

*І.В. ХИТРОВА*, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХПІ»,

*І.В. ПАШКІНА*, викл., ЗСОШ № 131, Харків,

*К.С. ГЛЯДЯ*, магістр, НТУ «ХПІ»

## УДОСКОНАЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ОЧИСТКИ СТИЧНИХ ВОД ЗАВОДІВ З ВИРОБНИЦТВА СИРУ

На лабораторній установці досліджена можливість вилучення амонійного азоту із стоків заводу з виробництва сиру методом іонного обміну з використанням катіоніту КУ-2-8, вермікуліту та кліноптилоліту «Аквामультолайт». Аналіз отриманих даних та порівняння динамічної об'ємної ємності трьох катіонітів показало, що катіоніт КУ-2-8 і вермікуліт мають майже однакову ємність щодо іонів амонію, яка є вищою за ємність кліноптилоліту. Розроблена технологічна схема очистки стічних вод заводу з виготовлення сиру, згідно з якою стічна вода послідовно проходить механічну очистку, іонообмінну очистку на катіонітовому фільтрі та двоступеневу біологічну очистку з використанням дискових біофільтрів.

**Ключові слова:** іонний обмін, амонійний азот, стічні води, виробництво сиру, катіоніт, динамічна об'ємна ємність, регенерація.

**Постановка задачі.** Збільшення обсягів скиду недостатньо очищених стічних вод у водойми викликає екологічну небезпеку для довкілля. Моніторинг якості водних об'єктів свідчить про те, що їх стан значно погіршений по інгредієнтам, що містять азот, а саме по амонійному та нітратному азоту. Це є свідомством скиду зворотних вод, склад яких не відповідає встановленим нормативам. В результаті скиду біогенних елементів, до яких і відноситься азот, є процес евтрофікації водойм, яка призводить до погіршення процесів самоочищення вод та загибелі риби.

Підвищення вмісту сполук азоту має місце у водах басейнів усіх річок. Особливо високі значення забруднення амонійним та нітратним азотом спостерігаються для річок Приазов'я, Сіверського Дінця, Дніпра, Дністеру, Південного та Західного Бугу, які є основними джерелами питного водопостачання. Максимальні значення забруднень для цих річок є у 5 – 36 разів вище за ГДК щодо амонійного азоту та у 15 – 94 разів вище за ГДК для нітратного азоту [1].

Джерелом забруднення поверхневих водойм сполуками азоту є недостатньо очищені господарсько-побутові стічні води і промислові стоки багатьох підприємств, зокрема стоки з високим вмістом амонійного азоту утворюють-

© І.В. Хитрова, І.В. Пашкіна, К.С. Глядя, 2015

ся в процесі виробництва сиру.

Щоб запобігти спучування сирів, вироблених з молока, підозрілого на наявність газоутворюючої мікрофлори, в молоко перед згортанням дозволяється вносити хімічно чисті азотнокислі солі калію або натрію. Азотнокислі солі, будучи нестійкими хімічними сполуками, в молоці відновлюються, втрачаючи кисень і перетворюючись на нітрити. Кишкова паличка при наявності в середовищі молекул кисню не утворює вуглекислоту, водень та інші продукти розпаду молочного цукру, що сприяють спучуванню сирів. На молочнокислі бактерії нітрити діють в значно меншій мірі, не перешкоджаючи накопиченню молочної кислоти, яка також пригнічує газоутворюючі бактерії. У сирі нітрити розкладаються, відновлюючись до аміаку. Тому внесення азотнокислих солей калію чи натрію в кількостях 15 – 20 г на 100 кг молока не викликає вад в готовому продукті.

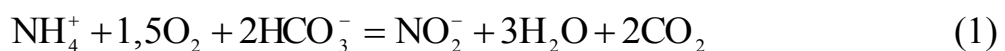
Для кожного сиру властиві свої технологічні особливості, які в кінцевому підсумку і визначають специфіку стічних вод.

В роботі розглянуті концентровані стічні води Великобурлуцького сирзаводу. Особливістю цих стічних вод є значна присутність в них амонійного азоту – 55,6 мг/л.

