



УКРАЇНА

(19) UA (11) 85802 (13) C2
(51) МПК (2009)
C02F 1/00
C02F 1/44
C02F 9/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ОЧИЩЕННЯ АМОНІЙВІСНИХ СТІЧНИХ ВОД

1

(21) а200802190
(22) 20.02.2008
(24) 25.02.2009
(46) 25.02.2009, Бюл.№ 4, 2009 р.
(72) ГОНЧАРУК ВЛАДИСЛАВ ВОЛОДИМИРОВИЧ, UA, БАЛАКІНА МАРГАРИТА МИКОЛАЇВНА, UA, КУЧЕРУК ДМИТРО ДМИТРОВИЧ, UA, ШВИДЕНКО ВІКТОР ЗІНОВІЙОВИЧ, UA, КАНІНСЬКА РАЇСА ЛЕОНІДІВНА, UA
(73) ІНСТИТУТ КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ ТА ХІМІЇ ВОДИ ІМ. А. В. ДУМАНСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ, UA
(56) RU 2207987 C2, 10.07.2002
EP 0335280 A1, 10.04.1989
DE 19503601 A1, 08.08.1996
DE 4009082 A1, 26.09.1991
UA 75838 C2, 15.05.2006
(57) Спосіб очищення амонійвмісних стічних вод, що включає електрохімічну обробку, реагентну

2

обробку коагуляцією з наступним декантуванням очищеної води та доочищення баромембранним методом, який **відрізняється** тим, що реагентну обробку здійснюють у дві стадії, причому на другій стадії як реагент використовують комплексотворювач - суміш оксиду магнію і о-фосфорної кислоти при їх стехіометричному співвідношенні, і комплексотворювач вводять у декантат першої стадії реагентної обробки в кількості, що перевищує стехіометричну по відношенню до вмісту іонів амонію у воді на 4-7 %, осад відокремлюють і зневоднюють, а одержану воду направляють на баромембранне доочищення, останнє здійснюють у дві стадії, на першій використовують ультрафільтрацію, на другій - зворотний осмос, концентрат ультрафільтрації направляють на другу стадію реагентної обробки, а концентрат зворотного осмосу - на термообробку.

Винахід відноситься до області обробки води, промислових і побутових стічних вод, зокрема до багатоступеневої обробки з використанням баромембранних процесів у поєднанні з електрохімічною, хімічною та термічною обробкою, та може бути використаний для очищення високомінералізованих стічних вод із високим вмістом амонійних сполук та органічних речовин.

Відомо, що амонійний азот включений до ряду основних показників при оцінці ступеня очищення стічних вод [Очистка производственных сточных вод / С.В. Яковлев, Я.А. Карелин, Ю.М. Ласков и др. - М.: Стройиздат, 1985. - 335с, С. 220-221] [1]. Іони амонію потрапляють у водні об'єкти головним чином з тваринницьких ферм, господарсько-побутових стічних вод, поверхневого стоку з сільськогосподарських угідь при використанні амонійних добрив, а також із стічними водами підприємств харчової, азотнотукової, коксохімічної, нафтохімічної, лісохімічної і хімічної промисловості. Згідно з вимогами [Правила приймання стічних вод підприємств у систему каналізації м. Києва (Розпорядження Київської міської адміністрації від

18.06.2003 року № 1073, С.10] [2], допустимий вміст амонійного азоту в очищених стічних водах при скиданні в каналізаційний колектор не повинен перевищувати 20 мг/дм³.

Відомий спосіб очищення мінералізованих стічних вод із підвищеним вмістом амонійних сполук та органічних речовин за допомогою комбінації біологічного очищення з ультра- та нанофільтрацією [Schalk I., Timm G., Ringe H. Weitergehende Sickerwasserreinigung mit Membranbiologie und Nanofiltration-Betriebsergebnisse der Zeutraldeponie Luneburg / Korrespond. Abwasser. - 1999. - 46, N 8. - S. 1253-1258] [3]. Згідно з цим способом, стічна вода полігону твердих побутових відходів піддається обробці біологічним методом з використанням активного мулу, потім послідовно ультрафільтрацією для відділення мулової суміші та нанофільтрацією для доочищення від органічних продуктів біологічної деструкції первісних забруднень. Концентрат зі стадії нанофільтрації очищають адсорбцією з термічною регенерацією активованого вугілля та повертають на операцію біологічного очищення.

