

УДК 667.2: 628.54

ДОСЛІДЖЕННЯ ПО ВИКОРИСТАННЮ ШЛАКІВ ТЕС ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ВИРОБНИЦТВ ОРГАНІЧНИХ НАПІВПРОДУКТІВ І БАРВНИКІВ

Назаренко О.С., Зайцева С.О.

STUDY ON USING THE SLAG TPP SEWAGE PRODUCTION OF ORGANIC INTERMEDIATES AND DYESTUFF

Nazarenko E.S. Zaitseva S.O.

В роботі вивчена можливість очистки промислових стічних вод із накопичувачів хімічного комбінату «Рубіжанський Краситель». Дослідження проводили з використанням відходів промисловості - виносу золи і шлаку від спалювання вугілля. Встановлено, що при контакті виносу золи із стічними водами проходить їх нейтралізація, а також очистка від органічних речовин за рахунок адсорбції та коагуляції. Ступінь знебарвлення стічних вод складає 91,4-96,7 %, а кількість органічних речовин у стічних водах (по ХСК) зменшується на 45-50 %. Запропоновано заповнювати накопичувачі золою та шлаком – відходами при спалюванні вугілля на ТЕС заводу «Заря» для рекультивації накопичувачів з одночасною очисткою стічних вод, які в них акумульовані.

Ключові слова: виробництво барвників, накопичувачі, стічні води, зола-виніс, знебарвлення, рекультивація.

1. Вступ. Технологія виробництва органічних напівпродуктів і барвників пов'язана із утворенням значної кількості високо мінералізованих, сильно забруднених високотоксичними органічними речовинами промислових стічних вод. Очищення таких стічних вод проводять на локальних та загально заводських очисних спорудах. Частину промислових стічних вод хімічного комбінату «Рубіжанський Краситель» довгий час акумулювали в накопичувачах. Це високо мінералізовані стічні води, які також вміщують сульфо-, нітро- та амінопохідні нафталінового, антрахінонового ряду, пластифікатори.

Накопичувачі промислових стічних вод на даний час являються основним джерелом забруднення довкілля у місті Рубіжне. Об'єм накопичувачів складає 1400 млн. м³, площа дзеркала 30 га, їх глибина складає 6,7 м. У літній період із поверхні накопичувачів проходить випаровування летких з парами води органічних речовин. Завдяки цьому карти накопичувачів №3 і №4 практично осушені. За даними державної санітарно-епідеміологічної служби у 2012 році питома вага проб, які перевищують гранично-допустимі

концентрації для атмосферного повітря населених місць, в місті Рубіжне складала: по двоокису азоту - 5,3 %, по сірчаній кислоті - 6,4 %, хлористому водню - 0,96 %, фенолу – 8 %, по аніліну та нітрохлорбензолу (речовини з канцерогенним впливом) – відповідно 6,9 % та 9,8 % [1]. Забруднення атмосферного повітря в місті призводить до зростання захворюваності населення. Захворюваність дітей у місті новоутвореннями в 2010 році перевищувала середній по області показник у 1,8 рази, районний - у 4,5 рази [2].

Накопичувачі бувшого ВАТ «Рубіжанський Краситель» розташовані на території заплавної тераси ріки Сіверський Донець, де знаходиться основне родовище підземних артезіанських вод. За 70 років акумуляції промислових стічних вод накопичувачі стали основним джерелом забруднення підземних вод органічними та неорганічними компонентами. Загальна площа забруднення підземних вод верхньокрейдяного водоносного горизонту фенолами у 2012 р. складала 9,9 км². Площа забруднення підземних вод алювіального водоносного горизонту аміно- і нітропродуктами становила 5,4 км² [1]. Тому проблема ліквідації та рекультивації накопичувачів промислових стічних вод є дуже актуальною.

