

## РОЗДІЛ «ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ. БІОТЕХНОЛОГІЇ»

УДК 628.336:661.152

ИВАНЧЕНКО А.В., к.т.н., доцент  
ДУПЕНКО О.А.\*, аспирант  
ЖАРОВА О.В.\*, начальник ЦЗЛ  
ПИДАНОВА С.С.\*, начальник ЛООС

Днепродзержинский государственный технический университет  
\*ПАО «ЕВРАЗ Днепродзержинский КХЗ»

### УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ БИОЛОГИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД КОКСОХИМИЧЕСКОГО ПРЕДПРИЯТИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ХИМИЧЕСКИХ ДОБАВОК

**Введение.** Сточные воды коксохимических предприятий относятся к одной из самых опасных категорий вод промышленных стоков, которые загрязнены вредными и канцерогенными веществами. Данные воды проходят несколько стадий очистки, последней из которых традиционно является биохимическая, основанная на удалении фенолов, роданидов и других загрязнений. Очищенная вода используется на тушение раскаленного кокса, который выгружают из коксовых печей, поэтому крайне важно осуществлять глубокую очистку данных категорий вод [1, 2].

Биологическая очистка протекает благодаря окислению загрязнений активным илом, который состоит из живых организмов, бактерий и твердого субстрата. Для очистки сточных вод коксохимического производства используют фенол- и роданразрушающие микроорганизмы.

Для нормальной жизнедеятельности микроорганизмов активного ила необходимо поддерживать следующие параметры: рН сточных вод 6,5-8,5; температура среды 28-35°C; постоянная аэрация для обогащения воды кислородом воздуха; наличие биогенных элементов, в частности фосфора; отсутствие токсичных веществ.

На ПАО «ЕВРАЗ Днепродзержинский КХЗ» проводится очистка фенольных вод традиционным биохимическим методом. Анализ данных по очистке стоков за 2013 г. (рис.1) показывает, что удаление фенолов идет стабильно, однако, периодически происходят срывы биологического процесса.

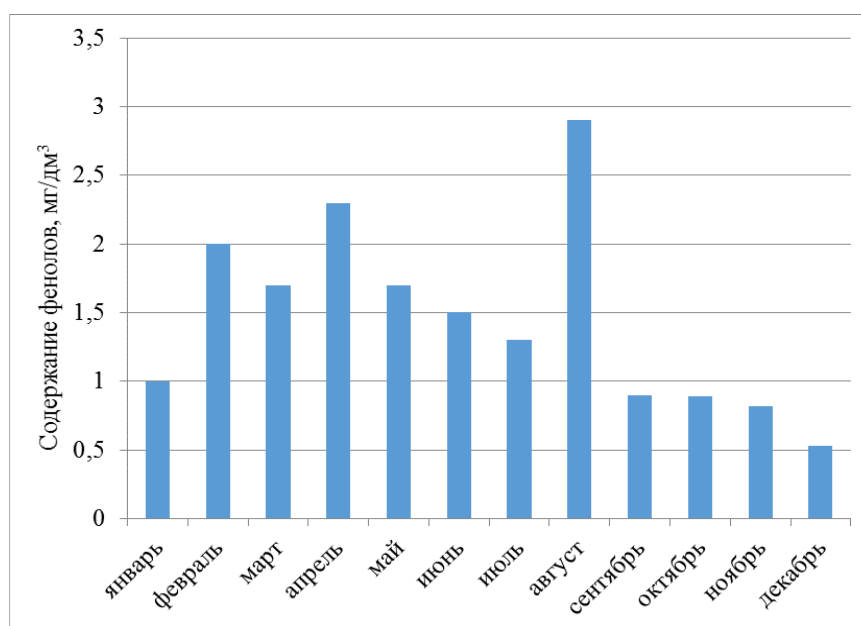


Рисунок 1 – Среднемесячные данные содержания фенолов в очищенной воде

При исследовании случаев нарушения процесса очистки выявлено, что в течение 12-24 часов происходит резкое увеличение концентрации фенолов в аэротенках от значений 0,5-1,0 мг/дм<sup>3</sup> до 2-30 мг/дм<sup>3</sup> на фоне снижения рН воды до 5,5-5,7. Как указывалось ранее, такое значение рН является ниже оптимального, необходимого для нормальной жизнедеятельности фенолразрушающих микроорганизмов, что и приводит к нарушениям очистки.

