



УКРАЇНА

(19) UA (11) 75182 (13) C2  
(51) МПК (2006)  
C02F 1/46  
C02F 1/52  
C02F 1/44  
B01D 61/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

### (54) СПОСІБ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД

1

(21) 2004021197  
(22) 18.02.2004  
(24) 15.03.2006  
(46) 15.03.2006, Бюл. № 3, 2006 р.  
(72) Гончарук Владислав Володимирович, Балакіна Маргарита Миколаївна, Кучерук Дмитро Дмитрович, Скубченко Володимир Федорович  
(73) ІНСТИТУТ КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ ТА ХІМІЇ ВОДИ ІМ. А.В.ДУМАНСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ  
(56) RU 2077502 C1, 20.04.1997

2

RU 2054387 C1, 20.02.1996  
RU 2214967 C2, 27.10.2003  
RU 2061660 C1, 10.06.1996  
US 5658450 A, 19.08.1997  
(57) Спосіб очищення стічних вод перед наступною баромембранною обробкою, який включає гальванокоагуляцію, який **відрізняється** тим, що процес гальванокоагуляції здійснюють у дві стадії: на першій стадії - при рН 8-9 протягом 8-10хв. із наступним відокремленням осаду, а на другій стадії - при рН 5-6 протягом 15-20хв.

Вінахід відноситься до галузі обробки води, промислових і побутових стічних вод, зокрема, до гальванокоагуляційного очищення, і може бути використаний для очищення стічних вод, переважно звалищ твердих побутових відходів (ЗТФВ), від органічних речовин і іонів важких і кольорових металів, перед баромембранним очищенням.

Баромембранна обробка - ефективний метод очищення води, проте для стабільної роботи вузла баромембранного очищення вода, що надходить на зазначений вузол, повинна бути попередньо очищеною до необхідного ступеня.

Відомий спосіб очищення природних вод із застосуванням залізного коагулянту [Л.А.Кульский. Основы химии и технологии воды. - Киев: «Наукова думка», 1991. - 568с., С.64-68, 138-144] [1].

Згідно з цим способом, приготований у баку для розчинення з перемішуванням стислим повітрям або різного роду мішалками розчин залізного коагулянту перекачують у розхідні баки, чи ємності-сховища концентрованого розчину, звідки за допомогою дозатора розчин подається в змішувач із розрахунку 25-80кг залізного коагулянту на 1000м<sup>3</sup>, де при рН 6,1-6,5 розчин коагулянту змішується з очищуваною водою, яку потім подають у відстійник і на фільтр.

Відомий спосіб [1] призначений для очищення природних вод. Як випливає з його технічної сутності, реалізація способу [1] для очищення стічних вод, висококонцентрованих по органічним речовинам, не забезпечує достатнього ступеня очищення стічної води. Очищувану в такий спосіб воду не можна подавати на баромембранне доочищення через інтенсивне осадотворення на мембранах і необхідність їх частоті промивки.

Крім того, як недоліки способу [1] слід відмітити необхідність громіздкого реагентного господарства, утруднення при приготуванні розчинів хлорного заліза внаслідок його гігроскопічності, а у випадку використання сульфату заліза (III) - дорожнечу останнього.

Відомий також спосіб очищення промислових стічних вод коагулянтами [Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды. Л.А.Кульский, И.Т.Гороновский, А.И.Когановский, М.А.Шевченко. Киев: «Наукова думка», 1980. - 1206с., С.1002-1003] [2].

Сутність способу полягає у наступному.

Очищенню піддавали стічні води текстильного виробництва, що містять поверхнево-активні речовини (ПАР), органічні прямі та кислотні барвники. Готували розчин коагулянту з використанням

(19) UA (11) 75182 (13) C2

як коагулянту  $\text{FeSO}_4$ . Одержаний розчин додавали в змішувач при рН 8,1 і 9,4 з розрахунку 40-200 мг/дм<sup>3</sup> коагулянту. Після перебування у відстійнику освітлену воду фільтрували на піщаних фільтрах чи мікрофільтрах. Показана ефективність очищення стічних вод, які містять ПАР при використанні залізного коагулянту в кількості від 40 до 200 мг/дм<sup>3</sup>: при рН 8,1 і дозі коагулянту 40 мг/дм<sup>3</sup> ступінь очищення складала 36,0%, при рН 9,4-29,4%; збільшення дози коагулянту до 80 мг/дм підвищило ступінь очищення до 48%, проте при збільшенні дози до 120 і 200 мг/дм<sup>3</sup> ступінь очищення зменшилася та склала 43,0 і 42,0% відповідно.