Для очистки стічних вод сирзаводу передбачається зазвичай механічна та двостадійна біологічна очистки в аеротенках з подальшою доочисткою у біологічному ставку зі штучною аерацією, після чого очищені води відводяться по балці Копанка в річку Нижня Двурічна, яка є правобережним притоком р. Оскіл.

В аеротенках відбувається процес нітрифікації. Це є процес біологічного окиснення амонію до нітриту з подальшим окисненням до нітрату. Перша стадія здійснюється бактеріями окисниками амонію *Nitrosomonas* і *Nitrosococcus* та археями окисниками амонію *Nitrosopumilus maritimus* [2]. Ця стадія називається нітрифікація. Друга стадія – здійснюється бактеріями окисниками нітриту *Nitrobacter* та *Nitrospira*.

Процес нітрифікації описується рівняннями:



Оскільки така система є аеробною, то процеси денітрифікації практично

не відбуваються. Концентрація загального азоту у стоках зменшується лише завдяки синтезу біомаси. В такій системі не можна досягти високої ефективності очищення стоків від сполук азоту. Загальна ефективність вилучення сполук азоту буде складати близько 40 % [3].

Вилучення сполук азоту із стічної води зазвичай відбувається завдяки поєднанню процесів нітрифікації та денітрифікації. Денітрифікація – це процес відновлення нітриту та нітрату до газоподібного азоту в анаеробних умовах. Якщо денітрифікація реалізується після аеробної зони, то всі необхідні для повного відновлення нітриту та нітрату в анаеробній зоні органічні сполуки видаляються у аеробній зоні, і для процесу відновлення треба додавати в анаеробну зону значну кількість зовнішнього вуглецю. Внутрішнє джерело вуглецю може використовуватись для відновлення у разі реалізації стадії денітрифікації перед аеробною зоною, але тоді є необхідним значне перекачування стічної води із аеробної зони до анаеробної для перенесення достатньої кількості нітриту та нітрату у анаеробну зону. Тобто різні конфігурації застосування цих методів вимагають або значної витрати хімікатів для забезпечення потреби джерела вуглецю або підвищеної витрати електроенергії для перекачки стоків.

В даній роботі була досліджена можливість вилучення амонійного азоту зі стічних вод сирзаводу до стадії біологічного очищення. Перспективним шляхом вилучення амонію зі стоків є процес іонного обміну. Питанню вилучення амонію із стоків з використанням іонного обміну присвячено багато праць [4 – 7].

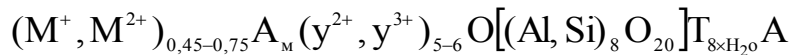
**Лабораторна установка та методика досліджень.** На рисунку 1 зображена схема дослідної іонообмінної установки, на якій 1 – введення неочищеної води, 2 – введення регенеруючого розчину, 3 – введення води на промивку після регенерації, 4 – запобіжна трубка (перелив), 5 – вихід води при розпушуванні, 6 – катіоніт, 7 – шар гравію, 8 – сітка з монелю, 9 – відведення фільтрату, 10 – відведення регенератору, 11 – відведення промивної води, 12 – введення води на розпушування перед регенерацією, 13 – затискачі.

Як іонообмінний матеріал використовували природний цеоліт кліноптілоліт  $(\text{Na}_3\text{K}_3)[\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}]\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ , що випускається під торговою маркою «Аквामультайт», катіоніт КУ-2-8 та вермікуліт. Як регенераційний розчин використовується – 5 – 10 % NaCl. Регенерація іонообмінних матеріалів проводилась за однакової об'ємної витрати регенеруючого розчину. Вермікуліт регенерації не потребує. Після поглинання амонію він використовується

ся як добриво. Висота шару катіоніту становила 0,4 м.

Оскільки катіоніт КУ-2-8 поставляється у Н-формі, після завантаження він промивався розчином NaCl. Катіоніт вважався переведеним у Na-форму після того, як показник рН переставав зростати. Вермікуліт являє собою пластинчатий алюмоєплікат із групи гідролюди, який належить до моноклінної кристалічної системи.

