностью состава, а также внушительными экономическими затратами на аппаратное оформление и реагенты. Многообразие систем по химическому составу и условиям образования диктует проведения индивидуальных исследований для каждого конкретного случая. Многокомпонентность состава сточных вод не позволяет применять стандартные технологии водоочистки и требуют комплексного подхода к способам очистки.

Основная часть

Задача очистки промышленных сточных вод от растворенных в воде органических веществ представляет собой одну из наиболее значимых и одновременно труднорешаемых. Вопреки тому, что по данной теме ежегодно публикуется не малое количество и отечественных и зарубежных разработок, данную задачу нельзя считать решенной. Оснований этому несколько. Во-первых, системы очень разнообразны по своему компонентному составу и факторам образования и вызывают необходимость выполнения отдельных изысканий для каждого конкретного случая. Во-вторых, химический состав стоков чаще всего не постояен, ввиду особенностей технологических процессов и прохождения большого количества побочных реакций. В-третьих, сама технология очистки стоков предполагает соблюдение определенных условий, которые не всегда возможно соблюсти на практике. И еще одна важная причина остростоящего вопроса очистки стоков – это большая затратность реагентов и аппаратного оформления. Зачастую упускается вопрос экологичности самого процесса очистки стоков, поскольку необходима регенерация используемых реактивов, переработка или захоронение отходов. Совокупность перечисленных причин создает большие сложности в организации процесса полной очистки воды для большинства предприятий. Поэтому поиск новых эффективных, экологичных и экономичных способов очистки промышленных сточных вод является по-прежнему актуальным.

Как правило, в фундаментальных исследованиях по данной проблеме рассматриваются модельные системы, состоящие из воды и основной примеси. Наличие

сопутствующих веществ в стоке, обуславливающих сложность компонентного состава системы в большинстве случаев не учитывается. Трудность оценки и учета взаимного влияния таких компонентов на процессы идущие внутри системы осложняют процесс очистки сточных вод или делают его не возможным на практике. Таким образом, вещества присутствующие в стоках в том или ином количестве, а так же качестве (диссоциированном и недиссоциированном виде) препятствуют применению стандартных технологий водоочистки и требуют комплексного подхода к способам очистки сточных вод сложного состава [1].

Исследуя сточные воды производства стирола, нами была обнаружена не стабильность основных физико-химических характеристик (табл.)

Таблица

Физико-химические характеристики сточной воды производства стирола

№	Показатели	Пробы					
		1	2	3	4	5	6
1	Внешний вид	корич. прозрач. жидкость	корич. жидкость с оранжев пленкой на поверхности	красн. мутная жидкость	бесцв. жидкость с темной маслянист. пленкой на поверхности	желто-корич. мутная жидкость	темно-корич. жидкость
2	pH	9,00	9,00	9,52	6,20	9,28	10,96
3	ХПК, гО ₂ /л	92,30	74,44	94,20	31,22	57,71	892,00
4	ХПК после отделения взвешенных частиц, гО ₂ /л	92,30	68,47	89,25	27,94	54,35	868,00
5	Сухой остаток, г/л	48,10	32,40	44,70	13,10	18,60	97,00
6	Прокаленный остаток, г/л	17,90	18,70	17,20	6,70	7,50	42,00

Из таблицы видно, что среднее значение показателя химического потребления кислорода (ХПК) изменяется в широких пределах и может достигать 900 г О₂/л, что указывает на наличие высоких концентраций органических компонентов в пробах сточных вод и их многокомпонентности.

Наше исследование посвящено определению условий и требуемой глубины очистки сточных вод, обеспечивающих наибольшую доступность стоков для последующей биодegradации.

Для определения природы компонентного состава сточной воды было проведено разделение примесей путем перегонки стока досуха. Результаты показали, что 30 % от показателя ХПК составляет вклад органических соединений, летучих с водяным паром, а 70 % ХПК формируют примеси органики, содержащиеся в остатке. Остаток перегонки представляет собой вязкую маслянистую массу темно-коричневого цвета. Полученные данные позволяют говорить о том, что большая часть примесей представляет собой органические соединения, имеющие высокую температуру кипения и не образующие с водой азеотропных смесей.

