

[0000-0002-3276-481X] **К. С. Хавікова**, аспірантка,

e-mail: karina.havikova@gmail.com

[0000-0002-1404-7278] **А. В. Іванченко**, д-р техн. наук, професор

e-mail: ivanchenkodgtu@gmail.com

Дніпровський державний технічний університет
Дніпробудівська вул., 2, м. Кам'янське, 51900, Україна

УДОСКОНАЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ІЗ УТИЛІЗАЦІЄЮ ОСАДУ НА КОКСОХІМІЧНИХ ПІДПРИЄМСТВАХ

Охарактеризовано стічні води коксохімічних підприємств. На ділянці біохімічного очищення ПРАТ «ЮЖКОКС», м. Кам'янське, проведено експеримент із очищенням стоків від полютантів глауконітом. Рекомендовано до впровадження запатентовану конструкцію флотатора з перегородками. Ефективність очищення від фенолів запропонованим способом становить 35,7 %, роданідів – 32,1 %, загального амоніаку – 57,2 %, смолистих речовин – 95,0 %. В лабораторних умовах показано можливість пролонгованої дії глауконіту з катіонним флокулянтном (до чотирьох циклів) з ефективністю вилучення фенолів до 50 % та смолистих речовин – до 95,37 %. Запропоновано механізм очищення стоків глауконітом з катіонним флокулянтном. При утилізації осаду з флотатора встановлено можливість використання технології геотекстильних контейнерів. В результаті досліджень зменшено показник зневоднення шламу з 92 % до 50 % вологості осаду. Проведено фізико-механічні дослідження при використанні глауконітового осаду як добавки до асфальтобетонної суміші в лабораторії ПП «Сегмент», м. Кам'янське. В результаті випробувань встановлено, що асфальтобетонна суміш з додаванням добавки глауконітового осаду відповідає вимогам ДСТУ БВ 27-119:2011 «Суміші асфальтобетонні і асфальтобетон дорожній та аеродромний. Технічні умови».

Ключові слова: коксохімічні стоки, полютанти, глауконіт, флокулянт, флотація, осад, геотекстильні контейнери, асфальтобетонна суміш.

Вступ. Одним із важливих екологічних завдань сьогодення є очищення стічних вод від різних забруднювачів – екотоксикантів, одним із яких є фенол та його похідні, які потрапляють у воду зі стоками підприємств органічного синтезу і коксохімічних заводів. Підвищену небезпеку становлять хлорфеноли, які утворюються під час хлорування питної води і служать вихідними речовинами при утворенні діоксинів – групи трициклічних ароматичних сполук, віднесених до розряду найбільш високотоксичних стійких органічних забруднювачів, які мають мутагенні та канцерогенні властивості. Рідкі відходи виробництва, що містять феноли, відносять до II групи небезпеки і підлягають технологічному контролю. Феноли та ароматичні вуглеводні – високотоксичні сполуки, які чинять негативний вплив на живі організми [1].

Стічні води коксохімічного виробництва – небезпечний забруднюючий агент навколишнього середовища. Основним методом очищення стоків на цей момент є біохімічний, і він базується на переведенні розчинених фенолів у мінеральні сполуки за рахунок життєдіяльності мікроорганізмів активного мулу, які їх руйнують. Однак останнім часом концентрація фенолів, смолистих речовин та інших токсикантів на стадії механічного очищення не задовольняє вимогам гранично допустимого скидання (ГДС) [2]. Феноли та смоли не мають природних деструкторів і, передаючись по харчових ланцюгах, стають небезпечними для людини. Біологічне окиснення завищених концентрацій забруднюючих речовин є дуже складним процесом, який призводить до часткової загибелі мікроорганізмів [3]. На більшості діючих коксохімічних

підприємствах технологічний процес очищення промислових стоків проводять на біохімічній установці (БХУ) в дві стадії: механічній та біологічній. Водночас навантаження на споруди БХУ зростає, потрібний ступінь очищення не завжди досягається. Крім того, періодично виникають залпові скиди органічних токсикантів в результаті порушень технологічного процесу в цеху уловлювання хімічних продуктів коксування, що призводить до масової загибелі бактерій та активного мулу, додаткового розбавлення стоків технічною водою та збільшення собівартості очищення води. В результаті цього води, що використовуються для гасіння коксу, містять надмірну кількість токсичних сполук, які випаровуються в атмосферу та забруднюють навколишнє середовище продуктами хімічних перетворень і з дощовими водами потрапляють до водойм [1-3].

Існуючі методи очищення від органічних забруднювачів включають біологічні, фізичні, фізико-хімічні, хімічні та адсорбційні методи. Останні частіше застосовуються на стадіях доочищення і найбільш ефективні при використанні матеріалів з високою адсорбційною активністю. Крім того, адсорбція – досить простий технологічний процес і, на відміну від хімічних і біологічних методів, може бути реалізована при високих швидкостях потоку середовищ, що очищуються [4]. Очищення стічних вод природними сорбентами становить великий інтерес. Із загальної кількості можливих технологічних рішень щодо вилучення токсичних речовин органічного походження перспективним є застосування як сорбційного матеріалу природної глини – глауконіту. Суттєвими перевагами цього мінералу є: значне поширення, дешевизна, доступність, зерниста структура, термостійкість, хороші іонообмінні і фільтраційні властивості, а також можливість шляхом хімічного та структурного модифікування цілеспрямовано змінювати технологічні показники мінералу [5-7]. Застосування глауконіту дозволяє видалити із забруднених вод радіоактивні ізотопи (на 65-98 %), важкі метали Cu^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Pb^{3+} , Sb^{3+} (94,8-100 %), Cr^{3+} , As^{3+} (33,6-33,8 %), ефективно очищувати

промислові стоки також від завислих речовин, поверхнево-активних речовин, гербіцидів, пестицидів, фенолів, текстильних барвників тощо. Ще однією особливістю застосування глауконіту є його пролонгована дія та максимально низький відсоток десорбції (2-8 %). Застосування глауконіту прискорює очищення при перевищенні ГДК забруднюючих агентів, захищає мікроорганізми активного мулу від впливу шкідливих речовин [1, 8-11].

Для інтенсифікації вилучення з води речовин механічним методом (флотаційним) на коксохімічних підприємствах застосовують флокуляцію. При додаванні органічних флокулянтів, таких як поліакриламід, агрегація колоїдних і дрібнодисперсних частинок в крупні пластівці відбувається в результаті адсорбції макромолекул флокулянта одночасно на декількох частинках і зв'язування їх полімерними містками. При флокуляції важливу роль відіграє оптимальна витрата флокулянта, тому що при малих і великих кількостях флокулянта може спостерігатися дестабілізація дисперсної системи. При незначній концентрації флокулянта у воді недостатньо макромолекул для зв'язування твердої фази під флокули, а при надмірній – утворюється просторова сітка асоційованих молекул полімеру, що перешкоджає зближенню і агрегації частинок. Переробка утворених осадів з вилученням цінних компонентів дозволяє здійснювати їх утилізацію [12-13].

