

4 Биолошко пречистување на индустриските отпадни води

Во главите 2 и 3 опишаните биолошки постапки за пречистување, со таму прикажаниот начин на изградба и процесна техника, се само многу условно погодни за високо оптоварените индустриски отпадни води со органски, биолошки разградливи материи, бидејќи досегашните аеробни постапки во комуналните пречистителни станици се, делумно, поврзани со значителни недостатоци:

- голема потреба од површински простор и голем реакторски волумен,
- висока енергетска потрошувачка за аерацијата,
- истовремено релативно лошо искористување на доведениот O_2 (особено при површинска аерација),
- неоптимално измешување на субстратот, бактериската маса и O_2 .

Во реакторот (биологија со активна тиња или биолошки филтер):

- создавање на миризба и аерозоли при отворен начин на изградба,
- никаква односно мала разградба на перзистентни (често токсични, канцерогени или мутагени) материи,
- знатна продукција на вишок на тиња.

Поновиот развој доведе до помоќни аеробни постапки и, под одредени услови, до примена на анаеробни постапки.

Пречистувањето (евентуално само претходното пречистување) на индустриските отпадни води е за директните приклучители на водоприемниците нормално, но тоа во меѓувреме се бара и од мало-стопанственичките и занаетчиските индиректни приклучители. За опасни материи содржани во отпадната вода индиректните приклучители мораат да преземат мерки спрема актуелната состојба на техниката пред одведувањето на водите. Освен тоа, третманот на концентрирани отпадни води кај причинителот е често пологичен (и процесно технолошки поедноставен) отколку пречистувањето во една КПС после претходно разредување во канализацијата.

Подобрувањето на биолошките постапки во однос на примената на термички, хемиски и физички постапки, е особено затоа интересно, бидејќи

- процесите можат да се одвиваат при ниски температури и со тоа бараат само ниско вложување на енергија,
- не мора да се употребат никакви или само мали количини на додатни хемикалии,
- опасноста од создавање на непожелни нуспродукти е помала отколку кај хемиските постапки, и
- биомасата, во колку се добива во поголеми количини, полесно може да се одведе.

Само во некои случаи ќе мора да се употребат оптимирани системи во една комбинација на биолошки со хемиски и физикални постапки.

4.1 Натамошен развој на аеробните постапки

Развојот на модерната аеробна техника може воглавно да се расчлени на две фази:

- прво, преку начинот на изградба во висина намалена е потребата од простор и подобро е искористувањето на кислородот,
- освен тоа зголемена е специфичната моќност на разградување на бактериите.

4.1.1 Висинска биологија

Под различни ознаки како *био-висок-реактор* (*Biohochreaktor*, Fa. Hoechst), *биолошка кула* (*Turmbiologie*, Fa. Bayer) и *пречистување на отпадна вода во резервоари* (*Abwasserreinigung in Tanks*, Fa. Lurgi) беа развиени од прилика во исто време од крајот на 70-те години навака разни концепти на висинска биологија (сл. 4.1 до 4.3).

Сл. 4.4 прикажува една целосна шема на една индустриска пречистителна постројка со био-висок-реактор како биолошки дел.

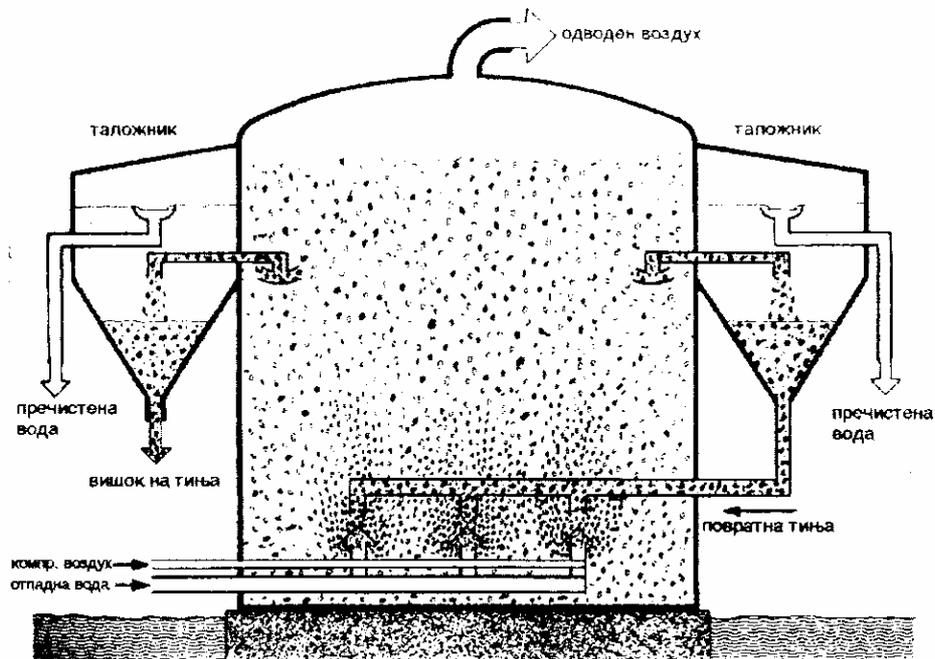
Постројките од овој начин на изградба поволни се особено за индустриски отпадни води со концентрирани биолошки разградиви материи, но принципиелно исто така и за употреба за комунално пречистување на отпадна вода. Најголемата постројка досега (1990) со 4 реактори изградена е кај фирмата Bayer Leverkusen за една количина на отпадна вода од 160 000 m³/d и дневно оптоварување од 105 t БПК₅.

Принципите на варијантите на висока биологија едвем се разликуваат во суштиските аспекти:

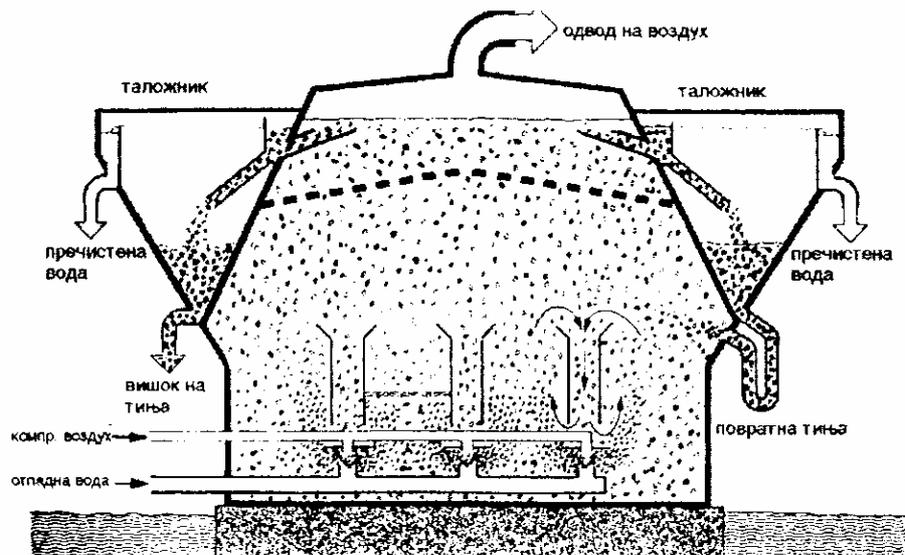
- Изградбата во висина од 10 до 30 m ја намалува потребата од површински простор во споредба со класичната биологија во низок начин на градба за околу 50%.
- Оваа заштеда дополнително се зголемува на 75 до 80%, кога ќе се земе во обзир дека едно прстенесто во висина распоредено секундарно бистрење не бара дополнителен простор; со тоа истовремено патот за водење на повратната тиња е извонредно краток и може евентуално да се изведе без употреба на пумпна енергија.
- Преку длабинската аерација и преку пасабот на вкупниот воден столб, внесениот кислород кај биолошката кула (Bayer) и кај био-високиот-реактор (Hoechst) со околу 80% се искористува знатно подобро отколку кај класичната биологија на плитки базени (длабинско аерирање 10 до 15%, површинско аерирање 3 до 5%, податоци спрема фирмата Лурги). На тоа одговара едно знатно подобро внесување на O₂ (kg O₂/kWh) и една јасно помала потреба од воздух (m³/h).
- Се применува затворен начин на изградба,

Затворениот висински начин на изградба со длабинска аерација води кон понатамошни пожелувани ефекти:

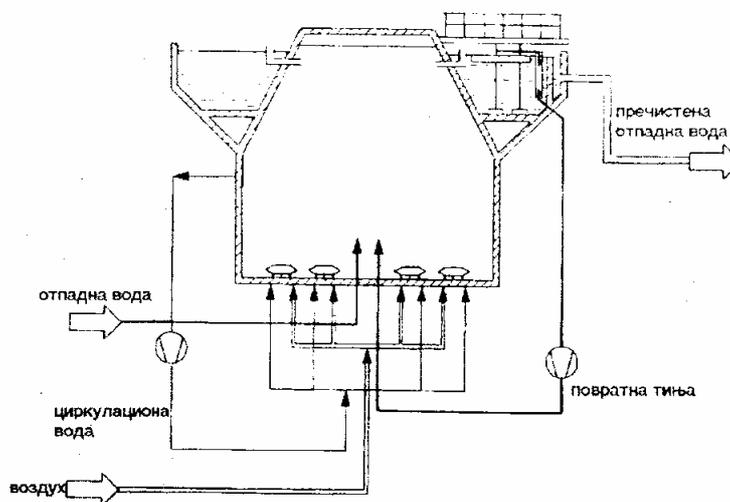
- Подоброто искористување на кислородот условува помала количина на одведуван воздух, снабдувањето со кислород може многу флексибилно да се прилагоди на соодветната потреба.
- Одведуваниот воздух може освен тоа по потреба, врз основа на затворениот начин на изградба, понатака дополнително да се третира.



Сл. 4.1 Биолошка кула (фирма Bayer)



Сл. 4.2 Био-висок-реактор (Ф-а Höchst)



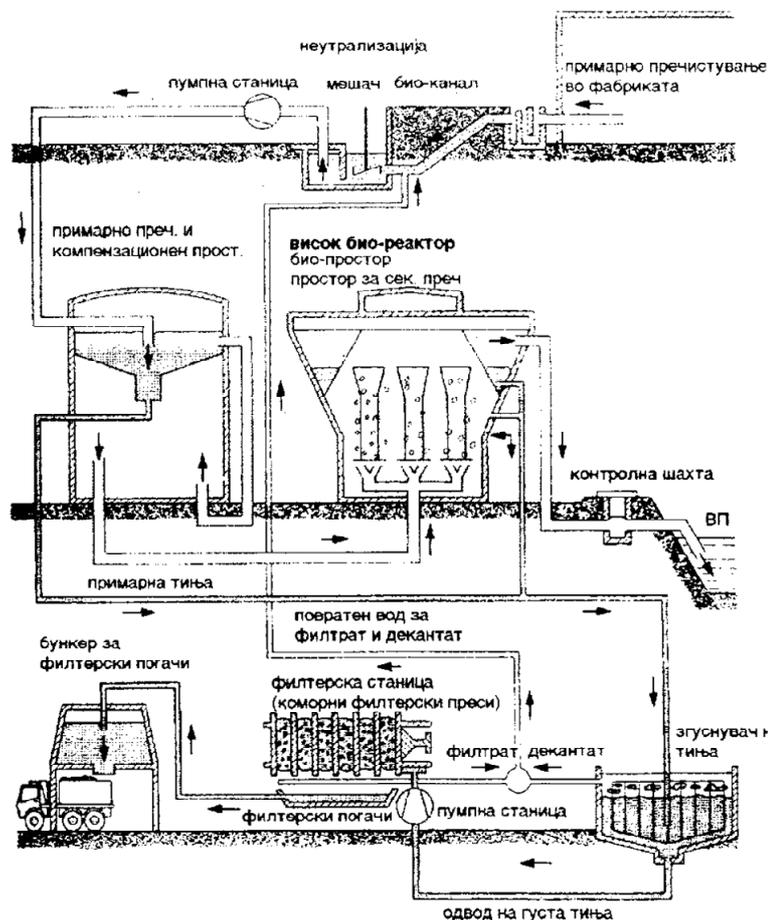
Сл. 4.3 Танк-биологија (ф-а Lurgi)

- Миризба и создавање на бучава значително се редуцираат, создавање на аеросоли е практично исклучено.
- Знатно смалената потреба од површински простор може, со примена на челик со слој од специјална смола, инвестиционите трошоци (врз основа на кратките времиња на градба) значително да ги снижи во споредба со класичните постројки.
- Малата површина на водата овозможува добра контрола на проблемите со пена, ако евентуално се појават.
- Отсуството на подвижни делови под вода го поедноставува одржувањето.
- Компактно изградениот реактор води до помало оладување на водата при ниски надворешни температури, што повољно се одразува на биолошката моќност на разградување (особено на нитрификацијата).
- Бидејќи целиот реактор е изграден над земната површина, се одбегнуваат неоткриени пропуштања во тлото.

Суштински дел на постројката е ефикасниот аерационен систем, кој кај био-високиот-реактор е изведен како радијална струјна млазница и со кој енергетските трошоци за доводот на воздухот може да се преполоват.

При ова се работи за двофазни млазници кај кои воздухот со помош на еден воден млаз се разбива во фини меурчиња, а потоа преку спроводни уреди се распределува во течноста, која треба да се обогати со гас, рамномерно и широкопросторно.

Но аерацијата може да доведе и до презаситување со CO_2 и азот, така да мора да се обезбеди одгасување на мешавината тиња-вода заради подобрување на особините за полесно одведување на тињата. Кај био-високиот-реактор ова се обезбедува преку една издупчена преграда, која реакторот го дели квази на два дела.



Сл. 4.4 Шема на една пречистителна постројка со биолошки дел во висок начин на изведба (ф-а Hoechst)

При висини на водата од повеќе од 20 m, прилепувањето на гасните меури на тињата, врз основа на презаситувањето, може да се користи за флотациони ефекти.

За големоволуменска аерација на резервоарите Bayer го развил *Bayer-инјекторот*:

Мноштво од овие инјектори распоредени се рамномерно над дното на резервоарот за активна тиња. Како погонска вода за инјекторите се користи доводната отпадна вода. Со ова отпадната вода рамномерно се распределува по напречниот пресек на просторот каде што се врши третманот, а истовремено се доведува интензивно во контакт со кислородот од воздухот. Излезниот млаз од воздух и вода наклонет е кон дното и овозможува со тоа интензивно одмивање на дното заради спречување на наслаги. Освен тоа, со ова на воздушните меури кои се искачуваат кон површината им стои на располагање целокупната корисна висина на резервоарот, што значи најдолго можен престој на воздушните меури во течноста.

За реакторите на Hoechst моќноста за пречистување дадена е со:

- ХПК: редуција од 2500 до 3000 на околу 300 mg/l.
- БПК₅: редуција од 1000 до 1500 на околу 15 mg/l.
- При тоа настанува отпад на тиња од околу 300 t/d, кој засега (1990) сеуште се депонира, но во иднина веројатно ќе биде согоруван. Оваа споредбено мала вредност се постигнува во мембранско-филтерски преси, во кои потребната количина на вар знатно е смалена (фактор на вар 0,4 во споредба со 0,7).

Кај специјални проблеми со лошо разградиви супстанции, на бактериската тиња може да и се додаде прашиност активен јаглен, кој ги извлекува овие супстанции од отпадната вода.

Иако се постигнати значајни подобрувања во споредба со класичната нискоградба, биохемискиот ефект со овие постројки е само малку зголемен, т.е. за пречистување на едно одредено оптоварување потребен е сега како и порано отприлика истиот реакторски волумен, само што тој е компактно изграден во висина.

4.1.2 Биохемиско зголемување на моќноста

Развои кои одат понатака од високата биологија знатно ја зголемиле биохемиската моќност, а со тоа значајно го смалиле потребниот реакторски волумен.

Појдовни точки за овие развои е сознанието дека дифузијата на супстратите во флокулите на тињата кон микроорганизмите е тогаш оптимална кога флокулите на тињата се по можност мали, т.е. кога се спречува агломерацијата кон поголеми единици во фазата на пречистувањето.

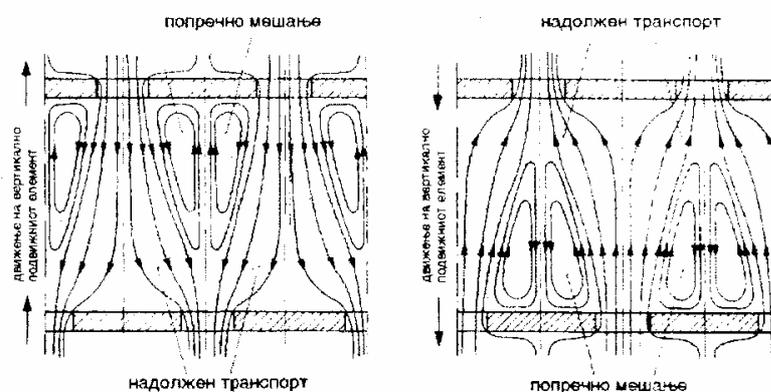
Понатака, покрај доволното снабдување со кислород, во реакторот мора да се произведе потполно измешување без мртви зони и краткоспоени струења како и гранични површини помеѓу фазите, како помеѓу водата и воздушните меури, така и помеѓу бактериите и водата, која служи како транспортно средство за супстрат и кислород. За да се овозможи "реакцијата" да се одвива под дефинирани услови, мора уште и параметрите време на престој и распределба на времето на престој, притисок и температура да бидат ускладени еден на друг.

Овие барања остварени се на различни концепти, на пр. со:

- БРАУЕР-реакторот (*Hubstrahlreaktor, HSR*, спрема Prof. BRAUER, TU Berlin) односно БиоБор-реакторот на фирмата Borsig.
- Реакторот со пропелер и реакторот со два контра-млазеви (*Schlaufenreaktor* и *Prallstrahlreaktor* спрема Prof. VOGELPOHL; TU Clausthal) односно реакторот со двокомпонентна млазница спрема фирмата Otto Oeko Tech (*Hochleistungs-Compact-Reaktor, HCR*).

