

стити ті сполуки, котрі при контакті з розпеченим коксом можуть розкладатися з виділенням шкідливих компонентів. Посилені вимоги із захисту повітряного і водного басейнів від забруднень, відповідно до вимог Євросоюзу, підвищують і нормативи до якості очистки стічних вод (зокрема, від фенолів, смолистих речовин, роданистих сполук), адже процес мокрого гасіння коксу шкідливо впливає на атмосферне повітря навіть при використанні технічної води [3].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. На ПАТ ЄВРАЗ “Дніпродзержинський коксохімічний завод” (м. Дніпродзержинськ) фенольні стічні води перед біохімічною очисткою піддають безреагентній флотації, внаслідок недосконалості і застарілості якої вміст смолистих речовин залишається на високому рівні (під смолистими речовинами тут і далі розуміються смоли і масла, які визначаються у сумарній концентрації). Навантаження на споруди біохімічної очистки зростає, необхідний ступінь очистки не завжди досягається. В результаті цього води, які подаються на мокре гасіння коксу, містять надмірну кількість токсичних сполук, що спричиняє значне забруднення повітряного басейну [4].

Актуальність та важливість даної роботи полягає в тому, що стічні води коксохімічного виробництва містять підвищену кількість смол і масел, в основному у вигляді емульсій. Маслоемульсійні стоки піролізу вугілля відрізняються високою дисперсністю і стабільністю. Цей факт зумовлений наявністю ароматичних вуглеводнів, які мають значну полярність. У зв'язку з цим, ретельна очистка стічних вод коксохімічного виробництва від домішок смол та масел, яка напряму залежить від ступеня руйнації емульсій, пов'язана із серйозними труднощами. Наявність смол і масел у стічних водах ускладнює експлуатацію обладнання. Відкладаючись у трубопроводах, аміачних колонах і збесфенолюючих скруберах, вони знижують ефективність технологічних процесів. Смоли і масла шкідливо впливають на мікроорганізми, погіршуючи роботу біохімічних установок (аеротенків). Вміст смол та масел у водах перед біохімічною очисткою не повинен перевищувати показника 25 мг/дм^3 , а на разі він коливається на рівні 138 мг/дм^3 , тобто спостерігається перевищення допустимих норм фактично у 5,5 разів. І тому знаходження нових ефективних методів вилучення смолистих речовин зі стічних вод коксохімічних підприємств є безсумнівно актуальним питанням, що потребує наукового вирішення.

Проблема очистки технологічних й стічних вод від смолистих речовин і масел є спільною для багатьох галузей промисловості. Методи очистки відомі та принципово однакові для стічних вод усіх виробництв: відстоювання, флотація, сорбція, фільтрація, екстракція. Вибір методу залежить не тільки від вимог, що пред'являються до якості води, а й від природи смол та масел. Масла у стічних водах коксохімічного виробництва представлені в основному компонентами поглинального ряду (конденсованими двоядерними ароматичними вуглеводнями з температурою кипіння від 200 до $300 \text{ }^\circ\text{C}$) та антраценового масла (поліциклічними конденсованими вуглеводнями з температурою кипіння вище $300 \text{ }^\circ\text{C}$) [3].

Найбільш розповсюдженим методом виділення нерозчинних домішок (зважених речовин, смол та масел) є відстоювання [5]. Відстоювання застосовується практично у всіх технологічних процесах уловлювання і переробки хімічних продуктів коксування, у ряді випадків відстійники або сепаратори використовуються одночасно для виділення диспергованих вуглеводнів з питомою вагою більшою і меншою питомою вагою води (з відведенням відстоєних продуктів з нижньої та верхньої частини відстійників).

Обстеження роботи відстійників показали, що залишкова концентрація смолистих речовин зазвичай вище 100 мг/дм^3 після шестигодинного відстоювання, при цьому вміст високодисперсних часточок масел практично не змінюється [3].