Анализ такого нарушения можно проследить по данным изменения значений водородного показателя фенолов в одном из аэротенков в течение суток. Так, сначала происходит снижение рН ниже 6,0 (рис.2), а затем, в течение 12 часов, увеличение содержания фенолов в 10 раз (рис.3).

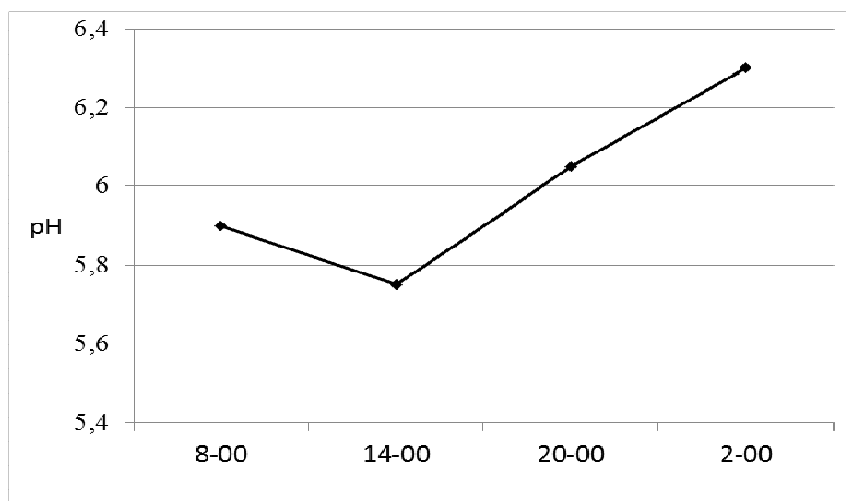


Рисунок 2 – Изменение рН воды в аэротенке на протяжении суток

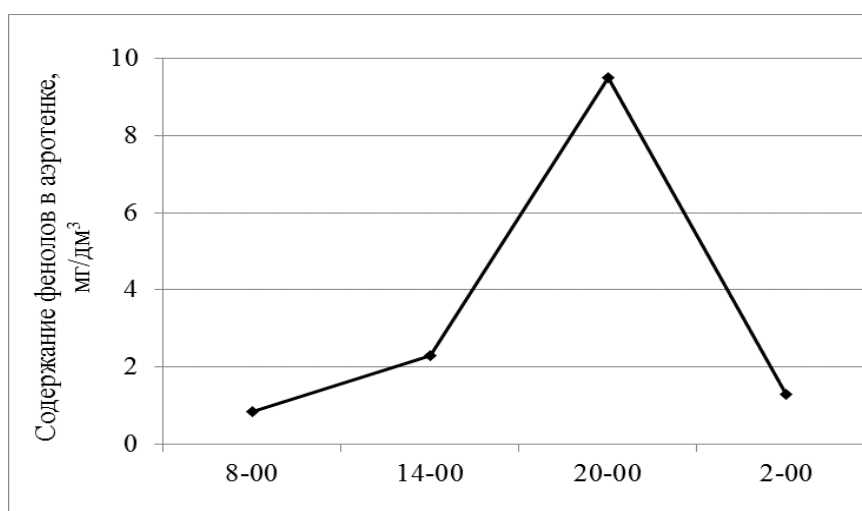


Рисунок 3 – Изменение содержания фенолов в аэротенке на протяжении суток

Научный поиск эффективных методов удаления фенолов из сточных вод коксохимического предприятия и повышения степени их биоразложения является актуальным и требует постановки экспериментальных исследований [3, 4].

