

2. ЕКОЛОГІЯ ТА ДОВКІЛЛЯ

УДК 628.339

*Проф. Л.І. Челядин, д-р техн. наук –
Івано-Франківський НТУ нафти і газу*

ЗМЕНШЕННЯ ЗАБРУДНЕННЯ ГІДРОСФЕРИ МЕТОДОМ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ВІД АМОНІЙНОГО АЗОТУ

Проаналізовано методи очищення забруднених стоків від амонійного азоту. Досліджено зменшення амонійного азоту та інших забруднювальних компонентів у стічних водах методом механічного відділення, електрооброблення і сорбції на штучних матеріалах. Очищення стічних вод проведено з модельними і реальними стічними водами. Для здійснення експериментальних досліджень розроблено лабораторну установку, в якій використано пристрій для електрооброблення із сталевим або титановим анодом. Дослідження проведено з параметрами електрохімічного оброблення – 1,5-2,0А і 10-12 в. На основі одержаних результатів досліджень встановлено, що електрохімічний метод можна застосовувати для очищення стічних вод забруднених амонійним азотом, який зменшує його на 25-30 %, і рН знижується на 0,3-0,5 одиниць. Ступінь очищення від амонійних сполук збільшується в разі додаткової фільтрації стічних вод через пористі матеріали і досягає 85-87 %, а від завислих становить 91-97,8 %. Показано, що завдяки запропонованій технології очищення у стічних водах зменшується рівень забруднень, оскільки показник ХСК знизився на 200-300 одиниць, а частка амонійного азоту – на 25-35 %. Зменшення вмісту забруднювальних компонентів у стічних водах методом механічного відділення завислих у завантаженні фільтра, електрооброблення та сорбційного очищення стічних вод, забруднених амонійним азотом та іншими шкідливими компонентами, вміст шкідливих компонентів зменшується до значень, які дають змогу скидати очищені води у водні ресурси та підвищити рівень екологічної безпеки водного об'єкта.

Ключові слова: довкілля, адсорбція, очищення, стічна вода, технології.

Вступ. З розвитком промислового виробництва та урбанізації зростає і рівень забруднення стічних вод, внаслідок чого близько 5 млн людей щорічно вмирають через хвороби, спричинені забрудненою питною водою [1].

В Україні скид стічних вод, які забруднюють водні ресурси, становить 2500-2600 млн м³ на рік, що вміщують забруднювальні компоненти органічного (нафтопродукти, ПАВ тощо) та неорганічного походження (важкі метали, сполуки нітрогену), а в Івано-Франківській обл. об'єм стічних вод близький до 85 млн м³ на рік [2], які містять нафтопродукти, формальдегід, фенол, амонійний азот тощо. Значний об'єм стічних вод з вмістом амонійного азоту утворюється у процесах одержання і використання карбаміду, оскільки внаслідок його гідролізу утворюється амонійний азот в значних обсягах, що перевищує ГДК для скиду в водні ресурси, а тому необхідно такі води очищати. Об'єм стічних вод з ПАТ "Живиця" становить близько 12 тис. м³/рік.

Існуючі на промислових об'єктах енергозатратні технології водоочищення не дають змоги якісно очищувати воду, а це негативно впливає на стан здоров'я людей, що проживають поблизу фабрик і заводів. Компоненти, які містяться у воді, згідно із світовими та санітарними нормами України №136/1940 1997 р. – підлягають обов'язковому контролю на вміст сполук алю-

мінію, берилію, заліза, кадмію, марганцю, миш'яку, ртуті, свинцю, талію, хрому шестивалентного і цинку. Крім цих речовин, значний вплив на здоров'я мають нітрати, нітроти, сульфати, феноли, ціаніди і одним з найпоширеніших забруднювачів води є амонійний азот.

