

¹О.Г. Курилець, ¹Л.В. Савчук, ²О.В. Мацик, ¹І.В. Постоєнко¹Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра хімії і технології неорганічних речовин,²Стрийський коледж Львівського національного аграрного університету

ВИКОРИСТАННЯ ХІМІЧНИХ МЕТОДІВ У ПРОЦЕСАХ ОЧИЩЕННЯ СТОКІВ ОЛІЙНИХ ВИРОБНИЦТВ

Ї Курилець О.Г., Савчук Л.В., Мацик О.В., Постоєнко І.В., 2011

Досліджено процеси очищення стоків олійних виробництв із використанням хімічних методів.

Ключові слова: очищення, стічні води.

Investigational processes of cleaning of flows of oily productions with the use of chemical methods.

Key words: cleanings, flow water.

Вступ. Рациональне використання сировинних і енергетичних ресурсів – це найгостріша і найактуальніша проблема сучасності. Ця проблема тісно пов'язана з охороною довкілля, зокрема і з захистом і збереженням водних ресурсів. Україна через своє географічне положення і багаті землі має доволі розвинену харчову промисловість. У той самий час саме ця галузь господарства часто є джерелом утворення великої кількості висококонцентрованих промислових стічних вод. Такі стоки, потрапляючи без попереднього очищення до міських систем водовідведення або безпосередньо у довкілля, можуть порушити роботу насосних станцій, очисних споруд, а також становити серйозну загрозу природним водоймам. Серед галузей харчової промисловості особливе місце, з точки зору проблем очищення стічних вод, належить виробництвям переробки олії та маргарино-майонезної продукції. Це пов'язано як з високими концентраціями жирових забруднень у стічних водах таких підприємств, так і з відсутністю фактично перевірених ефективних технологій знежирення таких вод.

Постановка проблеми. На підприємствах олієпереробної промисловості стічні води утворюються внаслідок промивання сирих масел та жирів. У процесі основного виробництва періодично утворюються кислі стічні води з високим вмістом органічних компонентів (жирів, масел тощо). Інші стічні води надходять після миття технологічного обладнання, транспорту тощо. Усі стоки є періодичними і вміст основних забрудників у них коливається у широких межах.

Середньодобова кількість стоків становить понад 30 м³. Складність створення очисної системи для таких виробництв пояснюється змінним складом рідких скидів, наявністю в стоках великої кількості органічних сполук, які швидко розкладаються, викликаючи кислотну ферментацію, спричиняючи процеси гниття.

На підприємствах, як правило, усереднені стоки перед скиданням у довкілля нейтралізують натрієм гідроксидом до нейтрального рН, а потім пропускають через шар гравію. Такі системи очищення неефективні, бо фактично не вловлюють забрудників і не вирішують проблеми забруднення довкілля висококонцентрованими за вмістом рослинних жирів стоками.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Стічні води олієпереробних підприємств різноманітні як щодо компонентного складу, так і за концентрацією. Це складна фізико-хімічна система, в якій разом з розчиненими органічними речовинами містяться часточки різного ступеня дисперсності. Тверді зважені частинки та емульсії можна відділяти відстоюванням, фільтруванням або флотуванням.

Для руйнування водно-жирової емульсії з одночасним вилученням масел автори [1] пропонують проводити контактування емульсії з волокнистими тканинами. Ці фільтри містять

тонкодисперговані часточки олеофільного і гідрофобного матеріалу на основі кремнію двооксиду. У [2] запропоновано використовувати фільтрування через щільні шари гідрофільних синтетичних волокон на основі полівінілового спирту, або проводити ультрафільтрацію через мембрани [3]. Ефективність очищення такими методами доволі висока, проте недоліком таких установок є мала продуктивність і незавершеність в екологічному плані. В [4] зазначається висока ефективність використання напірної флоатації під час розділення різноманітних водних емульсій.

Крім зважених речовин, стоки підприємств містять велику кількість розчинених, переважно органічних речовин, видалення яких можливе тільки хімічним або біохімічним способом.

Швидкість біологічного розкладання забруднювального компонента, який міститься у стічних водах, залежить від його природи, дисперсності, концентрації. Тому для біологічного розкладання висококонцентрованих за вмістом органічної речовини стоків потрібно набагато більше часу, ніж для очищення цих стоків хімічним способом. Стічні води можна очищувати адсорбційними методами. Як адсорбенти пропонують політетрафторетилен, активоване вугілля, глини тощо [5]. Проте для розділення емульсій вони малоефективні і не раціональні.