**Постановка задачи.** В связи с приведенными данными представляет интерес изучение возможности поддержания значения водородного показателя в пределах оптимального и исследование методов улучшения степени биологической очистки сточных вод коксохимического предприятия при использовании различных химических реагентов.

Для исследования возможности увеличения и поддержания водородного показателя фенольной воды в оптимальных пределах и повышения степени очистки сточных вод от фенолов были использованы щелочные реагенты – сода кальцинированная, карбамид (мочевина) и триполифосфат натрия, которые характеризуются хорошей растворимостью в воде и недорогие по цене. При положительных результатах лабораторных испытаний их возможно использовать в производственных масштабах. Кроме того, данные реагенты не токсичны для микроорганизмов.

**Результаты работы.** Для проведения исследований были собраны три идентичных экспериментальных установки, состоящие из реакторов объемом 5 дм<sup>3</sup> каждый и компрессоров для подачи воздуха.

Процесс биологической очистки сточных вод в лабораторных условиях проводили следующим образом: в усредненную воду с содержанием фенолов 647,74 мг/дм<sup>3</sup> и рН 7,898 добавляли указанные реагенты в количестве 4 г/дм<sup>3</sup> и аэрировали в течение 2-х суток (48 часов) при соотношении «активный ил - вода» 1:4. По истечении эксперимента нами определялись значения водородного показателя в каждом реакторе (табл.1).

Таблица 1 – Значения водородного показателя при добавлении реагентов в усредненную воду

Фенольная сточная вода, которая контролировалась при добавлении	рН
кальцинированной соды	9,504
карбамида	7,653
триполифосфата натрия	8,522

Наибольшее увеличение рН произошло при добавлении в фенольную воду кальцинированной соды. Интересным оказался результат добавления карбамида: несмотря на то, что в водных растворах реагент имеет щелочную реакцию, в нашем случае произошло снижение рН на 0,2 единицы. По-видимому, молекулы карбамида вступили в реакцию с содержащимися в фенольной воде загрязнениями.

Кроме того, установлены закономерности влияния реагентов на остаточное содержание фенолов. Данные по динамике изменений фенолов в очищенной воде представлены на рис.4.

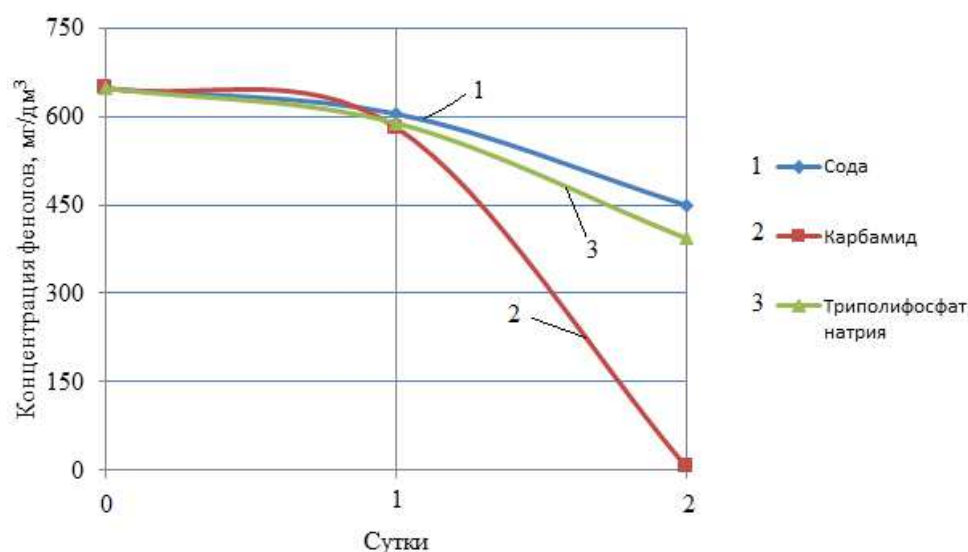


Рисунок 4 – Влияние реагентов дозой 4 г/дм<sup>3</sup> на остаточную концентрацию фенолов в очищенной воде