(13) C2

(11) 85802

(19) UA

Як витікає з технічної суті відомого способу [3], основним недоліком останнього є недостатня ефективність вилучення амонійного азоту, що у стічних водах полігонів твердих побутових відходів присутній в основному у вигляді комплексів з органічними речовинами і не виводиться з системи за допомогою біологічної обробки.

Відомий спосіб комплексного очищення стічних вод полігонів твердих побутових відходів [RU, патент 2207987, МПК 7 C02F 9/10, C02F 1:04, C02F 1:28, C02F 1:44, C02F 1:46, опубл. 10.07.2003, Бюл. № 19] [4]. Згідно з цим способом стічну воду спочатку піддають електрохімічній обробці для вилучення амонійного азоту та забруднюючих домішок; при цьому відбувається знезараження води активним хлором, який виділяється при електролізі. Потім воду подають на зворотного осмосу доочищують на сорбенті, 35 мас. % одержаного концентрату повертають у тіло полігону, а 65% подають у випаровувач і кристалізатор, звідки сіль, що утворилася, відводять на утилізацію.

Спосіб [4] дозволяє досягати ефективного очищення за амонійним азотом при відносно невисокій його концентрації, тоді як вже при вмісті, наприклад, 1500 мг/дм³ амонійного азоту, згідно з отриманими нами даними, його залишкова кількість перевищує гранично допустиму концентрацію (ГДК) на скидання в каналізацію в каналізацію в 1,8 разів.

Таким чином, основним недоліком способу [4] є низький ступінь очищення від амонійних сполук при їх високому вмісті.

Найбільш близьким аналогом до винаходу за технічною суттю та результатом, що досягається, є спосіб комплексної переробки дренажних вод звалищ твердих побутових відходів [UA, патент 75838, МПК 7 C02F 9/02, C02F 1/44, C02F 1/46, C02F 1/52, C02F 9/04, C02F 9/08 опубл. 15.05.2006, Бюл. № 5] [5].

Суть винаходу полягає в послідовному очищенні стічної води електрохімічною обробкою - гальванокоагуляцією, реагентною коагуляцією та фільтруванням через піролюзитне завантаження з наступним баромембранним доочищенням мікро-, нанофільтрацією та зворотним осмосом.

Спосіб реалізується наступним чином.

Вихідну воду спочатку подають у гальванокоагулятор, завантажений залізною стружкою та коксом у співвідношенні 2:1, де проводять гальванокоагуляційне очищення протягом 15-60 хв. Оброблена в гальванокоагуляторі вода після освітлення у відстійнику надходить на реагентну коагуляцію, а шлам з відстійника - на фільтр-прес для зневоднення; воду зневоднення подають на реагентну коагуляцію, а зневоднений шлам - у металургійне виробництво. Реагентну коагуляцію здійснюють при рН 6,5-8,0 розчином сульфату заліза (III) в кількості 2-4,5 г/дм³. Після освітлення вода подається в колонку з піролюзитною загрузкою, а шлам для зневоднення подається на фільтр-прес; вода зневоднення також надходить в колонку з піролюзитною загрузкою, а зневоднений шлам - у металургійне виробництво. Після піролюзитного очищення вода через мікрофільтр надходить на

нанофільтраційний модуль, потім для подальшого доочищення та знесолення - на зворотного осмотичний модуль, а одержаний після нанофільтрації концентрат повертають у реактор реагентної коагуляції. Після зворотного осмотичного модуля концентрат надходить на термообробку в апарат із заглибним пальником, а очищена вода - на скидання у каналізаційний колектор.

Дані очищення стічної води за способом [5] представлені в таблиці 1. Для визначення ефективності очищення води з підвищеним вмістом амонійних сполук нами були проведені дослідження очищення води відомим способом [1]; одержані результати також представлені в таблиці 1.

