

## ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ ТА ІНЖЕНЕРІЯ

УДК 628.316.12

DOI 10.31319/2519-2884.37.2020.17

ІВАНЧЕНКО А.В., д.т.н., професор  
ХАВІКОВА К.Є., аспірант  
ВОЛОШИН М.Д., д.т.н., професор

Дніпровський державний технічний університет, м. Кам'янське

### СЕДИМЕНТАЦІЙНИЙ АНАЛІЗ ДИСПЕРСНОЇ ФАЗИ ПРИ ОЧИЩЕННІ ФЕНОЛЬНИХ СТИЧНИХ ВОД КОКСОХІМІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА ГЛАУКОНІТОМ

**Вступ.** Фенольні стічні води коксохімічного виробництва – одні з найбільш небезпечних з точки зору очищення серед промислових рідких відходів. Більшість токсикантів, таких як феноли, роданіди, смолисті речовини, амоніак та ін., що містяться у фенольній воді, яка використовується для гасіння коксу, випаровуються і забруднюють навколишнє середовище [1-2]. Феноли та смоли не мають природних деструкторів і, передаючись харчовими ланцюгами, стають небезпечними для людини. При біохімічній переробці стічних вод коксохімічного виробництва активним мулом, їх якість за фенолами не завжди досягає показників гранично допустимої концентрації (ГДК). Тому виникає необхідність у вдосконаленні технології очищення даних стоків на механічній стадії [3]. На коксохімічних заводах м. Кам'янського (ПРАТ «ДКХЗ», ПРАТ «ЮЖКОКС») рідкі відходи переробляють на установці біохімічного очищення (УБХО) [4]. Проте переведення розчинених органічних речовин у мінеральні сполуки, за рахунок життєдіяльності фенол-роданруйнуючих мікроорганізмів, призводить до загибелі симбіозу активного мулу на біохімічній стадії через перевищення концентрації токсикантів [2]. Тому для попереднього очищення загального стоку коксохімічного заводу від фенольних, смоло-масляних та інших речовин перед їх подачею на УБХО застосовують зазвичай седиментацію, фільтрацію, а також флотацію, які протікають в апаратах механічної переробки стоків [3].

Для механічного очищення стічних вод застосовуються відстійники різних типів, в яких відбувається седиментація важких твердих частинок, а також спливання легших смоло-масляних забруднень. Використання цих апаратів в місцях утворення стоків, перед скиданням їх в каналізацію, запобігає утворенню і відкладенню осаду в каналізаційних системах. Найчастіше для цих цілей використовують радіальні відстійники. Проте значний вплив на ефективність їх роботи спричиняє температура стоків, ступінь диспергування масел і смол, а також тривалість перебування стоків у відстійнику (більше 6 годин). Найбільш ефективними апаратами при механічному очищенні промислових стічних вод, де найбільша частина фенольних забруднень виділяється з флототамом, є флотатори [5].