Поиск способа очистки промышленного стока производства стирола проводили путем апробации методов, широко применяемых в технологии очистки сточных вод от эмульгированных и растворенных органических примесей, таких как перегонка, жидкофазное и паровое окисление, озонирование, экстракция [2]. В промышленности широко применяется энергоемкий метод выпарки при котором из паровой фазы получается концентрат и чистая вода. Температура данного термического парового окисления органических примесей равна 800-1000 °С, при этом испарение сточной воды в реакторе происходит при избытке воздуха, что и делает такой метод экономически затратным. Пользуются таким методом в случае, когда стоки, загрязненные

углеводородами уже имеют необходимую температуру или в тех случаях, когда требуется получать высокочистую воду для специальных целей. Жидкофазное окисление позволяет очищать воду с достаточно высоким диапазоном концентраций от сотен мг/л до нескольких г/л, причем без увеличения времени пребывания в реакторе. Процесс ведется при температуре 200-300 °С и давлении 10-15 МПа, при этом степень очистки сточных вод может достигать порядка 80-100 %. Однако, наряду с достоинством такого метода – возможностью полного обезвреживания стоков, данный способ очистки предполагает использование сложной аппаратуры, изготовленной из дорогих конструкционных материалов. Кроме того весь тракт высокого давления требует использования высоколегированных сталей. Часто для глубокой очистки сточных вод с малой концентрацией органических веществ используется метод озонирования. Необходимо учитывать, что в таком способе очистки могут оставаться промежуточные продукты окисления углеводородов, если состав органики в сточных водах был более сложным. Данные продукты не поддаются дальнейшему разрушению, а они более опасны и токсичны, чем исходные вещества. При несоблюдении времени контакта очищаемой воды с озоном, реакция окисления идет не до конца, то есть не до образования углекислого газа и воды, и выделяются очень опасные кислородсодержащие органические соединения. В данном случае сточные воды имеют не стабильный химический состав, что делает процесс их очистки озоном невозможным, поскольку описанный процесс имеет высокую чувствительность к составу загрязнений. В промышленности широко применяют экстракцию, которая заключается в разделении смеси твердых или жидких веществ с использованием избирательных (селективных) растворителей. Более эффективна экстракция смесью двух растворителей, чем применение отдельных веществ (синергетический эффект). Для этого используются вещества, выступающие в качестве растворителей органических компонентов состава очищаемой воды. Такими веществами чаще всего выступают бензол, этилбензол, простые и сложные эфиры, антраценовое масло, бутилацетат. Основную роль в процессе экстракции играет водородный показатель (рН) сточной воды, так как он влияет на изменение растворимости веществ и взаимной растворимости органической и водной систем. Достоинством метода экстракции является возможность разделения смесей, состоящих из близкочисляющих компонентов, высокая степень очистки (80-90 %), простота аппаратуры и доступность ее автоматизации [3, 4, 5]. Таким образом, проанализировав описанные методы очистки концентрированных сточных вод, нами был выбран метод экстракции с предварительным закислением стока. Именно этот метод представляет практический интерес, поскольку в качестве растворителя может применяться имеющийся на производстве этилбензол.

В процессе проведения экспериментов установлено, что подкисление стока минеральными кислотами позволяет выделить из воды, в отдельную фазу, значительную часть органических составляющих компонентов примесей сточных вод. Эти примеси хорошо растворяются в органических растворителях и растворах щелочей. Количество выделяемой органической фазы зависит от глубины подкисления стока. Вероятно, при высоких значениях рН (щелочная среда) сточной воды эти примеси находятся в диссоциированной форме, а при подкислении переходят в недиссоциированную форму, и обладая малой растворимостью в воде, образуют отдельную фазу.

Для определения природы компонентов, выделяемых из подкисленной сточной воды и остающихся в водной фазе, был выполнен хроматографический анализ. Хроматограммы представлены на рис. 1-2.