Таблиця 1

Показник	Склад води				Вимоги нормативного документу [2], не більше
	вихідна вода	після домембранної обробки	після нанофільтрації	після зворотного осмосу	
NH ₄ ⁺ , мг/дм ³	1440	959	412	2,2	20
	5100*	3407*	1651*	34*	
ХСК, мгО/дм ³	3060	295	131	17	500
	4970*	512*	264*	32*	
Мінералізація, мг/дм ³	7404	7355	3259	27	1000
	11072*	10998*	4887*	72,31*	
Сумарна кількість кольорових і важких металів, мг/дм ³	1,96	0,14	0,009	сліди	2,78
	2,57*	0,21*	0,0012*	сліди*	

Примітка: * - дані, одержані нами за способом [7].

Як витікає з наведених даних, відомий спосіб ефективно очищує воду від амонію, наприклад, при його вмісті на рівні 1500 мг/дм³, а також від інших неорганічних і органічних забруднювачів. Однак при значно більшому вмісті амонію, наприклад, до 5100 мг/дм³, спосіб [5] не забезпечує вилучення іонів NH₄⁺ до норм ГДК на скидання у каналізаційний колектор.

При цьому слід відмітити, що збільшення загальної мінералізації очищуваної води завдяки підвищеному вмісту солей амонію сприяє посиленню концентраційних явищ у мембранній поверхні і як наслідок погіршуються експлуатаційні характеристики мембран - затримувальна здатність і питома продуктивність, завдяки чому залишковий вміст амонію значно перевищує ГДК на скидання у каналізацію.

Як впливає із технічної суті способу [5], термообробка концентрату зворотного осмосу дозволяє одержати суміш солей, у тому числі й амонійних, тобто спосіб [5] не передбачає відокремлення солей амонію й одержання комплексного мінерального добрива.

Таким чином, основним недоліком способу [5] є недостатньо високий рівень очищення стічних вод від амонійних сполук при їх високому вмісті; підвищене навантаження на мембрани та погіршення їх експлуатаційних характеристик, а також неможливість одержання мінерального добрива.

Задачею, на вирішення якої направлений винахід, є вдосконалення способу [5] здійсненням реагентної обробки в новому режимі з використанням іншої природи реагенту, а також використанням ультрафільтрації після реагентної обробки, що забезпечило б збільшення ступеня очищення

від амонію при його високому вмісті, зменшення навантаження на мембрану та спрощення технологічної схеми очищення амонійвмісних стічних вод, одержання комплексного мінерального добрива.

Для вирішення поставленої задачі запропонований спосіб очищення амонійвмісних стічних вод, що включає електрохімічну обробку, реагентну обробку коагуляцією з наступним декантуванням очищеної води та доочищення баромембранним методом, в якому, згідно з винаходом, реагентну обробку здійснюють у дві стадії, причому на другій стадії як реагент використовують комплексуювач - суміш оксиду магнію й о-фосфорної кислоти при їх стехіометричному співвідношенні, і комплексуювач вводять у декантат першої стадії реагентної обробки в кількості, що перевищує стехіометричну по відношенню до вмісту іонів амонію у воді на 4-7 %, осад відокремлюють і зневоднюють, а одержану воду направляють на баромембранне доочищення, останнє здійснюють у дві стадії, на першій використовують ультрафільтрацію, на другій - зворотний осмос, концентрат ультрафільтрації направляють на другу стадію реагентної обробки, а концентрат зворотного осмосу - на термообробку.

Основною відмінною ознакою запропонованого способу є додаткова друга стадія в реагентній обробці з використанням комплексуювача, що зв'язує тільки іони амонію в нерозчинну речовину, яка використовується як комплексне мінеральне добриво. При цьому за рахунок вилучення іонів NH_4^+ зменшується навантаження на зворотноосмотичну мембрану. Ефективне очищення води після обробки комплексуювачем від зависі частинок осаду досягається за допомогою її ультрафільтрації.

Вищевказані ознаки дозволяють:

- зв'язати до 96% амонію у вигляді сполуки, яку можна використовувати як комплексне мінеральне добриво,

- зменшити рівень мінералізації очищуваної стічної води і тим самим знизити навантаження на зворотноосмотичну мембрану.