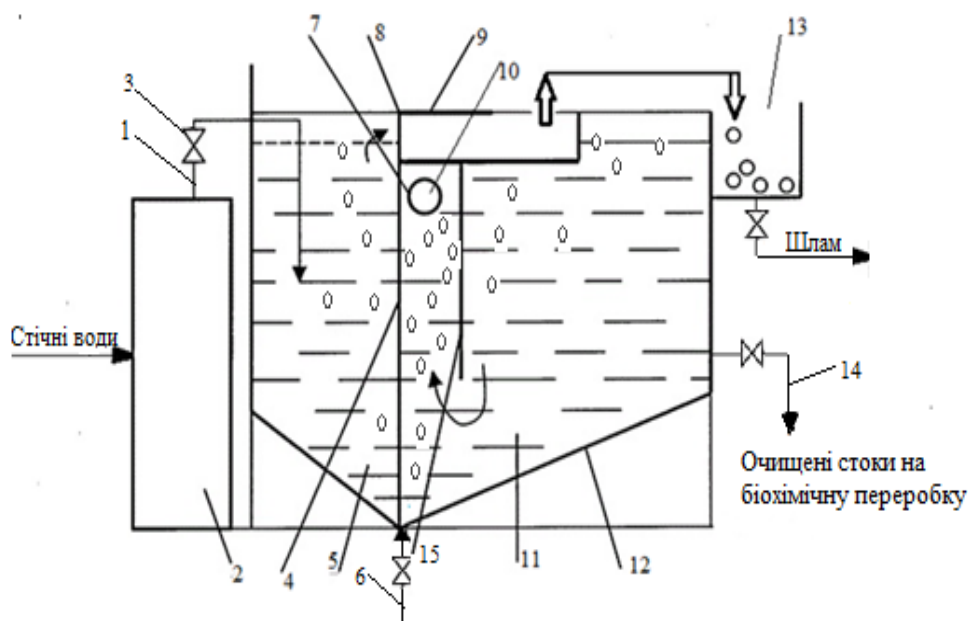
В останні роки спостерігається тенденція впровадження різних мінеральних сорбентів в коксохімічній, нафтопереробній та лакофарбовій галузях промисловості [6–7]. Проведення досліджень з використанням у якості адсорбенту глауконітової глини показало високу іонообмінну здатність мінералу до органічних забруднювачів [8-11]. Для інтенсифікації вилучення полютантів механічним методом (флотаційним), на коксохімічних підприємствах застосовують флокуляцію. При додаванні органічних флокулянтів, таких як поліакриламід, агрегація колоїдних і дрібнодисперсних частинок у крупні пластівці відбувається в результаті адсорбції макромолекул флокулянта одноча-

сно на декількох частинках і зв'язування їх полімерними містками, що дозволяє підвищити швидкість осадження пластівців. Розчин поліакриламід у готується 0,1 % концентрації та дозується по 30% у флотатори [3, 9, 10]. Шлам може бути утилізовано на асфальтних заводах при виробництві дорожніх покриттів [12].

**Постановка задачі.** У даній роботі поставлена задача встановити в седиментаційному аналізі дисперсної фази найбільш перспективну взаємодію адсорбентів при очищенні фенольних стічних вод коксохімічного виробництва ПРАТ «ДКХЗ» глауконітом з додаванням катіонного і аніонного флокулянтів та виявити утворення найбільших радіусів часточок полідисперсної системи з доведенням ГДК полютантів до нормативних вимог зі зниженням шкідливого впливу на симбіоз активного мулу, фенолроданруйнуючих мікроорганізмів і поліпшенням екологічної ситуації в регіоні в цілому.

**Результати роботи.** Седиментаційний аналіз дисперсної фази при очищенні стічних вод коксохімічного виробництва ПРАТ «ДКХЗ» глауконітом проводили визначенням розмірів часток агрегатів та фракційного складу дисперсної системи за допомогою безперервного зважування осаду.

Для проведення експерименту на лабораторній установці (рис.1) з флотатору відібрано рідкі відходи, що взаємодіяли з глауконітом дозою 2 г/дм<sup>3</sup> та флокулянтами концентрацією 0,1% протягом 20 хв.

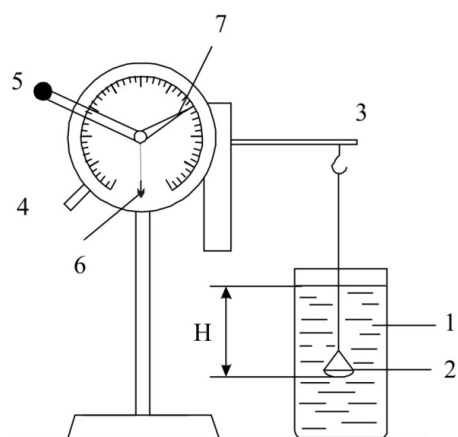


- 1, 7, 14, 16 – трубопроводи; 2 – бак стічної води; 3 – вентиль; 4 – розділова перегородка; 5 – камера флотації; 6 – нагнітач повітря; 8 – розподільник потоку; 9 – обмежувальна пластина; 10 – вікно; 11 – камера сепарації; 12 – флотатор; 13 – шламний карман; 14 – зливний карман; 15 – занурювальна перегородка

Рисунок 1 – Установка для флотажного очищення

Спостереження за ходом седиментації проводили за допомогою торсійних терезів [13] (рис.2).

