

УДК 628.336.515:658.567

Я.В. ОСТРОВКА, начальник лаборатории

ПП «Химпоставщик», г. Рубежное, Луганская обл.

В.И. ОСТРОВКА, старший преподаватель, **А.В. МОРОЗ**, ассистент,

В.И. ШВЕЦ, канд. хим. наук, доцент, заместитель директора по научной работе,

Е.В. ПОПОВ, докт. техн. наук, профессор, заведующий кафедрой

Институт химических технологий Восточно-Украинского национального университета им. В.Ю. Даля,
г. Рубежное, Луганская обл.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДООЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД АКТИВИРОВАННЫМИ УГЛЯМИ

Исследован процесс обработки сточных вод различными активированными углями для глубокой доочистки после биологической очистки. Изучено преобладающее влияние различных факторов на степень и глубину обесцвечивания и доочистки сточных вод от остаточных органических веществ.

Ключевые слова: сточные воды, доочистка, активированные угли, адсорбция, цветность.

На процесс глубокой доочистки сточных вод активированными углями после биологической очистки может влиять ряд факторов. Авторами проведено исследование влияния pH на степень доочистки и обесцвечивания активированными углями биологически очищенных сточных вод анилинокрасочных предприятий.

Перед проведением экспериментов образцы сточных вод обрабатывались растворами хлористоводородной кислоты или гидроксида натрия для создания определенной величины pH. Влияние pH сточных вод на степень доочистки оценивалось по степени обесцвечивания и снижения содержания органических веществ ($XPK_{\text{отр}}$) в пробах воды после адсорбции с активированными углями. Смесь пробы воды с активированными углями встряхивалась в аппарате в течение 6 часов до установления адсорбционного равновесия. После этого проба отфильтровывалась от углей и определялись ее цветность и содержание органических веществ.

Активированный уголь в некоторых случаях может влиять на изменение pH жидкости, находящейся с ним в контакте, из-за адсорбции неорганических и органических основных или кислотных соединений – адсорбция возрастает с увеличением количества угля. Устанавливаемое в процессе эксперимента значение pH может, в свою очередь, влиять на адсорбционное равновесие и, следовательно, на процесс обесцвечивания сточной воды. Исходя из этого, до измерения цветности фильтрата измерялась величина pH и, в случае необходимости, концентрация водородных или гидроксильных ионов восстанавливалась до величин pH исходных растворов.

Важным параметром, оказывающим существенное влияние на величину адсорбции, является время установления адсорбционного равновесия. Предварительно определено, что адсорбционное равновесие при обесцвечивании и доочистке сточных вод от органических веществ (по показателю XPK и продолжительности) состав-



ляет 6 часов и, следовательно, длительность контакта активированных углей со сточной водой – также 6 часов.

Обработка полученных данных проводилась при помощи известного уравнения Фрейндлиха [1]

$$\frac{X}{m} = K \cdot C^n, \quad (1)$$

где X – количество адсорбированного вещества (в градусах – для цветности и в мгO_2 – для ХПК);

m – масса адсорбента, г;

K, n – константы;

C – равновесная концентрация в растворе после адсорбции, град, $\text{мгO}_2/\text{л}$;

X/m – концентрация в адсорбированном слое или количество сорбированного вещества, приходящееся на единицу веса адсорбента, град/г, $\text{мгO}_2/\text{г}$.

Прологарифмировав уравнение (1), получим

$$\lg \frac{X}{m} = \lg K + \frac{1}{n} \lg C, \quad (2)$$

в соответствии с которым о величине адсорбции тех или иных веществ можно судить по константам K и n .

Полученные в процессе проведенных исследований данные свидетельствуют о незначительном влиянии величины pH на степень доочистки сточных вод (рис. 1, I).

Как в случае обесцвечивания сточных вод, так и при снижении ХПК_{вхр} величина удельной адсорбции практически одинакова во всем интервале pH. Это свидетельствует о том, что степень ионизации органических соединений, находящихся в сточных водах после биологической очистки, мало изменяется с изменением pH. На основании полученных данных все последующие исследования по доочистке сточных вод проводились при pH=7,5–8,5, устанавливаемом в результате биологической очистки сточных вод.

Для выбора наиболее эффективного адсорбента были сняты изотермы адсорбции на различных углях.