Крім того, запропонований спосіб дозволяє спростити технологічну схему очищення амонійвмісних стічних вод за рахунок виключення колонки з піролюзитним завантаженням і нанофільтраційного модуля.

Таким чином, сукупність суттєвих ознак заявляемого способу очищення амонійвмісних стічних вод є необхідною та достатньою для досягнення забезпечуваних винаходом результатів:

1. технічного - досягається високий ступінь очищення від амонію при його високому вмісті;

2. технологічного - зменшується навантаження на зворотноосмотичну мембрану за рахунок мінералізації та спрощується технологічна схема;

3. екологічного - вилучається амонійвмісна сполука, що використовується як цінне комплексне мінеральне добриво.

Спосіб реалізується згідно з технологічною схемою, наведеною на фіг.

Технологічна схема складається з насоса для подачі стічної води (1) в гальванокоагулятор (2),

відстійника води, обробленої гальванокоагуляцією (3), насоса для подачі очищуваної води після гальванокоагуляції на реагентну коагуляцію (4), коагулятора (5), фільтр-преса (6), насоса для подачі води зневоднення після гальванокоагуляції на реагентну коагуляцію (7), дозатора коагулянту (8), відстійника води після реагентної коагуляції (9), насоса для подачі води після реагентної коагуляції в реактор комплексування (10), реактора комплексування (11), насоса для подачі води зневоднення після реагентної коагуляції в реактор (12), дозатора комплексуювача (13), відстійника води після комплексування (14), фільтр-преса (15), насоса для подачі води після комплексування на ультрафільтрацію (16), ультрафільтраційного модуля (17), насоса для подачі води зневоднення після комплексування на ультрафільтрацію (18), насоса для подачі води після ультрафільтрації на стадію зворотного осмосу (19), зворотноосмотичного модуля (20), апарата із заглибленим пальником (21).

Вміст іонів амонію визначають колориметрично з реактивом Неслера [Унифицированные методы анализа вод / под ред. Ю.Ю. Лурье. - М.: Химия, 1973-376 с, С. 113-114] [6].

Хімічне споживання кисню (ХСК), яке характеризує вміст органічних речовин, визначають бихроматним методом [6, С. 75-77].

Мінералізацію (вміст солей) розраховують як суму величин некарбонатної солоності та загальної лужності [6, С. 66-70].

Вміст кольорових і важких металів визначають методом атомно-абсорбційної спектроскопії [Лурье Ю.Ю.. Аналитическая химия промышленных сточных вод - М.: Химия, 1984 - 448 с, С. 22-25] [7].

Приклад виконання за винаходом

Очищенню піддають стічну воду, склад якої наведений у таблиці 2, стовпець 1.

Таблиця 2

Показник	Склад води						Вимоги нормативного документу [2], не більше
	вихідна стічна вода	після гальванокоагуляції	після реагентної обробки		після ультрафільтрації	після зворотного осмосу	
			коагуляцію	комплексуювання			
	1	2	3	4	5	6	
NH ₄ ⁺ , мг/дм ³	5100	3394	3390	195	168	4,3	20
ХСК, мгО/дм ³	4970	2766	1152	1050	746	164	500
Мінералізація, мг/дм ³	11072	9270	9262	6067	6044	179	1000
Сумарна кількість кольорових і важких металів, мг/дм ³	2,57	1,39	0,73	0,010	0,009	сліди	2,78

Вихідну воду за допомогою насоса (1) подають у гальванокоагулятор (2), завантажений залізною стружкою та коксом у співвідношенні 2:1. Процес гальванокоагуляційного очищення проводять протягом 15 хв. при кутовій швидкості обертання барабана гальванокоагулятора 2об/хв. При гальванокоагуляційній обробці відбувається часткове вилучення амонійних (33,4%) й органічних сполук (44,9%), знижуються мінералізація (16,3%) і вміст кольорових і важких металів (45,9%) (таблиця 2, стовпець 2).

Оброблена в гальванокоагуляторі (2) стічна вода надходить у відстійник (3), і після відстоювання насосом (4) подається на першу стадію реагентного очищення в коагулятор (5). Шлам із відстійника (3) подається на фільтр-прес (6) для зневоднення. Вода зневоднення насосом (7) подається в коагулятор (5), а зневоднений шлам - у металургійне виробництво.