Спрощена загальна хімічна формула вермікуліту може бути виражена як:



де – структурні сайти зазначені літерами А, О і Т. А означає проміжний шар, О – подвоєний октаедричний координований сайт, а Т – структуроутворюючий тетраедричний координований сайт. В загальній формулі  $M^+$  означає в основному катіон  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $NH_4^+$ , а  $M^{2+}$  означає катіон  $Mg^{2+}$ . Іноді в сайті А можуть бути присутніми невеликі кількості катіонів  $Ca^{2+}$  та  $Ba^{2+}$ .  $Mg^{2+}$  та  $Fe^{2+}$  займають  $y^{2+}$  – позиції, а  $Fe^{3+}$  та  $Al^{3+}$  займають  $y^{3+}$  – позиції.

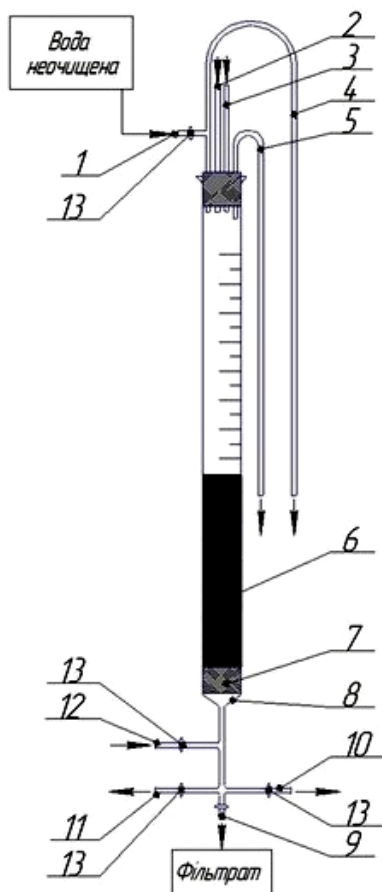


Рис. 1 – Схема установки

Вермікуліт перед експериментами піддається термообробці при температурі 410 °С згідно з [8]. При нагріванні часток вермікуліту до температури, при якій відбувається третя стадія дегідратації, міжплщинна відстань вермікуліту  $C_{d002}$  знижується до 9,9 – 10 Å. Коли такому вермікуліту потім дають регідратуватися у багатому амонієм середовищі, кристалічна решітка мінералу знову розширюється до початкового насиченого водою стану. Під час цього процесу ширина проміжного шару збільшується до 14,4 Å, тобто приблизно до ширини проміжного шару вихідного гідратованого вермікуліту. Структура зазвичай стабілізується в інтервалі  $C_{d002}$  11,4 – 11,8 Å. Під час такого розширення ширина проміжного шару проходить крізь проміжну величину

$C_{d002} = 11,24 \text{ \AA}$ , яка є теоретично оптимальною для поглинання молекул амонію з точки зору прямого катіонного обміну в проміжному шарі структури решітки вермікуліту. Тобто як число молекул амонію, які поглине кристалічна решітка вермікуліту, так і швидкість поглинання амонію, збільшуються. Насичений амонієм вермікуліт може бути використаний як добриво для ґрунту.

Всі експерименти проводились за кімнатної температури, що дорівнює  $20 - 25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Використовували фракцію іонітів  $0,3 - 0,5 \text{ мм}$ .