Величина адсорбции оценивалась по снижению цветности и ХПК_{вхр} сточных вод. Все активированные угли, за исключением активированного антрацита, одинаково снижают цветность и ХПК_{вхр}. Активированные же антрациты оказались наиболее эффективными по снижению ХПК_{вхр}, т.е. при общей очистке сточных вод от суммы органических веществ. Наибольшей удельной величиной адсорбции (как при обесцвечивании, так и при снижении величины ХПК_{вхр}) обладает активированный антрацит (рис. 1, II, III), полученный на пилотной установке НАН Украины.

Несколько по-иному проявляет себя адсорбент из антрацитовых углей, емкость которого по органическим веществам, определяющим цветность и ХПК_{вхр} воды, значительно ниже, чем у других изученных адсорбентов, что объясняется невысокой степенью активации исходного сырья при существующем технологическом режиме его получения. Несмотря на довольно низкую сорбционную емкость этого адсорбента, было проведено исследование условий его применения для очистки сточных вод, поскольку планируется его использование в промышленном масштабе как дешевого адсорбента. Для сравнения полученных данных параллельно проводились аналогичные исследования на активированном угле марки КАД-йодный.

Исследована также динамика адсорбции биологически очищенных сточных вод в неподвижном слое активированных углей. Получены экспериментальные кривые адсорбции биологически очищенных сточных вод на активированных углях марки КАД-йодный и активированных антрацитах (характерные параметры для оценки эффективности и доочистки сточных вод – цветность воды и величина ХПК_{вхр}).

Экспериментальные данные анализировались с помощью уравнения Шилова [2–4]

$$Q = KZ - \tau, \quad (3)$$

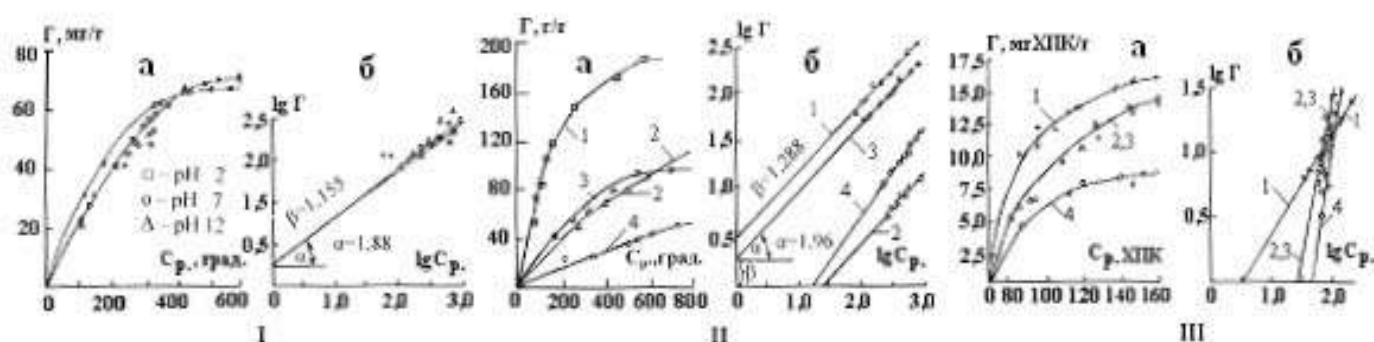


Рисунок 1 – Изотермы адсорбции (а) и логарифмы величина адсорбции (б) по цветности при различных значениях pH на угле марки КАД-йодный (I), по цветности (II) и ХПК (III) на различных марках углей:

1 – активированному антрациту НАН Украины; 2 – активированному углю марки БАУ;

3 – активированному антрациту промышленного производства; 4 – активированному углю марки КАД-йодный

после преобразования принимающего вид

$$V_{пр} = KZ - V, \tag{4}$$

где $V_{пр}$ – объем до проскока ($дм^3$), пропущенный через слой длиной в 1 м;

K – коэффициент защитного действия слоя, $м^3/м^2$;

V – потеря объема до проскока за счет эффекта, вносимого защитным действием начальных участков сорбента, $дм^3$.