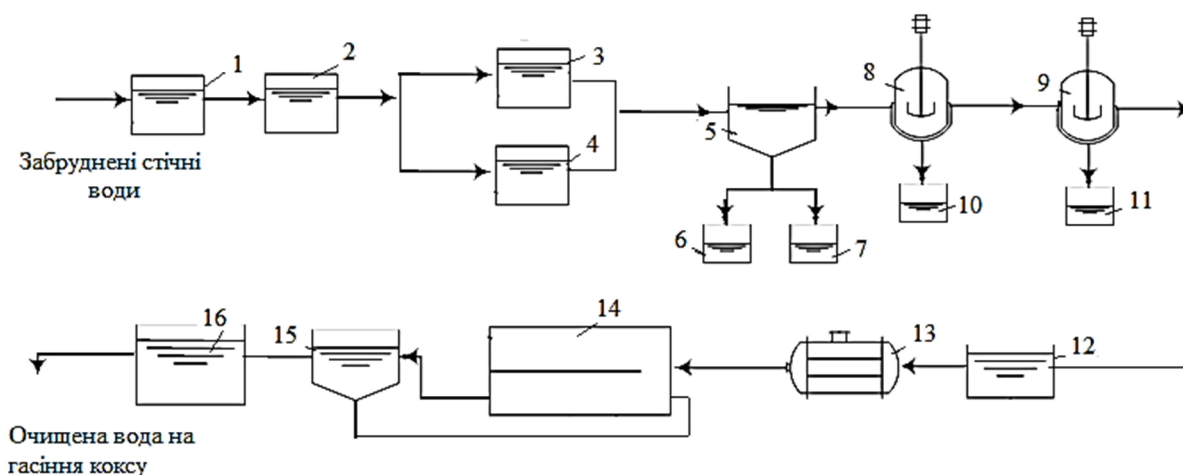
Хімічний склад глауконіту Адамівського родовища Хмельницької області встановлено на рентгенівському спектрометрі «Elvax», % мас.: SiO_2 – 64,73; TiO_2 – 0,16; Al_2O_3 – 7,72; Fe_2O_3 – 12,54; FeO – 0,54; MnO – 0,01; CaO – 2,92; MgO – 2,16; K_2O – 5,0; Na_2O – 1,79; P_2O_5 – 2,43. Хімічний склад відповідає алюмосилікатному матеріалу з високим вмістом оксидів феруму [1].

Проектна продуктивність БХУ становить 200 м³/год, враховуючи зливові води, – 220 м³/год. Кількість технологічних ліній (черг): за проектом – 2 [14]. Усереднені дані якості вихідних фенольних стічних вод, що надходять на БХУ коксохімічного підприємства, наведено в таблиці 1 [1].

Таблиця 1 – Усереднені дані якості вихідних фенольних стічних вод, що надходять на БХУ коксохімічного підприємства

Показники якості стоків	Одиниці вимірювання	Нормативні значення (проектні)	Фактичні значення
Феноли	мг/дм ³	415	962
Роданіди	мг/дм ³	400	943
Амоніак леткий	мг/дм ³	250	166
Амоніак загальний	мг/дм ³	960	1200
pH	-	8	7,9
Смоли та масла	мг/дм ³	25	300
Гідроген сульфід	мг/дм ³	100	100
Ціаніди	мг/дм ³	30	30
Хлориди	мг/дм ³	1640	1640
Сульфати	мг/дм ³	1480	1480
ХПК	мгО ₂ /дм ³	2500	2900

Технологічну схему очищення стічних вод на ПРАТ «ЮЖКОКС», м. Кам'янське, зображено на рисунку 1 [1, 14].



- 1, 2 – зрівняльні резервуари; 3, 4 – преаератори; 5 – смоловідстійник; 6, 7 – збірники смоли;
8, 9 – флотатори; 10, 11 – збірники масла; 12 – резервуар; 13 – холодильник; 14 – аеротенк;
15 – вторинний відстійник; 16 – резервуар очищеної води

Рисунок 1 – Технологічна схема очищення стічних вод на ПРАТ «ЮЖКОКС»

Застосування флотаційних методів очищення стічних вод, в яких використовують барботажний, пневмомеханічний, електрохімічний та інші способи видалення політантів, знижує ступінь забруднення стоків до ГДК. Флотаційні споруди складаються з камери флотації і допоміжного обладнання. За формою камери флотації бувають прямокутні або круглі, глибиною не більше 3 м. Усередині камери розміщені пристрої розподілу стічної води, що надходить на очищення, та водоповітряної суміші, напрямні перегородки,

пристрої для підтримання сталості положення рівня води в споруді, збору і видалення осаду та флотошламу.

До складу допоміжного устаткування входить установка для насичення води повітрям при надмірному тиску 0,3-0,6 МПа. Частина потоку очищеної води під тиском подається в напірний бак (сатуратор). Туди ж компресором подають повітря. Виділяються бульбашки повітря, які утворюють з забрудненнями флотокомплекси, які спливають на відкриту поверхню флотатора. Спливна маса безпе-

первно видаляється механізмами для згрібання піни в пінозбірник. Застосування флотації на механічній стадії перед повним біологічним очищенням на коксохімічних заводах дозволяє істотно поліпшити показники якості стічної води. Серед інших споруд при очищенні фенольної води, наприклад смолозбірників, флотатори відрізняються більшою ефективністю, меншими розмірами, технологічною гнучкістю і керованістю. Найбільш широко в процесах очищення стічних вод використовується флотація. Вона дозволяє очищати стічні води з концентрацією суспензій до 4-5 г/дм³. Для збільшення ступеня очищення в воду додають флокулянти [15-18].

В процесі очищення стічних вод утворюється осад, що містить більше 95 % води. Осад являє собою суспензію, що виділяється в процесі механічної, біологічної та фізико-хімічної обробки стічних вод.

При механічному зневодненні осаду використовується спеціальне обладнання: фільтр-преси, шнекові дегідратори і центрифуги різної конструкції.

При зневодненні шламу методом центрифугування осад проходить через решітку з малими отворами, надходить в аерований резервуар, далі насосом через подрібнювач направляється в центрифугу. Порошкоподібний флокулянт подається в диспергатор, далі розчин дозріває в баку, а потім розбавляється і дозатором подається на вхід центрифуги. Кек насосами або транспортерами відправляється на вивезення, фугат відкачують на очисну станцію. У центрифугі флокулянт вводять у вхідну трубу або прямо в ротор, щоб уникнути руйнування флокул осаду в момент зіткнення струменя осаду з обертовим об'ємом рідини в роторі [17].

На стрічкових фільтрпресах рідкий підготовлений осад розподіляється на стрічці за рахунок фільтрації вільної води і утворює пастоподібний шар, який затискається при сходженні стрічок. Далі обидві стрічки направляються на фільтруючі перфоровані барабани, на яких під дією сил кручення відбувається віджимання води. Підготовлений таким чином осад віджимається на валках з поступовим зростанням сил тиску.