У коксохімічному виробництві використовується також адсорбційні методи очистки стоків (в основному від смолистих та зважених речовин) із застосуванням сорбентів кварцового піску, коксу, але ці методи мають серйозні технологічні недоліки, пов'язані в основному з регенерацією сорбенту, і широкого розповсюдження не отримали [3].

Флотаційні методи очистки від масел стічних вод мають суттєві технологічні переваги: просте апаратне оформлення, висока продуктивність, відсутність стадії регенерації, можливість достатньо глибокої очистки від диспергованих домішок — аж до повного видалення усіх частинок, окрім високодисперсних. Підвищити глибину знемаслювання стічних вод при флотації можливо тільки за рахунок коагуляції часточок колоїдного ступеня дисперсності. І досяга-

ється це при застосуванні реагентної флотації, зокрема при додаванні у стічну воду неорганічного електроліту, солей дво- та тривалентних металів [6, 7]. При оптимальних дозах й апаратурному оформленні процесу час флотації коливається в межах 15...20 хв. Проте варто зазначити, що технологія флотаційної очистки досліджена недостатньо, в основному для відносно невеликих концентрацій смолистих речовин (менше 100 мг/дм^3 , в той час як вихідний їх вміст на коксохімічних підприємствах коливається на рівні $210...230 \text{ мг/дм}^3$) та нафтопродуктів. Тому важливим науковим завданням є встановлення закономірностей процесу вилучення смолистих речовин методом реагентної флотації для таких підвищених концентрацій.

Мета дослідження. Виходячи з вищезазначеного, метою є дослідження технології вилучення смолистих речовин зі стічних вод коксохімічних підприємств методом реагентної флотації і доведення концентрації останніх до нормативних значень.

Викладення основного матеріалу. Для вирішення поставленого завдання створено лабораторну флотаційну установку, на якій проведено серію випробувань реагентів $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, AlCl_3 , FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ і FeCl_3 на предмет ефективності з точки зору вилучення смол і масел зі стоків. Схема установки обробки фенольної стічної води методом реагентної флотації представлена на рис. 2.

Експеримент проводився таким чином. Фенольну стічну воду поділили на 19 проб ємністю 1 дм^3 . Для проведення досліджень кожного реагенту відбирали по 3 проби і у кожен реактор додавали різні дози реагенту (мг/дм^3): I — 30; II — 50; III — 70. Потім за допомогою компресора проводили аерацію води протягом 20 хв. при інтенсивності подачі повітря $1 \text{ дм}^3/\text{хв}$. Після цього відбирали з верхніх шарів реакторів по 50 см^3 сфлотованої стічної води для визначення залишкової концентрації смолистих речовин. Ті ж операції проводили для кожного неорганічного електроліту. Останню пробу флотували без додавання реагентів. Початкова концентрація смолистих речовин у вихідній фенольній воді становила 217 мг/дм^3 .

Смолисті речовини визначали гравіметричним методом з використанням установки відгонки ефіру (рис. 3).

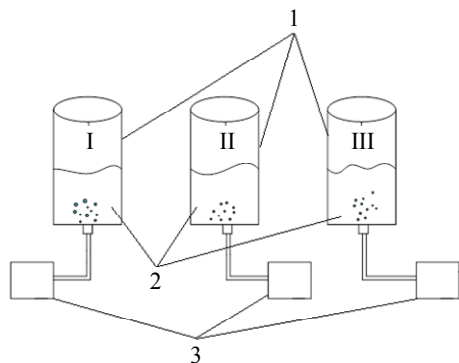


Рис. 2. Схема лабораторної установки обробки фенольної стічної води методом реагентної флотації: 1 — реактори (I, II, III); 2 — фенольна стічна вода; 3 — компресори