Рідину переміщали у склянку для суспензій 1, занурювали в неї шальку 2, що причеплена до коромисла терезів 3, слідкуючи за тим, щоб шалька не торкалася стінок склянки. Відкривали аретир 4 та рухом важеля 5 встановлювали покажчик рівноваги 6



- 1 – склянка для суспензії; 2 – шалька;  
3 – коромисло терезів; 4 – аретир;  
5 – важіль; 6 – показчик рівноваги;  
7 – стрілка терезів

Рисунок 2 – Схема установки для седиментаційного аналізу

у нульове положення. В момент, коли терези врівноважені, записували масу шальки в дисперсійному середовищі  $m_0$  (мг), на яку вказує на шкалі стрілка терезів 7.

На першому етапі експерименту проводили седиментаційний аналіз полідисперсної суспензії, що складалась із рідких відходів та глауконіту у поєднанні із катіонним флокулянтом. Із флотатора відібрано  $0,5 \text{ дм}^3$  суспензії, що попередньо прореагувала із адсорбентом на протязі 20 хв. Момент відбору проби приходить на час флокуляції та осідання частинок полідисперсної системи.

Після запису результатів седиментаційного аналізу дані обробляли для отримання значень маси кожної фракції, часу осідання та значення радіусів. Результати, отримані в ході обробки седиментаційного аналізу, наведені у табл.1.

Таблиця 1 – Результати обробки седиментаційного аналізу полідисперсної системи «рідкі відходи – глауконіт» у поєднанні з катіонним флокулянтом

№ фракції	Маса фракції $Q_i$ , мг	Масовий відсоток фракції $q_i$ , %	Час осідання фракції $\tau$ , с	Значення радіусів $r_i$ , мкм	$\Delta r_i$ , мкм	Значення функції $Q_i/\Delta r_i$
1	6	18	30	537,0	268,3	0,022
2	14	41	120	268,7	173,5	0,081
3	5	15	240	190,0	56,78	0,088
4	9	26	360	155,14	34,65	0,26

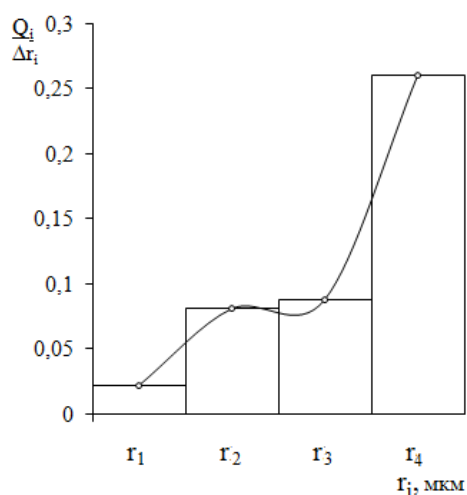


Рисунок 3 – Диференціальна крива розподілу часток за розмірами – полідисперсної системи «рідкі відходи – глауконіт» у поєднанні з катіонним флокулянтом

За результатами будували диференціальну криву розподілу часток за розмірами  $\frac{Q}{\Delta r} = f(r)$  (рис.3).

З наведених вище результатів видно, що в процесі очищення стоків глауконітом у поєднанні з катіонним флокулянтом утворилося 4 фракції. Виявлено, що масовий вміст фракції радіусом  $r_2=268,7$  мкм був найбільшим. Фракція  $Q_1$  мала радіуси частинок вдвічі більші,  $r_1=537$  мкм. Як видно із табл.1, час осідання частинок складає 6 хв. На основі аналізу диференціальної кривої поширення частинок встановлено, що масовий вміст фракції з частинками розміром  $r_3=190$  мкм був найменшим. Радіус таких частинок переважний у даній суспензії.