Камерні фільтрпреси – апарати циклічної дії, що базуються на фільтруванні осаду під тиском через фільтрувальне полотно з порами 10-300 мкм. Камери фільтра можуть

бути підвішені горизонтально або вертикально. Для отримання кеку низької вологості застосовують надувні мембрани, що віджимають осад під великим тиском (до 15-20 бар). У первісному положенні плити розсунуті, поверх камер розташоване промите і підготовлене фільтрувальне полотно. Потім камери зсуваються і герметизуються, і через центральний канал подається осад в простір між камерами. На полотнах утворюється шар намитого осаду, фільтрат по окремих каналах відводиться з міжкамерного простору. Після цього під мембрану підводиться стиснене повітря, мембрана надувається і віджимає осад, затиснутий між фільтруючими полотнами. Далі скидається тиск, камери розсуваються і сформований пласт осаду відривається від полотна і падає на транспортер. Однак механічне зневоднення має низку недоліків: циклічний режим роботи; знижується витрата доданого осаду протягом циклу; високі експлуатаційні витрати (електроенергія, запчастини, техобслуговування); необхідність участі оператора; складність обслуговування системи; підвищені інвестиції.

При компостуванні осадів міських стічних вод в їх складі в значній кількості містяться аеробні термофільні бактерії. Високий вміст органічних речовин в осадах створює сприятливі умови для їх розвитку, швидкість окиснення забруднень збільшується, а оскільки окиснення супроводжується виділенням енергії у вигляді теплоти, то осад поступово розігрівається, внаслідок чого процес аеробної стабілізації посилюється. Масу осаду доводиться перемішувати, оголюючи внутрішні шари і створюючи тим самим умови для продовження аеробного термогенеза. Така проста, але багатоступенева технологія застосовується все рідше.

Економічність процесу спалювання осаду базується на підтримці автотермічного режиму, в якому тепло від спалювання органічної частини осаду покриває втрати на випаровування. Автотермічний режим впроваджується при вологості осаду не більше 75 % і зольності не вище 35 %. Недоліками зазначених установок є висока вартість (порівнянна з вартістю центрифуг) і висока споживана потужність [16].

На коксохімічних підприємствах в процесі біохімічного очищення фенольних стіч-

них вод утворюється осад, що містить смоли, масла і зважені речовини, які утворюються в процесі відстоювання води на стадії механічного очищення. Зневоднення осадів на коксохімічних заводах призначене для отримання кеку вологістю 50-80 % і здійснюється в основному сушінням осадів на мулових майданчиках. Ефективність такого процесу низька через дефіцит земельних ділянок у промислових районах і забруднення повітряного середовища.

Перспективність методу зневоднення осаду за допомогою технології геотекстильних контейнерів полягає в статичному зневодненні, фільтрації рідкої фази осаду через стінки контейнерів з полімерної фільтруючої тканини, які розташовані на спеціально підготовленому дренажному майданчику. Перед подачею в контейнери осад обробляється спеціальними добавками: полімерним флокулянт або коагулянт – для підвищення ефективності фільтрації. На рисунку 2 представлено геотекстильні контейнери з полімерної тканини [17].



Рисунок 2 – Геотекстильні контейнери з полімерної фільтруючої тканини

Етапи зневоднення за технологією геотекстильних контейнерів:

1. Наповнення суспензією шламу.
2. Зневоднення: фільтрація вільної води через стінки контейнера, значне зменшення обсягу.
3. Консолідація: вихід парової води через стінки; сушка отриманого осаду.

До остаточної консолідації може проводитися кілька сесій «наповнення-зневоднення» (рисунки 3).



Рисунок 3 – Етапи «наповнення-зневоднення» за технологією геотекстильних контейнерів

Таким чином, зневоднення осаду за допомогою геотекстильних контейнерів з подальшим транспортуванням добавки та переробкою її при додаванні до асфальтобетонної суміші має наукову новизну, перспективність утилізації осаду при очищенні коксохімічних стоків від поллютантів з можливістю зниження антропогенного навантаження на навколишнє середовище.

Мета дослідження. Удосконалення технології очищення коксохімічних стоків з подальшою утилізацією осаду на асфальтобетонних підприємствах.

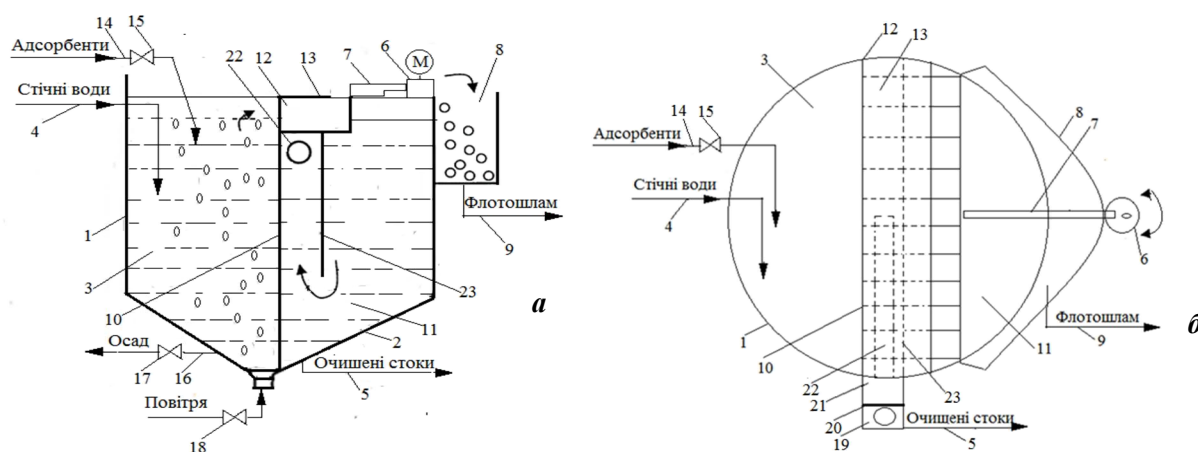
Для цього нами було поставлено наступні задачі:

- визначити ефективність адсорбції коксохімічних стоків від фенолів, роданідів, смолистих речовин та загального амоніаку глауконітом в поєднанні з катіонним флокулянт в промислових умовах;
- отримати дані пролонгованої дії глауконітового мінералу при очищенні коксохімічних стоків від поллютантів до чотирьох циклів по 20 хв в лабораторних дослідженнях;
- запропонувати механізм очищення стоків глауконітом від фенолів в поєднанні з катіонним флокулянт;
- запропонувати технологію утилізації глауконітового осаду за допомогою геотекстильних контейнерів;
- провести випробування в лабораторних умовах глауконітового осаду як добавки до асфальтобетонної суміші.

Виклад основного матеріалу. Очищена вода, яка надходить на флотацію, пройшовши смоловідстійники, містить залишкову кількість частинок смол, масел та інших зважених речовин, що знаходяться в дисперсному стані. Ці частинки не осідають і не спливають через малі розміри. Тому для підвищення ефективності процесу флотації нами запропоновано удосконалити технологію адсорбційного очищення промислових стоків від полютантів глауконітовою глиною Адамівського родовища (Хмельницької області) в поєднанні з 0,1 %

розчином катіонного флокулянта поліакриламід. Рекомендовано до впровадження запатентовану конструкцію флотатора з перегородками [19]. В результаті у флотаторі утворюються укрупнені часточки, сфлотовані дрібними бульбашками повітря, які, спливаючи, виносяться на поверхню з піною, що обертотним скребком згрібається в лоток, з якого потрапляє в збірники смоли і масел.