2. Метою даної роботи було вивчення можливості використання виносної золи і шлаку від спалювання вугілля на ТЕС в якості адсорбентів і коагулянтів для очищення стічних вод із накопичувачів від органічних забруднюючих речовин. Використання золошлакових матеріалів у промисловості, будівельній індустрії та сільському господарстві - один із стратегічних шляхів вирішення екологічної проблеми в зоні роботи ТЕС [3]. Відомо, що золу і шлаки ТЕС можна використовувати для освітлення води [4]. Запатентований спосіб отримання залізо-алюмінієвого коагулянту із золи ТЕС або глини, який включає вилуговування оксидів металів

розчином сірчаної кислоти і хлориду натрію з подальшим його використанням для очищення стічних вод [5]. Встановлені оптимальні умови одержання змішаного коагулянту із металургійного шлаку для подальшої очистки стічних вод, забруднених нафтопродуктами [6].

В даній роботі використовували золу і шлак теплоелектростанції хімічного заводу «Зоря». Процес спалювання вугілля марки АШ складається із стадій підготовки, спалювання пиловидного вугілля, уловлювання виносу золи, видалення шлаку. Відходами є зола-виніс (кількість 5 т/добу) і шлак (кількість 3 т/добу). Такі відходи потребують утилізації або розміщення на полігонах.

3. Основні матеріали та результати досліджень. Проведено відбір і аналіз проб стічних вод із різних карт накопичувачів. Стічні води аналізували на реакцію середовища (по значенню рН), забарвленість їх визначали фотокolorиметричним методом в градусах біхроматно-кобальтової шкали. Вміст органічних речовин визначали по хімічному споживанню кисню (ХСК), вміст суми органічних і неорганічних речовин – по сухому залишку, вміст неорганічних речовин - по залишку після прожарювання. Аналізи проводили згідно стандартних методик [7]. В таблиці 1 приведені результати аналізів стічних вод із карт накопичувачів 1,2,5.

Таблиця 1

Фізико-хімічні показники забруднення промислових стічних вод із накопичувачів

№ карти накопичувача	рН, одиниці	Забарвленість, градуси	ХСК, мгО ₂ /дм ³	Сухий залишок, г/дм ³	Залишок після прожарювання, г/дм ³
1	2,93	3937	2160	62,0	53,6
2	3,88	2850	1920	55,8	48,3
5	5,60	1313	1626	33,1	28,9

Із приведених результатів аналізів можна зробити висновки, що стічні води у різних картах накопичувачів значно відрізняються по фізико-хімічному складу. У 1-ій і 2-ій картах накопичувачів знаходяться кислі промислові стічні води, які необхідно нейтралізувати. Всі стічні води мають підвищену забарвленість - від 1313 до 3937 градусів, концентрація в них органічних речовин (по ХСК) складає від 1626 до 2160 мгО₂/дм³, мінеральних речовин (по залишку після прожарювання) - від 28,9 до 53,6 г/дм³. Таким чином, для зменшення забруднення довкілля (повітря і підземних вод) такі води слід очистити.

У даній роботі були проаналізовані зола-виніс і шлак ТЕС хімічного заводу «Зоря». Зола – виніс (пиловидне вугілля - проба №1) характеризувалася такими показниками: середня зольність 29,6 %; насипна щільність 0,7 г/см³; у шлаку вугільного (проба №2), який представляє собою остекловані оксиди кремнію і інших металів, середня зольність

складала 92 %. Згідно технічних показників марки вугілля АШ (розміром 0-13 мм) у його золі міститься 0,9 % оксидів натрію, 2 % оксидів калію, 0,75 % оксидів кальцію, 0,99 % оксидів магнію всього - 4,75 % оксидів лужних і лужно - земельних металів; вміст SiO₂ - 50,7 %, Fe₂O₃ - 11,4 %, Al₂O₃ - 28,3 % [3].

Методика проведення експерименту була наступною: у конічні колби вносили по 100 см³ стічних вод з накопичувачів, певну кількість твердих відходів, витримували таку суміш протягом деякого часу, періодично аналізуючи водну фракцію. Вивчали вплив доз твердих відходів, а також часу контактування їх із стічними водами на ступінь очищення від органічних речовин. Були проведені досліди для співставлення ефективності дії пиловидного вугілля (золи-виносу №1) і шлаку (№2) при їх дозі 1:1 (по масі по відношенню до кількості стічних вод). На рис. 1 приведені данні по ступеню знебарвлення стічних вод із різних карт накопичувачів.