Постановка проблеми. Комунальні стічні води забруднені амонійним азотом, а найбільше стічних вод із значним вмістом амонійного азоту утворюється у процесах одержання і використання карбаміду. Об'єм стічних вод з ПАТ "Живиця" із значним вмістом карбаміду становить близько 12 тис. м³/рік. Оскільки внаслідок гідролізу утворюється амонійний азот в значних об'ємах, що перевищує ГДК для скиду в водні ресурси, тому актуальною є необхідність очищати такі води від амонію.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Промислові стічні води очищають від забруднювальних компонентів різними методами [4] і до найважливіших відносять: механічний, хімічний, фізико-хімічний, біологічний, термічний та електрохімічний. Механічний метод неможливо використати для зменшення амонійного азоту, оскільки він є забруднювачем, який добре розчинний у воді. Хімічні методи потребують залучення нових реагентів для очищення та спричиняють утворення нових, не завжди безпечних. Фізико-хімічне очищення методом іонного обміну і адсорбції від амонійного азоту теоретично досліджені, однак ці методи є громіздкими та періодичними. Біологічне очищення спричиняється мікроорганізмами і для зменшення амонійного азоту відбуваються за певного вмісту добавок та температури не менше 5⁰, що описано в [5] Термічне очищення стічних вод застосовується в тих випадках, коли промислові стічні води не піддаються очищенню перерахованими методами. У цьому випадку забруднену воду піддають термічному знешкодженню. Електрохімічний метод використовують для очищення стічних вод від органічних забруднень і металів, [6] а зменшення амонійного азоту цим методом досліджено мало. Підприємства області намагаються різними методами видалити шкідливі компоненти із стічних вод, оскільки вони надходять у водні ресурси і негативно впливають на людей та навколишнє середовище.

Метою цього дослідження є розроблення комбінованої електрокоагуляційної та сорбційної технології з використанням нових сорбційних матеріалів, що приведе до зменшення вмісту амонійного азоту у стоках і дасть змогу створити на підприємстві маловідходні замкнені системи водоспоживання. Така технологія зведе до мінімуму можливість утворення додаткових джерел забруднення та ризик порушення екологічної рівноваги, буде екологічно безпечною та економічно доцільною.

Експериментальні дослідження та результати. Для досліджень використано модельні і промислові стічні води ПАТ "Живиця", що характеризуються такими показниками: амонійний азот – 1,5-5,5 мг/дм³, а завислі – 28-42 мг/дм³. Визначення вмісту інгредієнтів у стічних водах проведено з використанням методик [8], а розрахунок ступеня очищення від н/п – за формулою

$$\alpha, \% = \frac{C_k - C_n}{C_n} \times 100, \text{ де } C_n - \text{початкова концентрація інгредієнта, а } C_k - \text{кінцева.}$$

Дослідження з очищення стічної води від амонійного та інших забруднень проводили за наступною методикою. Для досліджень розробили установку, яка складається з декількох частин:

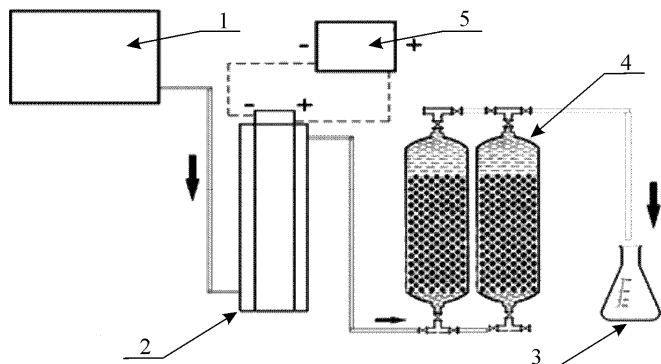


Рис. 1. Схема лабораторної установки: 1) ємність для неочищених стоків; 2) електрообладнання; 3) колба для очищеної води; 4) сорбційні колонки; 5) трансформатор

На першому етапі досліджень готували модельні стічні води на основі водопровідної води та розчинення карбаміду в ній для досягнення концентрації, що близькі до реальних. Одержали 3 проби, які розвели в резервуарі 1 ємністю 4 дм³, а після перемішування відібрали проби А0, В0, С0 і визначали вміст амонійного азоту у воді та рН. Вода з ємності протікала через електролізер 2 установки з мінімальною подачею – 100 мл за хвилину, де під дією електричного струму відбуваються електрохімічні процеси, що впливають на сполуки амонійного азоту, які утворюються при гідролізі карбаміду у воді. Модельні стоки надходять в електрокоагулятор, де під дією електричного струму (U =5-10 в, I=1,0-1,2А) у стоках відбуваються електрохімічні процеси. Через кожні 10 хв відбирали пробу із резервуара 1 і таким чином було одержано 4 проби. Результати досліджень наведено на рис. 2.