На рисунку 4 зображено схему флотатора в перерізі (а) та вид зверху (б).



1 – циліндричний корпус, 2 – днище, 3 – центральна флотаційна камера, 4 – впускна труба, 5 – зливна труба, 6 – скребок, 7 – лопать, 8 – приймальний карман, 9 – труба для відведення пінної маси, 10 – розділова перегородка, 11 – камера сепарації, 12 – розподільник потоку, виконаний в вигляді блоку прямокутних каналів, 13 – обмежувальна пластина, 14 – вхідний патрубков, 15 – дозатор для подачі адсорбенту, 16 – вихідний трубопровід, 17 – регулюючий клапан для відведення осаду, 18 – нагнітач повітря, 19 – зливний карман, 20 – гребінчаста перегородка, 21 – вільний простір, 22 – трубопровід для виведення очищених стоків, 23 – занурювальна перегородка

Рисунок 4 – Схема флотатора в перерізі (а) та вид зверху (б)

Методика та загальні етапи експериментів. Визначення амоній-іонів, роданідів та фенолів у рідких відходах здійснювали фотокolorиметричним методом на спектрофотометрі КФК-2. Масову концентрацію смолистих речовин визначали при довжині хвилі 400 нм із застосуванням петролейного ефіру як екстрагенту (межа виявлення – 3 мг/дм³). Вміст фенолу та його гомологів оцінювали зазначеним методом з 4-аміноантипірином у присутності калій гексаціаноферрату при рН 10,3±0,2 при довжині хвилі 540 нм. Межа виявлення – 0,05 мг/дм³. Масову концентрацію роданід-іонів (SCN⁻) вимірювали із використанням ферум (III) хлориду при довжині хвилі 440 нм за відомою методикою. Межа

виявлення – 0,2-0,4 мг/дм³. Загальний амоніак у зразках стічних вод встановлювали з реактивом Несслера при рН 10,3±0,2 при довжині хвилі 420 нм за відомою методикою. Межа виявлення – 0,05 мг/дм³ [20].

Як флокулянт застосовано товарний катіонний Extraflock P 70 на основі поліакриламід виробництва ВАТ ПХЗ «Коагулянт» (ТУ У 24.1-19155069-014-2011).

На БХУ ПРАТ «ЮЖКОКС», м. Кам'янське, нами проведено експеримент із очищенням коксохімічних стоків у промислових умовах та завезено глауконіт Адамівського родовища (Хмельницької області) у кількості 440 кг на 220 м³ стічних вод з розрахунку 2 г адсорбенту на 1 дм³ фенольної води, яка

подається в напірний флотатор. Тривалість очищення становила 20 хв, кількість циклів – шість. За один цикл оброблено 37 м^3 стоків.

Експеримент полягав у наступному: очищена вода, що надходить на флотацію, пройшовши смолівідстійники, містить залишкову кількість фенолів, роданідів, амоніаку, часточок смол і масел, які знаходяться в дисперсному стані. Тому для підвищення ефективності процесу флотації на всас насосів через інжектор подається повітря, дозується флокулянт згідно із затвердженими нормами (поліакриламід з розрахунку 1 г чистого продукту на 1 м^3 стічної води, готується 0,1 % концентрації і дозується: 40 % у преаератори та по 30 % у флотатори). Фенольна вода з флокулянтом і повітрям в напірних баках перемішується, стискається до 4 кгс/см^2 і надходить у нижню частину флотатора через форсунки водорозподільного пристрою, а до флотаційної камери дозується 440 кг мінерального глауконіту з розрахунку 2 г на 1 дм^3 об'єму напірного флотатора.

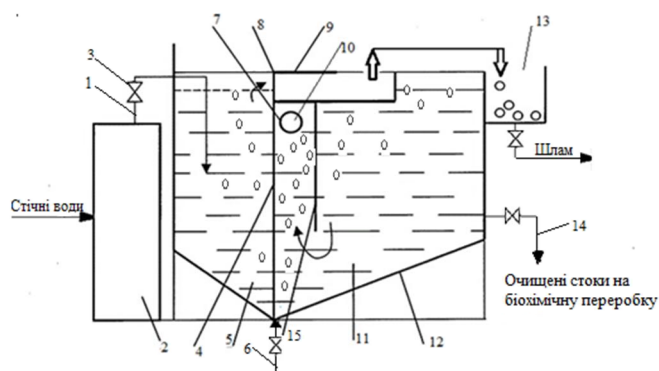
В результаті у флотаторі утворюються укрупнені часточки, сфлотовані дрібними бульбашками повітря, які, спливаючи, виносяться на поверхню з піною, що обертовим скребком згрібається в лоток, з якого потрапляє в збірники смоли і масел.

Вихідні дані. Випробування проводили при температурі фенольної стічної води 20°C , початковому вмісті фенолів – 510 мг/дм^3 , роданідів – 475 мг/дм^3 , загального амоніаку – 1192 мг/дм^3 і смолистих речовин – 300 мг/дм^3 . Через 20 хв відбирали проби сфлотованої рідини для визначення залишкової концентрації поллютантів. Дані випробування зображено на рисунку 5.

Для проведення наступного експерименту з пролонгованої дії глауконітового мінералу зібрано лабораторну установку (рисунок 6). З флотатора відібрано рідкі відходи, що взаємодіяли з природним глауконітом в поєднанні з 0,1 % катіонним флокулянтом дозами 2 г/дм^3 при додаванні нової порції коксохімічних стоків до чотирьох циклів по 20 хв.

Коксохімічні стоки через трубопровід 1 надходять до флотаційної камери 5. Водночас флотаційна камера має вхідний патрубок, оснащений дозатором для подачі адсорбентів та флокулянтів через дозувальний пристрій 3.

Шламовий карман 13 виконано кільцевим ззовні циліндричного корпусу і укомплектовано трубою для відведення пінної маси. В центральній флотаційній камері 5 розміщена розділова перегородка, яка відокремлює від неї камеру сепарації 11, в якій на виході із центральної флотаційної камери 5 встановлений розподільник потоку 8, що примикає до верхньої частини розділової перегородки і виконаний у вигляді блоку прямокутних каналів, закритого зверху обмежувальною пластиною 9. В днищі флотаційної камери 5 встановлений нагнітач повітря 6, а днище камери сепарації 11 має зливний карман 14, в якому встановлена гребінчаста перегородка з утворенням вільного простору між нею і стінкою камери сепарації 11 [13].



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

Рисунок 6 – Установка для флотаційного очищення

Вихідні дані. Дослідження проводили при температурі фенольної стічної води 20°C , початковому вмісті фенолів – $221,47 \text{ мг/дм}^3$, смолистих речовин – 205 мг/дм^3 . Через кожні 20 хв відбирали проби сфлотованої рідини для визначення залишкової концентрації фенолів, смол та масел. Результати експериментальних випробувань наведено у таблиці 2.