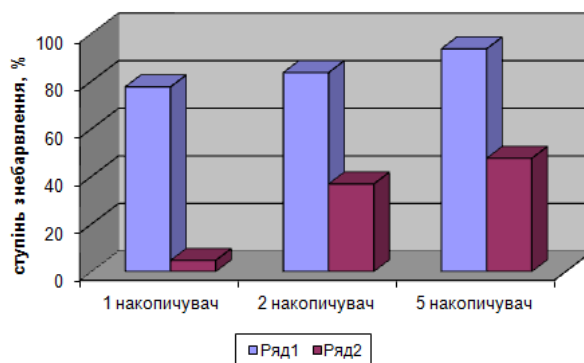


Рис. 1. Величини ступеню знебарвлення стічних вод для проб золи № 1 (ряд 1) і шлаку №2 (ряд2) при тривалості контакту - 12 діб

Із одержаних даних можна зробити висновок, що ступінь знебарвлення стічних вод золою-виносом (№1) майже в 2 рази вище ніж шлаком (№2). Зола-виніс - це частково активоване вугілля за рахунок видалення з нього легких органічних речовин при знаходженні в зоні високої температури. Була визначена адсорбційна ємність проб золи №1 і шлаку №2 в статичних умовах (перемішували 10 г золи з 100 см³ водного розчину о-нітроаніліну концентрацією 0,25 г/дм³). Ємність для золи №1 складала - 0,00865 г/г, для шлаку №2 - 0,000096 г/г, що у 90 разів менше.

Ступінь очищення також залежить від концентрації забруднюючих речовин у стічних водах. Кращі результати досягнуті при обробці стічних вод із карти №5 накопичувача, де концентрація забруднень найменша. В таблиці 2 приведені результати цієї серії дослідів.

Таблиця 2

Показники промислових стічних вод із накопичувачів після контакту з золою №1 і шлаком №2, доза 1:1

Показник	Карта №1		Карта №2		Карта №5	
	Зола №1	Зола №2	Зола №1	Зола №2	Зола №1	Зола №2
рН, одиниці	7,38	4,75	7,71	4,34	7,84	7,08
Ступінь знебарвлення, %	77,6	4,7	83,6	36,8	93,6	47,6
Ступінь очистки по ХСК, %	23	18,3	37,8	19,7	39,7	27,8

При контакті стічних вод із вугільною золою проходить процес нейтралізації кислот, які в них містяться. Як видно із наведених даних, зола №1 має більш лужні властивості у порівнянні із шлаком №2, за рахунок вмісту в ній оксидів лужних та лужно-земельних металів. На рисунку 2 приведена динаміка зміни рН стічних вод карти №2 накопичувача при тривалому контакті з золою №1.

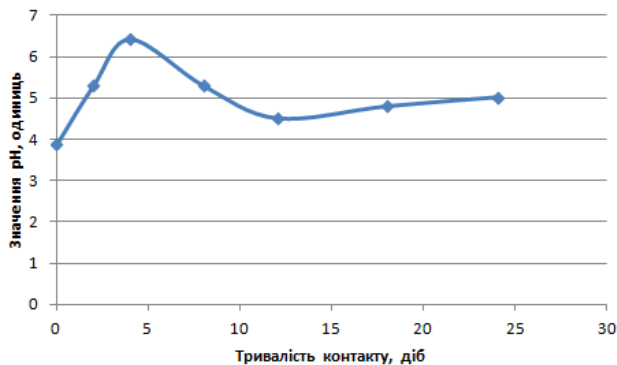


Рис. 2. Зміна величини рН стічних вод карти №2 накопичувача в процесі контакту із золою №1

Як видно із рисунка 2 величина рН збільшується від 3,88 до 6,4 одиниць за перші 4 доби. В процесі подальшого контакту величина рН стічних вод знижується (мінімальне значення - 4,5 одиниць), що може бути пояснено гідролізом сульфатів і хлоридів заліза а також алюмінію, отриманих у процесі нейтралізації оксидів металів золи. Процес гідролізу солей супроводжується виділенням сильних кислот та зниженням, при цьому, величини рН.