На другому етапі експерименту проводили седиментаційний аналіз полідисперсної суспензії, що складалась із рідких відходів та глауконіту у поєднанні із аніонним флокулянтном. Із флотатора відібрано 0,5 дм<sup>3</sup> суспензії, що попередньо прореагувала із адсорбентом та флокулянтном на протязі 20 хв. Після запису результатів седиментаційного аналізу дані обробляли для отримання значень маси кожної фракції, часу осідання та значення радіусів. Цифрові значення, що отримані в ході обробки седиментаційного аналізу, наведені у табл.2.

Таблиця 2 – Результати обробки седиментаційного аналізу полідисперсної системи «рідкі відходи – глауконіт» у поєднанні із аніонним флокулянтном

№ фракції	Маса фракції Q <sub>i</sub> , мг	Масовий відсоток фракції q <sub>i</sub> , %	Час осідання фракції τ, с	Значення радіусів r <sub>i</sub> , мкм	Δr <sub>i</sub> , мкм	Значення функції Q <sub>i</sub> /Δr <sub>i</sub>
1	6	27	120	268,7	49,3	0,12
2	1,5	7	180	219,4	56,8	0,026
3	2	9	360	155,1	46,35	0,043
4	1,5	7	540	126,7	31,45	0,048
5	11	50	1020	92,2	34,5	0,319

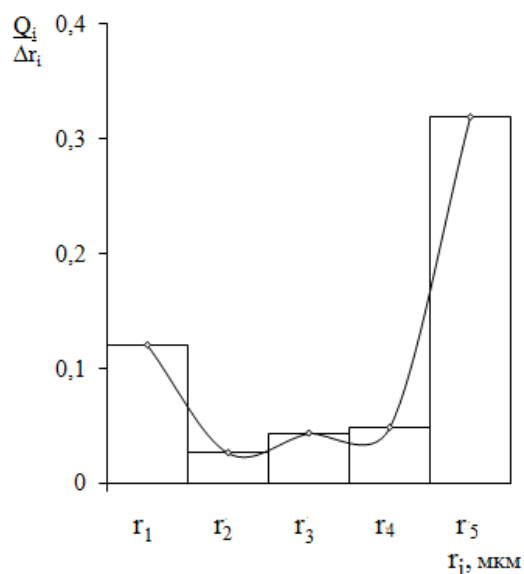


Рисунок 4 – Диференціальна крива розподілу часток за розмірами полідисперсної системи «рідкі відходи – глауконіт» у поєднанні із аніонним

більшим. У даній фракції найменший радіус є переважним у даній системі. Це свідчить про те, що аніонний флокулянт гірше проявляє свою флокулятивну здатність а, значить, його використання при очищенні рідких відходів є менш доцільним.

На третьому етапі експерименту проводили седиментаційний аналіз полідисперсної суспензії, що складалась із рідких відходів та глауконіту. Із лабораторного реактору відібрано 0,5 дм<sup>3</sup> суспензії, що попередньо прореагувала із адсорбентом протягом 20 хв. Час контакту збільшили, оскільки видимого осадження частинок не відбулось. У даному експерименті флокулянт не використовувався, тому очікувалось, що радіуси частинок будуть менші, а їх вага – більша. Кількість фаз передбачалась бути більшою,

За результатами седиментаційного аналізу будували диференціальну криву розподілу часток за розмірами  $\frac{Q}{\Delta r} = f(r)$  (рис.4).