Запропонований механізм очищення від поллютантів зображено на рисунку 7.

В роботі зі зневодненням осаду початкова вологість його у фенольній воді становила 92 %. Після зневоднення за технологією гео-

текстильних контейнерів осад мав тверду або желеподібну консистенцію, придатну для вантаження і транспортування. На рисунках 8 і 9 представлено осад до фільтрації та фільтрацію в геотекстильному мішку протягом 10 днів. Вологість становила до 50 % (рисунок 10).

Зневоднений осад досліджено на підприємстві ПП «Сегмент» при додаванні його як добавки до асфальтобетонної суміші згідно з ДСТУ БВ 27-319:2016 «Суміші асфальтобетонні і асфальтобетон дорожній та аеродромний. Методи випробувань».

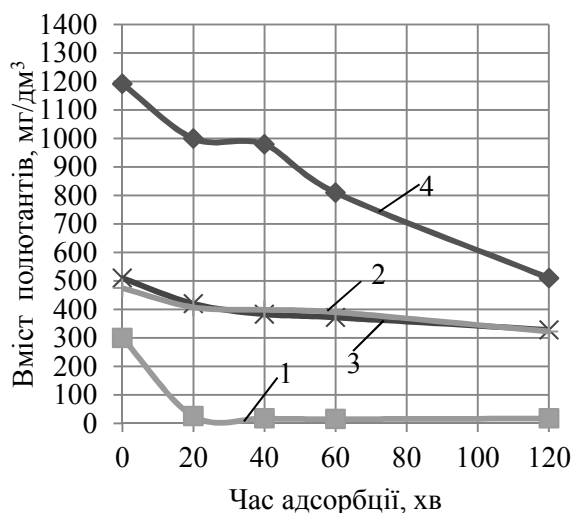
Результати досліджень і їх обговорення. Дослідження відібраних проб сфлотованої рідини для визначення залишкової концентрації поллютантів із промислових рідких відходів підприємства ПРАТ «ЮЖКОКС» в інтервалі часу 20-120 хв показали ефективність очищення від фенолів – 35,7 %, роданидів – 32,1 %, загального амоніаку – 57,2 %, смоли і масла – 95,0 %. Дані випробування зображено на рисунку 5.

Як бачимо з рисунка 5, при проведенні експерименту досягнуто ГДК фенолів (не більше 415 мг/дм³, роданидів (не більше 400 мг/дм³), загального амоніаку (не більше 960 мг/дм³) та смолистих речовин (не більше 25 мг/дм³) перед стадією біологічного очищення.

Таблиця 2 – Результати випробування методу очищення стічних вод від фенолів та смолистих речовин із використанням глауконітової глини з катіонним флокулянтном

Доза		Інтервал часу, хв	Вихідний вміст, мг/дм ³		Залишковий вміст, мг/дм ³		Ефективність очищення, %	
глауконіту, г/дм ³	флокулянта, %		фенолів	смоли і масел	фенолів	смоли і масел	фенолів	смоли і масел
2	30	20	221,47	205	156,88	16	29,16	92,2
2	30	20	221,47	205	129,19	18,5	41,67	90,98
2	30	20	221,47	205	110,74	9,5	50	95,37
2	30	20	221,47	205	110,74	12	50	94,15

Отримані дані з таблиці 2 показують, що при флотажі фенольної стічної води із застосуванням глауконіту з катіонним флокулянтном спостерігається ефективне очищення від фенолів та смоли і масел. При проведенні процесу досягнуто ГДК фенолів перед стадією біохімічного очищення з ефективністю вилучення до 50 % та смолистих речовин – до



1 – смолисті речовини, 2 – роданиди, 3 – феноли, 4 – загальний амоніак

Рисунок 5 – Залежність залишкової концентрації фенолів, роданидів, смолистих речовин та загального амоніаку від тривалості контактування глауконіту витратою 2 г/дм³ із ріжкими відходами

Наступні дослідження для визначення залишкової концентрації фенолів, смол та масел зі сфлотованої рідини в результаті пролонгованої дії адсорбентів глауконіту та катіонного флокулянта проводили з додаванням нових порцій рідких відходів до чотирьох циклів по 20 хв. Результати експериментальних випробувань представлено в таблиці 2.

95,37 % після повторного застосування глауконітового мінералу з додаванням нових порцій коксохімічних стоків з циклічністю по 20 хв.

Передбачуваний економічний ефект від впровадження становить 503 872,3 грн/рік і досягається за рахунок розміру відшкодування збитків, заподіяних державі внаслідок пе-

ревищення скидів фенолів та інших забруднюючих речовин з промисловими стічними водами.

Запропонований механізм очищення стоків глауконітом в поєднанні з катіонним флокулянтм зображено на рисунку 7.

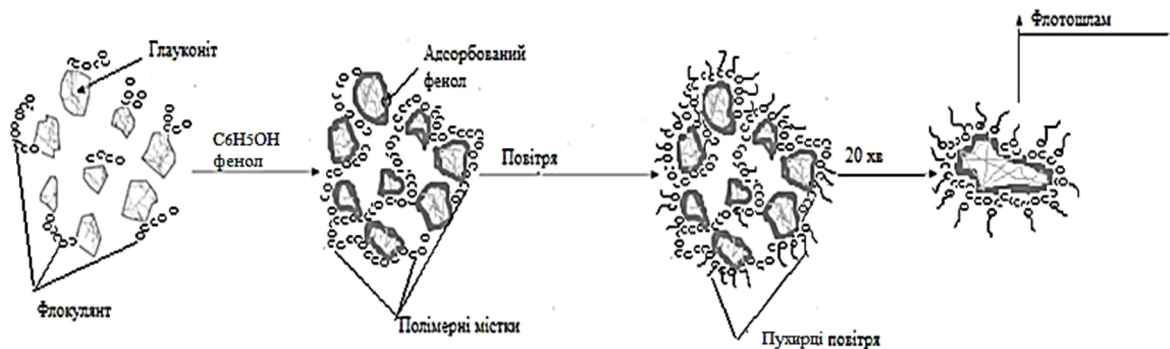


Рисунок 7 – Запропонований механізм очищення стоків глауконітом від фенолів в поєднанні з катіонним флокулянтм

З рисунка 7 зроблено припущення з механізму вилучення фенолів у процесі очищення фенольних стоків, яке полягає в тому, що частина внутрішньо-молекулярних сил глауконітового мінералу не врівноважена взаємодією з розташованими в порожнині таких шарів іонами хімічних речовин, що містяться в рідких відходах органічного походження. В результаті вони скупчуються на активних поверхнях пластиночок, складових загально-го кристалу, а площа активної поверхні значно збільшується, в результаті відбувається адсорбція колоїдних часточок поллютантів і повільне спливання їх на поверхню рідини з флотошламом.