4.1.2.1 БРАУЕР-реактор

БРАУЕР-реакторот е еден строен цилиндричен реактор; експерименталниот реактор имаше однос висина спрема пречник од 120 cm спрема 30 cm. Во внатрешноста на цилиндерот се наоѓа еден вертикално подвижен елемент, кој се состои од издупчени шајбни, кои се прицврстени на константно растојание од 50 mm на еден влечен стап и повеќе влечни анкери. Фреквенцијата на подигање и спуштање изнесува 0,5 до 1 Hz при една висина на одот од 100 mm. Овие вредности се запазуваат и при зголемена изведба на реакторот, при тоа се менува само бројот и големината на издупчените плочи.



Сл. 4.5 Елементарна ќелија на Брауер-реакторот

Преку вертикалното движење отпадната вода со бактериите и воздухот се потиснува низ отворите на издупчената плоча. Со тоа настануваат позади издупчените плочи мали слободни млазеви, кои, со оглед на нивниот меѓусебен распоред, создаваат вртложни зони на интензивно вискозно струење со високи напони на смолкнување. Со тоа настанува истовремено едно надолжно и едно попречно мешање на течноста (сл. 4.5). При секоја промена на насоката на вертикалното движење соодветно се менува и насоката на вртложното движење, така да се обезбедува оптимално мешање и многу високи напони на смолкнување.

Вртложното струење, произведено од вертикално подвижниот елемент во течноста, и со тоа поврзаните високи локални напони на смолкнување меродавни се за следните процеси:

1. Создавање на мали агломерати од бактерии, така да се добива голема специфична надворешна површина на бактериската маса.
2. Зголемување на биохемискиот обрт на една бактерија, што се означува како механичко активирање на бактериите.
3. Зголемување на брзината на создавањето на флокули, штом бактериите го напуштат БРАУЕР-реакторот и доспеат во садот за таложење.
4. Создавање на многу мали воздушни меури и нивно периодично обновување при секоја промена на насоката на вертикално подвижниот елемент.
- 5 Многу силно измешување на течноста во радијален и аксијален правец.

Освен тоа покачувањето на притисокот во реакторот ја зголемува ефикасноста, бидејќи од една страна се растворува повеќе кислород, а од друга страна гасните меури се компримираат.

Сумата на сите овие ефекти придонесува за подобрување на биохемискиот обрт, кој во целост се постигнува во БРАУЕР-реакторот, и кој е за околу 35 до 70 пати повисок отколку кај конвенционалните системи за пречистување. Тоа значи дека волумените на реакторите можат да бидат за соодветниот фактор помали.

Евентуално појавените проблеми со пената можат да се совладаат во еден механички разбивач на пена приклучен после БРАУЕР-реакторот, така да седиментацијата на пената со тоа не е намалена.

Како понатамошни предности BRAUER ги дава следните:

- екстремно кратки времиња на престој (15 до 30 минути третман доведуват, и при силно загадени отпадни води, до веќе задоволувачко пречистување), што пак поволно се изразува на волуменот на реакторот.
- многу мала потреба од површински простор,
- емисионо збиен начин на изградба, кој може да се интегрира во индустриски постројки кои продуцираат отпадна вода, а со тоа овозможување на децентрализиран мерки за (примарно) чистење на местото на самиот извор на загадување.
- флексибилно прилагодување на различни услови на работа,
- мали волумени на секундарното бистрење заради особено добри особини на таложење на механички активираниот тиња,
- заради високата активност на дишење, продукцијата на вишок на тиња е за околу 70% помала отколку кај конвенционални постројки со активна тиња, т.е. минерализирањето во CO₂ е подобро.

Бидејќи границата на ефикасност на БРАУЕР-реакторот при употреба на воздух се достигнува при едно оптоварување од околу 250 000 mg/l ХПК, фирмата Borsig ја извела постапката и со чист кислород, со што може неразречени да се третираат отпадни води со ХПК-вредности до 65 000 mg/l. Со тоа постапката е интересантна за органски високо оптоварени отпадни води од прехранбената индустрија.

Табела 4.1 дава важни податоци на БиоБор-БРАУЕР-реакторот, а табела 4.2 дава една споредба со конвенционални постројки.

Табела 4.1 Карактеристики на БиоБор-ХСР-реакторот (ф-а. Borsig)

Економско подрачје на примена	> 2000 mg/l ХПК
Просторно оптоварување O _p	> 50 kg/m ³ ·d
Оптоварување на тињата, O _{TС}	< 8 kg/kg·d
Сува супстанца на тињата, СС _п	>20 kg/m ³
Сува супстанца на тињата, СС _с	>40 kg/m ³
Индекс на тињата	<80 ml/g
Степ. на пол. дејство ХПК	>60%
Степ. на пол. дејство БПК ₅	>80%
Потреба од енергија	0,7 до 2 kWh/kg БПК ₅
Време на протекување	30 до 90 min
Време на стартување	24 до 36 h

Сега се вршат истражувања на БРАУЕР-реакторот да му се отвори примена во биотехничката продукција како и во анаеробното пречистување на отпадни води.

Табела 4.2 Споредба на конвенционалното пречистување со BioBor-БРАУЕР-реакторот (податоци спрема ф-та Borsig)

Параметар	конвенционално	БиоБор
Оптоварување во доводот (mg ХПК/l)	600 ... 2000 (8000)	2000 ... 15000 (60000 при огасување со O ₂)
pH-вредност во доводот	6 ... 8,5	5 ... 11
Време на аерација во h	6 ... 36	0,5 ... 1
Индекс на тињата ВИТ (ml/g)	100 ... 250	40 ... 120
Сува материја во БАТ (ССББ, g/l)	3 ... 6	10 ... 20
O ₂ -искористување (%)	5 ... 10	15 ... 40
CO ₂ -издишување (%)	3 ... 5	5 ... 15
Оптоварување со тиња O _{CC-ХПК} (kg/kg.d)	0,3 ... 2,5	1,5 ... 8
Волуменско оптоварување O _В (kg БПК ₅ /m ³ .d)	1 ... 5	8 ... 60
Брзина на струење во БАТ (m/s)	0,15 ... 0,8	до 2
Брзина на качување на меурите (m/s)	0,2 ... 0,3	0,15
Специфична продукција на вишок на тиња ВТ (kg CC/kg БПК ₅ распад)	0,8 ... 1,1	0,2 ... 0,35

4.1.2.2 Реактор со пропелер, реактор со двокомпонентна млазница и реактор со два контра-млазеви

Овие три варијанти се во поглед на повеќе особини слични, но во техниката јасно се разликуваат од предходно опишаниот БРАУЕР-реактор. Предностите веќе наведени за БРАУЕР-реакторот важат принципиелно и за тука споменатите варијанти и нема затоа тука уште еднаш да бидат експлицитно наведени.

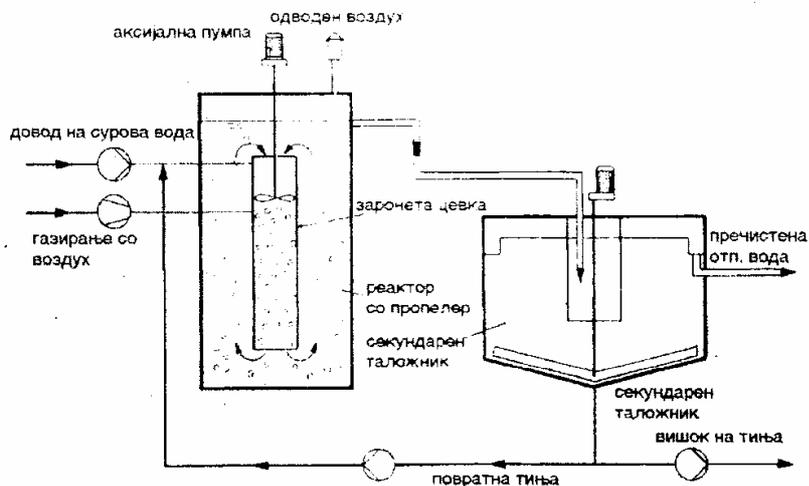
Кај реакторот со пропелер се работи за една едностепена постројка за пречистување на отпадна вода, која се состои од еден реактор со пропелер како биолошки степен и еден инкаст резервоар за секундарно бистрење.

На горниот крај од заронетата цевка инсталирана е една аксијална пумпа, која, во зависност од поставениот број на вртежи, создава едно дефинирано кон долу усмерено струење. Под пумпата се наоѓа аерационен уред со кој независно од циркулацијата на течноста може да се доведе воздух. Преку една едноставна регулација, доводот на воздухот се прилагодува на стварната потрошувачка на кислород. Освен тоа може и бројот на вртежи на аксијалната пумпа да се подеси соодветно на доводот на воздухот, така да таа постојано работи со токму потребната моќност.

Доводот на отпадната вода и повратокот на тињата се врши на врвот од реакторот директно во заронетата цевка. Со тоа се обезбедува многу добро мешање и искористување на доведениот кислород од воздухот (сл. 4.6).

Кај реакторот со двокомпонентна млазница (Hochleistungs-Compact-Reaktor (HCR) спрема Prof. VOGELPONH/Otto Oeko Tech) се работи за една варијанта на реакторот со пропелер, при која со помош на една двокомпонентна млазница се внесуваат измешани и фино диспергирани вода, воздух и тиња. Со тоа се постигнува една висока турбуленција и добро измешување. Техниката на "јамкасто" струење (Schlaufenströmung), така наречено заради формата на струјниците, го обезбедува транспортот на материјалот (сл. 4.7).

наречено заради формата на струјниците, го обезбедува транспортот на материјалот (сл. 4.7).



Сл. 4.6 Реактор со пропелер и со потоа секундарно бистрење (Ф-а Steinmüller)

Сл. 4.8 јасно прикажува како една реакторска пумпа обезбедува внатрешна циркулација на водата. Со тоа мешавината од отпадна вода и тиња преку двокомпонентната млазница на врвот од реакторот се транспортира со голема брзина во реакторот. Истовремено, преку внатрешната цевка на млазницата се всисува воздух. Слободниот млаз произведен со помош на млазницата предизвикува циркулација на содржината во реакторот околу заронетата цевка, така да настанува едно јамкасто струење.

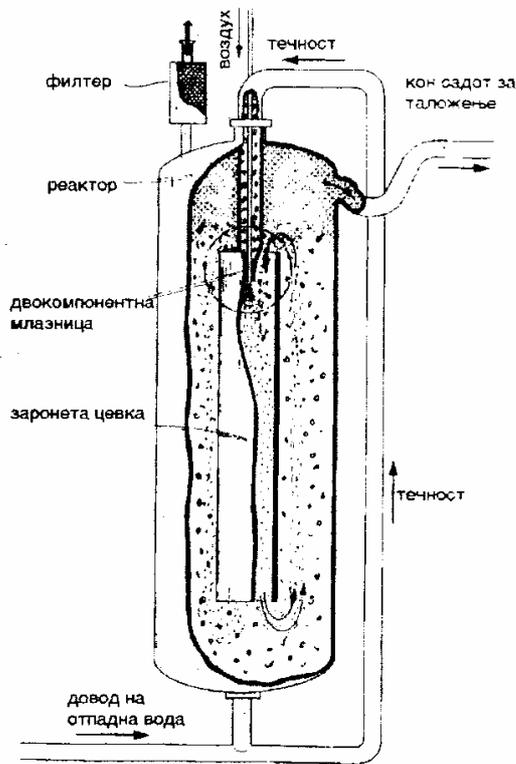
Бидејќи површината на бактериите во споредба со конвенционалните постапки повеќекратно поголема, тоа, како и кај БРАУЕР-реакторот, преминот на штетните материји и кислородот во микроорганизмите е знатно подобрен. Тоа води до високи ефекти на разградување до $100 \text{ kg BPK}_5/\text{m}^3 \cdot \text{d}$. Со тоа е, како и кај БРАУЕР-реакторот, продукцијата на вишок на тиња за најмалку 50% помала. Волуменот на реакторот изнесуе само 10% во однос на класичните аеробни техники.

Сpreма проспектоот на фирмата Otto Oeko Tech :

- отпадните води се прочистуваат и при високи волуменски оптоварувања во поглед на БПК₅ до 95%,
- ХПК-вредностите и при релативно низок биохемиски степен на разградување се многу снижени,
- и се отстрануваат дури и токсични материји како формалдехид, фенол, хлорирани јагленоводороди.

Сpreма податоците на фирмата, можат да се прочистат ХПК- и БПК₅-вредности од ца. 1300 односно 1100 mg/l во доводот на ца. 60 односно 15 mg/l во одводот.

Едностепени реактори со двокомпонентна млазница можат да се употребат как предпречистување кај индиректните приклучители во отпадните води, додека двостепените изведби се погодни и за директните приклучители.

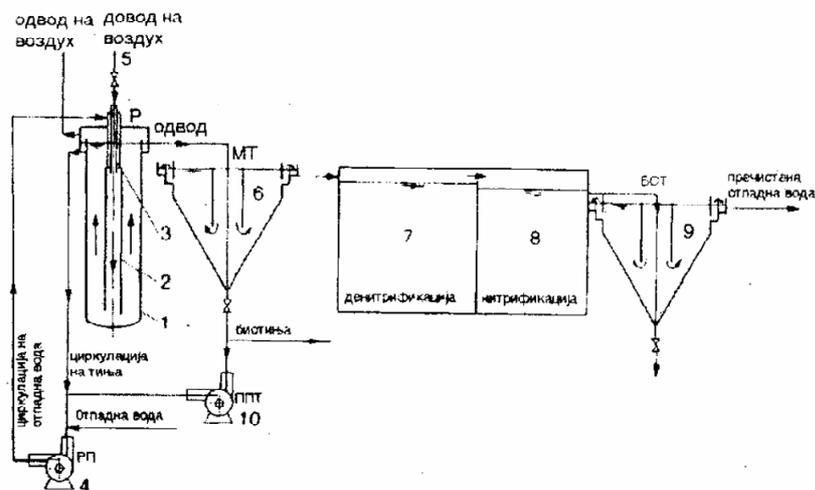


Сл. 4.7 Реактор со двокомпонентна млазница

Кај реакторот со две контра-млазници понатака е усовершен принципот на реакторот со двокомпонентна млазница, и тоа особено од аспект да се намали како кај БРАУЕР-реакторот така и кај класичниот реактор со двокомпонентна млазница релативно високиот внес на енергија за дисперзирање на гасот во течности. На сл. 4.9 може да се види принципот, а на сл. 4.10 целокупната постројка за пречистување на отпадна вода.

За појаснување следи извод од излагањата на VOGELPOHL/GADIUS [1]:

Во спроводните цевки на реакторот со две контра-млазници се создаваат хомогени двофазни струења, кои во централната цевка на реакторот во една така наречена судирна зона се судираат едно со друго. Во зоната на судирот гасната фаза понатака се раздвојува, а кинетичката енергија на струјната мешавина гас-течност дисипира. Ова создава висока турбуленција и голема површина за размена на материите во зоната на судирот како и во другите делови на реакторот над и под зоната на судирот. Размената на материјата е затоа знатно поинтензивна во реакторот со две контра-млазници отколку кај еден класичен реактор со пропелер без судирна зона.



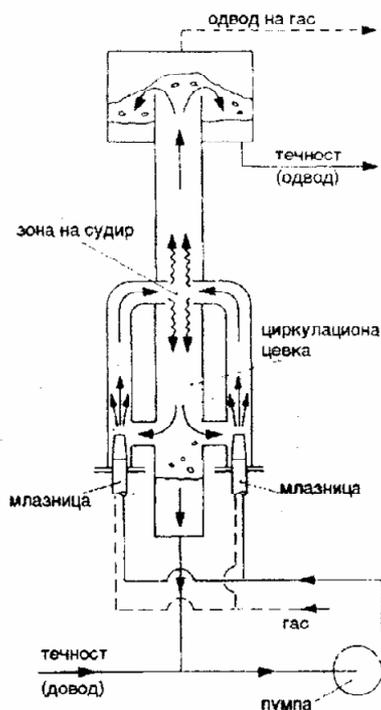
Сл. 4.8 Принципиелна слика на пречистување на отпадна вода со реактор со двокомпонентна млазница (ф-а Otto Oeko Tech)

1 Компактен реактор (Р), 2 двострано отворена цевка, 3 внатрешна цевка за всисување на воздух, 4 реакторска пумпа (РП), 5 довод на воздух, 6 меѓуталожник (МТ), 7 степен за денитрификација, 8 степен за нитрификација, 9 секундарен таложник (БСТ), 10 пумпа за повратна тиња (ППТ)

Млазниците по принципот на инјектор всисуваат еден дел од течноста во зоната на судирот и повторно го враќаат во зоната на судирот (интерна циркулација). Одводот на течноста се врши горе и долу. Брзината на судирот во зоната на судирот може да биде зголемена преку една дополнителна екстерна циркулација со помош на една пумпа. При тоа течноста која циркулира се всисува долу, а одводот горе. При овој начин на работа и при достаточна надворешна циркулација, во средишната цевка надвор од зоната на судирот имаме две спротивно усмерени двофазни струења. Еден дел од гасната фаза млазниците го всисуваат како кружен гас кој преку спроводните цевки се враќа во зоната на судирот. Ова има за последица подолго задржување на гасот во кружна циркулација и една уште подолга размена на материите во зоната на судирот.

За економично работење на една биолошка постројка за пречистување на отпадна вода, а и за да се постигне саканиот распад на штетните материји, мора при проектирањето да се исполнат две барања:

- Кислородот, кој им е потребен на микроорганизмите за разградба на штетните материји, мора да се доведе при минимален вкупен внес на енергија и
- Времето на престој на отпадната вода, кое е потребно за разградба на штетните материји, мора да биде достигнато.



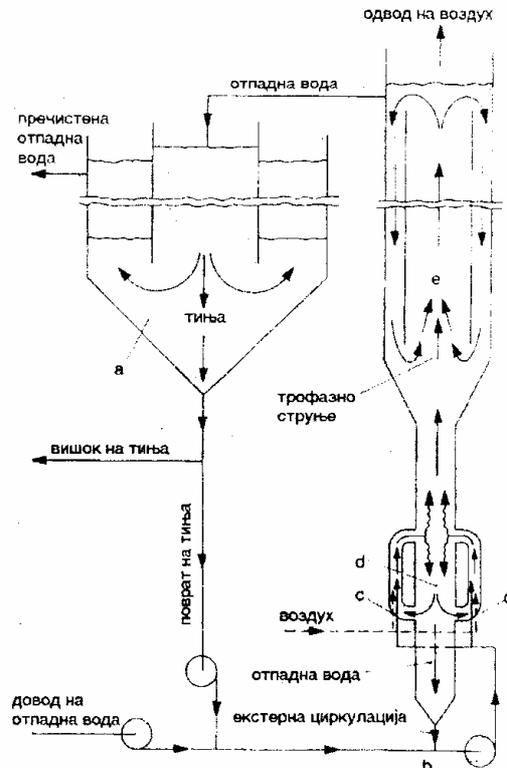
Сл. 4.9 Реактор со два контра-млазеви и надворешна циркулација

Врз основа на многу високиот ефект на размена на материите, под оптимални погонски услови (минимален внес на вкупната енергија) за снабдување на микроорганизмите потребниот волумен на реакторот со две контра-млазници, при не превисок оптоварени отпадни води, е помал од волуменот кој се добива врз основа на потребното време на престој на отпадната вода.