Серед методів очищення стоків відомі такі, які ґрунтуються на введенні окисника у систему, під впливом якого органічні структури поступово руйнуються. До таких окисників належать розчини натрію гіпохлориту, хлорне вапно, хлор та його оксиди. Проте ці методи ефективні для знешкодження незначних концентрацій органічних забрудників і використовуються переважно на завершальній стадії комплексного очищення.

Хімічні методи очищення стічних вод ґрунтуються на введенні у систему хімічного реагента, який зв'язує органічний компонент у малорозчинні сполуки. Такими реагентами можуть бути кислоти, луги, солі заліза тощо. Зміна рН середовища від введення цих реагентів може спричинити осадження важких органічних кислот. Для кращого їх осадження додають неорганічні коагулянти $Al_2(SO_4)_3$, $FeSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$ або флокулянти. Для розділення суспензії також пропонують використовувати електрокоагуляцію або електрофлоатацію.

Експериментальна частина. Методики проведення експерименту. Для процесу очищення стічних вод, забруднених рослинними жирами, була змонтована експериментальна установка. Вона складалася з циліндричної реакційної ємкості об'ємом 500 см^3 , механічної мішалки турбінного типу з електроприводом, яка оснащена блоком регулювання обертів та датчиком тривалості перемішування, та дозаторів для подачі необхідних хімічних реагентів.

Оскільки основними забрудниками стічних вод олійних підприємств є органічні речовини, то очищення таких стоків аналізували за окиснюваністю. Вважається, що найповнішого окиснення присутніх у воді органічних забруднень досягають дією калію біхромату в кислому середовищі. Це біхроматна окиснюваність, або хімічна потреба у кисні (ХПК), що є одним з головних показників ступеня забрудненості стічної води.

Аналіз результатів експерименту. Дослідження процесів очищення проводились з використанням заводських стоків олійних виробництв. Попередньо ці стоки були проаналізовані. Згідно з заводськими даними, за основний технологічний цикл утворюються три типи кислих стоків. Встановлено, що їх рН знаходиться у межах 1,5...3,96. Вони різняться між собою вмістом органічних забрудників (ХПК коливається у межах $53000\text{...}110000\text{ мгO}_2/\text{м}^3$, усереднене значення – $78\ 880,0\text{ мгO}_2/\text{дм}^3$). Стоки характеризуються підвищеним вмістом фосфатів і сульфатів. Перед скиданням їх у довкілля вони повинні відповідати нормам щодо вмісту основних забрудників і рН, а саме: $\text{ХПК} \leq 80,0\text{ мгO}_2/\text{дм}^3$, рН 6,0-9,5.

Під час вибору реагента-нейтралізатора пропонують використовувати кальцію гідроксид [6]. Він належить до сильних основ. Його перевагою є те, що в процесі нейтралізації надлишкової кислоти стічних вод іони кальцію частково зв'язують жирні органічні кислоти, а також фосфати та сульфати, які є у надлишку, з утворенням відповідних нерозчинних солей. Тобто одночасно з нейтралізацією відбувається зв'язування і осадження певної кількості органічних забрудників. Експериментально встановлено, що після процесу нейтралізації значення ХПК стоків знизилось

майже на 30 %. Кальцію гідроксид відрізняється доброю агрегацією, а отже, утворений осад є щільним і добре фільтрується. Окрім того, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ є найдешевшим із лужних реагентів.

Після введення у стічні води $\text{Ca}(\text{OH})_2$ утворюється неоднорідна суспензія, розділювати яку доцільно із застосуванням коагулянтів. Аналізуючи відомі промислові коагулянти для розділення досліджуваної системи, були вибрані розчини $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (1 г/л Al^{3+}) і FeSO_4 (1 г/л Fe^{2+}).