У коагуляторі (5) здійснюється реагентна коагуляція розчином сульфату заліза (III), який дозується з ємності (8) у кількості 2 г/дм³ при pH 6,5. На стадії реагентної коагуляції здійснюється подальше значне зниження (на 58,3%) вмісту органічних речовин в очищуваній воді, зменшується концентрація кольорових і важких металів (таблиця 2, стовпець 3).

Піддана реагентній коагуляції стічна вода надходить у відстійник (9) і після відстоювання насосом (10) подається в реактор другої стадії реагентної обробки (11), а шлам для зневоднення подається на фільтр-прес (6). Вода зневоднення насосом (12) також подається в реактор (11), куди з дозатора (13) дозується комплексоутворювач у вигляді суміші оксиду магнію й офосфornoї кислоти при стехіометричному масовому співвідношенні, що відповідає $MgO : H_3PO_4 = 1,00 : 2,43$, і зв'язує іони NH_4^+ , що містяться в очищуваній воді, в нерозчинну комплексну сіль складу $MgNH_4PO_4$, остання випадає в осад і після відстоювання у відстійнику (14) подається для зневоднення на фільтр-прес (15). На другій стадії реагентної обробки вилучається 94,2% іонів амонію, на 34,4 % знижується мінералізація, трохи (8,8%) знижуються ХСК і вміст кольорових і важких металів (таблиця 2, стовпець 4).

З відстійника (14) стічна вода насосом (16) подається на ультрафільтраційний модуль (17), споряджений мембранами „Владипор” марки УПМ-20 (виробництво ЗАТ „Полімерсинтез”, м. Володимир, Росія). Вода зневоднення за допомогою насоса (18) також подається на ультрафільтраційний модуль (17), а одержаний осад за своїм складом являє собою цінне комплексне мінеральне добриво, що підтверджується [Щегров Л.И. Фосфаты двухвалентных металлов. - Киев: Наук, думка, 1987. - 216 с, С. 42] [8]. На стадії ультрафільтрації стічна вода в основному очищується від зависі комплексної солі, також ще на 13,3% в ній знижується вміст іонів амонію та на 28,9% - ХСК (таблиця 2, стовпець 5).

Концентрат ультрафільтрації повертається в реактор (11), а фільтрат - насосом (19) подається на зворотньоосмотичний модуль (20), укомплектований мембранами ESPA-1 (виробництво фірми Hydranautics, США). Після зворотньоосмотичного модуля (20) очищений фільтрат (пермеат) надходить на скидання у каналізаційний колектор, а концентрат - на термообробку в апарат із заглибленим пальником (21). На стадії зворотньоосмотичного доочищення вилучається 97,4% амонійного азоту, на 78% зменшується ХСК і на 97% мінералізація стічної води, кольорові та важкі метали присутні лише в слідовій кількості (таблиця 2, стовпець 6).

Очищена стічна вода за показниками відповідає нормам на скидання в каналізаційний колектор [2].

Аналогічно прикладу виконання за винаходом були здійснені досліді з очищення амонійвмісної стічної води, фізико-хімічні характеристики якої наведені вище, при різних масових співвідношеннях компонентів комплексоутворювача та кількості введеного комплексоутворювача по відношенню до вмісту іонів NH_4^+ в очищуваній воді як у діапазоні, що заявляється, так і при позамежних значеннях (таблиця 3, приклади 1-7).

Таблиця 3

№ п/п	Друга стадія реагентної обробки		Залишкова кількість іонів NH_4^+ у стічній воді, мг/дм ³
	Масове співвідношення компонентів комплексо- утворювача $MgO : H_3PO_4$	перевищення кількості комп- лексоутворювача по відношен- ню до кількості іонів NH_4^+	
	За винаходом		
1.	1 : 2,43	4	18,7
2.	1 : 2,43	5	4,3
3.	1 : 2,43	7	3,8
	Поза межні значення		
4.	1 : 2,8	5	87,3
5.	1 : 2,0	5	3,0
6.	1 : 2,43	3,5	24,4
7.	1 : 2,43	7,5	3,8

Експериментально встановлено, що заявляемий режим другої стадії реагентної обробки (співвідношення компонентів комплексоутворювача та його кількість) забезпечує ефективне очищення стічної води від амонійних сполук - до залишкової концентрації амонію до рівня ГДК на скидання в каналізаційний колектор і навіть нижче (таблиця 3, приклади 1-3).