Постројката за биолошко пречистување на отпадна вода спрема сл. 4.10 содржи затоа еден биореактор со две зони на реакција. Со тоа се успева да се одвојат двете барања. Долната зона со помалиот волумен (кој е всушност реакторот со две контра-млазници) овозможува интензивно огасување на отпадната вода, а горната зона (циркулационен реактор) има еден поголем волумен, кој е прилагоден на потребното време на престој на микроорганизмите за едно задоволително разградување на штетните материи.

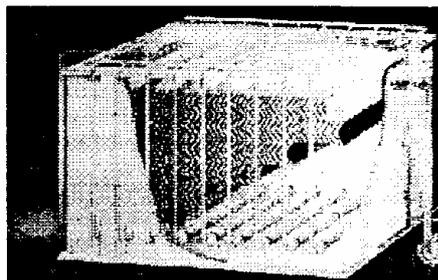
4.1.3 Реактор со цврсто бактериско легло

До сега посматраните, понатака развиени, техники се однесуваат на субмерзни системи, кај кои микроорганизмите се наоѓаат суспендирани во водата. Но покрај тоа за индустриски примени понатака се развиени и постапки со цврсто бактериско легло, кои базираат на биолошкиот филтер - прокапник. Еден пример за тоа е каскадниот биореактор со цврсто легло (Festbett-Kaskaden Bioreaktor, FBK-Reaktor), сл. 4.11.



Сл. 4.10 Постројка за биолошко пречистување на отпадна вода со реактор со два контра-млазеви

а базен за секундарно бистрење, б пумпа, с млазница, d реактор со две контра-млазници (долна зона на реакција на био-реакторот), е циркулационен реактор (горна зона на реакција)



Сл. 4.11 Каскаден реактор со цврсто биолошко легло

Реакторот е исполнет со пакинг-телца од вештачки материјал, така нареченото цврсто легло, на кое можат да растат микроорганизми. Снабдувањето на микроорганизмите со кислород се спроведува со воздух под притисок преку аераторски млазници. Со специјалниот распоред на пакинг-телцата и аераторите се

постигнува каскадно принудно воводење на водата, одбегнувајќи краткоспоени струења. Отпадната вода се доведува преку еден доводен канал. Одводот се врши преку еден одводен канал. Добиениот вишок на тиња се собира во една комора за тиња и се исмукува 4 пати годишно.

Претпоставките за употреба спрема фирмата Biodetox се:

- далекусежно одвојување на грубите материјали,
- предпречистување на отпадната вода која содржи масла, на пр. со флотација,
- рН-вредности помеѓу 6,0 и 8,5,
- температура помеѓу 10 и 40 °C.

Апаратите можат да бидат потполно херметизирани, изорлирани против ниски температури, а и пречистување на одводен воздух може да биде интегрирано. Фазата на стартување може да биде скратена со специфични организми адаптирани на штетни материји. Постапката, под горе наведените претпоставки, може да се примени практично за сите органски високо оптоварени отпадни индустриски води, понирни води и води од постапки за пречистување на воздух.

4.2 Анаеробно пречистување на отпадни води, ферментација

Сите аеробни постапки за пречистување на отпадна вода имаат најмалку два основни недостатоци:

- Мора постојано да се донесува кислород, што е поврзано со енергетски трошоци, и
- настануваат значителни количини на вишок на тиња, бидејќи бактериите под аеробни услови многу брзо растат. Кај класичните постројки само околу половина од присутниот растворен јаглерод се минерализира во CO_2 . Другата половина води кон пораст на бактериите. Кај понатака развиените техники, опишани во 4.1, овој однос е сепак веќе поповолен.

За да се излезе во пресрет на овие недостатоци, разбирливо е да се бараат можности за разградба на органските материји во отпадната вода без кислород. Микробиолошките процеси се при тоа воглавно истите како кај создавањето на гас во депониите и кај анаеробното стабилизирање на тињата во кулата за гниење.

Отсуството на растворен кислород значително ги редуцира енергетските трошоци на постапката. Освен тоа се добива биогаз со висока топлотна моќ, кој евентуално после претходно чистење - може интерно да се користи или продаде.

Но анаеробните бактерии растат само многу споро, т.е. нивното време на генерирање е многу долго (неколку дена) при истовремен висок енергетски утрошок за размена на материите. Двата аспекта заедно условуваат еден висок степен на разградба на јаглеродот во CO_2 и CH_4 , така да само 1 до 5% од првобитно растворениот јаглерод води како пораст на бактериите до продукција на тиња во процесот на пречистувањето. Тешки метали можат, врз основа на анаеробното создавање на H_2S , да бидат задржани како сулфиди во тињата, што истовремено ја спречува опасноста од тровање на бактериите со H_2S . Тињата има без понатамошен третман добри особини во поглед на одводнувањето.

Малата брзина на растеж има за последица бактериите да мора да се мобилизираат за да ја збогатат биомасата; за таа цел како добра се покажала примената на синтеровано стакло со отворени пори. Истовремено анаеробниот процес е знатно понечувствителен на пречки во работата во споредба со аеробниот процес.

4.2.1 Микробиолошки основи

Создавањето на метан се врши во повеќе степени, како што тоа се гледа од сл. 4.12. Разградбата на молекулите се врши потоа во четири чекори.

а) Хидролиза за подготовка на супстратите

Нерастворени органски соединенија се преобразуваат, претежно преку екстрацелуларни ензими, во продукти растворливи во водата.

Кога овој чекор (на пр. кај заситени јагленоводороди и лигнини) се одвива многу споро, тогаш тој е одредувачки за брзината на целиот процес.

б) Создавање на ниски киселини

При ова разликуваме создавање на метаногени и неметаногени супстанции преку ацидогени бактерии, кои, или директно или преку еден понатамошен (ацетоген) меѓустепен, можат да бидат преобразени во метан. Главни продукти се H_2 , CO_2 , алифатични киселини, алкохоли и мали количини метиламини, амонијак и H_2S .

Бактериите на првите две фази се факултативни анаеробии и присутни се во секоја отпадна вода. Мешавината на различни присутни бактериски стебла може да преброди колебања на милјето и во поголеми подрачја. Времето на генерацијата, во споредба со облигатните анаеробии (ацетогени и метаногени бактерии од следните степени), е кратко.

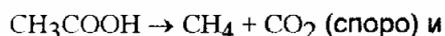
в) Создавање на оцетна киселина од неметаногени супстанции

Ацетогени бактерии при низок H_2 -парцијален притисок понатака ги разградуваат органските киселини. Тие стојат во тесна врска со создавањето на метан (при што се троши H_2): Ацетогеното создавање на H_2 се врши многу споро, додека H_2 во метаногениот чекор се преобразува многу брзо, знатно побрзо отколку оцетна киселина.

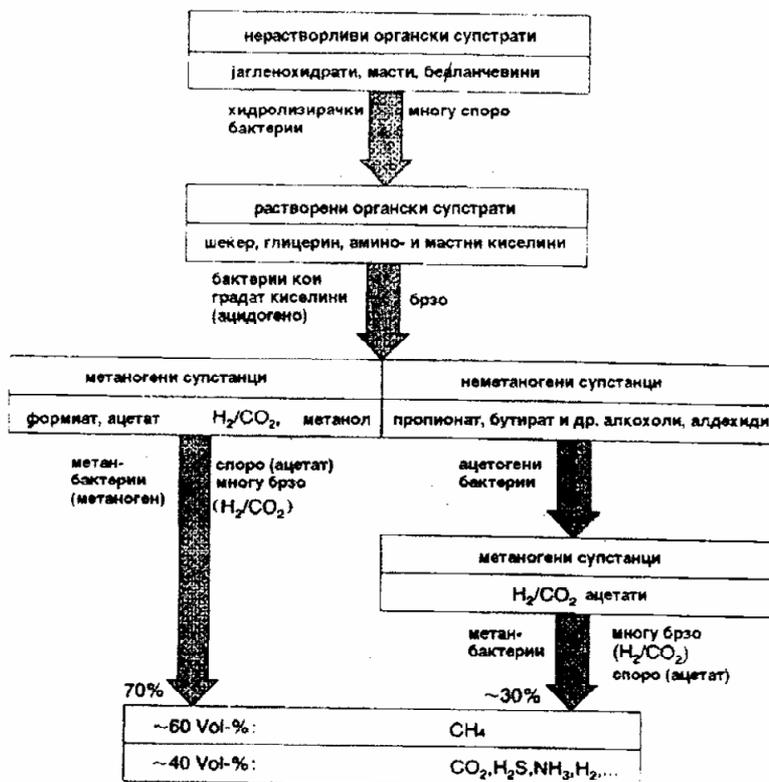
Горните анаеробии се многу чувствителни и имаат времиња на генерирање помеѓу 1,5 и 4 дена.

г) Создавање на метан

Создавањето на метан се врши во главно во два чекора:



Создавањето на метан е чекор кој е најподложен на пречки, бидејќи метаногените бактерии се најчувствителни кон промените на милјето, тие ги имаат, со до 30 дена, и најдолгите времиња на генерирање. Sprema тоа, пречка во процесот води прво кон забавување на создавачите на метан, од што може да произлезе опаѓање на рН-вредноста, која од своја страна е неповолна за создавањето на метан, бидејќи создавањето на киселина на понечувствителните бактерии продолжува.



Сл. 4.12 Степени на микробиолошкото анаеробно разградување на органски соединенија

4.2.2 Услови на средината, недостатоци и подрачје на примена

Табела 4.3 покажува неколку параметри кои би требало да бидат запазени односно кои можат да доведат до пречки.

Освен тоа, понатамошни аноргански материи (на пр. тешки метали) или органски проблемски материи можат да ја нарушат анаеробната разградба, така да процесот се испоставува во целина како повеќе подложен на пречки во споредба со аеробните техники. Од присуството на одредени тешки метали (на пр. Fe, Ni, Co, Mo, Se, Wo), од кои како на неопходни елементи во траги, сепак не можеме да се откажеме, така да нивната премала концентрација оди на трошок на брзината на реакцијата, бидејќи одредени бактериски стебла стануваат тогаш неактивни.

Задоволителна стабилност на процесот се постигнува само при многу високи концентрации на супстрат (по можност 5000 до 50000 mg/l ХПК), а краткотрајни промени на ХПК-оптеретувањето не би требало да се поголеми од 10%. Подрачјето на примена на анаеробните постапки затоа е досега воглавно во прехранбената индустрија, во биохемијата односно кај влажно кондензатни термички постапки.

Табела 4.3 Параметри кои треба да се запазат односно се толерираат при анаеробното разградување

pH-вредност	малку различна од 7
Температура	35 до 40 °C кај мезофилни бактерии, 65 до 70 °C кај термофилни бактерии
H ₂ S	<100 mg/l
Потреба од азот	0,5 до 1 теж. % во однос на ХПК која треба да се разгради
NH ₄ (формирање при вишок на азот)	<2500 mg/l
Потреба од фосфор	околу 15% од потребата за азот
Cu - јони	<100 mg/l
Ni - јони	<120 до 210 mg/l
Хлороформ	<4 до 20 mg/l
Формалдехид (CH ₂ O)	<400 mg/l
Хидрацин (H ₂ N ₂)	<9 до 50 mg/l
Фенол (C ₆ H ₅ OH)	<2000 mg/l
K ⁺	<2500 до 4000 mg/l
Na ⁺	<3500 до 5500 mg/l
Ca ⁺	<2500 до 4500 mg/l
Mg ⁺	<1000 до 1500 mg/l

При помали концентрации, на употребата на анаеробни постапки, заради повисоката стабилност на процесот, треба да се даде предност. Од таа причина често се среќава комбинација на постапките, при кои аеробно чистење е надоприклучено на одводот од анаеробен степен.

При концентрации над 50 000 mg/l ХПК треба да се размисли за алтернативите: запарување, согоревање и мокра оксидација.

И при присутност на подесни концентрации, употребата на анаеробни постапки е сепак уште ограничена, бидејќи можат да се разградаат само такви супстрати кои се пристапни на формирачите на метан, односно кои можат да се разградат во такви материи.

За тоа, дали една одредена отпадна вода е пристапна за анаеробна постапка на пречистување, одлучуваат во прв ред хидролизирачките бактерии, кои микробијално ги отвораат материите содржани во отпадната вода и истите ги прават пристапни за понатамошно искористување.

При лесно хидролизирачки супстрати, формирањето на метан е одредувачки чекор за брзината на процесот.

Спектрумот на супстратот, кој е искористив за формирачите на метан, е многу ограничен и се состои од:

- H₂CO₂,
- аминокиселина и формијати,
- метанол, и
- метиламини, примарен: CH₃-N-H₂; секундарен: (CH₃)₂-N-H; терциерен: (CH₃)₃-N.

4.2.3 Процесно технички аспекти

Вредностите за димензионирање треба во секој случај да се утврдат во зависност од отпадната вода, при што по правило треба да се појде од времиња на престој од 5 часа до 10 дена. Времето на прилагодување може евентуално да трае повеќе месеци. Затоа мора во секој случај преку рН-стабилизирање да се спречи микробиолошко "превртување" на реакторот.

Важно е да времето на престој на бактериите е независно од субстратите, т.е. бактериите не смеат заради нивните долги времиња на генерација да се изнесуваат со отпадната вода, туку мора да се имобилизираат. Инаку, бактериската маса мора, како кај базенот со активна тиња, да се одвои од водата и да се враќа.

Анаеробната процесна техника може да се разликува спрема видот на збогатувањето со биомаса согласно сл. 4. 13.

Можни постапки се:

- Задржување во биореакторот со силите на тежата после флокулација односно пелетизација (спојување на мали честички во топчиња),
- Задржување со адсорпција на едно pogodно цврсто легло (чакал, вештачки материјал, керамички пакинг-телца или активен јаглен),
- Задржување со адхезија на порозни честички со доволно голема брзина на таложење (на пр. стакло, песок, активен јаглен),



Сл. 4.13 Поделба на анаеробните процесни техники спрема видот на збогатувањето со биомаса

- Екстерно одвојување во ламеластни одвојувачи, мембрански филтри или преку флотација со гниежен гас.

Со тоа можат да се постигнат збогатувања со биомаса од 50 kg CC/m^3 .

Можни изведби на реактори прикажува сл. 4.14:

- a до d: без носечки материјал, со изнесување на бактерии,
- a: мешан реактор со базен за таложење,
- b: мешан реактор со мембрански одвојувач,
- c: мешан реактор со ламеласт одвојувач,
- d: Upflow-реактор,

- e до g: Со носечки материјал и имобилизирање на бактериите,
 e: реактор со флуидизиран слој,
 f: реактор со цврсто легло (Upflow),
 g: реактор со цврсто легло (Downflow).

Реакторите со мешање а до с работат принципиелно аналогно на аеробниот базен со активна тиња, само што мешањето не води до внесување на кислород.

Кај Upflow-реакторот супстратот дотечува од долу. Во долното подрачје на реакторот, преку збогатување со биомаса, се формира едно легло од тиња. Во горниот дел се врши истовремено одгасување и таложење на бактериите. Функционалноста зависи меродавно од способноста за седиментирање на тињата.

Ракторите со флуидизиран слој (e) со лесен носечки материјал досега едвам да се пробиле.

Реактори со цврсто легло и прострујувани од горе или од доле (f до g) пружаат во реакторот површини за населување на микроорганизмите. Ова одговара на принципот на аеробниот биолошки филтер - прокапник, само што тука реакторот е потполно исполнет со вода. Примената се ограничува на супстрати со мали удели на цврсти материји или бара нивно претходно одвојување.

Бидејќи просторното оптоварување со 5 до 20 kg ХПК/m³·d во споредба со аеробните постапки (1 до 2 kg ХПК/m³·d) е знатно повисоко, тоа реакторите во поглед на ХПК, што треба да се разгради, можат да бидат знатно помали отколку компаративни аеробни постројки. Истовремено продукцијата на вишок на тиња изнесува само околу 1/5 од аеробната постапка.

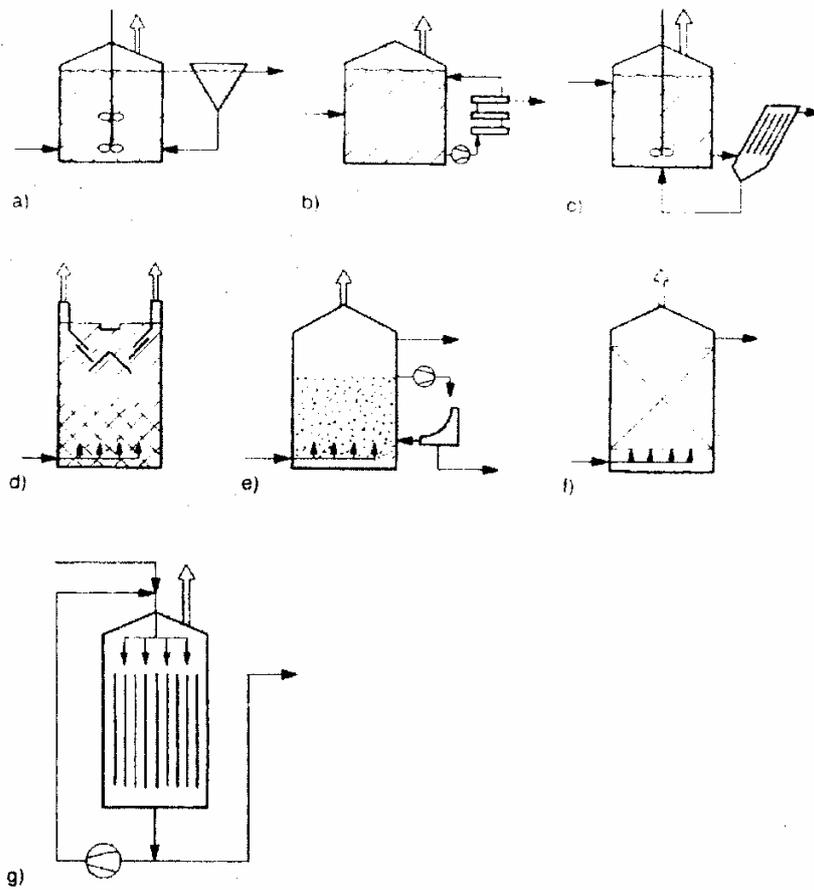
Табела 4.4 дава понатамошни податоци за анаеробниот процес.