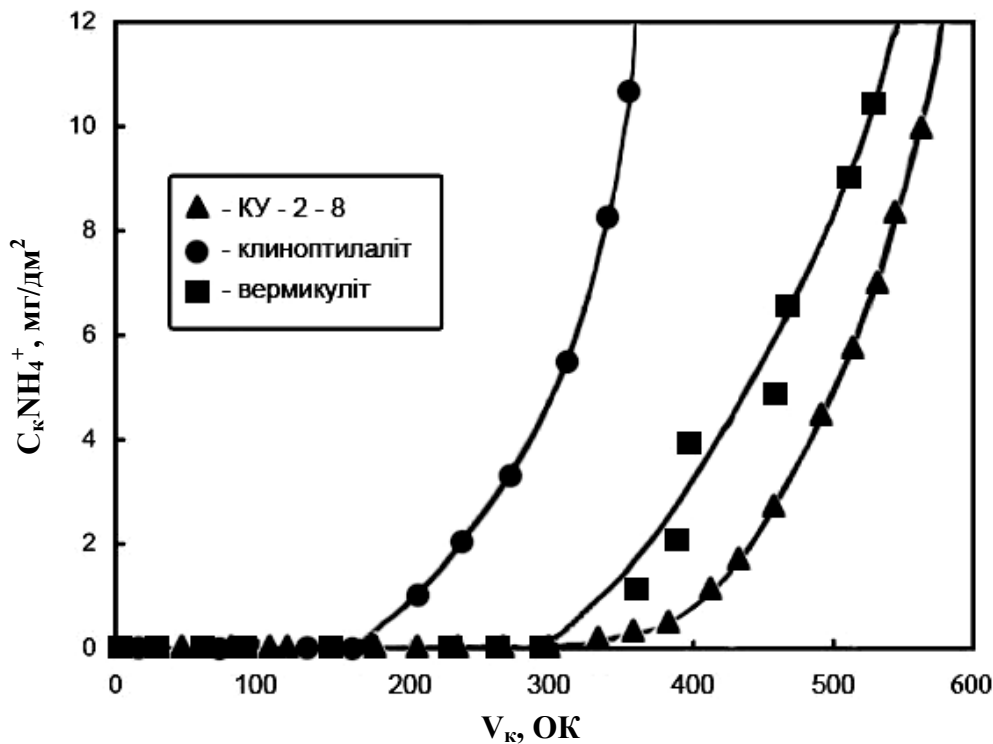


Рис. 2 – Криві насичення катіонів амонієм

Динамічна об'ємна ємність розраховувалась шляхом віднесення кількості поглинутого амонію до моменту проскоку до маси іонообмінного матеріалу.

Для катіоніту КУ-2-8 динамічна об'ємна ємність складає  $34 \text{ мг NH}_4^+ / \text{г}$ , для вермікуліту –  $32$ , для кліноптілоліта –  $92$ . Якщо порівняти динамічну об'ємну ємність трьох кат іонітів, то можна відзначити, що катіоніт КУ-2-8 і вермікуліт показали майже однакову ємність, яка є вищою за ємність кліноптілоліта.

За результатами досліджень запропонована наступна схема очистки стоків заводів з виготовлення сиру, згідно з якою стічні води після приймальної камери проходять механічну очистку у відстійнику та на швидкому піщано-

му фільтрі, після чого надходять до іонообмінного фільтру, який завантажений іонітом КУ-2-8 або вермікулітом. Висота завантаження не менш ніж 2 м, швидкість фільтрації 5 – 7 м/год. Після цього стічні води подаються на першу ступінь біологічної очистки у складі преаератору, дискового біофільтру та вторинного відстійника. Стічні води, які пройшли першу ступінь біологічної очистки, надходять на споруди другого ступеня в складі дискового біофільтру другого ступеня, третинного відстійника, аеробного стабілізатора та контактного резервуару, де здійснюється змішування очищеної води з розчином гіпохлориту натрію.

Після біологічної очистки стічні води піддають доочистці на біологічному ставку зі штучною аерацією, а потім відводяться по балці Копанка в річку Н. Дворічна.

Після очистки стічних вод залишається осад та активний мул, які обробляють у аеробному стабілізаторі, звідки насосами перекачується для видалення вологи на мулові площадки з поверхневим відводом мулової води. Відстояна вода відводиться на біологічні фільтри.

Сухий осад з мулових площадок дегельменизується на площадці компостування, після чого може бути використаний як добриво.

Технологічна схема очистки стічних вод надана на рисунку 3.