Як впливає з наведених даних, реалізація відомого способу [2] не забезпечує високий ступінь очищення стічних вод від ПАР: у залежності від дози коагулянту ступінь очищення склала 29,5-48,0%.

Згідно з нашими даними, реалізація відомого способу [2] забезпечує ступінь очищення стічних вод ЗТПВ, висококонцентрованих по органічним речовинам, при дозі коагулянту 500 мг/дм<sup>3</sup> при значеннях рН 8,1 і 9,4 всього лише на рівні 22,2%, що приводить до посиленого осадоутворення на мембранах і необхідності частішої їх промивки.

Таким чином, основним недоліком відомого способу [2] є недостатнє очищення стічної води ЗТПВ, і доочищення їх баромембранним способом економічно недоцільно.

Найбільш близьким аналогом до винаходу за технічною сутністю та досягаємим результатом є спосіб очищення стічних вод, переважно ЗТПВ [Заявка України №2003087673, дата подачі 13.08.2003 МПК7 C02F1[52] [3].

Спосіб реалізується наступним чином.

Очищенню піддають стічні води ЗТПВ, які містять органічні забруднення, вміст яких характеризується величиною хімічного споживання кисню (ХСК) на рівні 2343-5010 мг  $\text{O}_2$ /дм<sup>3</sup> [Ю.Ю.Лурье. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. - 448с., С.73-77] [4].

Для здійснення процесу очищення підкислену до рН 5,0-6,0 стічну воду поміщають у гальванокоагулятор, що являє собою барабан, який обертається; барабан загрузений коксом і залізною стружкою при їх масовому співвідношенні 1:2, відповідно. Електрохімічна взаємодія коксу та стружки приводить до утворення в присутності окиснювача (пероксиду водню в кількості 4,5-13,6 г/дм<sup>3</sup>) активного залізного коагулянту. Процес очищення проводять протягом 30-60 хв. у періодичному режимі. Очищувану воду відділяють від шламу фільтруванням крізь піщаний фільтр і мікрофільтр, наприклад, патронного типу.

Ступінь очищення, яку оцінюють за зміною ХСК по відношенню до вихідного значення в процентах, складає 80,3-60,1%.

Стічні води ЗТПВ мають мінливий склад, який формується під впливом цілого ряду складних факторів, до яких відносяться геологічні, гідрогеологічні та гідрометеорологічні особливості місця звалища, склад відходів, проникність земляного покриття, топографія місця, рослинний покрив, а також час року та термін використання даного місця. Наприклад, стічна вода ЗТПВ у с. Пирогове

Київської області (полігон №1), характеризується високим вмістом органічних речовин (показник ХСК 4121 мг  $\text{O}_2$ /дм<sup>3</sup>) і наявністю іонів ряду кольорових металів, зокрема,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , а також  $\text{Al}^{3+}$  і  $\text{Pb}^{2+}$ . Наші дослідження показали, що реалізація відомого способу [3] для очищення стічної води ЗТПВ у с. Пирогове не забезпечує вилучення зазначених іонів, що створює додаткове навантаження на вузол баромембранного доочищення. Так, при вмісті в стічній воді  $\text{Mn}^{2+}=0,48$ ,  $\text{Cr}^{3+}=0,60$ ,  $\text{Zn}^{2+}=0,86$ ,  $\text{Cd}^{2+}=0,13$ ,  $\text{Cu}^{2+}=0,22$ ,  $\text{Al}^{3+}=6,2$ ,  $\text{Pb}^{2+}=0,30$  мг/дм<sup>3</sup> після проведення процесу гальванокоагуляції їх концентрація в очищуваній воді складає  $\text{Mn}^{2+}=0,44$ ,  $\text{Cr}^{3+}=0,50$ ,  $\text{Zn}^{2+}=0,84$ ,  $\text{Cd}^{2+}=0,13$ ,  $\text{Cu}^{2+}=0,19$ ,  $\text{Al}^{3+}=5,8$ ,  $\text{Pb}^{2+}=0,27$  мг/дм<sup>3</sup>.