Табела 4.4 Карактеристики на анаеробниот процес

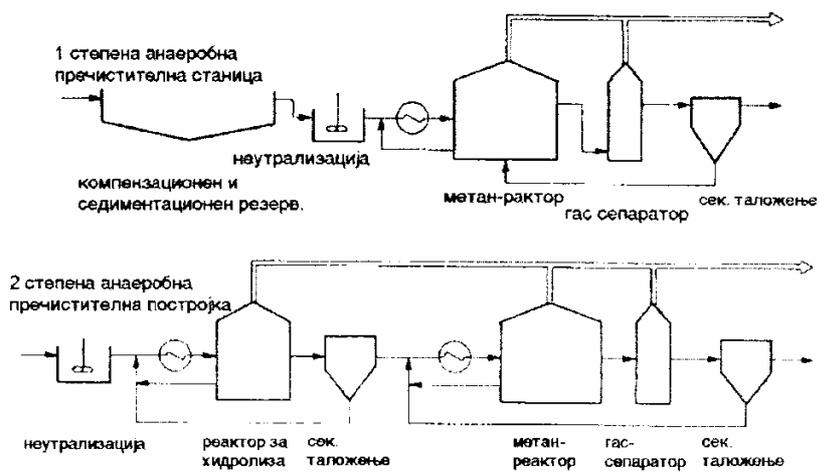
Просторно оптоварување	3 до 60 kg ХПК/m ³ ·d
Оптоварување со тиња	0,1 до 2 kg ХПК/kg СС·d
ХПК-разградба	50 до 90%
Продукција на биогаз	0,2 до 0,4 m ³ по kg разградена ХПК
Удел на метан	65 до 85 вол. %
СО ₂ -удел	10 до 25 вол. %
Останати гасови	претежно N ₂ , H ₂ и H ₂ S

За да можат да се запазат оптималните температури во мезофилното или термофилното подрачје мора пред реакторите да се приклучат топлоизменувачи и/или тие да бидат вградени во реакторите. Температурно отстапување од 3 °C не би требало да биде пречекорено.

Важно е и управувањето со рН-вредноста. рН-вредноста може да опадне во зависност на понудата на супстрат и без некоја пречка на процесот, така да треба да се предвиди доволно голем бафер-резервоар (а евентуално и можност за неутрализација). Сл. 4.15 го покажува поедноставено составот на една едностепена односно двостепена постројка.



Сл. 4.14 Реактори за анаеробно пречистување на отпадна вода



Сл. 4.15 процесни шеми за едно и двостепени анаеробни постапки за пречистување

Спрема MUDRACK/KUNST двостепен начин на работа се нуди кога формирањето на метан е чекорот кој ја ограничува брзината на процесот. Фазата на хидролизата и фазата на окиселувањето тогаш се одвојуваат. Киселиот одвод лежи сега при околу $\text{pH}=4$, а ХПК е присутна во главно во форма на органски киселини. На еден добро разработен метански реактор киселиот одвод може да му биде доведен без неутрализација. При спора хидролиза (окиселување) или при голем компензационен капацитет на отпадната вода, двостепениот начин на работа, наспроти тоа, не носи предност во однос на едностепениот.

5. Размена на јони и адсорбција

Во оваа глава ќе бидат третирани

- ▢ Разменувачи на јони (во наредниот текст скратено РЈ) и
- ▢ смоли за адсорбери, кои се многу сродни на разменувачите на јони и во литературата често се третират заедно со овие - како и
- ▢ адсорпција на проблематични материи, содржани во отпадната вода, на адсорбенти (најчесто специјални активни јаглени, АЈ, или активен кокс).

5.1. Разменувачи на јони (РЈ)

Разменувачите на јони - како и адсорберските смоли - се применуваат за концентрирање на материите кои во отпадните води се присутни во многу мали количини, т.е во траги, тие затоа со право може да се наречат како прави "ловци на елементи во траги" (уште во подрачјето од ред на величина $\mu\text{g/l}$). Тие се во секој случај само еден меѓустепен во концептот за пречистувањето на отпадните води, бидејќи постигнатите концентрати (односно регенерати) најчесто бараат еден натамошен третман.

Со зголемена концентрација на материите содржани во отпадната вода, примената е се помалку упатна, така да други постапки мора да најдат примена. При концентрација на штетни материи $> 2 \text{ g/l}$ разменувачите на јони обично не можат веќе економично да се применат; полнењето се одвива многу брзо, со тоа времињата за регенерација се кратки, а постигнатиот ефект на концентарција е премногу мал.

Дефиниција

Размената на јони е еден физичко-хемиски процес, кај кој се искористува способноста на еден материјал (смола за разменувачи на јони) да прифати одредени јони од една течност, а за возврат на тоа да оддаде една еквивалентна количина на други јони со истоветен набој.

Разменувачко-активните групи се наоѓаат на една матрица (најчесто со дивинил промрежен полистирол) и се состојат од цврсто на смолата присутни анкер-групи (радикали, цврсти јони) и слободно подвижни спротивни јони (со спротивен набој), кои може да се разменат со јоните кои треба да се извлечат од растворот.

Додека порано се применуваа природни материјали, како на пр. вулкански или силикатни соли (на пр. зеолит $\text{-K(AlSi}_3\text{O}_8)$), денеска - особено заради подобрата хемиска резистенција - скоро исклучиво се употребуваат материјали за разменувачи на јони од вештачки смоли на база на полистирол или акрилна смола.

Смолите може да се употребуват во форма на гел, макропорозно или понекогаш како течни. За поблизок опис на структурата на таквите смоли види посебна литература, на пр. [].

Смолите за разменувачи на јони најчесто се употребуваат во форма на топчиња со големина од 0,2 до 1,2 mm. За зголемување на брзината на рекацијата, материјалот може да биде сомелен во прашина, што, од друга страна, има за последица зголемена загуба на притисокот.

Главните подрачја на примена на РЈ се:

- Подготовка на вода за пиење со омекнување (отстранување на Ca- и Mg-јоните) како и
- Отстранување на јони од тешки метали во подрачја на ниска концентрација од отпадните води (в. пример во 5.1.4).

5.1.1. Видови на разменувачи на јони

Разменувачите на јони мора да ги диференцираме од повеќе аспекти, и тоа најпрво ги делиме на:

- Катионски разменувачи (Кат-РЈ)
- Анионски разменувачи (Ан-РЈ) и
- Разменувачи на јони со мешан слој

Кај катионските разменувачи пак разликуваме:

- спрема видот на спротивниот јон, кој треба да се размени:
 - Кат-РЈ во H-форма, кога спротивниот јон е H_3O^+ , и
 - Кат-РЈ во Na-форма, кога спротивниот јон е Na^+ .

Na-формата има поголема селективност кон тешки метали и затоа и се дава предност во примената, на пр. како краен степен на пречистување од концепцијата за пречистување на отпадна вода.

- спрема јачината на киселината на групата на разменувачот, т.е. тенденцијата спротивниот јон повеќе или помалку добро да го оддаде:
 - јако кисели Кат-РЈ, кога групата на разменувачот е една јака киселина, кога значи спротивниот јон релативно лесно се оддава.

Најчеста примена наоѓа сулфокиселинската група $-\text{SO}_3\text{H}$ (при тоа $-\text{SO}_3^-$ е анкер-групата, H^+ (H_3O^+) спротивниот јон.

- слабо кисели Кат-РЈ, кога групата на разменувачот е една слаба киселина, спротивниот јон се оддава значи релативно тешко;

Најчеста примена наоѓа Карбоксил-групата $-\text{COOH}$.

Аналогно разликуваме кај анионските разменувачи:

- Ан-РЈ во OH-форма, односно
- Ан-РЈ во Cl-форма, како и
- јако базични Ан-РЈ, и
- слабо базични Ан-РЈ.

Табела 5.1 дава во врска со оваа поделба еден завршен преглед.

Во разменувачите на јони со мешовит слој АН-РЈ и КАТ-РЈ присутни се истовремено еден покрај друг. Такви разменувачи на јони се применуваат кај релативно мали постројки за потполно одсолување. При поголеми индустриски примени на РЈ се сретнуваат по правило одвоени оден со друг комбинирани Кат-РЈ и АН-РЈ (в. секц. 5.1.3).

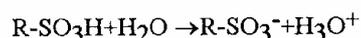
Табела 5.1 Видови на разменувачи на јони и нивните можности на примена

Видови на разменувачи на јони	Разменувачко активна група	Можности за примена	Соодветна форма на полнење
Катионски разменувач јако кисел	-SO ₃ H	Циркулација на промивна вода; Чист. на кис. проц. раствори; Повратно добив. на обоени мет.	H ⁺ H ⁺ Na ⁺
Катионски разменувач слабо кисел (Комплекс-формирачки)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-COOH} \\ / \\ \text{-N} \\ \backslash \\ \text{CH}_2\text{-COOH} \end{array}$	Повратно добив. на обоени мет.; Дополн. чистење на третирани отп. води кои содрж. метал	Na ⁺ Na ⁺
Анионски разменувач слабо базичен	Терцијарна амоно група	Циркулација на промивна вода; Повр. добив. на CrO ₃ Повратно добив. на плем. мет. (реверзибилно)	OH ⁻ OH ⁻ Cl ⁻ , OH ⁻
Анионски разменувач јако базичен	-N(CH ₃) ₃ OH. (тип I) -N[(CH ₃) ₂ (C ₂ H ₄ OH)]OH (тип II)	Циркулација на промивна вода;	OH ⁻
		Повратно добив. на плем мет. (реверзибилно)	OH ⁻ , Cl ⁻
Специјални разменувачи	-SH	Допречистув. на третирани отп. води кои содржат жива	Соодветно на заедничкиот Na ⁺

5.1.2. Полнење и регенерација

Ако материјалот за РЈ не е на располагање во влажна форма, тогаш мора пред употребата околу 2 часа да се остави во дестилирана вода да набабри, бидејќи само така спротивните јони стануваат подвижни и способни за размена.

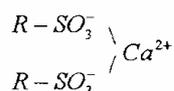
На пр.



Ова набарување мора да се врши пред полнењето на колоните, бидејќи инаку бабрењето во колоните може да доведе до нивно пукање. Освен тоа пакингот при ненабабрен материјал станува многу набиен, а со тоа загубата на притисокот е превисока.

5.1.2.1. Полнење

При изложување на јонизирана вода, овие јони (од јонизираната вода) се задржуваат на анкер-групите, а првобитниот спротивен јон се оддава на водата. Повеќекратно наполнети јони (јони со мулкти елем. полнежи) запоседуваат при тоа број на анкер-групи соодветно на нивниот полнеж. На пр.



Кај еден Кат-РЈ во Н-форма процесот на Кат-РЈ - зависно од пуферниот капацитет на водата - е кисел, а последователен Ан-РЈ во ОН-форма води кон неутрализација: водата потполно се одсолува.

Кај овие процеси се работи во принцип за од рамнотежниот однос зависни процеси на потиснување на различните видови на јони во разменувањето. За секој вид на јони, кој учествува во процесот, се создава една специфична, од концентрацијата зависна, рамнотежа на распределба помеѓу врзувањето за материјалот на изменувачот и останувањето во растворот.

Тоа значи дека јоните, кои можат многу добро да се врзат (а со тоа и од водата да се отстранат), го полнат разменувањето - при дотечување на водата од горе - во горниот слој. Ако таму веќе се наслагале други јони, тие во разменувањето ќе бидат потиснати во пониски зони кон долу. Јонот со најмалата тенденција за врзување ќе биде по правило спротивниот јон.

Разменувањето, спрема тоа, поседува една одредена селективност спрема различните понудени јони, и тие може времено да се сретнат во одредени зони на разменувањето. Како грубо правило важи дека способноста за врзување е дотолку поголема, колку поголема е валентноста на јоните (повеќе за селективноста во следната секција). Но, бидејќи рамнотежите на распределба се зависни исто така и од концентрацијата, тоа концентрацијата на понудените јони игра исто така значајна улога.

Кога сите слободни анкер-места се запоседнати, тогаш ефектот на чистење на РЈ е исцрпен, јоните со најмалата способност за врзување најпрво пробиваат и РЈ мора да се регенерира.

При тоа треба да се разликуваат вкупниот (или тоталниот) капацитет и капацитетот кој економски може да биде искористен (околу 50 до 70% од вкупниот капацитет):

Капацитетот е најважната особина на еден разменувач на јони, бидејќи од него може квантитативно да се утврди, колку спротивни јони еден разменувач може да прифати, односно оддаде. Важно е да се разликува помеѓу вкупниот и искористивиот капацитет.

Вкупниот капацитет ја дава вкупната количина на спротивни јони кои се способни за размена. Искористивиот капацитет е оној капацитет, кој под избраните услови може да се искористи во една колона на разменувањето.

Зависно од тоа, дали вкупниот капацитет се изразува во однос на тежината или во однос на волуменот на сувата или набабрена смола, се добива тежинскиот или волуменскиот капацитет. Бидејќи тежината и волуменот на еден разменувач во сува или набабрана состојба можат многу да се разликуваат, нужно е, при давање податоци за капацитетот, да се дадат и соодветните мерни единици и условите.

5.1.2.2. Регенерација

Кај регенерацијата се искористува фактот што рамнотежите на распределбата се зависни од концентрацијата, т.е. ако на заситениот (наполнетиот) РЈ му се доведе првобитниот спротивен јон во висока концентрација (јаки киселини, бази или солни раствори), тогаш врз основа на високата концентрација тој е во можност јоните со специфично подобра способност за врзување пак да ги потисне.

Од значење за конципирањето на постројката е што слаби разменувачи можат да се регенерираат со помали киселински или базни концентрации отколку јаки разменувачи.

Вкупниот процес има, се разбира, само смисла ако отстранетите јони потоа се присутни во (знатно) повисока концентрација во регенератот, отколку во првобитната (отпадна) вода.

5.1.2.3. Временски момент на регенерација

Од големо значење е точното определување на временскиот момент за регенерација. При тоа за таа цел се служиме со негативната m -вредност како мерка за формираните слободни киселини (посигурна отколку pH -вредноста) и со p -вредноста за базичноста на процесот.

Во погонската пракса Кат-РЈ и Ан-РЈ обично се поврзани еден после друг по тој редослед. Надгледувањето и контролата на двата разменувачи мора да може да се врши одвоено на еден од друг. Одвоена регенерација е од економски причини често поупатна отколку примена на разменувач со мешовит слој.

За контролата треба да се разликуваат два случаи:

а) Доводот на отпадна вода е константен по однос на нејзиниот состав (што во праксата ретко е случај).

б) Доводот на отпадна вода по однос на нејзиниот состав и количина не е константен.

Бидејќи "негативната m -вредност" е една мерка за слободните киселини, кои се ослободуваат при полнењето на разменувачот, доволно е мерењето на оваа величина за определување на состојбата на наполнетоста на Кат-РЈ, воколку се работи за отпадна вода, чиј состав и количина се константни. Една опаднувачка "негативна m -вредност" тогаш значи дека се формирале помалку слободни киселини, т.е. Кат-РЈ е блиску до исцрпувањето.

При променлив состав или променлива количина на отпадната вода, само мерката "негативна m -вредност" не е подесна, бидејќи при ова едно спуштање на вредноста не мора безусловно да укажува на исцрпување на разменувачот, туку може да биде доведено во врска со составот на отпадната вода и неговата промена.

Во овој случај мора да се добијат информации од одводот на приклучениот Ан-РЈ. Ако се Кат-РЈ и Ан-РЈ целосно во функција, тогаш одводот од анионскиот разменувач (ако се работи за Н- односно ОН-форма) мора да е скоро слободен од јони, т.е. при мерењето не се констатира спроводливост.

Но, ако мерењето укажува на спроводливост, се поставува прашањето, дали таа е причинета заради (исцрпениот) Кат-РЈ или Ан-РЈ. За ова може да се одлучи на следниот начин:

Ако Кат-РЈ е исцрпен, а Ан-РЈ сеуште може да се полни, тогаш не се разменуваат додуша сите катиони, но се разменуваат сите аниони. Во истекот на целокупната постројка на разменувачи на јони ќе се утврди значи едно покачување на базичноста (" p -вредност"), бидејќи не сите ОН⁻-јони можат да бидат неутрализирани - "недостасуваат" соодветните хидрониум јони од Кат-РЈ. Значи:

Ако при мерењето се утврди спроводливост при истовремено покачување на p -вредноста позади Ан-РЈ, тоа упатува на исцрпување на Кат-РЈ.

Во спротивниот случај - т.е. исцрпување на Ан-РЈ при сеуште постоечката можност за полнење на Кат-РЈ - мерењето покажува покачување на спроводливоста, но не покажува p -вредност. Наместо тоа се констатира (позади Ан-РЈ!) една негативна m -вредност, бидејќи сега не сите H_3O^+ -јони можат да бидат неутрализирани.

Ако двата разменувачи истовремено се исцрпени, спроводливоста исто така се покачува (врз основа на више неразменуваните јони), но мерењето не покажува промени на *m*-вредноста, односно *p*-вредноста во споредба со суровата (отпадна) вода.

5.1.3. Избор, постапки и комбинација на постројки со РЈ

5.1.3.1. Селективност

За рН-зависниот избор на слаби, јаки или други материјали за разменувачи на јони, може да се каже дека применливоста лежи отприлика во следните рН-подрачја:

- ▢ јако базични Ан-РЈ: рН 1 до 10,
- ▢ слабо базични Ан-РЈ: рН 1 до 8,
- ▢ јако кисели Кат-РЈ: рН 1 до 13,
- ▢ слабо кисели Кат-РЈ: рН 4 до 9,
- ▢ хелат-формиращки смоли: рН 1,5 до 10

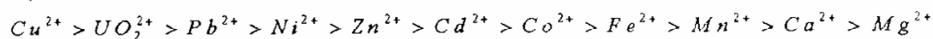
Токму последната група има една изразена селективност кон јони од тешки метали, која е изразито рН-зависна. Веќе мали промени на рН-вредноста преку подесување на растворот, можат значително да ја подобрат селективноста на разменувачот, на тој начин што прифаќањето на еден конкурентен јон ќе биде потиснато. Ови рН-подрачја се однесуваат на употребата на смолите. Тие не смее да се побркаат со нивната постојаност, која во поединечен случај мора да се провери.