На рисунку 3 представлені данні по зміні забарвленості стічних вод при контакті з золою №1 (для цього досліді).

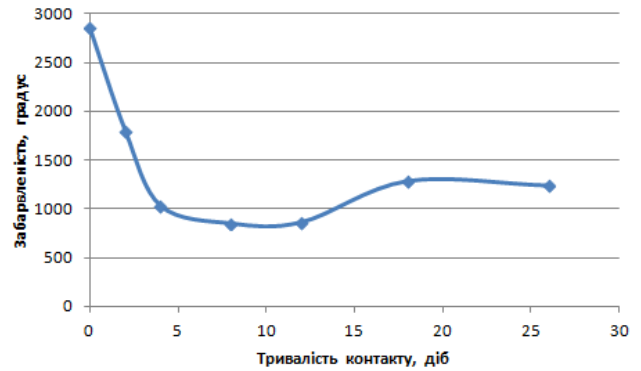


Рис. 3. Зміна забарвленості стічних вод карти №2 накопичувача в процесі контакту із золою №1

Із отриманих даних можна зробити висновок, що за перші чотири доби ступінь знебарвлення стічних вод досягає 65 %. В цей час проходить процес адсорбції основної частини органічних речовин із стічних вод. В подальшому (через 12) діб інтенсивність знебарвлення додатково знижується, ступінь очищення досягає 77,6 % через 12 діб. При цьому проходить процес коагуляційної очистки стічних вод з видаленням забруднюючих речовин в осад із гідроксидами заліза та алюмінію. При подальшому контакті (більше 12 діб) спостерігається незначне збільшення забарвленості стічних вод, що може бути зв'язано з утворенням комплексів органічних речовин із іонами заліза.

В роботі також вивчали вплив кількості доданої золи №1 на ступінь очищення стічних вод. Результати представлені на рисунку 4.

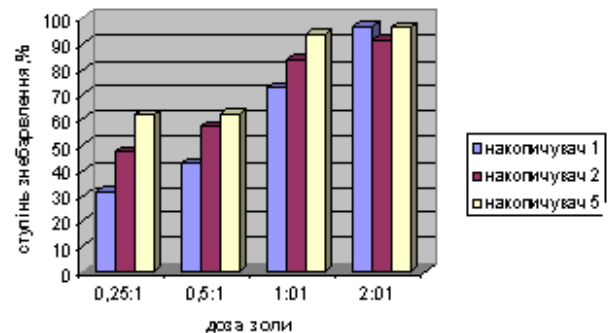


Рис. 4. Вплив кількості золи №1 на ступінь знебарвлення стічних вод

Отримані результати дозволяють зробити висновок, що зі збільшенням кількості доданої золи збільшується ступінь очищення води, яка досягала максимального значення при дозі 2:1 (по масі по відношенню до кількості стічних вод). Ступінь знебарвлення становить для стічних вод із різних карт накопичувачів 91,4-96,7 %, ступінь очищення по ХСК-45-50,5 %. В таблиці 3 наведені фізико-хімічні показники забруднення промислових стічних вод із карт накопичувачів після контакту із золою №1.

Таблиця 3

Фізико-хімічні показники промислових стічних вод із накопичувачів після контакту з золою №1 при дозі 2:1 (по масі по відношенню до кількості стічних вод)

№ карти	pH, одиниці	Забарвленість, градуси	ХСК, мгО ₂ /дм ³	Сухий залишок, г/дм ³
1	7,54	131	1188	58,3
2	7,16	244	1008	53,3
5	7,49	47	805	28,8

Із отриманих даних можна зробити висновок, що при додаванні 2-кратної, по відношенню до кількості стічних вод, дози золи №1 проходить ефективно знебарвлення стічних вод. Факт зменшення концентрації органічних речовин у стічних водах підтверджується зменшенням втрат сухого залишку при прожарюванні при температурі 700 °С. Відношення прожареного залишку до сухого залишку у стічних водах до обробки становило 86,4-87,3 %, а після такої обробки становить 91-91,3 %.