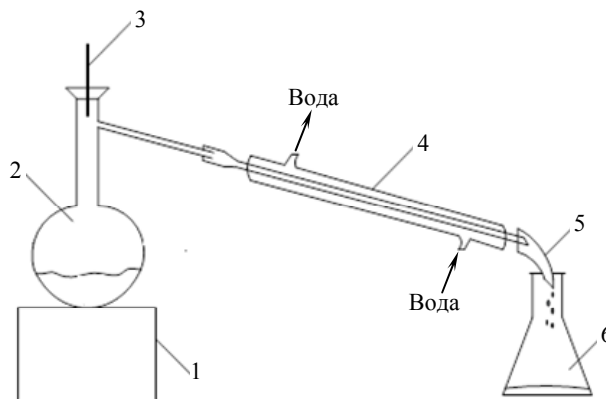


Рис. 3. Установка для відгонки ефіру при визначенні смолистих речовин: 1 — плитка із закритою спіраллю; 2 — колба Вюрца; 3 — термометр ($100 \text{ }^\circ\text{C}$); 4 — холодильник Лібиха; 5 — алонж; 6 — колба

Визначення смолистих речовин проводили таким чином. У конічну колбу ємністю 250 см^3 наливали 100 см^3 стічної води, яку аналізували, та насипали хлорид натрію до насичення розчину. Потім вміст колби декілька разів інтенсивно струшували, відстоювали 10 хвилин і фільтрували. Колбу і фільтр промивали десятивідсотковим розчином хлориду натрію. В результаті на фільтрі залишалися тверді частинки і смолисті речовини. Далі фільтр переносили у ту саму конічну колбу і приливали 25 см^3 петролейного ефіру. Закривали колбу пробкою, струшували 2...3 хв та фільтрували рідину через паперовий фільтр "синя стрічка", збираючи ефірний екстракт у плоскодонну колбу ємністю 100 см^3 , попередньо висушену та зважену. Обробку ефіром і фільтрування повторювали 3...4 рази, витрачаючи на це кожного разу по 25 см^3 ефіру. Потім

петролейний ефір відганяли за температури 40...65 °С. Після відгонки розчинника плоскодонну колбу зі смолистими речовинами поміщали у сушильну шафу (100...105 °С) на 30 хв., після чого охолоджували у ексікаторі і зважували. Збільшення маси колби відповідало вмісту смолистих речовин в об'ємі стічної води, що аналізувався.

Оптимальну дозу для кожного окремого неорганічного електроліту визначали з умови досягнення необхідного ступеня очистки фенольних стічних вод від смолистих речовин, показником якого є ефективність очищення

$$E = \left(\frac{X_{\text{вих}} - X_i}{X_{\text{вих}}} \right) \times 100 \%, \quad (1)$$

де $X_{\text{вих}}$ — вихідна концентрація смолистих речовин у стічній воді, мг/дм³;
 X_i — залишкова концентрація смолистих речовин у стічній воді, мг/дм³.

Результати. На рисунках 4 та 5 представлені експериментальні криві впливу дози реагентів на залишкову концентрацію смолистих речовин для ферум- та алюмінійвмісних коагулянтів.

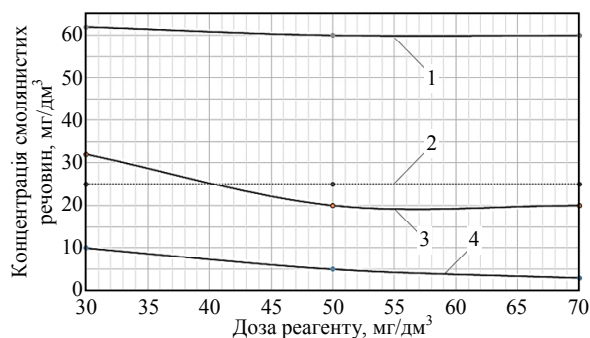


Рис. 4. Залежність залишкової концентрації смолистих речовин від дози ферумвмісних реагентів, мг/дм³: FeSO₄ (1); нормативне значення (2); Fe₂(SO₄)₃ (3); FeCl₃ (4)