Как следует из опытных данных, на вторые сутки окисление фенолов в пробе, содержащей карбамид, резко ускорилось и к концу вторых суток достигло  $5 \text{ мг/дм}^3$ . В связи с тем, что увеличение скорости окисления фенолов представляет практический интерес, нами поставлена серия опытов по определению влияния дозы карбамида на биологическую очистку фенольных вод коксохимического предприятия.

А именно, изучено влияние дозы карбамида на степень окисления фенолов микроорганизмами активного ила. В связи с тем, что карбамид предстоит добавлять в промышленных масштабах, дозы реагента были выбраны в пределах  $0,1-1 \text{ г/дм}^3$ . Лабораторный анализ исходной фенольной воды, взятой для эксперимента, таков:  $\text{pH} = 7,3$ ; фенолы –  $537 \text{ мг/дм}^3$ . В пробы сточной воды был добавлен карбамид из расчета  $0,1$ ;  $0,5$  и  $1 \text{ г}$  на  $1 \text{ дм}^3$ , одна проба (сравнения) осталась без добавки реагента.

В табл.2 представлены результаты эксперимента влияния дозы карбамида на биоокисление фенолов.

Таблица 2 – Влияние дозы карбамида на биоокисление фенолов

Доза карбамида, $\text{г/дм}^3$	Концентрация фенолов, $\text{мг/дм}^3$				
	Начало опыта	Время аэрации, час			
		24	48	72	96
Проба сравнения	537	7,43	3,75	1,86	1,19
0,1	537	7,59	1,98	1,77	1,14
0,5	537	2,8	1,13	0,55	0,47
1	537	2,7	1,05	0,52	0,44

В течение двух суток концентрация фенолов в сточной воде, содержащей карбамид, уменьшилась с  $537 \text{ мг/дм}^3$  до  $1,98-1,05 \text{ мг/дм}^3$  в отличие от пробы сравнения –  $3,75 \text{ мг/дм}^3$ . Как видно из табл.2, уже по истечении первых суток содержание фенолов с дозой карбамида  $0,5$  и  $1 \text{ г/дм}^3$  меньше в  $1,9-3,5$  раза, чем в пробе контроля.

На третьи сутки содержание фенолов падает до значений меньше  $1 \text{ мг/дм}^3$ , то есть до предельно допустимых, тогда как в контрольной и пробе с содержанием карбамида  $0,1 \text{ г/дм}^3$  приближается к  $1 \text{ мг/дм}^3$  на четвертые сутки. Учитывая, что различия в скорости окисления при концентрациях  $0,5$  и  $1 \text{ г/дм}^3$  незначительны, можно рекомендовать дозу карбамида  $0,5 \text{ г/дм}^3$  для применения в промышленных масштабах.

**Выводы.** В результате проведенных исследований установлено следующее:

- в качестве щелочной добавки для поддержания  $\text{pH}$  сточных вод коксохимического предприятия можно использовать кальцинированную соду;
- экспериментально установлено, что добавление карбамида в сточные воды коксохимического предприятия ускоряет степень биологической очистки от фенолов в  $1,9-3,5$  раза;
- доза карбамида  $0,5 \text{ г/дм}^3$  рекомендована для применения в промышленных масштабах.