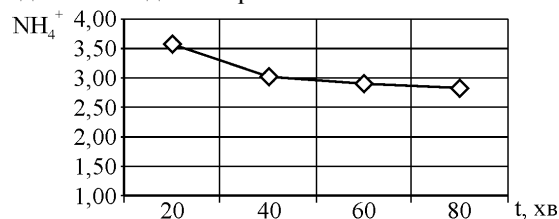


Рис. 2. Зміна амонійного азоту електрохімічного очищення стоків від часу електрооброблення

Оскільки в одержаних пробах на вміст амонійного азоту було виявлено іони заліза, наступний II етап досліджень проводили з титановим анодом в електролізері та визначали зміну крім амонійного азоту і рН. Внаслідок досліджень з титановим анодом отримали проби В₁, В₂, В₃ та С₁, С₂, С₃, в яких визначали амонійний азот і рН за методами [7], що наведено в табл. 1.

Табл. 1. Зміна рН і амонійного азоту у пробах електрохімічного очищення стоків

Експеримент №	Показник	Проба			
		В ₀ / С ₀	В ₁ / С ₁	В ₂ / С ₂	В ₃ / С ₃
1	рН	7,42 / 7,30	7,30 / 7,15	7,25 / 7,10	7,20 / 7,05
2		7,54 / 7,40	7,50 / 7,35	7,45 / 7,28	7,43 / 7,25
3		7,60 / 7,50	7,55 / 7,48	7,50 / 7,42	7,46 / 7,38
1	амонійний азот (мг/дм ³)	1,91 / 2,45	1,56 / 2,05	1,41 / 2,03	1,40 / 2,01
2		3,56 / 4,81	3,02 / 4,08	2,89 / 4,30	2,84 / 4,29
3		6,05 / 5,73	5,56 / 5,30	4,72 / 5,28	4,61 / 5,26

На основі результатів аналізу отриманих показників стічних вод при проведенні експериментів встановлено, що рівень рН змінюється в бік до нейтрального на 0,3-0,5 одиниць. Оскільки через 40 хв після початку електролізу, вміст амонію у воді зменшився приблизно на 30 %, тому результати першого етапу досліджень є позитивними, однак не достатніми за величиною, згідно з нормативними для скиду стічних вод у водні ресурси.

На III етапі досліджень провели очищення стічних вод електрохімічним та сорбційним методом за наведеною вище методикою. На основі результатів експериментів визначали рівень рН для отримання інформації про ступінь кислотності або лужності цього розчину. Результати досліджень є позитивними, оскільки через 40 хв після початку електролізу, вміст амонію у воді зменшився приблизно на 30 %.

Для зменшення вмісту завислих і амонійного азоту у стічній воді після електрохімічного очищення стоків провели дослідження з очищення стічних вод пористими матеріалами (ПМ), які одержані з техногенної сировини згідно з технологією, описаною в [8] і характеристику яких наведено в табл. 2.

Табл. 2. Показники ПМ для очищення стічних вод

№ партії ПМ	Насипна густина, кг/м ³	Фракція гранул, мм	Питома поверхня, м ² /г	Пористість, см ³ /г
3	620	3-5	22,8	0,98
7	656	5-10	24,3	0,91
12	635	10-15	28,1	0,94

Очищення відбувається таким чином. Неочищені стоки потрапляють в ємність, яка є первинним відстійником для найбільших частинок, а потім у вторинний відстійник, де завдяки можливості зміни кута нахилу перегород відділяються менші частинки завислих речовин. З коагулятора стоки протікають через фільтр, що заповнений сорбційними матеріалами, які утворені з техногенних відходів (зола ТЕС, скоп та інші) де із стічної води відділяються інші забруднення в процесі фільтрації і адсорбції, а потім очищена вода поступає у ємність очищеної води. Дослідження очищення проводили в динамічних умовах. Проби відбиралися через кожні 20 хв: № 0 – неочищених стоків; № 1 – за відстійником; № 2 – після електрокоагулятора; № 3 – доочищена у фільтрі стічна вода. Результати досліджень з очищення стічних вод від амонійного азоту наведено на рис. 3.