Анализ показал, что органическая фаза состоит главным образом из этилбензола (15,138), фенола (18,676), метилфенилкарбинола (21, 747) и ацетофенона (21,802). Водная фаза содержит в основном этанол (3,115), фенол (18,581), пропиленгликоль (9,911) и метилфенилкарбинол (21,408).

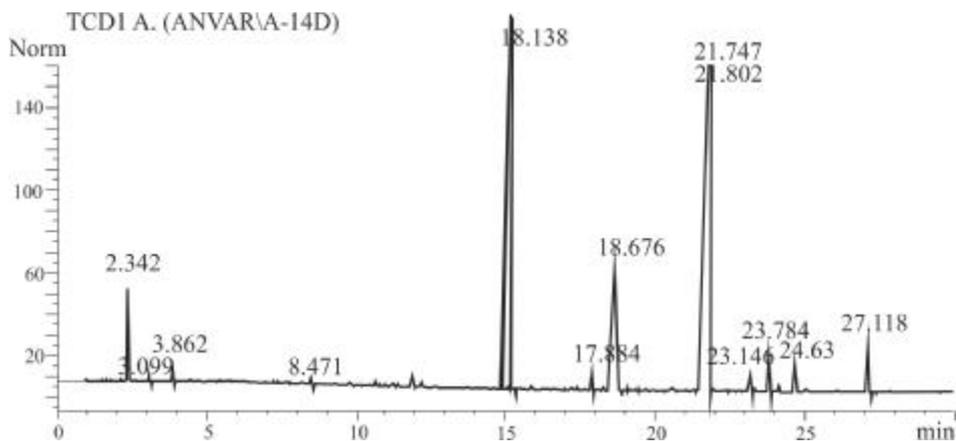


Рис. 1. Хроматограммы примесей сточных вод содержащихся в органической фазе

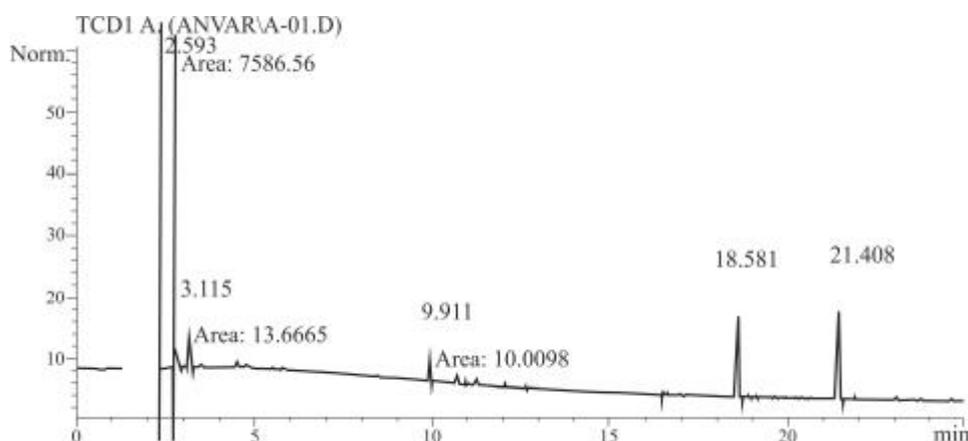


Рис. 2. Хроматограммы примесей сточных вод содержащихся в водной фазе

Обнаружено, что выделяемые из подкисленного стока органические компоненты имеют плотности, незначительно отличающиеся от плотности воды, в связи с этим органические составляющие плохо отделимы от водной фазы простым отстаиванием. В опытах наблюдалось всплывание, прилипание или размазывание по стенкам реакционной емкости выделяемых органических компонентов смеси, что в свою очередь осложняет процесс отделения примесей простым отстаиванием. Для надежного извлечения выделенных компонентов необходимо использовать органические растворители. Из выделенных компонентов фенол является самым токсичным. Фенол оказывает губительное действие на микро и макроорганизмы, поэтому производственные стоки с наличием в них такого компонента с трудом поддаются биологическому обезвреживанию [6, 7]. Содержание фенолов в сточных и природных водах, в воздухе промышленных предприятий строго контролируется. Даже небольшое присутствие канцерогенов фенольного ряда делает вкус и запах воды, а так же и мяса рыб неприятным, вызывая настороженность их использования человеком. При окислении фенолов затрачивается большое количество кислорода растворенного в воде. Заниженное содержание кислорода в водоеме приводит к гибели живущих в нем микроорганизмов, в том числе и активного ила на станциях биологической очистки, вызывая тем самым недоступность таких стоков для биодеградации [8, 9].