При порушенні стехіометричного співвідношення компонентів комплексоутворювача, наприклад, при позамежному збільшенні кількості офосфornoї кислоти у складі комплексоутворювача, залишкова кількість амонію різко зростає (таблиця 3, приклад 4), що пов'язане зі збільшенням кислотності реакційного середовища, завдяки чому підвищується розчинність утвореного осаду і амонійні іони більшою частиною залишаються в очищуваній воді [Петрашень В.И. Качественный химический анализ. - М.: Госхимиздат, 1948. - 572 с, С.179] [9].

При порушенні стехіометричного співвідношення компонентів комплексоутворювача, наприклад, при позамежному збільшенні оксиду магнію у складі комплексоутворювача, залишкова кількість іонів амонію навіть зменшується (таблиця 3, приклад 5), однак при цьому за рахунок підвищення лужності реакційного середовища частина іонів амонію існує у вигляді вільного аміаку [Новиков Ю.В., Ласточкина К.О., Болдина З.И. Методы исследования качества воды водоемов. - М.: Медицина, 1990. - 400 с. С. 78] [10], який виділяється з розчину і, якщо його не вловлювати, забруднюватиме навколишнє середовище.

При позамежному зменшенні надлишку комплексоутворювача по відношенню до кількості іонів амонію в очищуваній стічній воді залишкова кількість амонію перевищує ГДК на скидання в каналізаційний колектор, оскільки комплексоутворювача не вистачає для повного зв'язування амонію (таблиця 3, приклад 6).

При позамежному збільшенні надлишку комплексоутворювача по відношенню до кількості іонів амонію в очищуваній воді залишковий вміст амонію лишається постійним (таблиця 3, приклад 7), і тому збільшувати кількість комплексоутворювача економічно недоцільно.

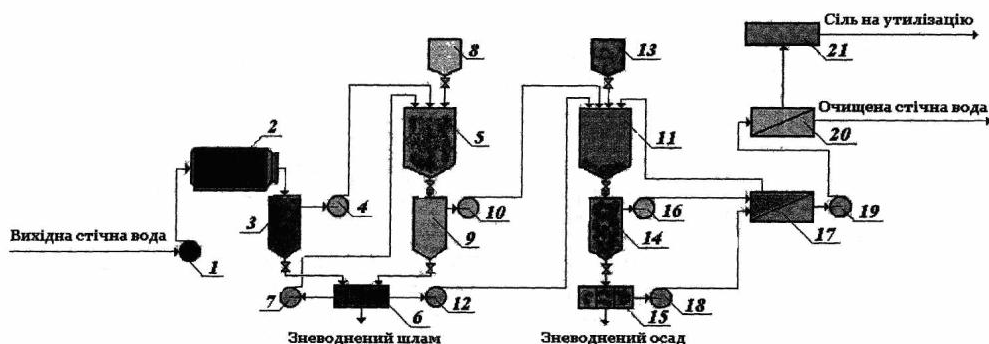
Переваги способу очищення амонійвмісних стічних вод в порівнянні з відомим способом [5] полягають у наступному:

- у підвищенні ступеня очищення стічних вод від амонійних сполук при їх високому вмісті (5100 мг/дм^3), що виражається в зниженні залишкової концентрації іонів амонію до рівня ГДК на скидання в каналізаційний колектор і нижче;

- у зменшенні навантаження на зворотноосмотичну мембрану за рахунок попереднього вилучення великої кількості (96,7 %) солей амонію з очищуваної води;

- в одержанні комплексного мінерального добрива, що не досягається відомим способом [5].

Достоїнством способу, що заявляється, є спрощення технологічної схеми за рахунок виключення колонки з піролюзитним завантаженням і нанофільтраційного модуля.



Фіг.