Ступінь очищення від органічних речовин по ХСК склала 75,6%.

Крім того, слід відмітити, що зазначена стічна вода ЗТПВ містить до 20 мг/дм<sup>3</sup> сульфідів металів, які в діапазоні рН середовища 5-6 починають розкладатися з утворенням сірководню. При цьому спостерігається інтенсивне виділення газів, яке супроводжується сильним піноутворенням. Сірководень є сильною нервовою отрутою, вміст якої в повітрі робочого приміщення перевищує гранично допустиму концентрацію - 10 мг/дм [Вредные вещества в промышленности. Т.3. Под ред. Н.В.Лазарева и И.Д.Гадаскиной. - Л.: Химия, 1977, - 608с., С.50-54] [4].

Таким чином, недоліками відомого способу [3] є низький ступінь вилучення кольорових металів, а також забруднення довкілля токсичними речовинами в досить високих дозах при очищенні стічних вод ЗТПВ, висококонцентрованих по органічним речовинам і які містять іони кольорових металів, алюмінію та свинцю, а також сульфідів металів. Крім того, сильне піноутворення внаслідок виділення газів робить процес коагуляційного очищення технологічно важко виконуємим.

В основу винаходу поставлена задача удосконалити спосіб очищення стічних вод ЗТПВ гальванокоагуляцією шляхом проведення процесу гальванокоагулювання в дві стадії в різних областях рН середовища, що забезпечило б підвищення ефективності очищення стічних вод перед баромембранною обробкою як за рахунок вилучення органічних речовин, так і іонів кольорових металів, алюмінію та свинцю, а також запобігло б виділенню токсичних речовин у довкілля, що в кінцевому результаті підвищило б технологічність процесу за рахунок виключення піноутворення та поліпшило б умови праці.

Для вирішення поставленої задачі запропонований спосіб очищення стічних вод, переважно ЗТПВ, висококонцентрованих по органічним речовинам і вміщуючих іони кольорових металів, алюмінію та свинцю, а також сульфідів металів, який включає гальванокоагуляцію з наступною баромембранною обробкою, в якому, згідно з винаходом, процес гальванокоагуляції здійснюють у дві стадії: на першій стадії - при рН 8-9 протягом 8-10 хв. з наступним відокремненням осаду, а на другій стадії - при рН 5-6 протягом 15-20 хв.

Нами встановлено, що при заявляємій двостадійній обробці стічних вод ЗТПВ, висококонцентрованих по органічним речовинам і вміщуючих

іони кольорових металів, алюмінію та свинцю, а також сульфідів металів, забезпечується глибоке очищення зазначених стічних вод від органічних забруднень і практично повне вилучення іонів згаданих металів і сульфідів. Результат досягається за рахунок послідовної обробки стічної води спочатку в лужному середовищі, а потім у кислому середовищі, при цьому перед другою стадією очищувану воду відокремлюють від шламу. Обробка в лужному середовищі приводить до часткового очищення від органічних речовин і до практично повного осадження іонів металів і сульфідів, а також запобігає виділенню сірководню та піноутворенню на другій стадії; відокремлення шламу перед другою стадією очищення перешкоджає переходу осаджених металів із шламу в очищувану воду при підкисленні на другій стадії; обробка в кислому середовищі дозволяє досягнути високого ступеня очищення від органічних речовин.

Таким чином, сукупність суттєвих ознак заявляемого способу є необхідною та достатньою для досягнення забезпечуваного винаходом технічного результату - практично повне вилучення іонів кольорових металів, алюмінію та свинцю, очищення від органічних домішок на 82,1-85,9%, а також виключення піноутворення та забруднення довілля токсичними речовинами при очищенні стічних вод ЗТПВ, висококонцентрованих по органічним речовинам і які містять іони кольорових металів, алюмінію та свинцю, а також сульфідів металів.

Спосіб реалізується наступним чином.