Јако кисели катионски разменувачи (со сулфокиселински групи) прифаќаат во кисел и неутрален медиум катиони од тешки метали без изразена селективност. Недостаток е исто така цврстата врска на често истовремено присутниот калциум. Може да се појде од тоа дека јони на тешки метали не можат да бидат врзани преку пробивот на Калциум-јоните.

Слабо кисели разменувачи (со карбоксилни групи) на база на акрилат имаат повисок капацитет отколку јако кисели смоли, но практично се применуваат само во многу слабо кисело и неутрално подрачје. И овде пречи истовремено присутниот калциум. Освен тоа, слабо кисели разменувачи после секоја елуција мора потполно да бидат преднаполнети со натриум-јони.

Разменувачи кои формираат хелат, воглавно типот на база на имида-оцетна киселина, имаат една степеноста селективност за јони од тешки метали, која може да се искористи со подесување на рН-вредноста на растворот.

При иста концентрација се добива следната низа на селективност:



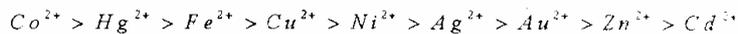
Слаба врска на калциумот постои во неутралното подрачје, но при рН-вредности помали од 4 таа е практично потисната. Со тоа овој тип на разменувач е поволен за селективно одвојување на траги од тешки метали од отпадни води, и при присуство на калциум. Едно предполнење со натриумски јони е потребно со оглед на половинскиот тотален капацитет.

Ан-РЈ ги врзуваат негативните јони, меѓу нив и комплекс-јоните на тешките метали (на пр. хлор- и цијанид-комплекси).

Комплексни цијаниди биваат многу цврсто врзани од страна на јако базични разменувачи и тогаш не можат веќе да се елуираат со натриумска база. За нивното обогатување од неутрални и слабо алкалични раствори (рН максимално 8) се препорачуваат слабо базични анионски разменувачи со макропорозна структура на

смолата. При тоа хлорид-формата на разменуваот ги прифаќа комплекс-јоните отприлика соодветно на нивната стабилност.

При иста концентрација, за хлорокомплексите се добива следната низа на селективност:



За елуцијата се употребува 4%-на натриумска база.

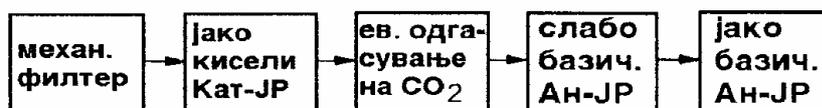
За отстранување на живини јони од неутрални односно кисели раствори се користат смоли за разменувачи на јони со тиокарбонидни или тиол-групи, специјални смоли.

5.1.3.2. Комбинација во колона на разменувачи

На следните принципи треба да се внимава при изградба на постројки со разменувачи на јони:

- ◇ Пред линијата на РЈ мора да се инсталира филтерска постројка (песок/АЈ), за да РЈ се заштити од механичко оштетување и зачепување. Масла како и емулгирачки и емулгирани состојци мора исто така да се држат по страна како и ароматични и халогенирани јагленоводороди. Јаки оксидациони средства - како на пр. персулфати - не треба да доспеат во еден РЈ.
- ◇ Кат-РЈ се приклучуваат секогаш пред Ан-РЈ. Ова е особено важно при присуство на HCO_3^- -јони (подготовка на питка вода), бидејќи преку оддавањето на H_3O^+ во Кат-РЈ се создава јаглеродна киселина, која евентуално може да се истисне во еден одгасувач пред Ан-РЈ.
- ◇ Пред слаби разменувачи можат да се приклучат јаки разменувачи. Ова има особено предност што вложувањата за регенерација се помали. Но, оваа можност се користи само кај анијонските разменувачи, бидејќи делотворното рН-подрачје кај катионските разменувачи на јони е премногу мало.

Слика 5.1 прикажува една типична конфигурација на една постројка со разменувачи на јони.



Сл. 5.1 Типична конфигурација на една линија на разменувачи на јони

5.1.3.3. Процеснотехнички решенија

Кај процесно техничката реализација разликуваме:

- а) *Постапки со цврст слој*, кај кои смолата е наполнета во филтерски влошки, а струењето се изведува од горе со една брзина од 10 до 40 м/ч. Бидејќи активирањето и регенерацијата мора да се изврши во секоја влошка, тоа за континуиран погон потребни се две линии на разменувачи, од кои едната работи (се полни, се товари), а другата се регенерира.

Со помош на една трета колона можат да работат две во серија, додека третата се регенерира. Тоа е едно решение за сигурен повраток на тешки метали, но тоа решение е во поглед на инвестиционите трошоци и мерно-техничките вложувања особено претенциозно.

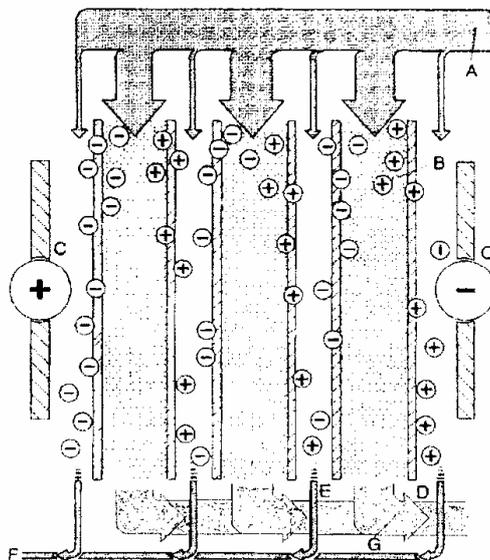
Полнењето (товарењето) на една колона при концентрирање на елементи во траги се врши отприлика за 8 до 24 часа, а регенерацијата за околу 2 часа.

б) *Постапки со лебдечки слој*, кај кои смолата во влошката е изложена на контакт со растворот (односно отпадната вода) од долу. Слојот при тоа преку дотечната вода се доведува во една лебдечка состојба. Тогаш регенерацијата се врши контра струјно од горе, со што може да се смали употребата на хемикалии за регенерација. Секоја поединечна колона, како и претходно, работи дисконтинуирано, така да се потребни две или три линии.

в) *Континуирани постапки*, кај кои отпаѓа потребата од паралелна постројка, бидејќи материјалот на разменувачите се транспортира во определени временски тактови низ една колона за полнење (товарење) и една колона за регенерација. Но ова поставува особени барања на механичката постојаност на смолата.

г) *Batch-постапки*; тие наоѓаат примена само во специјални случаи. Смолата се внесува директно во растворот и, после релативно долго време на контакт, преку механички сепарациони постапки пак се одвојува.

Еден напреден концепт на континуиран РЈ, кој базира на принципот на електро-дејонизација, покажан е на сл. 5.2. Кај оваа постапка се применуваат смоли за РЈ заедно со јоно-селективни мембрани и истонасочен прав напон. Системот е поволен за производство и на поголеми количини потполно отсолена питка вода со спроводливост помала од $1 \mu\text{S}/\text{cm}$. Нема потреба од променување на филтерски влошки, ракувањето со хемикалии отпаѓа. Со тоа исто така се смалуваат инвестиционите и погонските трошоци во споредба со класичните постројки за потполно отсолување.



Сл. 5.2 Принцип на еден континуиран разменуваач на јони без регенерација

Кон сл 5.2:

- A Напојната вода - често пермеатот од една претходна постројка за повратна осмоза - прострујува низ мембранските компартменти наполнети со смола за разменувачи на јони. Помалиот удел (5 до 15% од вкупната количина) се води од надвор покрај мембранските компартменти и ги отстранува при тоа јоните кои излегуваат од компартментите.
- B Смолите на разменувачите на јони ги врзуваат растворените јони.
- C Силите на електричното поле (права струја со напон од 60 до 90 V) ги исфрлаат катионите наслагани на смолите низ катионско-селективните мембрани, односно анионите низ анионско-селективните мембрани
- D Низ катионско-пермеабилните мембрани се исфрлаат катионите од мембранските компартменти за смола, а истовремено се спречува да аниони го напуштат потокот на ретенатот во правец на смолата од јонскиот разменувач.
- E Аналогно на D за анионите
- F Со потокот на ретенатот, задржаните јони се изнесуваат од системот, со што се спречува концентрирањето. pH-вредноста е неутрална, така да во случај на јони, кои по однос на штетноста не се сомнителни, може да уследи одведување во канализацијата без неутрализација
- G Се добива производствен поток на отсолена вода со спроводливост $< 1 \mu\text{S}/\text{cm}$, кога системот е напојуван со вода со спроводливост од околу $50 \mu\text{S}/\text{cm}$ (на пр. пермеат од една повратна осмоза). Под овие услови, за отсолување на 1 m^3 вода се трошат 0,3 KWh.

5.1.4. Пример на примена: галвански промивни води

Сл. 5.3 прикажува еден комплетен концепт за пречистување на отпадни води од еден класичен погон за галванизација, во кој доаѓаат до примена и разменувачи на јони. Од аспект на стопанисувањето со отпадот, системот е незадоволителен, бидејќи мора постојано да се одведуваат металхидроксидни тињи како посебен смет.

Прво треба да разликуваме:

- ◇ кисели отпадни води кои содржат хромат и
- ◇ алкални отпадни води кои содржат цијанид, како и
- ◇ стоечки промивки и
- ◇ протечни промивки

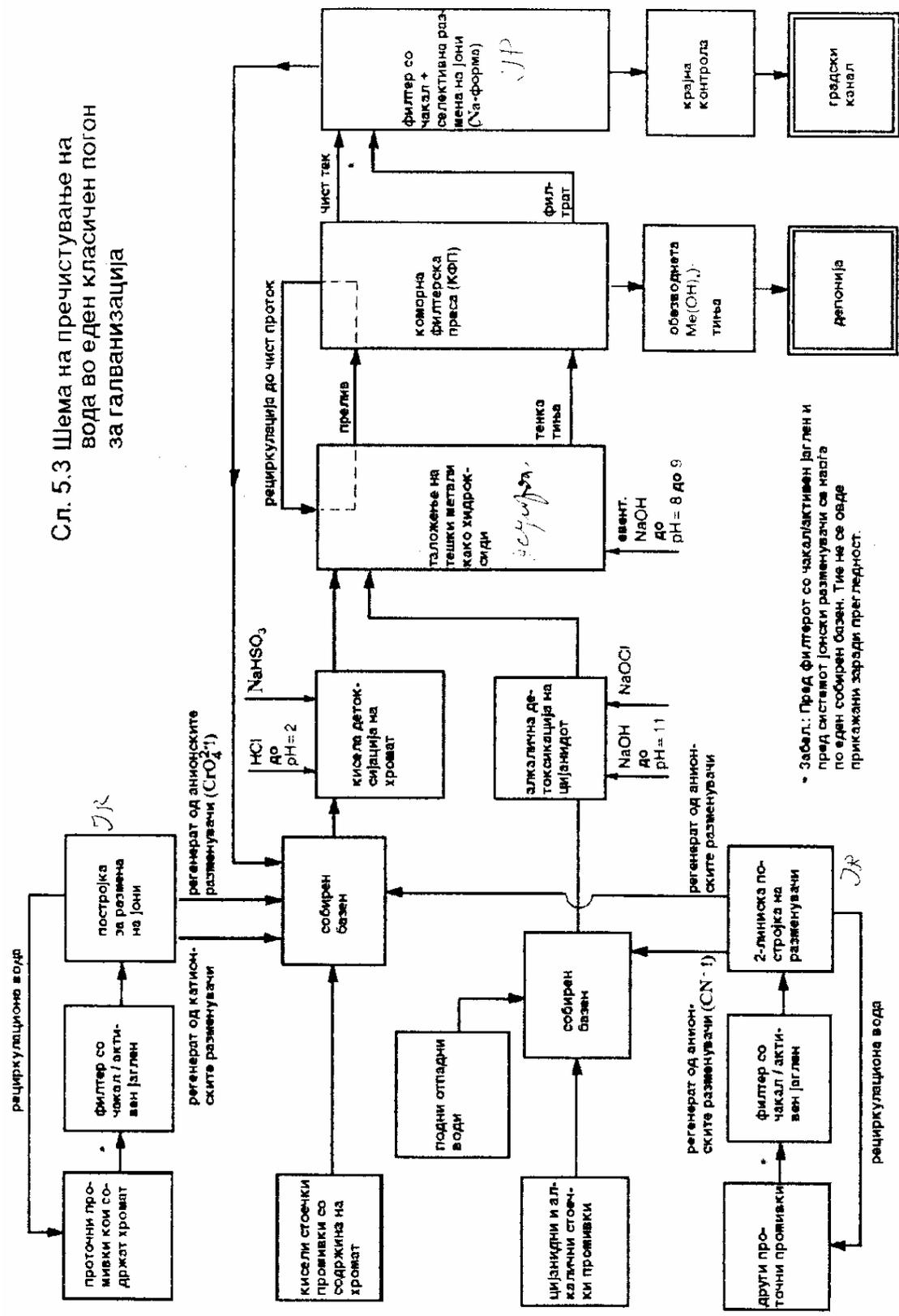
Отпадните води од стоечките промивки можат без понатамошен третман да се доведат во соодветниот цијаниден собирен базен или во собирниот базен кој содржи хромат.

Во водоинтензивните проточни промивки ефикасноста на чистење е додуша многу добра, но концентрациите на тешки метали содржани во отпадната вода се мали. Тешките метали мора затоа повеќе да се концентрираат во разменувачи на јони. Градбата одговара на сл. 5.1 (но без CO_2 обезгасување). Концентрираните регенерати од PJ се доведуваат, исто така, во соодветните собирни базени.

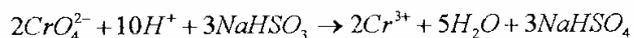
Потоа следи една хемиска стоечка детоксикација на цијанидите и хроматите:

- ◇ Хроматите (Cr(IV)) се редуцираат во кисела средина ($\text{pH} < 2$) со натриумсулфат при што преоѓаат во Cr(III) :

Сл. 5.3 Шема на пречистување на вода во еден класичен погон за галванизација



* Забел: Пред филтерот со чакал/активен јаглен и пред системот јонски разменувачи се наоѓа по еден собирен базен. Тие не се овде прикажани заради прегледност.



III-валентниот хром токсично е знатно понепроблематичен од IV-валентниот во хроматот.

- ◇ Цијанидите, на кои порано и сега често им се дава предност по однос на органските формирачи на комплексни споеви како EDTA (етилен-диамин-тетра-оцетна киселина, формирачи на комплекс), оксидираат во алкалично милје (pH = 11) со хлорна база (натриумхипохлорид NaOCl) во цијанати.

Прво се формира еден хлорицијан (Cl-CN), кој потоа хидролизира во цијанат (OCN⁻):



Отпадните води од двете детоксикации заедно се одведуваат во шаржи во така наречената *неутрализација*; при тоа се поставува pH-вредност од 8 до 9, така да тешките метали се таложат како хидроксида.

Тињата потоа се обезводнува и се одведува како посебен смет, додека одводот после еден Кат-ПЈ завршно се контролира само уште по однос на pH-вредноста. Проверка на спроводливоста би била упатна, бидејќи разните мерки за поставување на pH-вредноста доведуваат и до засолување.

Принципиелно подобрување на системот би можело да се постигне само со ригорозно одвојување на различните промивни води. Повратно добивање на тешки метали од мешаната хидроксидна тиња не е можно, а адаптација на одвоено опфаќање на отпадните води кај стари производствени постројки практично едвам да е спроводлива.

5.2. Адсорберски смоли

Адсорбционите смоли може да се посматраат како врска помеѓу правата јонска размена и - евентуално иреверзибилната - адсорпција. При тоа границите не се остри, бидејќи процесите спрема физичко-хемиските закони на адсорпција на FREUNDLICH и LANGMUR можат да бидат суперпонирани од процеси на јонски разменувачи. Адсорпцијата, за разлика од размената на јони, не се владее по стехиометриските закони.

Адсорпционите смоли, за разлика од смолите за разменувачи на јони, поседуваат еден не јонски, туку, зависно од градбата, еден помалку или повеќе поларен карактер и адсорбираат нестехиометриски како аниони, катиони, така и соединенија без електричен набој.

Во адсорбциони смоли, супстанците, кои треба да се задржат, се врзуваат преку - во споредба со електростатското преивлекување на јони - послаби површински сили.

Наслагањето врз адсорпциони смоли е, како кај разменувачите на јони, реверзибилно, така што преку елуција на наполнетите смоли се добиваат концентрирани елуати. Смолите, врз основа на тоа, можат исто така повеќекратно да се употребат.

Регенерацијата (елуцијата) се врши со разретчени киселини односно бази или органски елуциони средства. Тогаш се работи квази за една екстракција.

Слично како активен јаглен, материјалот се состои од една макропорозна структура, така да - поинаку отколку кај ПЈ, кој може да прифати само јони - и

(нејонски) органски макромолекули можат да бидат извлечени од отпадната вода. Поинаку од АЈ, овде претежно со предност се прифаќаат хидрофилни супстанции.

Подрачја на примена лежат секаде таму, каде органски загадувања во релативно мали концентрации треба да бидат отстранети, на пр. за да се штитат наредните степени на пречистување. Тука спаѓаат подготовка на питка вода, обезбојување на води, отстранување на нејонски тензиди. Ова ќе биде особено случај, кога е важна поголема хемиска стабилност на адсорбционите смоли во однос на класичните адсорбенти како активен јаглен, Al_2O_3 или кремењача.

Процесната техника е слична со онаа на РЈ, но адсорбцијата се одвива позабавено од јонската размена, така да брзината на струење со 5 до 15 m/h мора да се избере помала, а времињата на контакт со 6 до 12 min мора да се избираат подолги.

5.3. Адсорбција врз активен јаглен

Разгледувањата во врска со адсорпцијата на штетни материи ќе ги ограничиме тука на активниот јаглен, бидејќи тој е далеку најчестиот употребуван адсорбент. Табела 5.2 дава преглед на натамошни адсорбенти. Табела 5.3 ја прикажува освен тоа нивната вообичаена форма како и типични подрачја на употреба.