Технологічні дослідження очищення стічних вод з участю ПМ проводили таким чином. ПМ вагою 200 г поміщали в 3 сорбційні колонки.

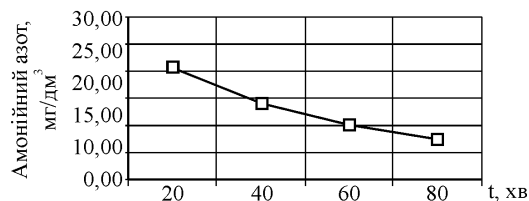


Рис. 3. Зміна амонійного азоту в стічній воді за очищення комбінованим методом

Методика проведення досліджень на другому етапі аналогічна першому, що описаний вище – через відстійник з похилими площинами і додаванням коагулянта з наступною фільтрацією через ПМ різних фракцій: 1-ша колонка завантажена фракцією розміром гранул до 3-5 мм, 2-га – фракцією 6-10 мм, а 3-тя – 11-15 мм. Через колонки пропускали стічну воду знизу угору із вмістом амонійного азоту 2,5-6,6 мг/дм³. Після досягнення проскоку завислих (збільшення завислих на виході з колонки) через наважку з ПМ, проводили регенерацію фільтруючої наважки, збільшуючи швидкість потоку води через колонку (0,1 дм³/с) з наступним продовженням процесу. Результати досліджень наведено у табл. 3.

Табл. 3. Характеристика стічних вод до та після очищення

№ проби	Показник		Стічна вода				Ступінь очищення (α), %	
	ВММ		до очищення, мг/дм ³		після очищення, мг/дм ³			
	фр-ція, мм	пористість, %	завислі	амон. азот	завислі	амон. азот	завислі	амон. азот
1	3-5	82	28,2	5,0	3,6	0,2	87,2	96,0
2	6-10	89	28,2	5,0	3,9	0,15	86,2	97,1
3	11-15	92	28,2	5,0	4,1	0,25	85,5	95,4
4	3-5	81	23,6	4,6	3,0	0,15	87,3	96,7
5	6-10	88	23,6	4,6	3,3	0,1	86,0	97,8
6	11-15	93	23,6	4,6	3,2	0,20	86,4	95,6
7	3-5	83	25,3	6,4	3,5	0,45	86,2	91,5
8	6-10	87	25,3	6,4	3,7	0,5	85,4	92,5
9	11-15	94	25,3	6,4	3,8	0,55	85,0	96,2

Висновки:

1. На основі одержаних результатів досліджень встановлено, що електрохімічний метод можна застосовувати для очищення стічних вод, забруднених амонійним азотом, який зменшує його на 25-30 %.
2. Ступінь очищення від амонійних сполук збільшується у разі додаткової фільтрації стічних вод через пористі матеріали і досягає 85- 87 %, а від завислих становить 91,5-97,8 %.
3. Методом електрооброблення та сорбційного очищення стічних вод, забруднених амонійним азотом з карбаміду, вміст забруднень зменшується до значень, що дають змогу скидати очищені води у водні ресурси.

Література

1. Запольський А.К. Водопостачання, водовідведення та якість води / А.К. Запольський. – К. : Вид-во "Вища шк.", 2005. – 671 с.
 2. Статистичний зб. "Довкілля Івано-Франківщини у 2010 році" Івано-Франківськ, – 2011. – 152 с.
 3. Правила охорони поверхневих вод від забруднення зворотними водами. Затверджені Постановою Кабінету Міністрів № 465 від 25.03.1999 р.