Флокулянт підвищує швидкість осадження пластівців, з'єднуючи своїми полімерними містками молекули сорбенту між собою, спостерігається укрупнення (злиття) дисперсних частинок. В результаті відмічено помітне освітлення фенольної води. Рекомендована оптимальна доза глауконітової глини – 2 г/дм^3 з додаванням регламентованого 0,1 % розчину поліакриламідю з розрахунку 30 % від об'єму флотатора ($0,2 \text{ кг/м}^3$). Експериментально встановлено, що таке співвідношення доз адсорбентів є найбільш економічно доцільним з точки зору технологічного впровадження.

В експерименті зі зневодненням осаду на рисунках 8 і 9 представлено глауконітовий осад до фільтрації та фільтрацію в геотекстильному мішку протягом 10 днів.



Рисунок 8 – Осад до фільтрації



Рисунок 9 – Фільтрація в геотекстильному мішку протягом 10 днів

В роботі знижено вологість глауконітового осаду з 92 % до 50 % (рисунок 10).

Зневоднений осад досліджено на підприємстві ПП «Сегмент» при додаванні його як добавки до асфальтобетонної суміші згідно з ДСТУ БВ 27-319:2016 «Суміші асфальтобетонні і асфальтобетон дорожній та аеродромний. Методи випробувань». Результати експериментів наведено в таблицях 3-5.

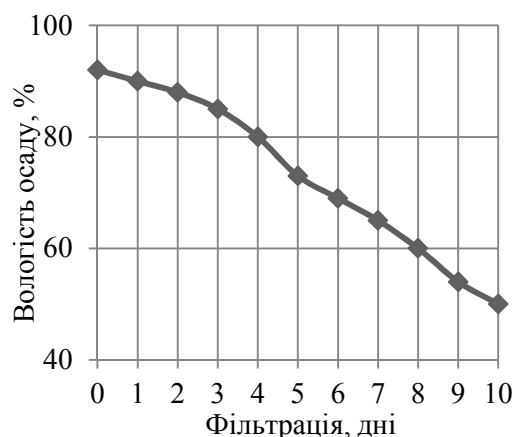


Рисунок 10 – Крива залежності вологості осаду від фільтрації в геотекстильному мішку

Таблиця 3 – Фактичні значення показників випробування зразків з добавкою глауконітового осаду в асфальтобетонну суміш типу Б, марки ІІ, БНД 60/90

Найменування показників	Норма за НД	Результати випробувань	Відповідність з добавкою
Розміри зразків фактичні, мм	71,4x71,4	71,4x71,4	71,4x71,4
Середня густина, г/см ³	не нормується	2,21	2,21
Водонасичення, %, не більше	3,5	1,9	2,1
Коефіцієнт ущільнення, не менше	0,98	1,00	1,00
Межа міцності при стиску, МПа			
За температурою: 20°C, не менше	2,6	3,1	2,8
50°C, не менше	1,3	1,4	1,3
Орієнтовний вміст в'язучого, % за масою мінеральної частини	5,5–7,0	6,0	6,0

Таблиця 4 – Фактичні значення показників випробування зразків з добавкою глауконітового осаду в асфальтобетонну суміш типу Б, марки І, БНД 60/90

Найменування показників	Норма за НД	Результати випробувань	Відповідність з добавкою
Розміри зразків фактичні, мм	71,4x71,4	71,4x71,4	71,4x71,4
Середня густина, г/см ³	не нормується	2,22	2,22
Водонасичення, %, не більше	3,5	1,9	2,01
Коефіцієнт водостійкості, не менше	0,88/0,84	0,85	0,84
Межа міцності при стиску, МПа			
За температурою: 20°C, не менше	2,8	3,1	2,9
50°C, не менше	1,4	1,4	1,45
Орієнтовний вміст в'язучого, % за масою мінеральної частини	5,5–7,0	6,0	6,0

Таблиця 5 – Фактичні значення показників випробування зразків з добавкою глауконітового осаду в асфальтобетон дрібнозернистий, щільний піщаний типу Г, марки ІІ, БНД 60/90

Найменування показників	Норма за НД	Відповідність з добавкою
Середня густина, г/см ³	не нормується	2,2
Водонасичення, % за об'ємом, не більше	3,5	3,3
Коефіцієнт ущільнення, не менше	0,98	1,0
Границя міцності при стиску, МПа		
За температурою: 20°C, не менше	2,6	2,61
50°C, не менше	1,5	1,51
Орієнтовний вміст в'язучого, % за масою мінеральної частини	0,86–0,82	0,85

Як видно з таблиць 3-5, при отриманні фактичних значень показників випробування зразків з добавкою глауконітового осаду в асфальтобетонну суміш типу Б, марки II; типу Б марки I; типу Г, марки II, БНД 60/90 результати випробувань відповідають вимогам нормативної документації.

Висновки. Рекомендована оптимальна доза глауконітової глини – 2 г/дм³ з додаванням регламентованого 0,1 % розчину поліакриламідру з розрахунку 30 % від об'єму флотатора (0,2 кг/м³). Експериментально встановлено, що таке співвідношення доз адсорбентів є найбільш економічно доцільним з точки зору технологічного впровадження. В результаті комплексного очищення промислових рідких відходів підприємства ПРАТ «ЮЖ-КОКС» в інтервалі часу 20-120 хв ефективність очистки від фенолів становила 35,7 %, роданідів – 32,1 %, загального амоніаку – 57,2 %, смоли і масла – 95,0 %.

Таким чином, удосконалена технологія дозволяє не перевищувати нормативні вимоги до поллютантів та не призводить до масової загибелі бактерій і активного мулу. Пролонгована дія сорбенту дає можливість скорочувати циклічність процесу за допомогою запатентованої флотаційної установки до 18 циклів на добу з передбачуваним економічним ефектом. При проведенні процесу досягнуто ГДК фенолів перед стадією біохімічного очищення з ефективністю вилучення до 50 % та смолистих речовин – до 95,37 %.

Запропоновано механізм очищення поллютантів глауконітовим мінералом в поєднанні з флокулянтном, за допомогою якого відбуваються процеси адсорбції, флокуляції та флотації у флотаторі з перегородками, зі зниженням концентрації поллютантів та помітним освітленням води.

В роботі зі зневодненням осаду знижено його вологу з 92 % до 50 % за допомогою технології геотекстильних контейнерів.

Глауконітовий осад випробувано як добавку до асфальтобетонної суміші та встановлено фізико-механічні показники, які показали, що асфальтобетонна суміш з добавкою відповідає вимогам ДСТУ БВ 27-119:2011 «Суміші асфальтобетонні і асфальтобетон дорожній та аеродромний. Технічні умови» та може бути рекомендована до промислового впровадження на асфальтобетонних заводах.