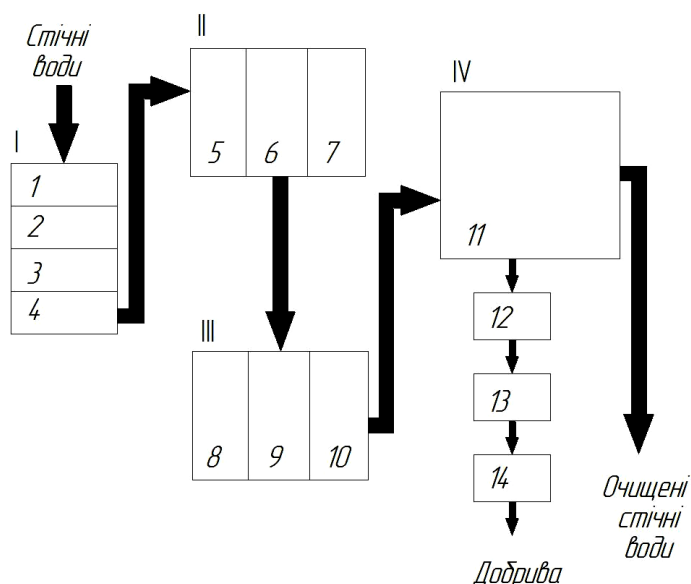


Рис. 3 – Технологічна схема очистки стічних вод: I – механічна і іонообмінна очистка; II – 1 ступінь біологічної очистки; III – 2 ступінь біологічної очистки; IV – доочистка (1 – приймальна камера; 2 – відстійник; 3 – піщаний фільтр; 4 – іонообмінна установка; 5 – преаератор; 6 – дисковий біофільтр; 7 – вторинний відстійник; 8 – дисковий біофільтр; 9 – третинний відстійник; 10 – мінералізатор; 11 – біоставок; 12 – стабілізатор; 13 – муловий майданчик; 14 – майданчик компостування).

Якщо як іоніт використовується вермікуліт, то після використання його обмінної ємності він може бути використаний як добриво.

У разі використання катіоніту КУ-2-8 необхідно проводити його регенерацію. Схему регенерації іонообмінних фільтрів надано на рисунку 4.

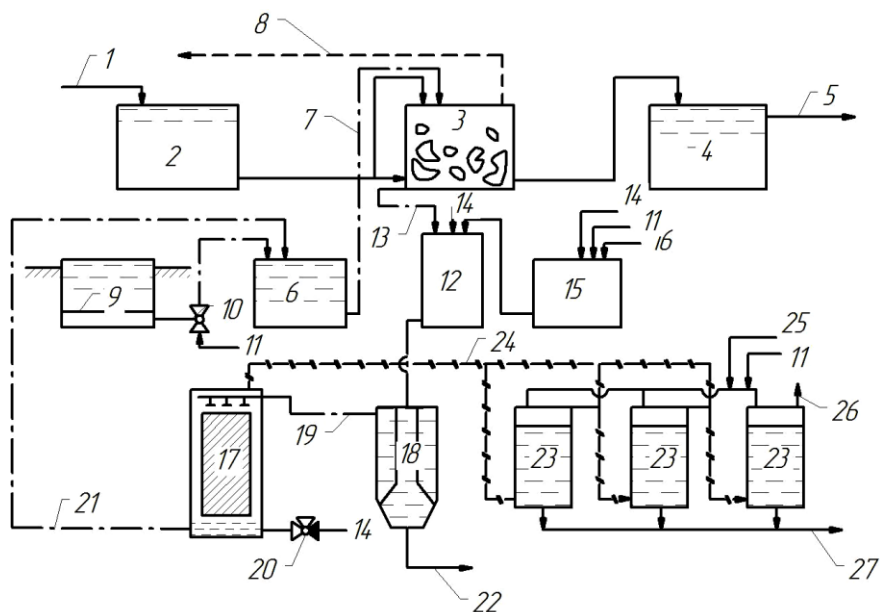


Рис. 4 – Технологічна схема регенерації катіоніту: 1 – подача води після піщаних фільтрів; 2 – резервуар з водою після піщаних фільтрів; 3 – фільтр, завантажений кліноплілоліта; 4 – проміжна ємність; 5 – подача води на I ступінь біологічної очистки; 6 – резервуар 10 % розчину хлористого натрію; 7 – подача хлористого натрію на регенерацію; 8 – скидання промивної води; 9 – бак для мокрого зберігання хлористого натрію; 10 – ежектор; 11 – подача водопровідної води; 12 – змішувач; 13 – подача відпрацьованого регенераційних розчинів; 14 – подача повітря; 15 – резервуар 10 % розчину їдкого натру; 16 – подача їдкого натру; 17 – вентиляторна градирня для віддувши; 18 – відстійник; 19 – подача розчину в градирню; 20 – вентилятор; 21 – подача відновленого розчину хлористого натрію; 22 – відведення осаду на зневоднення; 23 – абсорбери; 24 – подача аміачно-повітряної суміші; 25 – подача сірчаної кислоти; 26 – відведення газу; 27 – відведення сірчаноокислого амонію.