Табела 5.2 Адсорбенти и нивните особини

Технички адсорбенти	назив	особени карактеристики и	форма во која се употребува	спец. површина [m^2/g]	насипна спец. тежина [kg/m^3]
врз база на јаглерод	активен јаглен, активен кокс, С-молекуларни сита	хидрофобен, активирање со параа или хемиски	прашина или гранулат со ца. 0,25 ... 4 mm	600 ... 1500 100	300 ... 500 600
врз база на Al_2O_3	акт. глинаца, глинаца гел, Al-оксид-гел	активиран со калцинација	гранулат или екструдирани прачки ца. 2 ... 4 mm	100 ... 400	400 ... 800
врз база на SiO_2	силика-гел, зеолит	носач на катализатор	гранулат ца 2 ... 8 mm, прашина, топки 0,3 ... 5 mm	250 ... 800	400 ... 800

Следните појмови треба уште да се појаснат:

- ◇ **Адсорбент:** материјата на која се адсорбира,
- ◇ **Адсорбт:** материја која од растворот (или од некоја гасна фаза) треба да се наслага на адсорбентот
- ◇ **Адсорбат:** Адсорбентот наполнет со адсорбт.

адсорбент + адсорбт → адсорбат

(во отстапување од предното некои автори адсорбирачката материја ја означуваат како адсорбат)

Треба да се разликува:

- а) Релативно слаби наслаги заради електростатички сили на привлекување и Van-der-Walls - сили. Овие се реверзибилни и се означуваат како физисорпција.
- б) Делуваат освен тоа валенциски сили, тогаш се зборува за хемисорпција, која евентуално е иреверзибилна.

Активниот јаглен најдува примена во пречистувањето на отпадни води воглавно кај отстранувањето на

- ◇ растворени (делумно исто така и диспергирани или емулгирани),
- ◇ органски и
- ◇ преференцијално униполарни

мешавини на штетни материи. Филтри со активен јаглен делумно се применуваат за претходно пречистување пред други степени, како јонски разменувачи или повратна осмоза. Кај комплицирани мешани загадувања адсорпцијата со активен јаглен ќе може секогаш да биде само еден дел на еден сеопфатен концепт на пречистување. Претпоставка за примена на АЈ е поприлична неприсутност на лебдечки материи во доводот. Адсорпционото однесување на компонентите и нивната концентрација се одлучувачки за економичноста.

Табела 5.3 Преглед на технички адсорбенти и подрачја на нивната примена

Адсорбент	форма	примери на примена
активен јаглен	зрна, прашина, кугли, влакнест јаглен (нетретиран, дотиран)	пречистување на одведуван воздух или одведуван гас, пречистување на гас или вода, обезбојување, катализатор одн. носач на катализатор
активен кокс	зрно	пречистување на одведуван гас, специјално отстранување на сулфур или азот од димни гасови, предфилтер (одведуван гас или вода)
јаглерод-молекуларни сита	зрно	сепарација на гасови и јагленоводороди
адсорберски смоли	зрно	пречистување на вода, обезбојување, пречистување на гас
силика-гел	зрно	сушење, катализатор одн. носач на катализатор
алуминиумоксид	зрно	сушење, катализатор одн. носач на катализатор, адсорпција на поларни супстанции
молекуларни сита	зрно, прашина	сушење, пречистување на гас, пречистување на одведуван гас (поларни супстанции)

Бидејќи адсорпцијата и десорпцијата се јако температурно зависни процеси, адсорпцијата може да се подреди во термичките постапки на одвојување.

5.3.1. Особини и видови на активен јаглен

Активен јаглен се произведува со пиролиза на дрво или други органски материјали во отсуство на воздух при температури од 800 °C, евентуално со хемиски додатоци. При ова бабрење од додатоците се одвојува вода, со што лесно испарливите материи одгасуваат и со тоа се создава еден богат со јаглерод систем на шуплини.

Активни јаглени се состојат до 83 ... 98% од јаглерод, но покрај тоа одлучувачки за специфичните хемиски особини на одредени активни јаглени се и други елементи, како H, O, N, S и остатоци од пепел.

Способноста за прифаќање, која може да се зголеми преку капиларна кондензација и реакции на минерални состојци на активниот јаглен (CaO, MgO и т.н.) во наслата како и тенденциозни импрегнирања, изнесува неретко до 100% од сопствената тежина на активниот јаглен.

Системот на шуплини може да биде зголемен и променет со натамошни реакции на водена пара и/или јаглендиоксид при повишени температури, при што други натамошни делови од супстанцата на јаглеродот се преведуваат во гасната фаза и се истиснуваат.

На овој начин се добива активен јаглен со густина од ка. $2,4 \text{ g/cm}^3$ и специфични внатрешни површини од 500 до $1500 \text{ m}^2/\text{g}$. Во така наречените “активни центри” загадувачките материји се наслаѓаат претежно преку лабави (а со тоа и реверзибилни) Van-der-Waals-ови сили.

Системот на пори во активниот јаглен може при тоа да се подели на:

- ◊ микропори (среден пречник $< 2 \text{ nm}$), кои можат да сочинуваат 95% од внатрешната површина и кои се одлучувачки за адсорбционите процеси;
- ◊ средни пори (до 20 nm), кои придонесуваат помалку од 5% кон внатрешната површина
- ◊ макропори ($> 20 \text{ nm}$), кои практично не придонесуваат кон внатрешната површина.

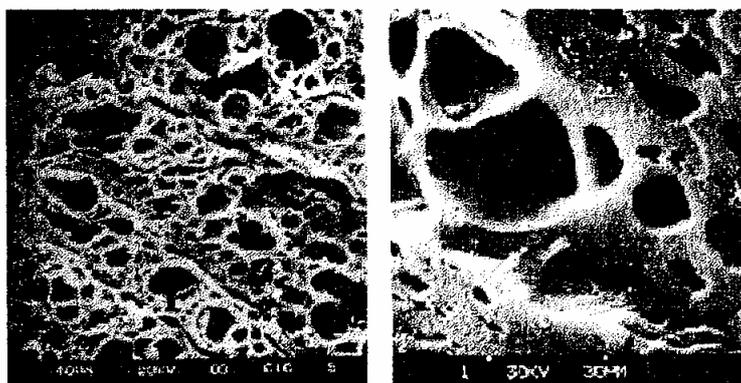
Активниот јаглен има тенденција овие пори пак да ги пополни, преференцијално со хидрофобни органски материји

Активниот јаглен се применува вообичаено

- ◊ во гранулирана форма (ГАЈ) за филтерослични адсорбери или
- ◊ прашиеста форма (ПАЈ) за вмешување.

5.3.2. Полнење / адсорпција

При полнењето на активниот јаглен се воспоставува после определено време една динамичка рамнотежа помеѓу на адсорбентот наслаганиот и во растворот преостанатиот абсорпт. Оваа рамнотежа е зависна од температурата на тој начин, што при покачувањето на температурата наслагањето станува полошо, значи концентрацијата на адсорптитот во растворот останува поголема, односно потребно е повеќе АЈ за да се достигне истата крајна концентрација.



Сл. 5.4 Микрофотографија на “Hydriffin” - активен јаглен со растерски електронски микроскоп (ф-а Lurgi)

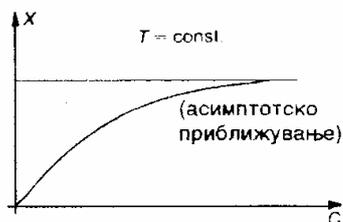
За да се опише рамнотежата на адсорпцијата, често е доволна емпириската формула на FREUNDLICH; таа може да се примени за средни концентрациони подрачја:

$$X = \alpha \cdot C^{1/\beta}$$

- со: X = специфично полнење на пр. во g/kg цврста материја
 α = емпириски коефициент на афинитет (адсорпт/адсорбент)
 β = емпириски параметар за заситувањето на површината на адсорберот
 C = рамнотежна концентрација во растворот, на пр. во mg/l

Од тоа резултирачката крива (сл. 5.5) се означува како адсорпционна изотерма. Една таква изотерма важи секогаш само за

- ◇ еден одреден адсорбт,
- ◇ еден одреден адсорбент,
- ◇ соодветниот носечки систем (на пр. вода или гас) како и
- ◇ една одредена температура.



Сл. 5.5 Изотерма на Freundlich во линеарна претстава

Бидејќи во отпадните води скоро никогаш не се растворени само поединечни супстанции, туку за местата за наслагање конкурираат различни компоненти на една мешавина на штетни материи, тоа примената на изотермите е во многу случаи само многу условно можна. Секоја поединечна компонента тогаш полошо се наслага, отколку кога би била само таа присутна.

Адсорпцијата при тоа е подобра,

- ◇ колку повеќе хидрофобна е една компонента,
- ◇ колку поголем е афинитетот по однос на A₁,
- ◇ кај ароматски отколку кај алифатични јаглороди;
- ◇ одлучувачки се понатака молекуларната тежина и молекуларната големина, преференцијално се адсорбираат поголеми молекули - но само до величина на микропорите;
- ◇ кај некои материи, кои можат да дисоцираат, адсорпцијата може да биде и pH-зависна.

Ако равенката (5.4) се претстави логаритамски

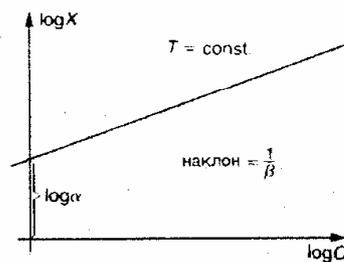
$$\log X = \log \alpha + \frac{1}{\beta} \log C$$

тогаш можат да се определат коефициентите $1/\beta$ (од наклонот на правата) и $\log \alpha$ (од отсекокот на ордината), в. сл. 5.6.

Сл. 5.7 ги дава изотермите на три вообичаени растворни средства:

Врз основа на положбата и текот на адсорпционите изотерми може да се процени адсорпционото однесување на еден растворен јаглерод. При тоа важи:

- колку една адсорпциона изотерма лежи погоре и
 - колку помал е нејзиниот наклон
- толку подобро материјалот може да биде адсорбиран.

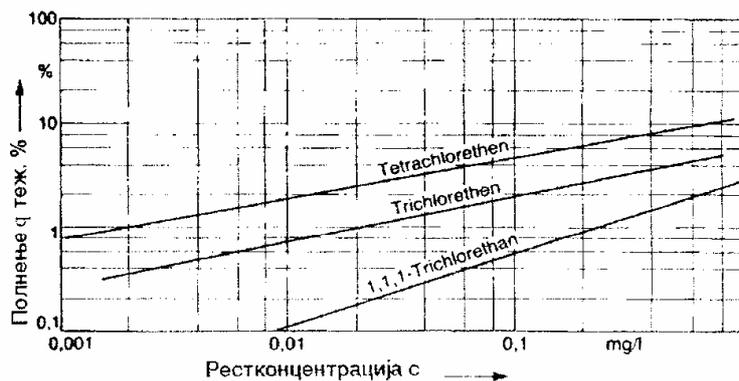


Сл. 5.6 Изотерма спрема Freundlich во двојно-логаритамски дијаграм со определување на коефициентите

Еден друг приод пружа изотермата спрема LANGMUR:

$$X = X_{\max} \cdot \frac{C_{\text{крајно}}}{K + C_{\text{крајно}}}$$

- со: X_{\max} = теоретско максимално полнење
 $C_{\text{крајно}}$ = рамнотежна концентрација во растворот
 K = полувредностна концентрација, т.е. онаа $C_{\text{крајно}}$, која се постигнува при $1/2 X_{\max}$



Сл. 5.7 Адсорпциони изотерми на лесно испарливи јаглерици врз "Hidraffin" - активен јаглен, дуplo-логаритамски дијаграм (Ф-а Lurgi)

Но, таа во праксата едвам да наоѓа примена, бидејќи таа е изведена од едно кинетичко посматрање на реверзибилната адсорпција на една хомогена гранична површина. Овие претпоставки често не се дадени, бидејќи површините најчесто се енергетски хетерогени, а некои соединенија се врзуваат иреверзибилно.

5.3.3. Постапки на адсорпцијата

Во зависност од тоа дали се применува гранулиран или прашиест активен јаглен (ГАЈ или ПАЈ), разликуваме:

- ◇ Постапка со вмешување и
- ◇ Филтер- (односно прекулациона) постапка.

Освен тоа, активен јаглен може да се употреби, исто така, како носечки материјал за биолошки процеси (в. 5.3.3.3) во

- а) анаеробни биореактори, овде особено заради малата брзина на растење на облигатните анаеробии,
- б) аеробни биореактори, бидејќи привремената адсорпција на кислород истиот го става на располагање во непосредна близина на имобилизираните микроорганизми, и
- в) постројки со активна тиња како ПАЈ; со тоа исто така се создаваат поволни услови за споро растечките бактерски видови. Освен тоа, при променливо оптоварување се постигнуваат едно подобро чистење и една подобра стабилност на постројката. Се подобруваат волуменскиот индекс на тињата, тенденцијата за формирање на тиња и обезводнувањето.

5.3.3.1. Постапка на вмешување на ПАЈ

Кај постапката со вмешување ПАЈ се внесува во отпадната вода и со неа хомогено се меша се додека не се воспостават адсорпционите рамнотежи. Потоа ПАЈ мора со помош на седиментација и/или филтрација пак да се одвои од отпадната вода. Бидејќи сепарацијата врз ПАЈ од други загадувања, кои се соопфатени при одвојувањето, скоро да не е можна, тоа еден ПАЈ едвам да може да се регенерира и е затоа само за една употреба. Повеќестепена употреба на ПАЈ во спротивна струја кон отпадната вода е, заради релативно лошата способност на одвојување, прескапа.

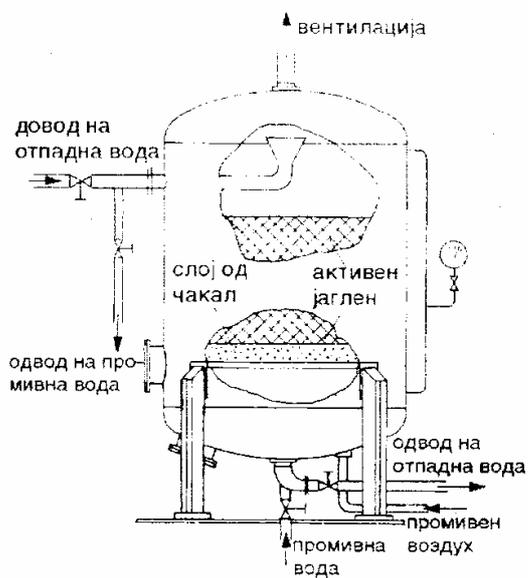
Употрбата е упатна специјално кај дисконтинуиран доток на отпадната вода и за мали протоци на отпадната вода. Мерката делува, кога не е насочена, на еден широк спектар на штетни материи; намеравано одвоено опфаќање на отпадните води ќе се покаже како целисходно, кога инаку АЈ брзо ќе се наполни со материи, кои би можеле да се елиминираат со поевтини постапки. Тоа е, на пример, случај при високи квоциенти на БПК₅/ХПК.

Адсорпцијата е исто така од значење во врска со биолошкото пречистување на отпадните води. При тоа настануваат адсорпциони процеси врз бактерии (ова има за последица на пр. оптоварување на таложната тиња со тешки метали и органски проблематични материи); овие можат да бидат уште и интензивирани со намеравана употреба на адсорбенти, коко што е ПАЈ.

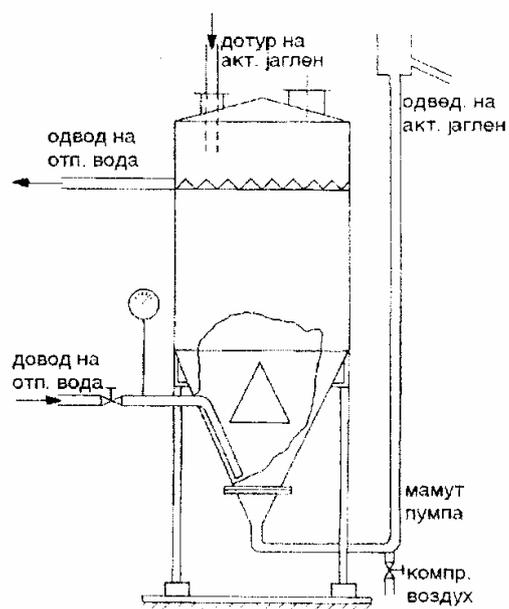
5.3.3.2. Филтер постапка со ГАЈ

Кај филтерската постапка активниот јаглен, слично како кај РЈ, се полни во колони, а потоа се засипува со вода од горе или од доле. Поприлично отсуство на лебдечки материи е и овде претпоставка за ефикасна функционалност. Техниката одговара во суштина на постапките со цврст и лебдечки слој (легло) опишани порано. Сликите 5.8 и 5.9 покажуваат две различни варијанти на филтерската постапка.

При полнењето на колони се работи за една квази многустепена адсорпција, кај која полнењето е најголемо во зоната на доводот на отпадната вода. Но, треба да се има предвид дека, слично како кај ЈР, компонентите кои различно добро можат да бидат адсорбирани, меѓусебно се потиснуваат; со ова доаѓа до еден хроматографски ефект.



Сл. 5.8 Адсорбер со сврст слој (Ф-а Uhde)



Сл 5.9 Адсорбер со флуидизиран слој (Ф-а Uhde)

Континуирани постапки се можни, кога механичката постојаност на ГАЈ допушта перманентен транспорт низ една колона за полнење и една колона за регенерирање.

5.3.3.3. Комбинација на адсорпција и биологија

Треба да разликуваме

- ◊ адсорпција пред биологијата,
- ◊ адсорпција после биологијата и
- ◊ симултана адсорпција во биологијата.

Адсорпцијата пред биологијата е во секој случај упатна кај индустриски проблематични материјали, ако овие не можат биолошки да се разградат или кога можат да и наштетат на биолошката разградба. Такви мерки индустриските вклучувачи мораат се повеќе да преземаат, бидејќи мораат опасните материји пред вклучувањето во канализацијата да ги елиминираат.

Во секој случај ќе мора да се направи споредба со други постапки, како на пр. таложење/флокирање.