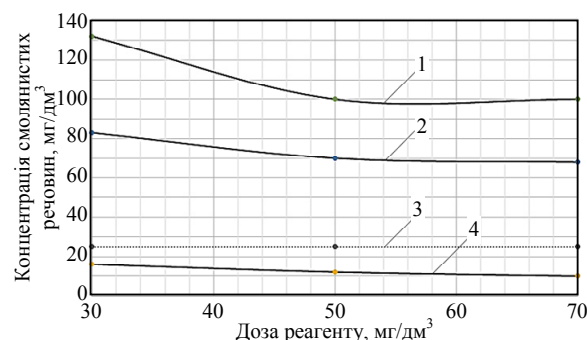


Рис. 5. Залежність залишкової концентрації смолистих речовин від дози алюмінійвмісних реагентів, мг/дм³: Al₂(SO₄)₃ (1); AlCl₃ (2); нормативне значення (3); Al₂(OH)₅Cl (4)

Як видно з рисунків 4 та 5, необхідний ступінь вилучення смол і масел (менше 25 мг/дм³) досягається при використанні Fe₂(SO₄)₃, FeCl₃ і Al₂(OH)₅Cl за оптимальної концентрації відповідно 50, 30 і 30 мг/дм³, натомість інші реагенти не забезпечують потрібної ефективності очистки.

На нашу думку, фізико-хімічна суть процесу реагентної флотації полягає у наступному: при додаванні неорганічних електролітів у фенольну стічну воду зважені колоїдні часточки (смоли, масла, частинки коксу заряджені негативно) через сили електростатичної взаємодії сорбуються на поверхні колоїдних гідроксидів металів, заряджених позитивно, які утворюються під час гідролізу. Під дією сили тяжіння укрупнені агрегати питомою вагою більше 1 г/дм³ осідають на дно реактора (переважно, скоагульовані частинки коксу та важкі смоли), а речовини, питома вага яких менша 1 г/дм³, спливають у потоці пропущеного через воду повітря на поверхню у вигляді піни (легкі масла та смоли). У промислових умовах процес можна проводити у великих відстійниках-флотаторах, через які спеціальними аераторами необхідно подавати повітря. Сфлотовані масла у вигляді піни видаляються з поверхні води шкребковим пристроєм, а знемаслена вода через перетік і збірний лоток прямує на подальшу очистку.

Згідно з регламентом більшості коксохімічних заводів України залишкова концентрація смолистих речовин у стоках перед надходженням на біохімічну очистку має становити не більше 25 мг/дм³ (E=88,48 %). Ефективність очистки фенольних стічних вод методом реагентної флотації, розрахована для кожного коагулянту за формулою (1), представлена в таблиці.

Найвищу ефективність мають залізисті коагулянти: сульфат феруму (III) Fe₂(SO₄)₃ і хлорид феруму (III) FeCl₃, а також оксихлорид алюмінію Al₂(OH)₅Cl (див. таблицю). Оптимальна доза для FeCl₃ і Al₂(OH)₅Cl складає 30 мг/дм³, для Fe₂(SO₄)₃ — 50 мг/дм³. Інші реагенти не забезпечують потрібного ступеня очистки.

Проте, суттєвим недоліком використання залізовмісних коагулянтів є значне збільшення швидкості корозії сталевих апаратур у середовищі фенольних стічних вод, тому рекомендовано застосовувати у промислових умовах саме оксихлорид алюмінію $Al_2(OH)_5Cl$. Цей реагент має більшу ефективність у порівнянні з іншими коагулянтами, найменш корозійно активний, не викликає зниження рН та працює в широкому інтервалі значень температур.

Ефективність очистки фенольних стічних вод методом реагентної флоатації, %

Доза реагента, мг/дм ³	FeCl ₃	Fe ₂ (SO ₄) ₃	FeSO ₄	Al ₂ (OH) ₅ Cl	AlCl ₃	Al ₂ (SO ₄) ₃	Безреагентна флоатація	Нормативне значення
30	95,38	85,25	71,43	92,63	61,75	39,17	36,87	88,48
50	97,69	90,78	72,35	94,47	67,74	53,92	36,87	88,48
70	98,62	90,78	72,35	95,39	68,66	53,92	36,87	88,48

На основі експериментальних досліджень, в результаті їх математичної обробки, отримано математичне рівняння для знаходження оптимальної дози оксихлориду алюмінію залежно від початкової концентрації смолистих речовин у стічній воді:

$$y=0,036x^2 + 0,05x + 181,3,$$

де y — вміст смолистих речовин у стічній воді коксохімічних підприємств, мг/дм³;
 x — оптимальна доза $Al_2(OH)_5Cl$, мг/дм³.