З наведених результатів видно, що під час даного процесу утворилося 5 фракцій. Масовий вміст фракції радіусом r<sub>5</sub> = 92,2 мкм був найбільшим. Фракція Q<sub>1</sub> мала радіуси частинок майже втричі більші r<sub>1</sub> = 268,7 мкм. Це також можна пояснити тим, що флокулянт має здатність до зменшення ваги частинок в процесі флокуляції. Як видно із табл.2, час осідання частинок збільшився в 3 рази у порівнянні із попередніми результатами, і складає 17 хв. Аналіз диференціальної кривої поширення частинок за розміром показує, що масовий вміст фракції з частинками розміром r<sub>5</sub> = 92,2 мкм був най-

адже глауконіт має здатність до адгезії. Після запису результатів седиментаційного аналізу дані обробляли для отримання значень маси кожної фракції, часу осідання фаз та значення радіусів. Результати обробки седиментаційного аналізу наведені у табл.3.

Таблиця 3 – Результати седиментаційного аналізу полідисперсної системи «рідкі відходи – глауконіт»

№ фракції	Маса фракції $Q_i$ , мг	Масовий відсоток фракції $q_i$ , %	Час осідання фракції $\tau$ , с	Значення радіусів $r_i$ , мкм	$\Delta r_i$ , мкм	Значення функції $Q_i/\Delta r_i$
1	9	19	90	310	120	0,075
2	2	4	240	190	83,2	0,024
3	18	38	420	143,6	42,3	0,43
4	5	10	780	105,4	25,7	0,19
5	14	29	1020	92,2	13,2	1,06

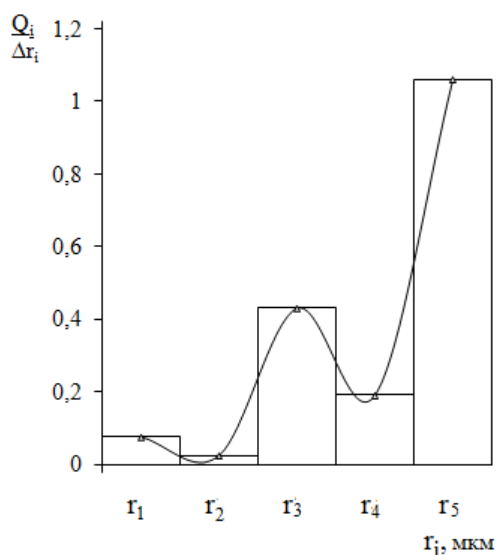


Рисунок 5 – Диференціальна крива розподілу часток за розмірами полідисперсної системи «рідкі відходи – глауконіт»

З рис.6 видно, що при адсорбції глауконітом значення залишкових смол та масел зменшується до концентрації  $140,5 \text{ мг/дм}^3$ , що значно перевищує регламентний показник ГДК – не більше  $25 \text{ мг/дм}^3$ . Це можна пояснити вибірковою здатністю шаруватих силікатів до катіонів великих розмірів, ситовим ефектом. Повне насичення площі адсорбенту глауконіту у поєднанні із катіонним флокулянтом досягається впродовж 10 хв процесу та становить  $17 \text{ мг/дм}^3$ , а з аніонним флокулянтом спостерігається флокуляція частинок через 20 хв зі зниженням ГДК до  $19 \text{ мг/дм}^3$ . У результаті експерименту випав осад у вигляді пухких пластівців, рідкі відходи мали менш інтенсивний колір та стали прозорими.

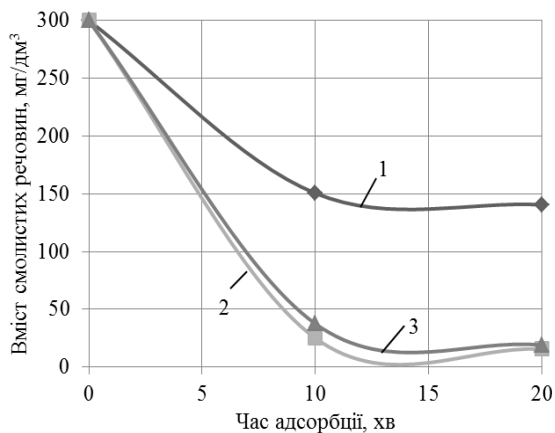
На рис.7 показано ефективність адсорбційно-флотаційного вилучення фенолів природним глауконітом у поєднанні з 0,1 % розчином катіонного флокулянту, зі зниженням вихідної концентрації з  $510 \text{ мг/дм}^3$  до  $415 \text{ мг/дм}^3$  через 20 хв експерименту та

За результатами будували диференціальну криву розподілу часток за розмірами  $\frac{Q}{\Delta r} = f(r)$  (рис.5).