4. Дуданова П.А. Анализ методов очистки воды от соединений азота / П.А. Дуданова, О.Б. Назаренко. // Проблемы геологии и освоения недр : сб. тр. – Тарту : Изд-во ТПУ, 2007. – С. 641-643.
 5. Мальований А.М. Екологічно безпечні технологічні процеси іонообмінно-біологічного очищення стічних вод від амонійного азоту : дис. ... канд. техн. наук: спец. 21.06.01 – "Екологічна безпека" / А.М. Мальований, 2013. – 164 с.
 6. Мельник О.С. Оптимизация процессов электрокоагуляции сточных вод / О.С. Мельник, Л.Д. Пляцук // Вісник СумДУ : зб. наук. праць. – Суми : Вид-во СумДУ. – 2009. – № 1. – С. 200-204.
 7. Лурье, Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод / Ю.Ю. Лурье. – М. : Изд-во "НАУКА", 1984. – 448 с.
 8. Патент 16950 Україна, МПК С 02 F 1/28. Спосіб перероблення техногенних матеріалів / Л.І. Челядин, М.В. Задорожний, В.Л. Челядин, Т.І. Кондур. Заявник і патентовласник № 200510038; заявл. 25.10.2005; опубл. 15.09.06; Бюл. № 9. – 2 с.

Челядин Л.И. Уменьшение загрязнения гидросферы методом очистки стоковых вод от аммонийного азота

Проанализированы методы очистки загрязненных стоков от аммонийного азота. Исследовано уменьшение аммонийного азота и других загрязняющих компонентов в сточных водах методом механического отделения, электрообработки и сорбции на искусственных материалах. Очистка сточных вод проведена с модельными и реальными сточными водами. Для проведения экспериментальных исследований разработана лабораторная установка, в которой использовано устройство для электрообработки со стальным или титановым анодом. Исследования проводились с параметрами электрохимической обработки – 1,5-2,0 А и 10-12 в. На основе полученных результатов исследования установлено, что электрохимический метод применим для очистки сточных вод загрязненных аммонийным азотом, который уменьшает его на 25-30 %, и рН снижается на 0,3-0,5 единиц. Степень очистки от аммонийных соединений увеличивается при дополнительной фильтрации сточных вод через пористые материалы и достигает 85-87 %, а от взвешенных составляет 91,5-97,8 %. Показано, что благодаря предложенной технологии очистки в сточных водах уменьшается количество загрязнений, поскольку показатель ХПК снизился на 200-300 единиц, а доля аммонийного азота – на 25-35 %. Уменьшение содержания загрязняющих компонентов в сточных водах методом механического отделения взвешенных в загрузке фильтра, электрообработки и сорбционной очистки сточных вод загрязненных аммонийным азотом и другими вредными компонентами, содержание вредных компонентов уменьшается до значений, которые позволяют сбрасывать очищенные воды в водные ресурсы и повысить уровень экологической безопасности водного объекта.

Ключевые слова: окружающая среда, адсорбция, очистки, сточная вода, технологии.

Chelyadyn L.I. Diminishing of Hydrosphere Contamination by the Method of Cleaning of Wastewater from Ammoniacal Nitrogen

In current report the amount of ammonium in wastewater were determined and different ways to decrease contamination were a subject of investigation. Different ways to decrease concentration of ammonia nitrogen and other contaminants like mechanical separation, electropurification and sorption on synthetic materials were investigated. The tests were performed with both model solutions and wastewater. In order to achieve the goal a new device was designed for electropurification with a steel or titanium anode with a current of 1.5-2.0A and power of 10-12V. Based on the investigation it is demonstrated that the method can be used for purification and allows to decrease contamination, which reduces nitrogen ammonia in 25-30 %, and pH decreased by 0.3-0.5 units. The level of purification from the ammonium compounds was increased after additional filtration of wastewater through porous materials and up to 85-87 %, and when filtration form preformed from suspended up to 91.5-97.8 %. It is shown that due to the proposed technology contamination in wastewater decreased in 200-300 units based on COD criteria, and ammonia contamination decreased in 25-35 %. Current investigation showed that leading to dramatical decrease of harmful contamination in water wastes is important for ecologically save treatment of wastes.

Key words: environment, adsorption, purification, wastewater, technology.