Величины K и Z определяются из графика в координатах $V_{пр} - Z$; величина V – как отрезок на оси ординат; K – по тангенсу угла наклона, образуемого прямолинейным участком кривой и осью абсцисс. Зная высоту слоя Z , можно рассчитать величину $V_{пр}$, которая определяет частоту регенерации насыщенного активированного угля.

Уравнение Шилова (3) может быть записано как

$$Q = K \cdot (Z - h), \tag{5}$$

где h – «мертвый слой» активированного угля (неиспользованная длина слоя сорбента), м.

В табл. 1 приведены значения коэффициентов в уравнении Шилова на различных адсорбентах при различных скоростях потоков биологически очищенных сточных вод, подвергаемых адсорбционной доочистке.

По значениям коэффициентов в уравнении Шилова можно рассчитать рациональную длину колонны Z по уравнению (4)

$$Z = \frac{V_{пр} + V}{K} \tag{6}$$

На основании лабораторных и опытно-промышленных исследований была определена удельная динамическая емкость углей марки КАД-йодный и активированного антрацита. Исследования проводились на установке, состоящей из трех соединенных последовательно адсорбционных колонн высотой 2 м и диаметром 0,3 м каждая. Высота слоя угля в каждой из колонн – 1,5 м, через каждые 0,25 м предусмотрены точки отбора проб. Скорость фильтрования сточной воды через слой угля – 5 м/час. Экспериментальные данные приведены в табл. 2.

Таблица 1 – Значения коэффициентов в уравнении Шилова при глубокой доочистке сточных вод, прошедших биологическую очистку

Адсорбенты	Скорость потока в колонках, м/час								
	4			6			10		
	Значения коэффициентов в уравнении Шилова								
	K	V, $дм^3$	$h \times 10^{-1}$, м	K	V, $дм^3$	$h \times 10^{-1}$, м	K	V, $дм^3$	$h \times 10^{-1}$, м
По цветности (град.)									
Уголь марки КАД-йодный	1,19	0,6	4,0	0,81	0,40	4,2	0,50	0,45	6,8
Активированный антрацит НАН Украины	1,05	0,6	4,2	0,84	0,55	4,9	0,67	0,60	6,3
Активированный антрацит обогатительной фабрики	0,58	0,6	6,8	0,40	0,50	8,8	0,22	0,30	10,9
По ХПК_{бихр}									
Уголь марки КАД-йодный	0,95	0,85	7,6	0,66	0,7	8,0	0,38	0,4	8,8
Активированный антрацит НАН Украины	0,78	0,6	4,9	0,55	0,55	7,0	0,30	0,45	10,5
Активированный антрацит обогатительной фабрики	0,36	0,4	7,4	0,24	0,3	7,15	0,14	0,11	11,14

Таблица 2 – Динамическая емкость активированных углей при доочистке биологически очищенных сточных вод*

Высота слоя угля в колонне, м	Вес угля в колонне, кг	Сорбировано веществ		Динамическая адсорбционная емкость (%), по ХПК _{бихр}
		по цветности, тыс. град/кг	по ХПК _{бихр} , г/кг	
КАД-йодный				
0,25	12,36	47	52	5,2
0,50	24,72	62	77	7,7
0,75	37,10	87	93	9,3
1,00	49,63	103	104	10,4
1,25	75,24	151	118	11,8
1,50	88,10	216	130	13,0
1,75	100,20	287	137	13,7



Таблица 2 – Продолжение

Высота слоя угля в колонне, м	Вес угля в колонне, кг	Сорбировано веществ		Динамическая адсорбционная емкость (%), по ХПК _{бихр}
		по цветности, тыс. град/кг	по ХПК _{бихр} , г/кг	
Активированный антрацит НАН Украины				
0,25	13,60	52	58	6,4
0,50	27,20	67	83	8,3
0,75	40,81	93	99	9,9
1,00	54,60	108	111	11,1
1,25	82,76	159	123	12,3
1,50	96,91	221	135	13,5
1,75	110,22	294	144	14,4
2,00	124,63	330	149	14,9
Активированный антрацит обогатительной фабрики				
0,25	14,30	22	24	2,4
0,50	28,58	30	36	3,6
0,75	42,93	41	44	4,4
1,00	57,43	50	51	5,1
1,25	87,06	72	58	5,8
1,50	101,94	105	68	6,8
1,75	115,90	135	74	7,4
2,00	131,10	151	82	8,2