Для регенерації фільтрів використовують 5 – 10 % розчин NaCl, питома витрата солі 880 г/(г-екв) обмінної ємності (15-кратний надлишок). Тривалість регенерації 1 – 1,5 год, після чого завантаження відмивається водою на протязі 1 – 2 год, питома витрата води 4 – 5 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> завантаження.

Відпрацьований регенераційний розчин з метою повторного його використання відновлюється віддувкою аміаку повітрям у лужному середовищі. Витрата луку для доведення рН до 10,6 – 10,7 складає 8 г/(г-екв) обмінної ємності, витрата повітря для віддувки – 4000 м<sup>3</sup>/ м<sup>3</sup> розчину.

Аміак, що виділяється із розчину, слід поглинати розчином сірчаної кислоти, в результаті чого утворюється сульфат амонію, який може бути вико-

ристаний як добриво.

### **Висновки.**

В результаті аналізу кривих насичення досліджуваних катіонітів іоном амонію та розрахунку їх динамічної об'ємної ємності встановлено, що катіоніт КУ-2-8 і вермікуліт показали майже однакову ємність, яка є вищою за ємність кліноптілоліту.

За результатами досліджень розроблена технологічна схема очистки стічних вод сирзаводу з високим вмістом амонію.

**Список літератури:** 1. Національна доповідь про стан навколишнього природного середовища в Україні у 2010 році / Міністерство екології та природних ресурсів України, ТОВ «Центр екологічної освіти та інформації». – К.: Техніка, 2011. – 253 с. 2. *Martens-Habbena W.* Ammonia oxidation kinetics determine niche separation of nitrifying Archaea and Bacteria / [*W. Martens-Habbena, P.M. Verube, H. Urakawa et all.*] // *Nature*. – 2009. – № 461(7266). – P. 976 – 979. 3. *Гомеля М.Д.* Вилучення нітратів із очищених комунально-побутових стічних вод / *М.Д. Гомеля, О.П. Чеверда, Т.О. Шаблій* // *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. – 2012. – № 56(6). – С. 33 – 36. 4. *Langwaldt J.* Ammonium removal from water by eight natural zeolites: a comparative study / *J. Langwaldt* // *Separation Science and Technology*. – 2008. – № 43(8). – P. 2166 – 2182. 5. *Rahmani A.R.* Investigation of clinoptilolite natural zeolite regeneration by air stripping followed by ion exchange for removal of ammonium from aqueous solutions / *A.R. Rahmani, M.T. Samadi, H.R. Ehsani* // *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering*. – 2009. – № 6(3). – P. 167 – 172. 6. *Волжинский С.А.* Регенерация ионитов / *С.А. Волжинский, Г.С. Константинов*. – М.: Химия, – 1990. – 230 с. 7. *Гребенюк В.Д.* Обессоливание воды ионитами / *В.Д. Гребенюк, А.А. Мазо*. – М.: Химия, – 1980. – 256 с. 8. Пат. 2418743 Российская федерация, МПК C01B33/42, B01J20/16, B01D53/58, C02F1/28, C05C3/00. Способ улучшения поглощения вермикулитом ионов аммония, поглощающий материал, его применение и способы удаления аммония из окружающей среды / Эклунд Олав, Торопайнен Веса, Шебанов Алексей, Экербак Нина, Энгблом Стен; заявитель и патентообладатель АБ ИРКЕСХЁГСКОЛАН ВИД ЭБО АКАДЕМИ, ИРКЕСХЁГСКОЛАН НОВИА, ТУРУН ИЛИОПИСТО; заявл. 30.06.06; опубл. 20.05.11, Бюл. № 24.