Одним из эффективных способов очистки фенольных сточных вод является экстракция фенолов органическими растворителями. Поэтому подбор растворителя вели с учетом возможности максимального извлечения фенолов из сточных вод в целях повышения эффективности дальнейшей биологической очистки. Мы сравнили эффективность очистки стока этилбензолом, октиловым спиртом, бутил и амилацетатом. Принимая во внимание роль подкисления стока в создании условий выделения из воды примесей, мы исследовали влияние глубины подкисления на степень очистки воды и

природы растворителя на эффективность экстракции. Степень очистки стока контролировали по величине ХПК. В ходе эксперимента рН изменяли в широких пределах от 1 до 10. Объем растворителя, приливаемого к сточной воде, составлял 10 % от объема стока. Полученные результаты представлены на рис. 3.

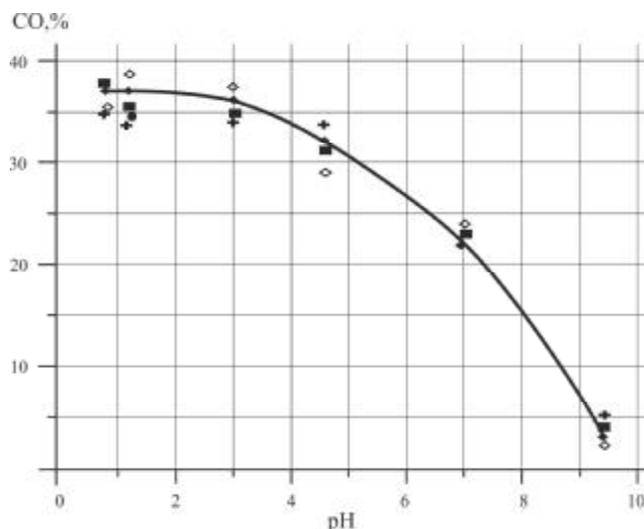


Рис. 3. Зависимость степени очистки по показателю ХПК от рН сточной воды и природы экстрагента.

Экстрагенты: этилбензол (◇); октиловый спирт (●); бутилацетат (+); амилацетат (◆)

Анализ опытных данных показал, что максимальный эффект очистки достигается в области низких значений рН очищаемых вод. Природа органического растворителя не оказывает существенного влияния на степень очистки стока от трудноокисляемых компонентов примесей стоков. В результате поставленных экспериментов по очистке сточных вод удалось снизить показатель загрязненности трудноокисляемыми органическими веществами (ХПК=40гО₂/л). Возможность достигать такого уровня степени очистки позволяет направлять стоки на дальнейшую доочистку с помощью биологического обезвреживания.

Заключение

1. Очистка сточных вод, загрязненных органическими веществами должна носить комплексный характер, учитывающий многокомпонентность состава.
2. На основании требований предъявляемых к состоянию воды и ее объему подбирается наиболее эффективный и экономичный метод очистки
3. Эффективность экстракционной очистки стоков нагруженных органическими компонентами возрастает с понижением уровня водородного показателя рН (кислотности).
4. Природа органического растворителя – экстрагента не оказывает существенного влияния на степень экстракционной очистки сточных вод.

Список библиографических ссылок

1. Ахметова Р.Т., Строганов В.Ф., Медведева Г.А. Техника и технология утилизации и переработки промышленных отходов в композиционные материалы строительного назначения: Монография. – Казань: Изд-во КГАСУ, 2015. – 164 с.
2. Бродский В.А., Кондратьева Е.С., Якушин Р.В., Курбатов А.Ю., Артёмкина Ю.М. Анализ перспективных физико-химических методов обработки и обезвреживания воды, содержащей высокотоксичные химические вещества и микроорганизмы // Химическая промышленность сегодня, 2013, № 2. – 52 с.