На основі отриманих даних можна запропонувати вносити у стічні води накопичувачів золу і шлак від спалювання вугілля на ТЕС заводу «Зоря». При тривалому контакті цих фаз проходить процес очистки стічних вод від органічних речовин, а також їх знебарвлення.

З метою визначення кількості органічних і мінеральних речовин, які можуть бути вилучені із твердих відходів після контакту із стічними водами накопичувача проводили наступну серію дослідів. Тверді відходи (адсорбенти) після відстоювання із стічними водами протягом 52 діб, відфільтрували, заливали 5-ти кратною кількістю дистильованої води. Суспензію відстоювали на протязі 60 діб, відфільтровували золу, а водний витяг аналізували на вміст сухого і прожареного залишку. Визначено, що кількість органічних і мінеральних речовин, які вилучуються із твердих відходів після контакту із стічними водами незначна. Середня величина вмісту сухого залишку складає: для золи №1 - 1,41 г/дм³, для шлаку №2 - 0,645 г/дм³. Середнє значення прожареного залишку складає: для золи №1 - 1,12 г/дм³ (79,4 % від сухого залишку), для шлаку №2 - 0,47 г/дм³ (73 % від сухого залишку). У водну витяжку із золи №1 переходить невелика кількість адсорбованих органічних речовин, тому що для повної регенерації адсорбенту (видалення адсорбованих речовин) потрібно підвищення температури або використання органічних розчинників.

Під час тривалого контакту золи - шлаку із кислими стічними водами спостерігається процес подрібнення великих часток шлаку. Кількість дрібної фракції з розміром частинок менше 1 мм для шлаку становить 15 %. Наявність таких дрібних фракцій у ложі накопичувача призведе до зменшення його фільтраційних властивостей ґрунтового ложа за рахунок кольматації пор подрібненої фракцією золи і зменшить забруднення підземних вод стічними водами з накопичувачів.

4. Висновки і рекомендації. На основі проведених досліджень і отриманих результатів пропонується наступна схема поетапної рекультивації накопичувачів з одночасною очисткою акумульованих в них стічних вод. Така схема передбачає складування у накопичувачах відходів ТЕС, наприклад заводу «Зоря», а саме: золи-виносу (пиловидне вугілля) та шлаку вугільного. При тривалому контакті таких відходів проходить процес очистки промислових стічних вод від органічних речовин, а також їх знебарвлення. Це дозволить знизити забруднення повітря нітро- та аміносполуками ароматичного ряду за рахунок зменшення їх випаровування із водяною парою з накопичувачів. При обробці золою - виносом проходить їх нейтралізація, утворюються солі сірчаної, соляної і азотної кислот, що дозволить запобігти видаленню в повітря кислих газів. Використання вугільних шлаків і золи для очищення стічних вод накопичувачів дозволить заощадити площі земель, які необхідні для складування відходів ТЕС, а також утилізувати такі відходи, наприклад хімзаводу «Зоря», що також значно зменшить техногенне навантаження на навколишнє середовище.

Література

1. Екологічний паспорт регіону. Луганська область. – Луганськ, 2013. - 93с.
2. Аналіз еколого-гігієнічної та санітарно-епідемічної ситуації у Луганській області : за матеріалами санітарно-епідеміологічних установ Луганської області та даними статистичної звітності. - Луганськ : Знання, 2011. - 186 с.
3. Анализ состояния и перспективы использования золошлаковых отходов тепловых электростанций / Путилов В. Я., Борисов К. П., Вишня Б. Я., Микушевич В. М. // Энергетик. - 1997. - № 9. - С. 12-13.
4. Ковальчук В. И. Осветление добавочной воды золой / Ковальчук В. И., Лапчинская И. В. // Труды Одесского политехнического университета. – 2008. - Вып. 2 (30). - С. 110-113.
5. Пат. 2436855(13)СІ, Російська Федерація МПК 7:С22В7.С22В3/06. Спосіб извлечения алюминия и железа из золошлаковых отходов / Прохоров К. В., Александрова Т. Н. ; 2010144752/02 ; заявл. 01.11.2010.
6. Руденко Т. М. Разработка эффективной технологии очистки сточных вод, содержащих нефтепродукты : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : спец. 05.23.04 /Т.М. Руденко - Новосибирск, 2008. - 40с.
7. Сборник методик по определению концентраций загрязняющих веществ в природных и сточных водах / Госуправление охраны окружающей природной среды Минприроды Украины по Донецкой области. - Донецк, 1994. - 269с.