Висновки. Досліджено технологію вилучення смолистих речовин зі стічних вод коксохімічних підприємств методом реагентної флоатації і показано, що використання $FeCl_3$ і $Al_2(OH)_5Cl$ концентрацією 30 мг/дм³ дозволяє досягти ступеня вилучення смол і масел >90 % (тобто граничнодопустимих значень). Неорганічний електроліт $Al_2(OH)_5Cl$ дозою 30 мг/дм³ рекомендовано до промислового впровадження на діючих коксохімічних підприємствах. Отримано математичне рівняння для знаходження оптимальної дози оксихлориду алюмінію залежно від початкової концентрації смолистих речовин у вихідних стоках. Практична цінність роботи полягає у тому, що застосування реагентної флоатації для очистки маслорідинних стоків на діючих коксохімічних виробництвах приведе до поліпшення екологічного стану атмосферного повітря і водних ресурсів нашої держави.

Література

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 — 70.
2. Дослідження технології біохімічної очистки стічних вод ПАТ ЄВРАЗ “Дніпропетровський КХЗ” / А.В. Иванченко, О.О. Дупенко, М.А. Криворот, М.Д. Волошин // Збірник наукових праць Дніпропетровського державного технічного університету (технічні науки). — 2014. — Вип. 1(24). — С. 264 — 269.
3. Кагасов, В.М. Очистка сточных вод коксохимических предприятий / В.М. Кагасов, Е.К. Дербышева. — Екатеринбург: Полиграфист, 2003. — 189 с.
4. Комплексное решение экологических проблем на ПАО “Ясиновский коксохимический завод” / А.К. Саенко, И.К. Дегтярев, А.Л. Борисенко [и др.] // УглеХимический журнал. — 2013. — № 6. — С. 67 — 73.
5. Дисперсионный анализ надсмольных вод коксохимического производства / А.А. Пастернак, Н.Ю. Андреев, В.П. Белонощенко, Л.П. Банников // УглеХимический журнал. — 2013. — № 5. — С. 64 — 70.
6. Chipasa, K.B. Limits of physicochemical treatment of wastewater in the vegetable oil refining industry / K.B. Chipasa // Polish Journal of Environmental Studies. — 2001. — Vol. 10, No. 3. — PP. 141 — 147.
7. Долина, Л.Ф. Современная технология и сооружения для очистки нефтесодержащих сточных вод: монография / Л.Ф. Долина. — Днепропетровск: Континент, 2005. — 296 с.

References

1. Ivanchenko, A.V., Voloshin, N.D. and Gulyaev, V.M. (2013). The development of effective methods for quality improvement of sewage biological purification at chemical enterprises in Dneprodzerzhinsk. *Ecology of the Central Black Earth Region of the Russian Federation*, 1-2, 66-70.
2. Ivanchenko, A.V., Dupenko, O.O., Kryvorot, M.A. and Voloshin, M.D. (2014). Research on technology of biochemical treatment of wastewater at PJSC "Evraz Dneprodzerzhinsk Coke and Chemical Plant". *Proceeding of Dneprodzerzhinsk State Technical University: Engineering*, 1, 264-269.
3. Kagasov, V.M. and Derbysheva, E.K. (2003). *Wastewater Treatment of Coking Plants*. Yekaterinburg: Poligrafist.
4. Saenko, A.K., Degtyarev, I.K., Borisenko, A.L., Malyshev, A.S. and Dubichinskaya, I.M. (2013). Complex working-out for environmental problems at PJSC "Yasinovsky Coking Plant". *Journal of Coal Chemistry*, 6, 67-73.
5. Pasternak, A.A., Andreev, N.Ju., Belonoschenko, V.P. and Bannikov, L.P. (2013). Analysis of dispersed phase of coking process flushing liquid. *Journal of Coal Chemistry*, 5, 64-70.
6. Chipasa, K.B. (2001). Limits of physicochemical treatment of wastewater in the vegetable oil refining industry. *Polish Journal of Environmental Studies*, 10(3), 141-147.
7. Dolina, L.F. (2005). *Modern Technology and Facilities for Oily Wastewater Treatment*. Dnepropetrovsk: Kontinent.