* Для доочистки использовались промышленные сточные воды, прошедшие биологическую очистку. Цветность их до подачи на доочистку составляла 1100 градусов, содержание органических веществ (ХПК_{бихр}) – 420 гО₂/м³, величина – рН – 7,4

В процессе исследований отмечено образование анаэробных зон в слое гранулированного активированного угля, о чем свидетельствовало резкое снижение содержания в очищаемой воде растворенного кислорода – на выходе из третьей колонны количество его снизилось практически до нуля. Пробы активированного угля из первой колонны имели резкий запах сероводорода, как и сточная вода после адсорбционной доочистки. Из адсорбционных колонн, емкость активированного угля в которых была практически полностью исчерпана, отбирались пробы углей из нижней и верхней части. Пробы высушивались, после чего определялась их остаточная адсорбционная емкость по йоду. Затем навески (5·10⁻³ кг) предварительно высушенных проб углей подвергались регенерации кипячением в дистиллированной воде (2,5·10⁻⁵ м³) в течение 60 мин. После этого горячие растворы фильтровались и пробы углей сушились при температуре 103–105 °С. Высушенные образцы проб вновь анализировались на емкость по йоду. Полученные данные (табл. 3) свидетельствуют о том, что адсорбционная емкость образцов активированного угля, отобранного из нижней части колонны, несколько увеличивается после кипячения в дистиллированной воде, тогда как адсорбционная емкость образца угля из верхней части колонны практически не изменяется в процессе кипячения.

Регенерация горячей водой активированного угля из нижней части колонны сопровождается вымыванием из микропор высокомолекулярных веществ. Вследствие

Таблица 3 – Адсорбционная емкость активированных углей

Высота слоя угля в месте отбора пробы, м	Адсорбционная емкость отработанного угля, мас. % (по йоду)	
	без регенерации	после регенерации кипячением
0,25	4,1	4,3
0,50	4,3	4,3
0,75	4,6	4,7
1,00	4,8	4,8
1,25	5,2	5,4
1,50	6,1	8,6
1,75	7,4	9,6
2,00	9,6	15,2

этого освобождается доступ к переходным и микропорам – адсорбционная емкость образца угля увеличивается. Удалить же кипячением низкомолекулярные вещества, которые сорбированы в основном микропорами угля, практически невозможно, следовательно, и адсорбционная емкость такого образца практически не изменяется после регенерации путем кипячения в дистиллированной воде. Полученные данные указывают на то, что в процессе адсорбционной доочистки сточных вод заполнение адсорбционного пространства пор активированного угля происходит прежде всего за счет сорбции компонентов с высокой молекулярной массой, которые обладают также и более высокой энергией адсорбции. Процесс протекает в основном в нижних слоях активированного угля.

Вторым фактором, оказывающим влияние на возрастание динамической емкости активированного угля в колоннах, используемых для доочистки сточных вод, является биосорбция–биорегенерация. В процессе адсорбции на поверхности сорбента происходит поглощение не только органических веществ, но и различных микроорганизмов, присутствующих в сточных водах после биологической очистки, причем количество микроорганизмов на поверхности угля постоянно увеличивается. Прирост происходит не только за счет процесса сорбции, но и за счет роста микроорганизмов, что обусловлено наличием на поверхности адсорбента органических веществ, используемых микроорганизмами в процессе жизнедеятельности. Таким образом, на поверхности угля протекают процессы биологической деструкции сорбированных органических веществ в основном в анаэробных условиях, о чем свидетельствует значительное выделение сероводорода в слое активированного угля и отсутствие растворенного кислорода в очищенной воде. Процессы биологической деструкции сорбированных веществ сопровождаются частичной регенерацией адсорбента, что увеличивает адсорбционную емкость углей и способствует увеличению гидравлической нагрузки на адсорбционные колонны. Можно сделать предположение, что микроорганизмы, сорбированные на поверхности активированного угля, помимо регенерации его микропор, выделяют внеклеточные экзимы, которые диффундируют в переходные и микропоры угля, вызывая десорбцию органических веществ. Образующийся комплекс экзим-субстрат диффундирует обратно – из угля на поверхность. Однако детальный механизм процесса биорегенерации активированного угля при очистке сточных вод после биологической очистки достаточно полно не выяснен.