Список використаних джерел

- [1] К. Є. Хавікова, та А. В. Іванченко, "Удосконалення технології очищення стічних вод коксохімічного виробництва із використанням глауконіту", на *VIII Міжнар. наук.-практ. конф. Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти*, (25-26 листоп. 2021 р.). Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2021, с. 199-203.
- [2] А. В. Іванченко, О. А. Дупенко, и Н. Д. Волошин, "Воздействие карбамида на биологическое удаление фенолов из сточных вод коксохимического предприятия". *Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті*, № 1 (16), с. 50-58, 2015.
- [3] К. Є. Хавікова, А. В. Іванченко, Н. П. Маркарченко, та В. Ю. Кузьменко, "Дослідження технології адсорбційного вилучення фенолів та роданідів з рідких відходів коксохімічного виробництва", *Вчені записки Таврійського національного університету імені В. І. Вернадського*, т. 31 (70), № 2, с. 24-28, 2020. doi: 10.32838/2663-5941/2020.2-2/.
- [4] А. В. Іванченко, та К. Є. Хавікова, "Дослідження процесу вилучення фенолів та смолистих речовин з промислових рідких відходів коксохімічного підприємства методом адсорбції", *Екологічна безпека КНУ ім. М. Остроградського*, № 2, с. 32-38, 2018.
- [5] К. Є. Хавікова, та А. В. Іванченко, "Обгрунтування екологічно безпечного методу переробки фенольних стічних вод", на *III Всеукр. наук.-практ. конф. Актуальні проблеми сучасної хімії*, (24 трав. 2019 р.) Миколаїв: НУК ім. адм. Макарова, 2019, с. 218-222.
- [6] I. Klymenko, D. Yelatontsev, A. Ivanchenko, O. Dupenko, and N. Voloshyn, "Developing of effective treatment technology of the phenolic wastewater", *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, vol. 3, no. 10 (81), pp. 29-34, 2016. doi: 10.15587/1729-4061.2016.72410.
- [7] Л. Н. Исаева, Ю. В. Тамаркина, Д. В. Бован, и В. А. Кучеренко, "Адсорбция фенола активными углями, полученными термоллизом бурого угля с гидроксидом калия", *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*, 1, pp. 25-32, 2009.

- [8] Н. С. Голубева, О. В. Беляева, Н. В. Гора, и Е. С. Великанова, "Кинетика извлечения фенола из водных сред углеродными сорбентами", *Техника и технология пищевых производств*, № 2, с. 4, 2012.
- [9] E. Yakub, S. E. Agarry, F. Omoruwou et al., "Comparative study of the batch adsorption kinetics and mass transfer in phenol-sand and phenol-clay adsorption systems", *Particulate Science and Technology*, no. 1, pp. 1-11, 2019.
doi: <https://doi.org/10.1080/02726351.2019.1616862>.
- [10] A. Mandal, B. B. Dey, and S. K. Das, "Thermodynamics, kinetics, and isotherms for phenol removal from wastewater using red mud", *Water Practice and Technology*, vol. 15, no. 3, pp. 705-722, 2020.
doi: <https://doi.org/10.2166/wpt.2020.056>.
- [11] A. Gładysz-Płaska, "Application of modified clay for removal of phenol and PO_4^{3-} ions from aqueous solutions", *Adsorption Science Technology*, vol. 35, no. 7-8, pp. 692-699, 2017.
doi: [10.1177/0263617417704774](https://doi.org/10.1177/0263617417704774).
- [12] А. П. Карманов, и И. Н. Полина, *Технология очистки сточных вод*: учеб. пособ. Сыктывкар, Россия: СЛИ, 2015. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://lib.sfi.komi.com>.
- [13] А. В. Иванченко, К. Є. Хавікова, та М. Д. Волошин, "Седиментаційний аналіз дисперсної фази при очищенні фенольних стічних вод коксохімічного виробництва глауконітом", *Збірник наукових праць Дніпровського державного технічного університету. Серія: Технічні науки*, вип. 2 (37), с. 93-100, 2020.
doi: [10.31319/2519-2884.37.2020.17](https://doi.org/10.31319/2519-2884.37.2020.17).
- [14] Технологический регламент биохимической очистки сточных вод в цехе по энерго- и водообеспечению. ПАО СВРАЗ "БАГЛЕЙ КОКС". Днепродзержинск, 2013.
- [15] М. О. Мчедлов-Петросян, В. І. Лебідь, О. М. Глазкова та ін., *Колоїдна хімія*. Харків, Україна: Фоліо, 2005.
- [16] Л. Ф. Долина, и П. Б. Машихина, *Осадки сточных и питьевых вод: проблемы и решения*. ДНУЖТ: Континент, 2014.
- [17] К. Є. Хавікова, та А. В. Иванченко, "Зневоднення шламу коксохімічних підприємств за допомогою технології Геотуб", in *Proc. 8th Int. Sci. and Pract. Conf. Fundamental and applied research in the modern world*, (March 17-19, 2021). Boston, USA: BoScience Publisher, 2021, pp. 968-977.
- [18] A. Ivanchenko, K. Khavikova, and A. Trukilo, "Mathematical modeling of the processes of wastewater purification from phenols and rhodanides using glauconite", *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu*, no. 4, pp. 111-116, 2020.
doi: [10.33271/nvngu/2020-4/111](https://doi.org/10.33271/nvngu/2020-4/111).
- [19] А. В. Иванченко, та К. Є. Хавікова, "Флотатор", *пат. 144400 Україна. МПК В03D 1/14, С12М 1/09. № u 2021 00597*; заявл. 12.02.2021; опубл. 02.06.2021, Бюл. № 22.
- [20] В. М. Карасов, и Е. К. Дербышева, *Очистка сточных вод коксохимических предприятий*. Екатеринбург, Россия: Полиграфист, 2003.

References

- [1] K. Ye. Khavikova, and A. V. Ivanchenko, "Improvement of the technology of treatment of coke production wastewater using glauconite", in *Proc. VII Int. Sci. and Pract. Conf. Clean water. Fundamental, applied and industrial aspects*, (Nov. 25-26, 2021). Kyiv: KPI im. Ihoria Sikorskoho, 2021, pp. 199-203 [in Ukrainian].
- [2] A. V. Ivanchenko, O. A. Dupenko, and N. D. Voloshin, "The effect of urea on the biological removal of phenols from the wastewater of a coke plant", *Voda i vodo-ochysni tekhnologii. Naukovo-tekhnichni visti*, no. 1 (16), pp. 50-58, 2015 [in Russian].
- [3] K. Ye. Khavikova, A. V. Ivanchenko, N. P. Makarchenko, and V. Yu. Kuzmenko, "Research of technology of adsorption extraction of phenols and rhodanides from liquid wastes of coke production", *Vcheni zapysky Tavriiskoho natsionalnoho universytetu imeni V. I. Vernadskoho*, vol. 31 (70), no. 2, pp. 24-28, 2020 04 [in Ukrainian].
doi: [10.32838/2663-5941/2020.2-/](https://doi.org/10.32838/2663-5941/2020.2-/).
- [4] A. V. Ivanchenko, and K. Ye. Khavikova, "Investigation of the process of extraction of phenols and resinous substances from industrial liquid waste of a coke plant by adsorption", *Ekolohichna bezpeka KNU im. M. Ostrohradskoho*, no. 2, pp. 32-38, 2018 [in Ukrainian].
doi: [10.30929/2073-5057.2018.2.32-38](https://doi.org/10.30929/2073-5057.2018.2.32-38).