З наведених вище результатів видно, що в процесі седиментаційного аналізу утворилося 5 фракцій. Масовий вміст фракції з розміром радіусу  $r_3=143,6 \text{ мкм}$  був переважаючим. Фракція  $Q_1$  мала радіуси частинок вдвічі більші  $r_1=310 \text{ мкм}$ . Як видно із табл. 3, час осідання частинок складає 17 хв. Диференціальна крива поширення частинок за розміром вказує, що масовий вміст фракції з частинками розміром  $r_5=92,2 \text{ мкм}$  був найбільший. Це свідчить про те, що адсорбція на перших трьох хвилинах була з найбільшим показником і надалі зменшувалась лінійно.

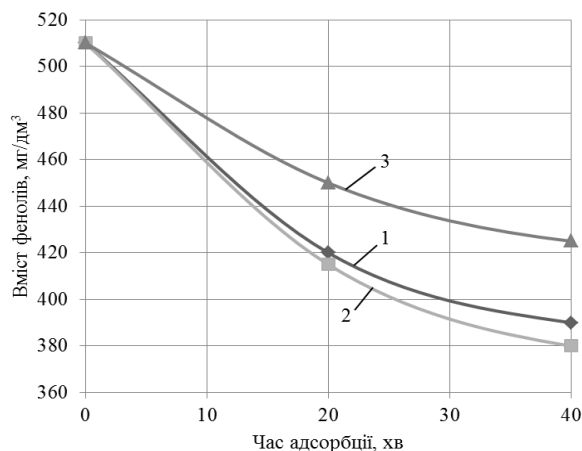
Встановлено кінетичні залежності концентрації смолистої речовини і фенолів при використанні глауконіту та його комбінацій з флокулянтами (рис.6, 7).

досягненням ГДК фенолів у стічних водах, що подаються на біохімічне очищення в аеротенки. В результаті обробки коксохімічних стоків з використанням глауконіту та з додаванням до нього аніонного флокулянту отримано незначне зниження вмісту фенолів до 420–450 мг/дм<sup>3</sup> протягом 20 хв.



1– глауконіт; 2– глауконіт у поєднанні з катіонним флокулянтом; 3 – глауконіт у поєднанні з аніонним флокулянтом

Рисунок 6 – Залежність концентрації смолистих речовин від часу адсорбції



1– глауконіт; 2– глауконіт у поєднанні з катіонним флокулянтом; 3 – глауконіт у поєднанні з аніонним флокулянтом

Рисунок 7 – Залежність концентрації фенолів від часу адсорбції

**Висновки.** На основі седиментаційного аналізу встановлено, що найбільшу ефективність по відношенню до вилучення поллютантів показав глауконіт дозою 2 г/дм<sup>3</sup> у поєднанні із 0,1 % розчином катіонного флокулянту з видаленням смолистих речовин до 94 % впродовж 10 хв експерименту та фенолів до 20 % протягом 20 хв. В результаті досягнуто ГДК на стадії механічного очищення стоків, що надалі подаються на біохімічну переробку в аеротенки. Виявлено, що радіуси часточок полідисперсної системи «рідкі відходи – глауконіт» у поєднанні із катіонним флокулянтом були найбільшими і сягали  $r=537$  мкм, що вдвічі перевищує максимальні радіуси полідисперсних систем «рідкі відходи – глауконіт» та «рідкі відходи – глауконіт» у поєднанні із аніонним флокулянтом. Виявлено, що час седиментації частинок полідисперсної системи «рідкі відходи – глауконіт – катіонний флокулянт» зменшився до 6 хв та утворився осад пухких пластівців, що швидко осів.