Во САД во 70-те години се применуваше АЈ исто така позади биологијата, за да биолошки пречистената вода уште и се обезбодат, односно понатака да се намали рибјата токсичност. Заради потешкотиите со микробиолошко населување на АЈ со аноксични и анаеробни процеси, како и померања на рН-вредноста, оваа постапка во меѓувреме едвам да се применува.

Кај симултаната адсорпциона биологија се применуваат на пр.

- ◊ ПАЈ во постапката со активна тиња, или
- ◊ ГАЈ во постапка со флуидизиран слој и во постапката со активен слој.

Употребата на ПАЈ е на пр. тогаш упатна, кога мали пречистителни постројки биолошки се преоптоварени, или кога биолошката разградба се одвива нестабилно. За примената на ПАЈ со повратно добивање на АЈ види литература.

Преку додавање на прашинест активен јаглен

- ◊ можат преференцијално адсорптивно да се врзат материите во отпадната вода, кои ја попречуваат биолошката разградба,
- ◊ се намалува индексот на тињата; со тоа биологијата може да работи со поголема содржина на тиња,
- ◊ преку задржување на растителни површини може да се стимулира развојот на споро растечки специјални организми со особена метаболичка активност,
- ◊ можат состојци на отпадната вода да се збогатат на површината на адсорбенти, кои дури тогаш ќе бидат разградени од микроорганизмите; со тоа настапува корисен ефект при концентрацијата.

При употребата на зрнест јаглен во филтри, активниот јаглен служи од една страна акако адсорбент, а од друга страна како површина за растеж на микроорганизми. Така на пр. фенол може во еден систем да биде адсорбиран и анаеробно разграден. и процеси на нитрификација и денитрификација можат да се одвиваат во такви филтри со висока просторно-временска експлоатација.

5.3.3.4. флокулациона адсорпција

Една посебна форма на адсорпцијата е онаа во врска со една флокулација, т.е. адсорбентот се формира во водата најпрво преку флокулациони процеси. Постапката е поволна за отстранување на колоидални како и стварно растворени материји.

Стварно растворени материји мора да бидат пресипитирани или исфлокулирани. Дисперзии и емулзии мора да бидат декомпозирани со додавање на флокулационо

средство (воколку не е можна примена на ултрафилтрација). Вообичаени флокулациони средства се FeSO_4 , FeClSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, Na-силикат.

При тоа настанатите (микро-) флокули можат со додавање на соодветни помошни флокулациони средства соодветно да се зголемат. На овие флокули можат да се адсорбираат пак и други (растворени или нерастворени) штетни материи.

Пред употребата треба во лабораториски услови да се испитаат потребните параметри, како pH-вредност, температура, време на контакт, турбуленција, количина на средството за флокулација, како и однесувањето на тињата по однос на таложење/флокулација и обезводнување. Освен тоа треба да се води грижа за натамошната употреба односно за нужниот пат за отстранување. Понатака треба да се внимава на проблемот со остатоците кои со употребата на пресипитивни и помошни флокулациони средства остануваат во водата и истата пак ја оптоваруваат.

5.3.4. Регенерација односно реактивирање

Ако е било како можно, АЈ треба да се регенерира; ова е еколошки, како и економски, еднакво упатно, но досега само кај ГАЈ можно односно економично. Зависно од големината на постројката, регенерацијата се врши на лице место или на некое централно место (на пр. кај производителот).

Воглавно разликуваме

- ◇ термичка и
- ◇ хемиска регенерација

Термичката регенерација може да се врши во отсуство на кислород, а во струење на азот, во печки со различна концепција (ротациони, етажни, шахтни, тунелски печки и печки со флуидизиран слој); дополнителен третман на одведуваниот гас ќе биде нужен (на пр. мултициклони и дополнително согорување, евентуално мокри перачи).

Табела 5.4 Фази на термичкото реактивирање на активен јаглен

Процесни фази		температурно подрачје
1.	сушење	100 °C
2.	десорпција на испарливите адсорбирани соединенија, пиролиза на неиспарливите адсорбирани соединенија	100 до 700 °C
3.	огасување на јаглерод со водена пареа: $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	> 700 °C

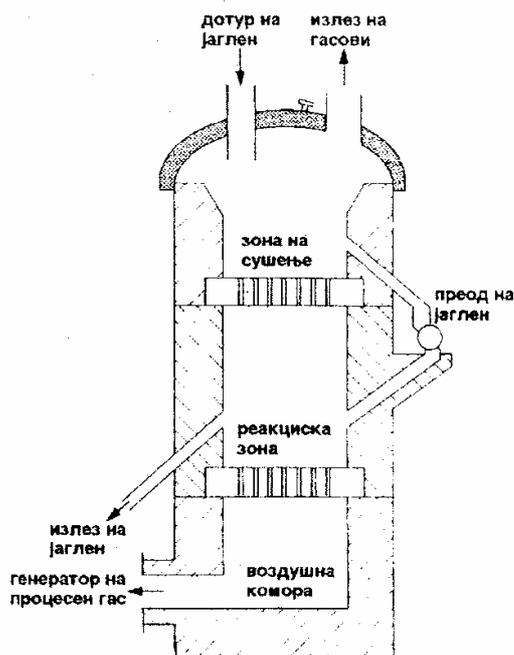
Процесот се состои од следните поединечни чекори (в. табела 5.4):

- ◇ сушење,
- ◇ десорпција на лесно испарливите супстанции,
- ◇ пиролиза на на адсорбенот заостанатите неиспарливи супстанции (крекинг гасовите избегуваат, а пиролиза-коксот се наоѓа како остаточен полнеж во АЈ) и
- ◇ активирање со врела пареа (само ретко со CO_2); при тоа пиролиза-коксот се трансформира оксидативно.

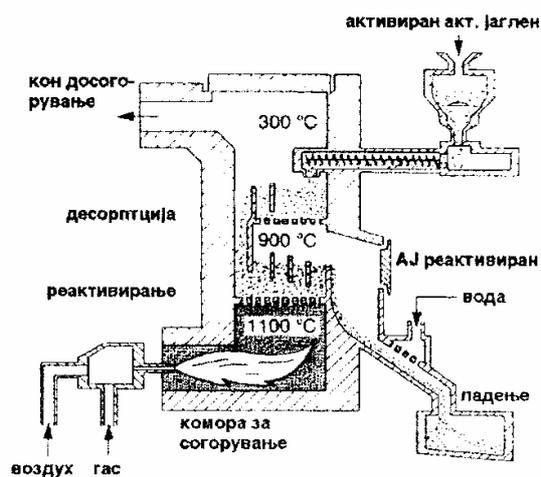
При тоа структурата на порите може да се промени, бидејќи и материјалот на АЈ под овие услови реагира со водената пареа. Затоа мора, заради фрикција, одгор и гасифицирање, да се смета со адсорбционата загуба од околу 10% по еден процес на адсорпција/десорпција.

Доброто реактивирање зависи од следните процесни варијабилни:

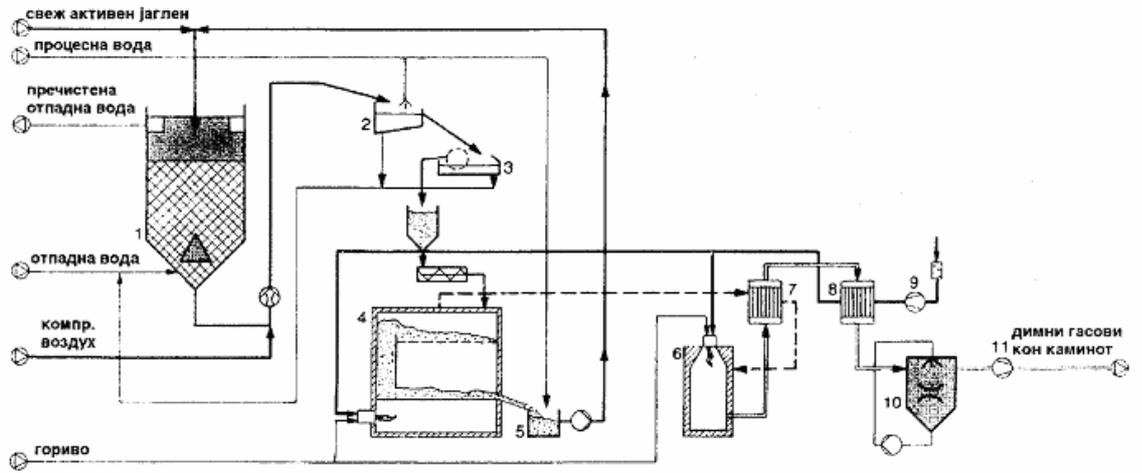
- ◇ температура,
- ◇ брзина на загревање,
- ◇ содржина на водена пареа и
- ◇ време на престој, одн. неговата распределба по горе наведените фази.



Сл. 5.10 Печка со проточен слој за активирање на АЈ (ф-а Lurgi)



Сл. 5.11 Реактивирање на АЈ во флуидизиран слој (ф-а Uhde)



Сл. 5.12 Постапка за пречистување на отпадна вода со активен јаглен (спротивструен принцип) и негово регенерирање (Ф-а Ulde)

- | | |
|--|--------------------------------------|
| 1 адсорбер во подвижен слој
<i>(флуидизирани)</i> | 7 предгрејувач на гас |
| 2 уред за перење | 8 предгрејувач на воздух |
| 3 уред за одводнување | 9 вентилатор за воздух за согорување |
| 4 печка за реактивирање | 10 печка на димните гасови |
| 5 кљенч | 11 ексхаустор |
| 6 комора за досогорување | |

Особено важно при еден таков след на процесот е времето на престој и неговата распределба. Ако на пр. времето на престој е предолго, тогаш зрното се наактивира и ја губи својата тврдина, ако времето е прекрратако, тогаш е недобро активирани, а со тоа и од лош квалитет. Еден продукт со рамномерно добар квалитет може затоа да се произведе само со тесна распределба на времињата на престој.

Ако оваа претпоставка е исполнета, тогаш квалитетот на продуктот е само функција на температурата, доводот на енергијата и содржината на водена пареа. Додека додавањето на доволни количини на водена пареа не е тешко, доброто водење на температурата и снабдувањето со енергија бвараат една интензивна размена на маса и енергија.

Сл. 5.10 покажува една двостепена Лурги-печка за термичко реактивирање.

Појаснение:

Активниот јаглен после претходно обезводнување се доведува со полжавест транспортер мокар во горната комора и тамо примарно се суши. Со температури од 200 до 300 °C доспева потоа преку едсен келиски доделувач во долната комора. Таму се врши пиролиза и гасификација. Температурите на гасот во долната комора се наместуваат спрема потреба помеѓу 900 и 1000 °C. Ако треба да се реактивираат многу високо наполнети активни јаглени од отпадни води, тогаш од корист е една печка во тристепенна изведба. Со тоа се постигнува двојно подолго време на престој и подобра распределба, а активните јаглени може да се третираат особено внимателно.

Сл. 5.11 прикажува реактивирање со вртложен слој спрема фирмата Uhde.

Сл. 5.12 прикажува една комплетна постапка на пречистување на отпадна вода во адсорбер со подвижен слој, со реактивирање на активен јаглен и третман на одводниот гас.

Наполнетиот АЈ со помош на мамутпумпи континуирано се извлекува од коничниот дел на адсорберот, потоа се пере на едно сито (2), се одводнува (3) и со еден дозирен пложав се доведува за реактивирање во двостепената печка со вртложен слој. (сл. 5.11). Во горните степени се врши сушење и десорпција, а на долните реактивирањето.

Кај синтетички полимери, кои термички се помалку постојани одколку АЈ, доаѓа во предвид, покрај третманот со врела пареа, и десорпција со растворни средства (на пр. метанол). Како нузпроблем остануваат на тој начин добиените екстракти, односно евентуално не потполната десорпција на растворното средство.

6. Натамошни постапки за третман на отпадни води

6.1 Неутрализација

Отпадните води треба да се одведуваат со рН- вредности не многу различни од 7. Вообичаено се пропишуваат рН- вредности од (6) 6,5 до 8,5 (9). Животот во водоприемниците, но и процеси на корозија во канализацијата и инсталациите во пречистителните станици, не дозволуваат пречекорување на овие толеранции. И во дотекот во биолошките постројки рН- вредноста треба да се контролира за да функционирањето на биологијата не се доведе во опасност. Воведувањето на отпадните води со точно рН = 7 е додуша пожелно, но во праксата (долгорочно) непрактично.

Поимот "Неутрализација" во областа на индустрискиот третман на отпадните води и не се сфаќа само како поставување на рН = 7, туку, повеќе од тоа, и поставување на други пожелни рН- вредности - на пр. за пресипитација на хидроксид при рН = 8 до 10 (в. 6.2).

Потребните хемикалии за неутрализација се, прво, скапи и, второ, предизвикуваат (особено при употреба на NaOH и HCl) зголемување на оптоварувањето со соли во отпадните води. Затоа е упатно да се искористат сите можности - на пр. мешување на отпадни води со различни рН- вредности (но таквото мешање може да не е упатно од други причини), користење на издувни гасови (CO₂) -за да преку погонско интерни мерки употребата на додатни хемикалии биде што помала. Надредена улога по однос на ваквите мерки има секако повеќекратната употреба на кисели и алкални раствори.

6.1.1 Средства за неутрализација

При неутрализацијата и употребата на соодветни хемикалии треба да се земе предвид дека кај рН- вредноста се работи за една логаритамска величина:

$$pH = -\ln[H_3O^+]$$

Од тоа следи дека треба да се употреби дотолку повеќе средство за неутрализација колку повеќе рН- вредноста е различна од 7. Следствено, за промената од рН = 3 на рН = 4 во однос на промената од рН = 4 на рН = 5 потребно е десетократно количество на средство за неутрализација. И од оваа причина ќе биде секогаш упатно отпадните води прво да се собираат во еден пуферен резервоар за да уште тука се постигне една хомогенизација на рН - вредноста на различните отпадни води.

6.1.1.1 Неутрализација на кисели отпадни води

На пр. во металопереработувачката индустрија се создаваат претежно кисели отпадни води, кои мораат да се неутрализираат со алкални материи. При ова се работи преференцијално за натриумова база (NaOH) или хидратна вар (Ca(OH)₂, цврста или течна во форма на варовно млеко). Во поедини случаи може да се употреби и сода (Na₂CO₃) или варовник (CaCO₃).

Употребата на вар има предност што е поевтина, но кај натриумската база поедноставно е складиштењето, регулацијата и дотурот - заради што почесто се употребува прифаќајќи зголемени трошоци.

Неутрализација со NaOH

Натриумовата база по правило се добива испорачана во високо концентрирана форма (40 до 50%) и пред употребата се разретчува отприлика за фактор 2, бидејќи во високо концентрирана форма, заради нејзината вискозност, не може да се дозира. Треба да се земе предвид влијанието на хидрационата топлина, која се ослободува при растворувањето, врз апаратите, цевководите и арматурите.

Освен тоа, при високи концентрации и ниски температури NaOH тежи кон кристализација (на пр. при 40 до 50% и 18 °C), што треба да се има предвид при складиштењето.

За подобро врзување на непожелни тешки метали кон NaOH може да се додаде и сода, за да овие испресипитираат не само како хидрати, туку и како карбонати.

Неутрализација со вар

Употребата на вар е најчесто во форма на варовно млеко (тињест Ca - оксидхидрат одн. Ca - хидроксид). Неутрализацијата се одвива многу брзо, бидејќи варното млеко брзо се растворува во кисела средина. Особено при потрошувачка на големи количини доаѓа до израз трошковната предност во однос на NaOH. Од предност може да биде исто така и што Ca²⁺ - јони можат да влезат во соединенија со тешко растворливи аниони (на пр. фосфат).

Истовремената употреба на сода не е можна, бидејќи тоа веднаш би довело до пресипитација на CaCO₃.

6.1.1.2 Неутрализација на алкални отпадни води

Алкалните отпадни води се неутрализираат или со минералните киселини солна или сулфурна киселина или со јаглеродна киселина, т.е. CO₂.

Неутрализација со минерални киселини

Трошоците за складиштење (племенит челик отпорен на корозија) и барањата за безбедна манипулација се во секој случај високи, а специјалните прописи за заштитата при работа мора да бидат запазени.

Сулфурната киселина, заради помалиот транспортен волумен, се испорачува додуша во концентрирана форма, но во таквата форма заради нејзината вискозност не е употреблива. При разредувањето до употребната концентрација се ослободува значајна количина на хидрациона топлина, така да разредувањето може да се одвива само многу споро и мора да се предвиди ладење на реакторот.

При разредувањето на HCl се ослободува додуша исто така топлина, но не во така проблематичен обем. HCl делува спрема материјалите знатно покорозивно отколку H₂SO₄. Но на HCl во многу случаи ќе треба да се даде предност, бидејќи

употребата на H_2SO_4 придонесува за зголемување на оптоварувањето со сулфат во отпадните води, што, меѓу другото, ја зголемува нивната агресивност кон бетонот. Вредности на содржината на сулфатот под 400 mg/l треба да бидат запазени и со оглед на законските прописи.

Неутрализација со CO_2

При погрешно дозирање на минерални киселини многу лесно може да дојде до пречекорувње на допуштените pH - толеранции. При употребата на CO_2 оваа опасност е намалена, бидејќи неутрализационата крива има поблаг тек.

Ако појдеме од тоа дека алкалноста на отпадните води е воглавно присутна како NaOH, тоа неутрализацијата се одвива во две фази:

- При една pH - вредност од 11 NaOH гради со CO_2 прво Na - карбонат.
- Потоа, при натамошен довод на CO_2 при еден краен pH од 8 се создава Na - хидрогенкарбонат.

Создавањето на карбонат и хидрогенкарбонат го зголемува пуферното дејство на отпадните води. Употребата на CO_2 во многу случаи може да биде и трошковно од предност (особено кога во големи постројки може да се употребат издувни гасови; издувни гасови кои содржат CO_2 го зголемуваат додуша ефектот на неутрализацијата, но можат да создадат и проблеми со корозијата) и е понепроблематичен, по однос на складиштење и манипулација, од минералните киселини. CO_2 може да се внесе преку мешачи или вертикални реактори.

6.1.1.3 Дозирање

Бидејќи pH - вредноста спрема горната равенка е логаритамска големина, тоа количината на хемикалијата потребана за промена на pH - вредноста ќе биде помала што повеќе се приближуваме до неутралната точка. Во ова подрачје дозирањето е затоа потешко. Заради тоа може да се премине од континуирано на пулзирачко дозирање, кога ќе се дојде блиску до неутралната pH - вредност (при неутрализација со база на пр. од pH = 4).