- [5] K. Ye. Khavikova, and A. V. Ivanchenko, "Substantiation of ecologically safe method of phenolic wastewater treatment", in *Proc. III All-Ukr. Sci. and Pract. Conf. Actual problems of modern chemistry*, (May 24, 2019). Mykolaiv: NUK im. adm. Makarova, 2019, pp. 218-222 [in Ukrainian].
- [6] I. Klymenko, D. Yelatontsev, A. Ivanchenko, O. Dupenko, and N. Voloshyn, "Developing of effective treatment technology of the phenolic wastewater", *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, vol. 3, no. 10 (81), pp. 29-34, 2016. doi: 10.15587/1729-4061.2016.72410.
- [7] L. N. Isaeva, Yu. V. Tamarkina, D. V. Bovan, and V. A. Kucherenko, "Phenol adsorption by activated carbons obtained by thermolysis of brown coal with potassium hydroxide", *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*, 1, pp. 25-32, 2009 [in Russian].
- [8] N. S. Golubeva, O. V. Belyaeva, N. V. Gora, and E. S. Velikanova, "Kinetics of phenol extraction from aqueous media by carbon sorbents", *Tekhnika i tekhnologiya pishchevykh proizvodstv*, no. 2, p. 4, 2012 [in Russian].
- [9] E. Yakub, S. E. Agarry, F. Omoruwou et al., "Comparative study of the batch adsorption kinetics and mass transfer in phenol-sand and phenol-clay adsorption systems", *Particulate Science and Technology*, no. 1, pp. 1-11, 2019. doi: 10.1080/02726351.2019.1616862.
- [10] A. Mandal, B. B. Dey, and S. K. Das, "Thermodynamics, kinetics, and isotherms for phenol removal from wastewater using red mud", *Water Practice and Technology*, vol. 15, no. 3, pp. 705-722, 2020. doi: 10.2166/wpt.2020.056.
- [11] A. Gładysz-Płaska, "Application of modified clay for removal of phenol and PO_4^{3-} ions from aqueous solutions", *Adsorption Science Technology*, vol. 35, no. 7-8, pp. 692-699, 2017. doi: 10.1177/0263617417704774.
- [12] A. P. Karmanov, and I. N. Polina, *Technology of waste water treatment*: textbook. Syktyvkar, Russia: SLI, 2015. [Online]. Available: <http://lib.sfi.komi.com>. [in Russian].
- [13] A. V. Ivanchenko, K. Ye. Khavikova, and M. D. Voloshyn, "Sedimentation analysis of the dispersed phase in the treatment of phenolic wastewater from coke production by glauconite", *Zbirnyk naukovykh prats Dniprovskoho derzhavnogo tekhnichnoho universytetu. Seriya: Tekhnichni nauky*, iss. 2 (37), pp. 93-100, 2020 [in Ukrainian]. doi: 10.31319/2519-2884.37.2020.17.
- [14] Technological regulations for biochemical wastewater treatment in the workshop for energy and water supply. PJSC EURAZ "BAGLEY KOKS". Dneprodzerzhinsk, 2013 [in Russian].
- [15] M. O. Mchedlov-Petrosyan, V. I. Lebid, O. M. Glazkova et al., *Colloidal chemistry*. Kharkiv, Ukraine: Folio, 2005 [in Ukrainian].
- [16] L. F. Dolina, and P. B. Mashikhina, *Sewage and drinking water sludge: problems and solutions*. DNUZhT: Continent, 2014 [in Russian].
- [17] K. Ye. Khavikova, and A. V. Ivanchenko, "Dewatering of sludge from coke plants using Geotub technology", in *Proc. 8th Int. Sci. and Pract. Conf. Fundamental and applied research in the modern world*, (March 17-19, 2021). Boston, USA: BoScience Publisher, 2021, pp. 968-977.
- [18] A. Ivanchenko, K. Khavikova, and A. Trukilo, "Mathematical modeling of the processes of wastewater purification from phenols and rhodanides using glauconite", *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu*, no. 4, pp. 111-116, 2020. doi: 10.33271/nvngu/2020-4/111.
- [19] A. V. Ivanchenko, and K. Ye. Khavikova "Flotator", pat. 144400 Ukraine. IPC B03D 1/14, C12M 1/09. No. u 2021 00597; appl. 12.02.2021; publ. 02.06.2021, Bull. no. 22 [in Ukrainian].
- [20] V. M. Kagasov, and E. K. Derbysheva, *Wastewater treatment of coke-chemical enterprises*. Yekaterinburg, Russia: Poligrafist, 2003 [in Russian].

K. Ye. Khavikova, *Postgraduate Student*,
e-mail: karina.havikova@gmail.com
A. V. Ivanchenko, *Dr. Tech. Sc., Professor*
e-mail: ivanchenkodgtu@gmail.com
Dniprovsky State Technical University
Dniprobudivska st. 2, Kamyanske, 51918, Ukraine

IMPROVEMENT OF WASTEWATER TREATMENT TECHNOLOGY WITH SEDIMENT DISPOSAL AT COKE-CHEMICAL ENTERPRISES

Wastewater generated at coke plants and harmful effects of pollutants on the environment are characterized. The main methods of sludge dewatering and prospects of the flotation method are listed. An experiment with industrial wastewater treatment from phenols, rhodanides, total ammonia and resinous substances with the natural mineral glauconite in combination with a 0.1% solution of cationic flocculant has been conducted at biochemical purification section of PJSC "YUZHKOXS", Kamyanske. The patented design of the flotator with partitions is recommended for implementation. The purification efficiency from phenols has been 35.7%, rhodanides – 32.1%, total ammonia – 57.2%, resins and oils – 95.0%. Laboratory studies have shown a prolonged effect of glauconite in combination with cationic flocculant with the addition of new portions of liquid waste up to 4 cycles in the removal of phenols and resinous substances. During the process, the MPC of phenols has been achieved before the stage of biological purification with the efficiency of extraction up to 50% and resinous substances – up to 95.37%. The mechanism of sewage treatment by glauconite in combination with cationic flocculant is offered. When disposing of sludge from a flotation plant, the possibility of using geotextile container technology to reduce the impact of high concentrations of pollutants in coke effluents has been established. As a result of researches the indicator of humidity of a deposit at dehydration of slime by means of technology of geotextile containers and reduction of its humidity from 92% to 50% is established. Physical and mechanical research has been carried out using glauconite sludge as an additive to the asphalt concrete mixture, physical and economic indicators of tests have been obtained in the laboratory of PE "Segment", Kamyanske. As a result of tests it has been found that the asphalt concrete mixture with the addition of glauconite sludge meets the requirements of DSTU BV 27–119: 2011 "Asphalt mixtures and road and airfield asphalt concrete. Technical conditions" and sludge disposal technology can be recommended for implementation at asphalt concrete plants in the manufacture of road surfaces.

Keywords: coke chemical effluents, pollutants, glauconite, flocculant, flotation, sludge, geotextile containers, asphalt concrete mixture.