Рекомендовано впровадження на промислових очисних спорудах флотаційної установки з дозуванням природного глауконіту 2 г/дм<sup>3</sup> в поєднанні із 0,1% розчином катіонного флокулянту. Це призведе до поліпшення екологічної ситуації в регіоні та робить можливим транспортування і утилізацію осаду, який надалі планується переробляти на асфальтобетонних підприємствах.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Іванченко А.В., Дупенко О.О., Криворот М.А., Волошин М.Д. Дослідження технології біохімічної очистки стічних вод ПАТ ЄВРАЗ «Дніпродзержинський КХЗ». *Збірник наукових праць Дніпродзержинського державного технічного університету. Сер. Технічні науки*. 2014. № 1 (18). С. 195-197.
2. Иванченко А.В., Дупенко О.А., Волошин Н.Д. Воздействие карбамида на биологическое удаление фенолов из сточных вод коксохимического предприятия. *Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті*. 2015. № 1 (16). С. 50-58.

3. Іванченко А.В., Хавікова К.Є. Адсорбційно-флотаційне вилучення фенолів з рідких відходів коксохімічного виробництва із використанням глауконітової глини. Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи: 2020 рік: IV Всеукраїнська наукова конференція, 29 квітня. 2020 р. Житомир, 2020. С. 53-56.
4. Виробнича інструкція апаратчика очистки стічних вод дільниці біохімоочищення ПРАТ «Дніпровський КХЗ». Кам'янське. 2016. С. 90.
5. Іванченко А.В., Єлатонцев Д.О., Волошин М.Д., Дупенко О.О. Дослідження технології вилучення смолистих речовин зі стічних вод коксохімічних підприємств методом реагентної флотації. *Вісник Одеського політехнічного університету*. 2015. Вип. 1 (45). С. 158-163.
6. Мальований М.С., Петрушка І.М. Стратегія очищення стічних вод від органічних розчинників і їх сумішей. *Вісник КНУ ім. Михайла Остроградського. Сер. Екологічна безпека*. 2011. №1 (66). С. 134-137.
7. Василінич Т.М. Дослідження ефективності очищення стоків шкіряного виробництва природними адсорбентами. *Вісник Хмельницького національного університету. Сер. Технічні науки*. 2011. №4. С. 154-157.
8. Хоп'як Н.А. Глауконіт (Глауконітоліт). Характеристика гігієнічних та екосорбційних властивостей (огляд). *Довкілля та здоров'я*. 2012. №3. С. 68.
9. Іванченко А.В., Хавікова К.Є. Спосіб очистки промислових стічних вод від фенолів: пат. 141796 Україна. МПК C02F1 /28, C02F 103/00. № u201910594; заявл. 25.10.2019; опубл. 27.04.2020, Бюл.№ 8.
10. Хавікова К.Є., Іванченко А.В., Макаrenchенко Н.П., Кузьменко В.Ю. Дослідження технології адсорбційного вилучення фенолів та роданідів з рідких відходів коксохімічного виробництва. *Вчені записки Таврійського національного університету імені В.І.Вернадського*. 2020. № 2, т. 31(70). С. 24-29.
11. Богданов В.К. Використання іонообміну мінералів у біологічних рідинах для медичних цілей. *Науковий вісник НГУ. Сер. Екологія*. 2010. № 1. С. 100-102.
12. Ivanchenko A., Khavikova K., Trukilo A. Mathematical modeling of the processes of wastewater purification from phenols and rhodanides using glauconite. *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu. Ser.: Environmental safety, labor protection*. 2020. № 4. P. 111-116.
13. Мчедлов-Петросян М.О., Лебідь В.І., Глазкова О.М. та ін. Колоїдна хімія. Харків: Фоліо. 2005. 301 с.

Надійшла до редколегії 24.11.2020.