Так как данные реагенты необходимо подавать на стадии биохимической очистки, авторами указано на целесообразность добавления их непосредственно перед поступлением сточной воды в аэротенки, а именно в усреднитель, где происходит перемешивание и усреднение стоков по составу, и возможно растворение указанных реагентов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Иванченко А.В. Разработка эффективных методов улучшения качества биологической очистки сточных вод химических предприятий г. Днепропетровска / А.В.Иванченко, Н.Д.Волошин, В.М.Гуляев // Экология ЦЧО РФ. – 2013. – № 1-2 (30-31). – С.66-71.

2. Іванченко А.В. Дослідження технології біохімічної очистки стічних вод ПАТ ЄВРАЗ «Дніпродзержинський КХЗ» / А.В.Іванченко, О.О.Дупенко, М.А.Криворот, М.Д.Волошин // Збірник наукових праць Дніпродзержинського державного технічного університету (технічні науки). – 2014. – № 1 (18). – С.195-197.
3. Biological Treatment of phenolic wastewater in an anaerobic continuous stirred tank reactor / Taghizade T., Najafpour G., Asgari A., Khavarpour M. // Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly. – 2013. – N 19 (2). – P.173-179.
4. Sally N. Jabrou. Extraction of Phenol from Industrial Water Using Different Solvents / Jabrou Sally N. // Research Journal of Chemical Sciences. – 2012. – N 2(4). – P.1-12.

Поступила в редколлегию 23.02.2015.

УДК 631.632

ЛАРИЧЕВА Л.П., к.т.н., доцент  
ВОЛОШИН М.Д., д.т.н., професор  
УСЕНКО В.І., студент

Дніпродзержинський державний технічний університет

### ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ РОЗКЛАДАННЯ ФОСФОРИТІВ ФОСФАТНОЮ КИСЛОТОЮ

**Вступ.** Україна має значні запаси фосфатної сировини (понад 4 млрд. тон у перерахунку на  $P_2O_5$ ). Фосфатні руди характеризуються великою різноманітністю хіміко-мінералогічного складу і відрізняються умовами утворення. Значна частина фосфоритів відноситься до «бідних», що містять значну кількість шкідливих для переробки домішок, таких як полуторні оксиди заліза та алюмінію.

Внаслідок невисокого вмісту  $P_2O_5$  у вітчизняних фосфоритах (6-12 %) переробка їх у фосфоритну муку та суперфосфат є недоцільною. Кислотне ж розкладання представляє значний інтерес, оскільки в Україні значна частина ґрунтів має лужну та нейтральну реакцію з низьким вмістом рухомого фосфору і потребує внесення добрив, що мають слабо кислу або нейтральну реакцію та містять фосфор. Тому представляло інтерес дослідити процес розкладання низькоякісних фосфоритів фосфатною кислотою, який є складовим у виробництві екстракційної фосфатної кислоти.

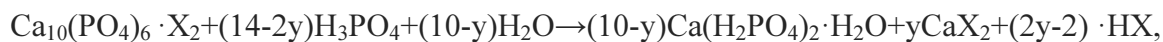
**Постановка задачі.** Метою експерименту стало дослідження процесу розкладання низькоякісних фосфоритів фосфатною кислотою в залежності від концентрації фосфатної кислоти та температури.

**Результати роботи.** Дослідження проводилися на зразках фосфоритної руди, хімічний склад яких наведено у табл.1.

Таблиця 1 – Хімічний склад зразків фосфоритів

Хімічний склад, % мас.							
Компоненти	$P_2O_5$	$Fe_2O_3$	$Al_2O_3$	$CaO$	$MgO$	$CO_2$	$SiO_2$
Зразок №1	19,2	4,03	4,05	31,4	3,23	5,3	23,4
Зразок №2	16,4	7,76	2,2	25,9	1,83	4,1	30,1

Взаємодія фосфатної кислоти з фосфоритами в загальному виді представлено рівнянням [1]:



де  $X - F^-, OH^-, \frac{1}{2}CO_3^{2-}$  або  $\frac{1}{2}SiF_6^{2-}$ ;

$y$  – частка  $CaX_2$ , що не прореагував.