3. Современные технологии очистки природных и сточных вод; библиогр. Список лит. / Научная библиотека ЮЗГУ; сост. Е.И. Колесникова. – Курск: ЮЗГУ, 2011.
4. Будыкина Т.А. Процессы и аппараты защиты гидросферы: учебное пособие. – М.: Академия, 2010. – 288 с.
5. Молоканов Д.А. Комплексный подход к очистке сточных вод // Экология производства, 2011, № 5. – С. 79-81.
6. Новрузов К.М. Основы экстракционной очистки высоконцентрированных сточных вод // Вода: химия и экология, 2009, № 12. – С. 35-39.
7. URL: <http://medwiki.com/> (дата обращения: 25.10.2015).
8. Михалева М.С., Егуткин Н.Л. Сравнительная эффективность экстрагентов фенола при его извлечении из водных растворов // Башкирский химический журнал, 2013, № 1, том 15. – С. 70-72.
9. Грушко Я. М. Вредные органические соединения в промышленных сточных водах: справочник. – М.: Химия, 1989. – 286 с.

Andreeva S.A. – candidate of technical sciences, associate professor

E-mail: saandreeva@mail.ru

Khuziakhmetova K.R. – student

E-mail: Karina261996@mail.ru

Kazan State University of Architecture and Engineering

The organization address: 420043, Russia, Kazan, Zelenaya st., 1

An integrated approach to the purification of highly concentrated wastewater

Resume

The integrated waste water treatment is particularly relevant in recent years, due to the fact that environmental requirements for the purity of the water used by enterprises are constantly being tightened. Difficulties address wastewater certainly associated with the complexity and instability of the composition, as well as imposing economic costs on hardware design and reagents. The variety of systems on the chemical composition and the conditions of education dictates of individual studies for each case. The multicomponent composition of the wastewater does not allow the use of standard technology of water treatment and require a comprehensive approach to methods of cleaning. The article is devoted to the definition of conditions required depth physical and chemical treatment of wastewater from organic impurities that enhance their accessibility to biodegradation. The possibility of extracting phenol from waste water and other organic impurities. The proposed method of extraction process improves the quality and efficiency of the intensity of the process of neutralization of effluents. Using the techniques of acidification of industrial waste water reduces the solubility of organic substances in the water, thereby simplifying the process of removing impurities from the treated water.

Keywords: wastewater, oxidation, extraction, purification rate, concentration, chemical composition, research, the complexity of the component composition, the chemical oxygen demand.

Reference list

1. Akhmetov R.T., Stroganov V.F., Medvedev G.A. Technique and technology of processing and recycling of industrial waste in composite materials constructions: Monograph. – Kazan: KGASU, 2015. – 164 p.
2. Brodsky V.A., Kondratyev E.S., Jakushin A.V., Kurbatov A.Yu., Artemkina Yu.M. Analysis of promising physical and chemical methods of treatment and disposal of water containing toxic chemicals and microorganisms // *Chimiheskaya promishlennost segodnia*, 2013, № 2. – 52 p.
3. Current technologies to clean water and sewage; refs. List litas. / Scientific Library SWSU; comp. E.I. Kolesnikova. – Kursk: UZGU, 2011.

4. Budykina T.A. Processes and devices of protection of hydrosphere: educational posobie. M.: The Academy, 2010. – 288 p.
5. Molokanov D.A. An integrated approach to wastewater treatment. // *Ecologiya proizvodstva*, 2011, № 5. – P. 79-81.
6. Novruzov K.M. Fundamentals of extraction process highly concentrated waste water // *Water; chemistry and ecology*, 2009, № 12. – P. 35-39.
7. URL: <http://medwiki.com> (reference date: 25.10.2015).
8. Mikhalev M.S., Egutkin N.L. Comparative efficiency of extractants phenol during the extraction from aqueous solutions // *Bashkirskiy himicheskiy jurnal*, 2013, № 1, Vol. 15. – P. 70-72.
9. Grushko Y.M. Harmful organic compounds in industrial waste waters: a handbook. – M.: Himiya, 1989. – 286 p.