В процессе исследований на лабораторных установках было выявлено, что если адсорбционную колонну, активированный уголь в которой практически полностью насыщен адсорбированными веществами, оставить на некоторое время, прекратив подачу в нее сточной воды, то уголь в ней практически полностью восстановит свою адсорбционную емкость. Представляло интерес определение периода времени, в течение которого протекает практически полная биорегенерация активированного угля.

Исследования проводились следующим образом: через колонну с углем марки КАД-йодный до полного его насыщения пропускали сточную воду после биологической очистки, имеющей цветность 600–800 град. по бихроматно-кобальтовой шкале и $XPK_{\text{биокр}} = 180\text{--}200 \text{ гO}_2/\text{м}^3$. После выравнивания показателей на входе и выходе (по цветности и $XPK_{\text{биокр}}$) колонку герметично закрывали и выдерживали в течение определенного времени.

Периодически (один раз в трое суток) из средней части колонки отбирались пробы угля на анализ (емкость по йоду и по бензольной пробе). На рис. 2 представлены данные изменения емкости угля в процессе биологической регенерации.



Рисунок 2 – Влияние продолжительности обработки на степень биологической регенерации угля КАД-йодный по йоду (1) и по бензольной пробе (2)

Практически полное восстановление емкости активированного угля происходит через 20 дней после постановки его на регенерацию – за это время происходит регенерация не только поверхностных, но и переходных микропор.

Изотермы адсорбции *o*-нитроанилина на свежем активированном угле и на активированном угле после биологической регенерации мало чем отличаются друг от друга по величине предельной адсорбции (рис. 3). Из этого следует, что в процессах доочистки биологически очищенных сточных вод отработанный активированный уголь может быть регенерирован не только в процессе термической обработки, но и биологическим способом, что обуславливает его широкое применение в процессах доочистки сточных вод, прошедших биологическую очистку.

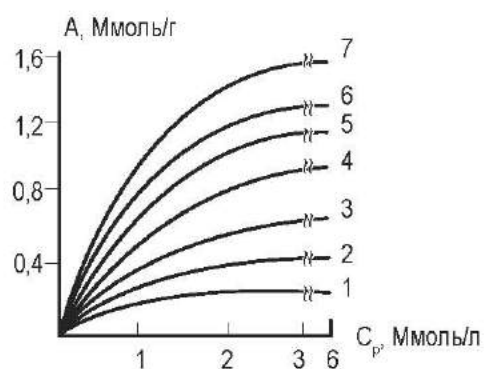


Рисунок 3 – Изотермы адсорбции *o*-нитроанилина на активированном угле марки КАД-йодный после биологической регенерации в течение: 2, 3, 4, 5, 6 и 4, 8, 12, 16, 24 суток соответственно; 1 – на угле до регенерации; 7 – на исходном угле



Следует заметить, что в исследованиях не было отмечено сильного биологического обрастания гранул активированного угля в процессе доочистки сточных вод и биорегенерации. Хотя первые порции сточной воды, прошедшие через слой угля после регенерации, имели запах сероводорода и содержали некоторое количество взвешенных частиц (микроорганизмов, отмерших в процессе биорегенерации без доступа кислорода), количество такой сточной воды было незначительным и составляло до 5 % от всего количества воды, подвергнутой доочистке.

Для подтверждения протекания биологических процессов в слое активированного угля в процессе доочистки биологически очищенных сточных вод проведены исследования, аналогичные вышеописанным, с той лишь разницей, что сточная вода перед подачей на доочистку стерилизовалась подкислением соляной кислотой. Подкисленная сточная вода отстаивалась в течение суток, нейтрализовалась и вновь отстаивалась. Выделившийся осадок затем отфильтровывали и фильтрат использовали для исследования адсорбции и биорегенерации угля (полученные данные представлены в табл. 4).

По данным (табл. 4), динамическая емкость активированного угля при адсорбционной доочистке сточных вод без стерилизации выше, чем после стерилизации. Этим подтверждается ранее сделанный вывод о том, что адсорбционная доочистка сточных вод без стерилизации сопровождается протеканием в слое активированного угля биологических процессов, что, в свою очередь, увеличивает адсорбционную емкость угля. При доочистке сточных вод после стерилизации процессы биологического характера на угле не протекают и его адсорбционная емкость не увеличивается.