Експерименти проводили за кімнатної температури (20 °C). Початкове значення ХПК стоків – 78 880,0 мгО₂/ дм³. Значення рН нейтралізованих стоків – 7..7,5. До 100 мл нейтралізованих стоків вводили різну кількість коагулянтів. Кількість коагулянту змінювали в межах (мл): 1, 3, 5 і 10. Максимальна кількість вибрана згідно з розрахунком – 5–6 % від маси сухого залишку суспензії. Після введення реагента систему перемішували і досліджували ступінь освітлення і очищення суспензії та ефективний час розділення. Отримані результати наведено у таблиці:

Коагулянт	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, (1 г/л Al^{3+})			$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, (1 г/л Fe^{3+})			
	1 мл	3 мл	5 мл	1 мл	3 мл	5 мл	10 мл
Ступінь освітлення, %	83,5	90,6	25,3	33,6	44,45	57,09	73,83
Час освітлення, хв	40	50	50	50	50	50	50
Ступінь очищення, %	13,77	42,06	39,6	16,9	20,52	26,36	33,7

Згідно з отриманими результатами найкраще для розділення досліджуваної системи себе зарекомендував розчин $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (1 г/л Al^{3+}) у кількості 3 мл, що в перерахунку становить 0,038 г $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ на 1000 мл стоків. Саме за такої кількості досягнута коагуляція. Установлено, що за 50 хв відстоювання суспензії ступінь освітлення становить 90,6 %. Після введення коагулянта ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) утворюється осад у вигляді великих пластівців, які за рахунок дії гравітаційних сил добре осідають. Осад після відстоювання має сірий колір, а освітлені стоки є світло-жовті та прозорі. Аналіз освітлених стоків на вміст органічних речовин (ХПК) показав, що ступінь очищення після застосування реагентів нейтралізаторів-осаджувачів та коагулянта ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) становить 42 %.

Використання $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ як коагулянта також дає змогу розділити суспензію, хоча за дещо гірших показників. Порога коагуляції навіть за введення 10 мл коагулянта, не досягнуто. Збільшувати кількість цього коагулянта не доцільно, оскільки введення надлишкової кількості іонів Fe^{2+} значно погіршує органолептичні показники освітлених стоків, зокрема колірність.

Висновки. У результаті експериментальних досліджень встановлено, що за використання хімічного методу ступінь очищення стоків олійних виробництв від органічних включень становить 42 %. Тобто реагентний метод слід використовувати у комплексі з біологічним, але перед ним. Це дасть змогу значно скоротити тривалість очищення і площу під очисні споруди.

1. Способ обработки сточных вод, содержащих тонкодиспергированные масла / Musha M., Saw T., Kafo O. Method for clarifying waste water containing finely divided oily materials. [Mitsubishi Ravon Co., Ltd.]. Англ. пат., кл. В1D, (В01D 21/10) № 1548938, заявл. 23.06.76, № 26054/76, опубл. 18.07.79. 2. Удаление масла из водомасляной эмульсии. Chambers D.B., Walker B/ Coalescence of oil in oilwater emulsion. Пат. США, кл. 210/23 R (В 01 D 13/00)? № 4199447, заявл. 29.11.76, № 745813, опубл. 22.04.80. 3. Очистка сточных вод процесса замасливания в текстильной промышленности с помощью автоматизированной ультрафильтрационной установки / Lambert S., Petin M., Ancelle B. Ultrafiltration automatisee pour la separation des huiles d'ensimage des eaux residuaires de l'industrie textile. «Eau et ind.». – 1980. – № 47. – С. 60–64. 4. 6 И435. Очистка жиродержащих сточных вод напорной флотацией / И.А. Вишневецкий, Г.В. Иванов «Бул. Акад. Штиинце РССМолд., Изв АН МолдССР. Сер. биол. и хим. н.». – 1980. – № 5. – С. 77–81. 5. Кинетика адсорбции активным углем / W.A. Beverloo, S. Bruin. Kinetics of activated carbon adsorption. «New Processes Waste Water Treat. and Recovery». London—Chishester. – 1978, – С. 307–323. 6. Курилец О.Г., Савчук Л.В., Рубай О.І., Кріль І., Винявська Г.Ф. Дослідження очищення кислих стічних вод олійного виробництва //Сучасні проблеми нано-, енерго- та ресурсозберігаючих екологічно орієнтованих хімічних технологій: тези доповідей Міжнар. наук.-техн. конфер. (27–28 травня 2010 р.). – Харків: НТУ «ХПИ», 2010. – С. 307–310.