АНОТАЦІЯ / АННОТАЦИЯ / ABSTRACT

A.V. Іванченко, Д.О. Єлатонцев, М.Д. Волошин, О.О. Дупенко. Дослідження технології вилучення смолистих речовин зі стічних вод коксохімічних підприємств методом реагентної флоатації. Метою дослідження є виявлення закономірностей процесу видалення смол та масел з фенольних стічних вод методом реагентної флоатації і доведення їх вмісту до допустимих концентрацій. Вперше встановлено вплив дози $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, AlCl_3 , FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ і FeCl_3 на залишковий вміст смолистих речовин у фенольних стічних водах. Результати роботи дають змогу запобігти забрудненню атмосферного повітря в результаті виділення токсичних речовин при мокрому гасінні коксу водою з надмірною кількістю масел, а також підвищити якість біологічної обробки стоків. Експериментально показано, що найвищу ефективність мають $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3 і $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ при оптимальній концентрації відповідно 50, 30 і 30 мг/дм³. $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ можна рекомендувати до промислового впровадження на діючих коксохімічних підприємствах та міських очисних спорудах для поліпшення екологічного стану атмосферного повітря і водних ресурсів України.

Ключові слова: смолисті речовини, фенольні стічні води, флоатація, реагенти, коксохімічні підприємства.

A.V. Иванченко, Д.А. Елатонцев, Н.Д. Волошин, О.А. Дупенко. Исследование технологии извлечения смолистых веществ из сточных вод коксохимических предприятий методом реагентной флоатации. Целью исследования является определение закономерностей процесса удаления смол и масел из фенольных сточных вод методом реагентной флоатации и доведение их содержания до допустимых концентраций. Впервые установлено влияние дозы $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, AlCl_3 , FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ и FeCl_3 на остаточное содержание смолистых веществ в фенольных сточных водах. Результаты работы дают возможность предотвратить загрязнение атмосферного воздуха в результате выделения токсичных веществ при мокром гашении кокса водой с избыточной концентрацией масел, а также повысить качество биологической обработки стоков. Экспериментально показано, что наивысшей эффективностью обладают $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3 и $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ при оптимальной концентрации соответственно 50, 30 и 30 мг/дм³. $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ можно рекомендовать к промышленному внедрению на действующих коксохимических предприятиях и городских очистных сооружениях для улучшения экологического состояния атмосферного воздуха и водных ресурсов Украины.

Ключевые слова: смолистые вещества, фенольные сточные воды, флоатация, реагенты, коксохимические предприятия.

A.V. Ivanchenko, D.O. Yelatontsev, M.D. Voloshin, O.O. Dupenko. Researching the technology of tar removal from coke-chemical plants' wastewater by reagent flotation method. The study aims to identify process patterns of tars and oils removal from phenolic wastewater by reagent flotation with bringing those components' content to acceptable concentrations. For the first time established is the effect of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, AlCl_3 , FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ and FeCl_3 doses onto residual tar content in phenolic wastewater. Results obtained give the possibility to prevent air pollution resulting from the toxic substances emission at the wet quenching with water containing excessive oils and to increase the quality of wastewater biological treatment. It is shown experimentally that the most efficient are $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3 and $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ at optimum concentrations of 50, 30 and 30 mg/dm³ respectively. The $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ can be recommended for implementation at industry on existing coking plants and municipal wastewater treatment plants to improve the environmental air and water resources condition in Ukraine.

Keywords: tarry substances, phenolic wastewater, flotation, reagents, coke plants

Надійшла до редакції 22 січня 2015 р.