Очищенню піддають стічні води ЗТПВ, які характеризуються ХСК 3200-4750 мг О<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup> і вміщують  $Mn^{2+}=0,3-0,5$ ,  $Cr^{3+}=0,6-0,7$ ,  $Zn^{2+}=0,7-0,9$ ,  $Cd^{2+}=0,1-0,5$ ,  $Cu^{2+}=0,2-0,7$ ,  $Al^{3+}=6,0-6,9$ ,  $Pb^{2+}=0,3-1,0$  мг/дм<sup>3</sup>.

Процес очищення здійснюють у гальванокоагуляторі, що являє собою барабан, який обертається з вугловою швидкістю 10 об/хв, заповнений коксом і залізною стружкою при масовом співвідношенні 1:2, відповідно. Завдяки контакту залізної стружки з коксом утворюється гальванопара і за рахунок анодного розчинення залізної стружки генеруються іони  $Fe^{2+}$  які гідролізуються та утворюють активний коагулянт. Стічна вода ЗТПВ піддається гальванокоагуляції в дві стадії. На першій стадії гальванокоагуляцію здійснюють при рН 8-9 протягом 8-10 хв. Частково очищену воду відокремлюють від осаду, наприклад, за допомогою насоса перекачують у інший гальванокоагулятор, на другу стадію гальванокоагуляції, яку здійснюють при рН 5-6 протягом 15-20 хв. у присутності перексиду водню як окиснювача, що сприяє прискоренню окиснення іонів  $Fe^{2+}$  у  $Fe^{3+}$ . Очищену воду відокремлюють від шламу фільтруванням через піщаний фільтр і мікрофільтр, наприклад, патронного типу. При такій послідовності гальванокоагуляційного очищення стічної води ціноутворення відсутнє, виділення сірководню не спостерігається.

Ступінь очищення від органічних речовин розраховують за формулою:

$$\text{Ст.оч.} = \frac{X_{СК\text{вих.}} - X_{СК\text{оч.}}}{X_{СК\text{вих.}}} \cdot 100\%,$$

Досягнутий ступінь очищення по ХСК рівний 82,1-85,9%.

Вміст іонів металів у вихідній і очищеній воді визначають методом атомно-абсорбційної спектроскопії за методиками, викладеними в [4, С.22-25]. В очищеній воді іони  $Mn^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  і  $Pb^{2+}$  практично повністю відсутні.

Приклад виконання за винаходом.

Очищенню піддають стічну воду ЗТПВ у с. Пирогове з такими фізико-хімічними показниками:

вміст органічних речовин характеризується показником  $X_{СК\text{вих.}} = 4121 \text{ О}_2/\text{дм}^3$ ;

вміст іонів кольорових металів складає:  $Mn^{2+}=0,48$ ,  $Cr^{3+}=0,60$ ,  $Zn^{2+}=0,86$ ,  $Cd^{2+}=0,13$ ,  $Cu^{2+}=0,22$ ,  $Al^{3+}=6,2$  і  $Pb^{2+}=0,30$  мг/дм<sup>3</sup>.

1 дм<sup>3</sup> стічної води зазначеного складу поміщають у гальванокоагулятор, який за допомогою мотора приводять до обертання з вугловою швидкістю 10 об/хв., і піддають обробці при рН 8,0 протягом 10 хв. Потім частково очищену воду відокремлюють від осаду, перекачуючи в інший гальванокоагулятор на другу стадію гальванокоагуляції, де її підкислюють до рН 5, додають 10 г/дм<sup>3</sup> перексиду водню та піддають обробці протягом 20 хв. Оброблену таким чином воду фільтрують через піщаний фільтр і мікрофільтр патронного типу. Показник  $X_{СК\text{оч.}}$  очищеної води дорівнює 430 мг О<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>.

Ступінь очищення по ХСК складає

$$\text{Ст.оч.} = \frac{4121 - 581}{4121} \cdot 100 = 85,9\%,$$

В очищеній воді іони  $Mn^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  і  $Pb^{2+}$  практично повністю відсутні (таблиця, приклад 1).

Аналогічно прикладу виконання за винаходом були здійснені досліді по очищенню стічної води ЗТПВ, фізико-хімічні характеристики якої наведені вище, при різних величинах рН середовища та тривалості гальванокоагуляції на обох стадіях як у діапазоні, що заявляється, так і при позамежних значеннях.