Исследован также процесс биологической регенерации активированного угля, использованного для третичной доочистки сточных вод после стерилизации. Как следует из полученных данных (изотерма адсорбции о-нитроанилина – рис. 1, III), в процессе биорегенерации

емкость активированного угля повышается незначительно – это объясняется тем, что в данных условиях протекают только процессы диффузии сорбированных веществ с внешней поверхности угля в глубину его пор. При этом некоторое количество внешних пор освобождается, что и вызывает незначительное повышение емкости отработанного активированного угля. Косвенное подтверждение того, что в данном случае на угле не протекают биологические процессы, – отсутствие выделения сероводорода в период биорегенерации.

ВЫВОДЫ

Исследован процесс доочистки сточных вод анилиноокрасочных предприятий после биологической очистки вод летучей золой и шлаком ТЭЦ. Показано, что при интенсивности окраски сточных вод в 300–500 градусов по бихроматно-кобальтовой шкале применение летучей золы способствует эффективному уменьшению их цветности и остаточного содержания органических веществ ($XPK_{\text{бихр}}$).

Высокая степень доочистки сточных вод предприятий анилиноокрасочной промышленности после их биологической очистки может быть достигнута адсорбцией с использованием в качестве адсорбентов активированных углей. Такой способ доочистки обеспечивает практически полное обесцвечивание сточных вод и снижение содержания в них органических веществ ($XPK_{\text{бихр}}$) до 97 %.

Проведенными исследованиями показано, что доочистка биологически очищенных сточных вод адсорбцией сопровождается протеканием в плотном слое активированного угля биологических процессов и процессов регенерации угля, что способствует увеличению его динамической емкости и срока службы в цикле адсорбционной доочистки. Протекание биологических процессов в плотном слое угля может быть использовано для ре-

Таблица 4 – Изменение динамической емкости активированного угля КАД-йодный в процессе доочистки сточных вод, прошедших биологическую очистку*

Вес активированного угля в колонках, кг·10 ⁻⁶	Динамическая емкость при доочистке сточной воды						Прирост адсорбционной емкости активированного угля за счет биологических процессов, протекающих в слое угля, % по ХПК
	без предварительной стерилизации			предварительно стерилизованной			
	По цветности	По ХПК _{бихр}		По цветности	По ХПК _{бихр}		
град.10 ⁻⁶	гХПК	%	град.10 ⁻⁶	гХПК	%		
кг	кг		кг	кг			
10,0	263	128	12,8	237	120	12,0	0,8
20,0	284	136	13,6	264	126	12,6	1,0
26,5	312	139	13,9	294	131	13,1	0,8
35,0	327	144	14,4	301	137	13,7	0,7
50,5	349	150	15,0	314	143	14,3	0,7

* Цветность сточной воды перед доочисткой составляла 1100 град.; ХПК_{бихр} – 395 гО₂/м³

генерации отработанного угля от адсорбционных органических веществ, что позволит значительно сократить его потери, возникающие при термической регенерации.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Адамсон, А.** Физическая химия поверхностей / А. Адамсон. – М. : Мир, 1979. – 568 с.
2. **Ребиндер, П.А.** Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика. Избранные труды / П.А. Ребиндер. – М. : Наука, 1979. – 384 с.

Досліджено процес обробки стічних вод різним активованим вугіллям для глибокого доочищення після біологічного очищення. Вивчено переважний вплив різних факторів на ступінь та глибину знебарвлення та доочистки стічних вод від залишкових органічних речовин.

3. **Фролов, Ю.Г.** Курс коллоидной химии. (Поверхностные явления и дисперсные системы) / Ю.Г. Фролов. – М. : Химия, 1982. – 400 с.
4. **Комач, Л.Д.** Еколого-економічні основи технології утилізації і рекуперації промислових та побутових відходів. Управління та поводження з відходами / Л.Д. Комач, Є.В. Попов, В.І. Швець. – Хмельницький : Авіст, 2011. – 300 с.

Поступила в редакцію 21.12.2011

The process of sewage treatment by various activated carbons for deep purification after biological treatment is investigated. Predominant influence of various factors on the level and depth of bleaching and purification of sewage against residual organic substances is studied.