References

1. Ekologichnyy passport region. Lugansk region – Lugansk, 2013. - 93s.
2. Analysis of ecological and hygienic and sanitary-epidemiological situation in the region Luganskiy: Based

- on the sanitary-epidemiological institutions Lugansk region and to statistics. - Lugansk: Knowledge, 2011. - 186s.
3. Analiz state and prospects of ash waste heat power / Putilov V.J., Borisov K.P., Cherry B.J., Mikushevich V.M. // Energy. - 1997. - № 9. - S. 12-13.
 4. Kovalchuk V.I., I.V. Lapchinskii Lighten up water ash // Proceedings of Odessa Polytechnic University. - 2008 - Vol. 2 (30). - S.110-113.
 5. Pat. RF 2436855 (13) CI, IPC 7: S22V7.S22V3/06. The method of extraction of iron and aluminum from ash waste. Prokhorov K.V., Alexandrova T.N. Application 2010144752/02, 01.11.2010.
 6. Rudenko T.M. Developing an effective treatment technology of wastewater containing oil: Author. PhD Thesis. tehn. Sciences: 05.23.04 / Novosibirsk, 2008. - 40s.
 - a. Collection of techniques to determine the concentrations of pollutants in natural and waste waters. State Department of Environmental Protection, Ministry of Natural Resources of Ukraine in Donetsk domain, Donetsk, 1994. - 269s.

Назаренко Е. С., Зайцева С. О. Исследование по использованию шлаков ТЭС для очистки сточных вод производства органических полупродуктов и красителей

В работе исследована возможность очистки промышленных сточных вод из накопителей химического комбината «Рубежанский Краситель». Опыты проводили с использованием отходов промышленности - выноса золы и шлака от сжигания угля. Установлено, что при контакте выноса золы со сточными водами происходит их нейтрализация, а также очистка от органических соединений за счет процессов адсорбции и коагуляции. Степень обесцвечивания сточных вод составляет 91,4-96,7 %, а количество органических

веществ (по ХПК) уменьшается на 45-50 %. Для проведения рекультивации накопителей с одновременным удалением органических веществ предложено засыпать в накопители золы - отходы при сжигании угля на ТЭС завода «Заря».

Ключевые слова: производство красителей, накопители, сточные воды, зола-вынос, обесцвечивание, рекультивация.

Nazarenko E. S., Zaitseva S. O. Study on using the slag TPP sewage production of organic intermediates and dyestuff

This paper investigated the possibility of sewage treatment plant with nakopychuvachiv himichnoho "Rubezhansky Krasitel." Experiments were performed using industrial waste - ash and slag from coal combustion. When contacting ash removal from wastewater passes neutralization of acids and purification of organic compounds by adsorption and coagulation. Degree of bleaching wastewater is 91,4-96,7 %. The amount of organic matter in sewage water is reduced by 45-50 % for COD. To remove organic substances offered to fill in the ash storage - wastes with coal combustion boiler plant "Dawn".

Keywords: manufacture of dyes, storage, waste water, ash-ruled, discoloration, reclamation.

Назаренко Олена Семенівна – к.х.н., доцент, доцент кафедри екології, Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Рубіжне). el-nazarenko@mail.ru
Зайцева Світлана Олегівна – студентка, Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Рубіжне).

Рецензент: Глікін М. А. – д. т. н., професор

Стаття подана 04.12.2014