Встановлено, що заявляемі умови процесу є оптимальними для роздільного вилучення із стічної води іонів металів, сульфідів і органічних речовин, що і призводить до практично повного вилучення іонів металів і високого ступеня очищення від органічних речовин. Дані наведені в таблиці, приклади 1-8.

При позамежному зниженні рН середовища на першій стадії очищення, наприклад, до 7,5, створюються умови гальванокоагуляції, що не дозволяють осадити іони кольорових металів (таблиця, приклад 9).

Позамежне підвищення рН середовища на першій стадії очищення, наприклад до 9,5, яке потребує підвищеної витрати лугу, не приводить до підвищення ступеня очищення (таблиця, приклад 10), також, як і позамежне збільшення тривалості першої стадії гальванокоагуляції (таблиця, приклад 11), тобто є економічно недоцільними.

При позамежному зниженні часу проведення першої стадії очищення, наприклад до 7 хв., вилучається тільки частина іонів кольорових металів (таблиця, приклад 12), що погіршує роботу баромембранної установки. Крім того, лише частина сульфідів виявляється зв'язаною залізним коагулянтном, внаслідок чого спостерігається виділення сірководню та піноутворення.

Поза межне зниження рН середовища на другій стадії очищення, наприклад до 4,5, яке досягається при підвищених витратах кислоти (таблиця, приклад 13), також, як і поза межне підвищення часу проведення другої стадії очищення стічної води, наприклад до 23хв. (таблиця, приклад 14), не приводять до підвищення ступеня очищення і тому є економічно недоцільними.

Поза межне підвищення рН на другій стадії гальванокоагуляції, наприклад до 6,5 (таблиця, приклад 15), також, як і поза межне зниження тривалості другої стадії гальванокоагуляції, наприклад до 12хв. (таблиця, приклад 16), приводять до суттєвого зниження (71,9 і 75,0%, відповідно) ступеня очищення стічної води.

Переважа запропонованого способу очищення стічних вод, порівняно з відомим [3], полягає в підвищенні ступеня очищення стічних вод ЗТПВ, висококонцентрованих по органічним речовинам, і які містять іони кольорових металів, алюмінію та свинцю, що характеризується збільшенням ступеня очищення від органічних речовин по ХСК з 75,6% до 82,1-85,9%, тобто на 6,5-10,3%, а також практично повним вилученням іонів  $Mn^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  і  $Pb^{2+}$ , що не досягається відомим способом [3].

Крім того, слід відмітити, що при очищенні стічної води ЗТПВ запропонованим способом відсутнє піноутворення, що підвищує технологічність процесу, а також не виділяються токсичні речовини, що поліпшує умови праці.

Таблиця

№ п/п	Умови очищення				Показники очищення стічної води ЗТПВ								
	Перша стадія		Друга стадія		Показник ХСК, мг О <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	Ступінь очищення по ХСК, %	Вміст іонів металів, мг/дм <sup>3</sup>						
	рН	Час, хв.	рН	Час, хв.			Mn <sup>2+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Pb <sup>2+</sup>
за винаходом													
1.	8,0	10	5,0	20	581	85,9	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.
2.	8,5	9	5,5	17	643	84,4	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.
3.	9,0	8	6,0	15	721	82,5	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.
4.	8,0	8	5,5	17	651	84,2	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.
5.	8,5	10	6,0	15	729	82,3	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.
6.	9,0	9	5,5	20	635	84,6	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.
7.	8,0	9	6,0	15	738	82,1	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.
8.	9,0	10	5,0	17	587	85,7	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.
поза межні значення													
9.	7,5	10	5,0	20	583	85,8	0,37	0,45	0,61	0,10	0,15	4,7	0,21
10.	9,5	10	6,0	15	725	82,4	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.
11.	8,0	11	5,0	20	585	85,8	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.
12.	8,0	7	6,0	15	734	82,2	0,40	0,47	0,65	0,12	0,17	5,3	0,24
13.	8,0	8	4,5	15	589	85,7	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.
14.	8,0	9	5,0	23	584	85,8	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.
15.	8,0	9	6,5	20	1158	71,9	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.
16.	8,0	8	5,0	12	1030	75,0	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.
за способом [3]													
17.	-	-	5,0	60	1005	75,6	0,44	0,50	0,84	0,13	0,19	5,8	0,27