**References:** 1. *Natsionalna dopovİi pro stan navkolishnogo prirodnogo seredovischa v Ukrayini u 2010 rotsi* (National Report on the State of Environment in Ukraine in 2010) / *Ministerstvo ekologiyi ta prirodniĥ resursiv Ukrainy, TOV «Tsentr ekologichnoyi osviti ta Informatsiyi»*. – Kyiv: Tehnika, 2011. – 253 s. (in Ukrainian). 2. *Martens-Habbena W.* Ammonia oxidation kinetics determine niche separation of nitrifying Archaea and Bacteria / [*W. Martens-Habbena, P.M. Verube, H. Urakawa et all.*] // *Nature*. – 2009. – № 461(7266). – P. 976 – 979. 3. *Gomelya M.D.* Viluchennya nitrativ iz ochischenih komunalno-pobutovih stİchnih vod (Removing nitrates from treated municipal wastewater) / *M.D. Gomelya, O.P. Cheverda, T.O. Shablyi* // *Vostochno-Evropeyskiy zhurnal peredovyih tehnologiy*. – 2012. – No 56(6). – S. 33 – 36. (in Ukrainian). 4. *Langwaldt J.* Ammonium removal from water by eight natural zeolites: a comparative study / *J. Langwaldt* // *Separation Science and Technology*. – 2008. – № 43(8). – P. 2166 – 2182. 5. *Rahmani A.R.* Investigation of clinoptilolite natural zeolite regeneration by air stripping followed by ion exchange for removal of ammonium from aqueous solutions /

---

*ISSN2079-0821. Вісник НТУ «ХПІ». 2015. № 30 (1139)* 29



*A.R. Rahmani, M.T. Samadi, H.R. Ehsani // Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering. – 2009. – № 6(3). – P. 167 – 172.* 6. *Volzhinskiy S.A. Regeneratsiya ionitov (Regeneration of ion exchangers) / S.A. Volzhinskiy, G.S. Konstantinov. – Moscow: Himiya, – 1990. – 230 s. (in Russian).* 7. *Grebenyuk V. D. Obessolivanie vodyi ionitami / V. D. Grebenyuk, A. A. Mazo. – Moscow : Himiya, – 1980. – 256 s.* 8. Pat. 2418743 Russian federation C01B33/42, B01J20/16, B01D53/58, C02F1/28. C05C3/00. A method for improving the absorption of ammonium ions vermiculite, absorbent material, its use and disposal methods ammonium Environment / Olav Eklund, Toropaynen weights Shebanov Aleksey, Ekerbak Nina Engblom Sten; applicant and pas tentoobladatel AB IRKESKHËGSKOLAN VIEW DLE ACADEMY, IRKESKHËGSKOLAN NOVIA, TURUNEN ILIOPISTO; appl. 30.06.06; publ. 20.05.11, Bul. No. 24.

*Надійшла (Received) 10.06.15*

УДК 681.121.8

**А.Н. ДУБОВЕЦ**, канд. техн. наук, доц., УИПА, Харьков,  
**И.И. ЛИТВИНЕНКО**, канд. техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,  
**М.А. ПОДУСТОВ**, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,  
**Е.И. ЛИТВИНЕНКО**, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХПИ»

## **СПОСОБЫ МОДЕРНИЗАЦИИ ЩЕЛЕВЫХ РЕГУЛЯТОРОВ РАСХОДА ЖИДКИХ СРЕД**

Предложен способ модернизации щелевого регулятора уровня, позволяющий исключить влияние плотности жидкости на результаты регулирования, уменьшить порог чувствительности регулятора и погрешность регулирования. Кроме того, исключаются погрешности, вызываемые наличием пены и волнообразования на поверхности жидкости, налипанием на чувствительный элемент регулятора твердой фазы пульп, суспензий. Поплавковый чувствительный элемент регулятора целесообразно заменять чувствительным элементом, состоящим из двух щелей. Щели установлены так, что при заданном уровне жидкости в приемной емкости регулятор расхода  $Q_1$  и  $Q_2$  жидкости из щелей имеют равные значения.

**Ключевые слова:** уровнемер, щель, суспензия, пульпа, бункер, патрубок, поплавков, плотность, цилиндрический, дифференциальный.

**Введение.** Щелевые регуляторы расхода жидких сред широко используются на предприятиях химической, строительной, пищевой промышленности, их основными достоинствами являются простота конструкции и возможность использования на жидких средах, состоящих из жидкой и твердой фаз – пульпах, суспензиях, шламах.

Применяемый в измерительной технике щелевой регулятор (рис. 1) содержит емкость 1, питающий патрубок 2 прямоугольную щель 3, вырезанную