6.1.2 Постапки на неутрализација

Кај досега најчесто сретнуваната употреба на NaOH и HCl може да се разликуваат трите подолу наведени варијанти на постапките.

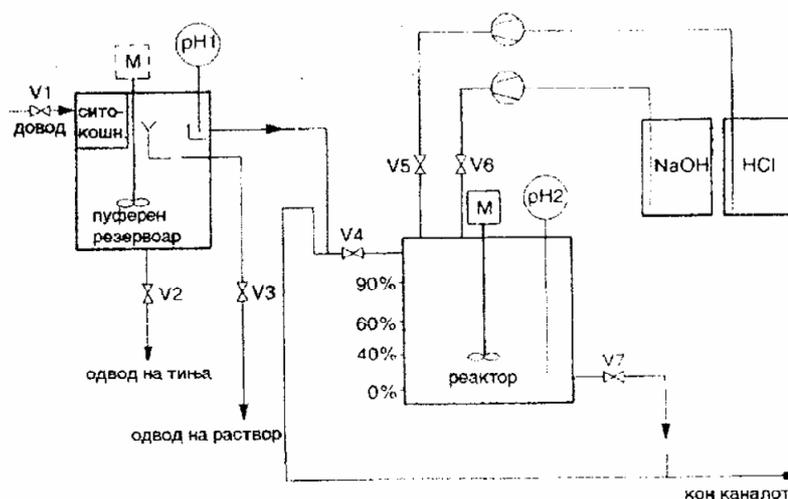
Во секој случај целта ќе биде хемикалиите за неутрализација брзо и хомогено да се измешаат. Зависно од особините на отпадната вода (на пр. пуферен капацитет) треба често, после дозирањето, да се предвиди едно пост-реакциско време дури за кое конечната pH - вредност ќе биде постигната.

6.1.2.1 Шаржна неутрализација

Појаснение кон сл. 6.1:

Во пуферниот резервоар доаѓа до хомогенизирање на отпадните води. Истовремено може да се извлечат: цврстите материи со помош на една сито-кошничка, евентуално наталожената тиња на дното заради померувањето на pH - вредноста и растворните средства или масти кои испливуваат на површината.

Од пуферниот резервоар отпадната вода тече по слободен пад во реакторот за неутрализација, кога вентилот V4 ќе се отвори. Доколку pH1 - мерењето покаже една pH - вредност во дозволеното подрачје, реакторот се бајпасира и отпадната вода се одведува во каналот.



Сл. 6.1 Шаржна неутрализација

Кога нивото во реакторот ќе достигне 60%, се вклучува мешачот и после еден временски интервал од на пр. 3 до 4 минути се дозира, ако е нужно, киселина или база. После едно прикладно време на пост-реакција (на пр. пак по 3 до 4 минути) водата се испушта (V7 отворен), воколку pH - вредноста (pH2 - мерењето) лежи во допуштеното подрачје.

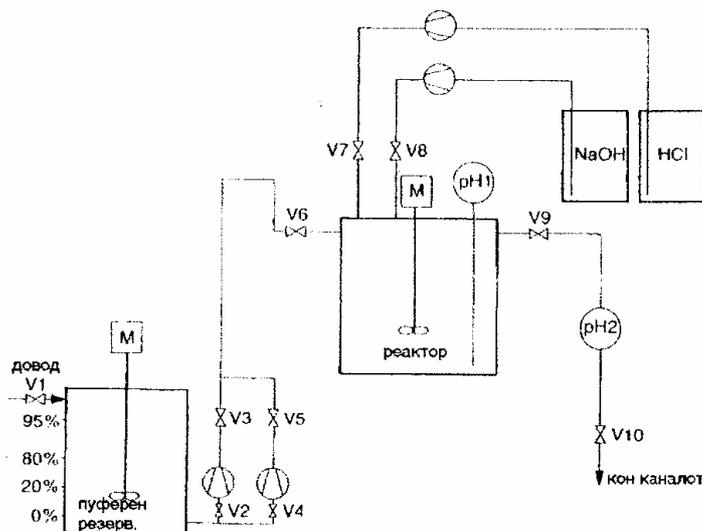
Вентилот V7 пак се затвора, кога во реакторот ќе се достигне нивото означено со 0%.

При недостаток на хемикалии вентилот V7 не смее да отвори. За да се спречи тоа, резервоарите за NaOH односно HCl се опремени со командни уреди (со пловка), кои при достигнување на нивото означено како 30% даваат сигнал, односно при 0% предизвикуваат јавување на опасност. Тогаш имено постои опасност од преплавување, бидејќи нема одвод преку вентилот V7. Освен тоа, за да не дојде до тоа, при пречекорување на нивото 90% во резервоарот се активира аларм.

6.1.2.2 Проточна неутрализација

Појасненија кон сл. 6.2:

Одвојувањето на цврсти материји, тиња и растворни средства не е прикажано на сликата, но тоа аналогно на претходната варијанта е исто така можно. Ако не е можено или (кај проточната неутрализација) ако не е упатно доводот да биде по слободен пад, отпадната вода мора да се пумпа од пуферниот резервоар во реакторот.



Сл. 6. 2

Кога нивото во пуферниот резервоар ќе се спушти под 20%, доводот во реакторот се прекинува. При околу 50% наполнетост се вклучува уредот за мешање, а после одреден временски интервал се вклучува една од пумпите. При пречекорување на 80% од нивото се вклучува и втората пумпа. Пречекорување на 95% наполнетост во пуферниот резервоар се активира аларм заради опасност од поплавување.

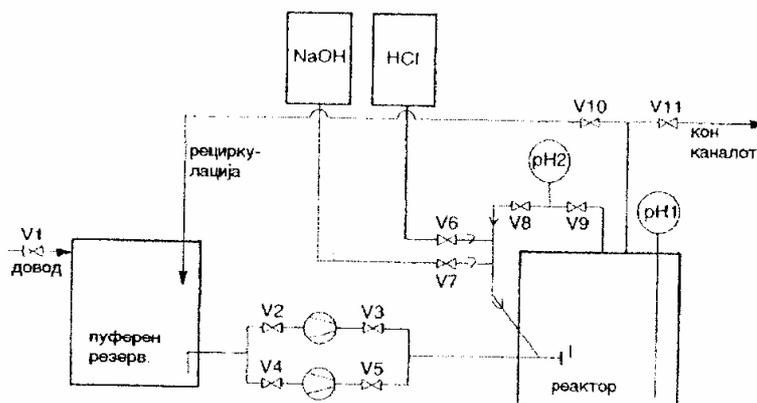
Ако крајната pH - контрола покаже отстапување над или под допуштената pH - вредност, тогаш пумпите се исклучуваат, доколку нивото во пуферниот резервоар изнесува 80%. Ако се пречекори нивото од 95%, тогаш отпадната вода мора да се испумпа со недозволена pH - вредност. Тоа треба да се избегнува преку доволно димензионирање на резервоарот.

6.1.2.3 Неутрализација во брз реактор

Појаснение кон сл. 6.3:

Одвојувањето на цврсти материји, тиња и растворни средства и тука не е прикажано на сликата, но тоа аналогно на првата варијанта е исто така можно. Исто така, на сликата не е прикажано обезвоздушувањето на пуферниот резервоар, реак-

торот и садовите за хемикалии. Треба да се напомене дека волуменскиот однос на пуферниот резервоар спрема реакторот во трите варијанти изнесува 5 : 1.



Сл 6.3

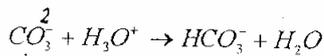
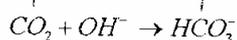
При достигнување на ниво од 60% во пуферниот резервоар, пумпите наизменично се вклучуваат. При достигнување на 90% се активира аларм. pH - вредноста се мери на местото означено со pH1. Ако мерената вредност не е во допоуштениот интервал, тогаш отпадната вода пак се пумпа во пуферниот резервоар (V10 отворен, V11 затворен) и таму пак се измешува.

Кон отпадната вода, која потоа се доведува во реакторот, се дозира по потреба HCl или NaOH и пак со инјекторот се врши испумпување од реакторот. Мерењето на местото pH2 треба да одлучи за тоа дали водата треба да се испушти и вентилот V11 да се отвори.

6.1.3 Пуферно однесување на отпадните води

Како комуналните, така и индустриските отпадни води имаат одреден пуферен капацитет, т.е. тие во одредени граници можат да поднесат додавање на киселини или бази, без да ја променат pH - вредноста. Главните причинители за оваа особина се претежно солите на јаглеродната киселина (карбонати и хидрогенкарбонати).

При додавање на киселина или база тогаш CO_2 односно CO_3^{2-} се претворува во хидрогенкарбонат (упростено прикажување):



Бидејќи присуството на компонентите на јаглеродната киселина зависи од pH - вредноста (при pH = 4,3 скоро исклучиво CO_2 , при pH = 8,2 скоро исклучиво HCO_3^-), во отпадната вода ќе се воспостават активни пуферни подрачја само тогаш кога и двете

компоненти ($\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$ или $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$) се присутни во одредена концентрација. Ова дава активни пуферни подрачја при рН 5,0 до 7,8 и 9,0 до 11,6.

Потрошувачката на киселина до маркантната вредност од рН = 4,3 порано се означуваше како m - вредност, а денеска како "киселински капацитет до рН - вредност 4,3, ($K_{S4,3}$)". За рН = 8,2 важи соодветно p - вредноста или "Базен капацитет до рН - вредност 8,2 ($K_{B8,2}$)".

Бидејќи во отпадната вода врз пуферувањето со јаглеродна киселина се суперпонираат пуферувања и од други супстанции, доаѓа до померување на активните пуферни подрачја на отприлика од 5,3 до 7,4 и од 9,4 до 11,3. Во комуналните отпадни води амониумот игра при тоа посебна улога. Значењето на едно и двовалентни хидрогенфосфатни јони, а и на други материи, може, наспроти тоа, да биде занемарено.

Киселинскиот капацитет (КК) на комунални отпадни води може да се изрази преку

$$\text{КК во mmol/l} = 2 \text{ CH} + 1/14 \text{ NH}_4 - \text{N}$$

при што е:

- CH: карбонатна тврдина во mmol/l јони на алкална земја
- $\text{NH}_4 - \text{N}$: концентрација на амониумазот во mg/mol.

Киселинскиот капацитет во комуналните отпадни води е еден важен параметар особено при процесите на нитрификација и при пресипитацијата на фосфатот со кисело реагирачки соли. При недоволен појдовен киселински капацитет рН - вредноста лесно може да опадне во киселото подрачје, што може исто така да предизвика растворување на флокулите на активната тиња, а со тоа да доведе и до заматување на одводот.

Тоа може да се компензира преку интензивна денитрификација (која и онака е пожелна), бидејќи таа пак го зголемува киселинскиот капацитет. Освен тоа можна е употреба на алкални пресипитивни средства (вар или глиница).

6.2 Пресипитација и флокулација

Излагањата во оваа секција треба да се гледаат во релација со она што беше кажано во врска со пресипитацијата на фосфатите.

6.2.1 Дефиниции на поимите

Целта на мерките *пресипитација* и *флокулација* е да преку додавање на хемикалии вистински растворени материи (што е можно во поголем обем) се доведат во нерастворена хемиска форма, а потоа евентуално создаденитеfino и грубо дисперзни честички (макромолекули) - и евентуално исто така веќе присутни колоидално растворени материи - преку натамошно додавање на флокулациони средства се преобразат во макрофлокули кои се способни да седиментираат односно на друг начин да се одвојат.

Појасненија на поимите прав, колоидален и грубо дисперзен раствор дадени се во табела 6.1.

Табела 6.1 Рзликување на прав, колоидален и грубо дисперзен раствор

Вид на растворот	големина на честичките во лпм	Особини
прав раствор (молекуларен и/или јонски дисперзен)	до 1	бистер
колоидален раствор (колоидно дисперзен)	1 до 100	Tyndall - ефект (т.е. преку едно сочиво прекршен светлосен зрак може егзактно да се следи во растворот)
грубо дисперзен раствор - суспензија (распоред на цврсти честички во течна фаза) или емулзија (стабилен распоред на две течности кои не се мешаат една во друга)	поголеми од 100	Заматување; кај суспензии после одредено време раздвојување на фазите преку седиментација на цврстата фаза

При реакцијата мора да се разликуваат две фази:

- На почетокот едно силно турбулентно измешување на хемикалиите, а потоа
- смирување на растворот заради создавање на флокули.

Намераваната флокулација води преку подесни хемикалии не само до зголемување на веќе преку флокулацијата создадените микрофлокули, туку и до дестабилизирање на колоидални раствори - евентуално и на емулзии.

Стабилноста на *колоидалните раствори* често настанува преку електростатички одбивања на истоимено наелектризираните макромолекули. Помошните средства за флокулација тогаш имаат задача да преку спротивно наелектризираните јони ја разбијат оваа стабилност (*коагулација*):

Тоа се случува на пр. преку тривалентни железни или алуминиумски соли. Нивниот позитивен полнеж ја предизвикува, при истовремена делумна пресипитација (на пр. како хидроксид), коагулацијата: позитивниот полнеж ја разбива стабилноста на негативно наелектризираните колоиди, истовремено пресипитираните микрофлокули делуваат како кристализациони јадра. Процесите на електрично

празнење, пресипитација, создавање на флокули и адсорпција се еден на друг суперпонирани.

Со помош на мултифункционални макромолекули може да се предизвика преку поврзување, и агломеризација на колоидалните материји (флокулација).

Електричното празнење тука игра подредена улога, бидејќи негативно наелектризираните колоидални честички можат да се приспособат на полиелектролити со многу позитивни места, а потоа макромолекулата, која при тоа настанува, да се одвои.

Додека пресипитацијата (делумно исто така и флокулацијата) за некои материји е исклучива претпоставка за одвојувањето, тоа главната задача на флокулацијата е да ги смали времињата на седиментацијата на нерастворените честички преку зголемување (а со тоа и реакциските времиња) и да ги подобри осибините на талогот (способност за лесно одведување).

Пресипитацијата на растворени јони при пречистувањето на комуналните отпадни води има доминантно значење при елиминацијата на фосфатите, а кај третманот на индустриските отпадни води при отстранувањето на тешките метални јони. При индустриското отстранување на тешките метали процесите често мораат да бидат поддржани со помошни средства за флокулација.

6.2.2 Пресипитација на тешки метали

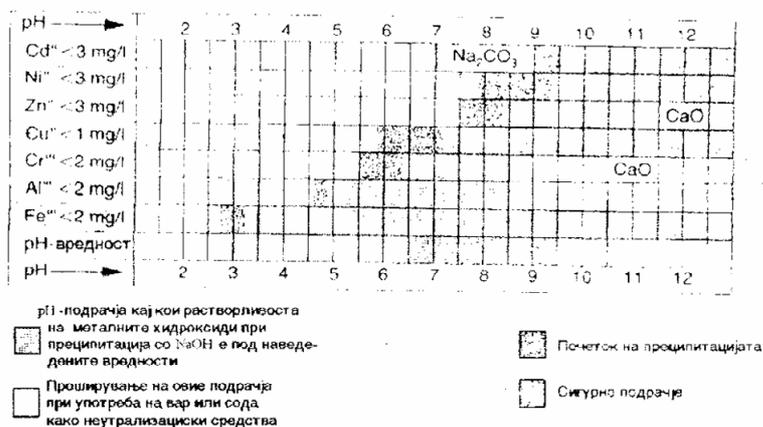
На почетокот треба да се каже дека пресипитацијата на тешки метали - особено кога тие се концентрирано присутни - во споредба со едно консеквентно одвојување во потоци на отпадна вода со можност за повратно извлекување, може да се смета само како една второстепена алтернатива за третман на отпадните води, бидејќи на неа се надоврзува проблемот со одведувањето на талогот.

При неутрализацијата на кисели води, кои содржат тешки метали, што во праксата најчесто значи подигнување на рН - вредноста во подрачја помеѓу 8 и 9, многу тешки метали квантитативно пресипитираат како хидроксида (в. таб. 6.2 и сл. 6.4).

Табела 6.2 Пресипитациони рН - подрачја во зависност од вообичаените пресипитативни средства

метални јони	рН- подрачје			Преципитативно средство	Растворливост во mg/l
	Почеток на преципитацијата	Преципитација квантитативно	Повратно растворување		
Железо Fe ³⁺	2,8	3,5	-	N	2
Хром Cr ⁶⁺	5,5	6,3 - 6,5	9,2	N	2
Хром Cr ³⁺	5,5	6,3 - 6,5	-	K	-
Бакар Cu ²⁺	5,8	7,5	-	N	1
Бакар Cu ⁺	5,8	8,5	-	S	-
Цинк Zn ²⁺	7,6	8,3	> 11	N	3
Цинк Zn ⁺	7,6	8,3	-	K	-
Цинк Zn ⁰	7,4	7,9	< 11	S	-
Олово Pb ²⁺	7,0	9,5	-	N	-
Олово Pb ⁰	5,5	6,5	9,0 кол.	S	-
Кадмиум Cd ²⁺	9,4	9,5 - 9,8	-	N	3
Кадмиум Cd ⁰	7,0	7,2	-	S	-

N - Натриум хидроксид, K - варно млеко, S - сода



Сл. 6.4 Пресипитациони подрачја на различни метални јони при самостојна присутност

Соодносиите можат значително да се оддалечат од прикажаните, кога, што по правило е случај, истовремено се присутни повеќе јони и други состојки. Само експерименти во секој поединечен случај можат да дадат јасна слика. Јасно е во секој случај дека особено кадмиумот не може да биде пресипитиран со NaOH под прифатливи трошоци, но дека употребата на сода овозможува едно квантитативно оддалечување во неутралното подрачје. Затоа, во многу случаи пресипитацијата со мешавина од NaOH и сода води до практични решенија. Може да дојде предвид и сепаратна пресипитација на Cd како сулфид.

Кај Zn, Cr и Al вишокот на NaOH доведува дури и до повратно растворување, на кое кај Zn и Cr може да му се излезе во пресрет со употреба на вар.

При самостојна пресипитацијата на Ag, Sn, и Pb се создаваат колоидални раствори. Потребен е натамошен третман на пр. преку коагулација со Fe или Al соли.

Важно е да по завршената пресипитација што е можно брзо се изврши одведување, бидејќи инаку pH - вредноста преку ефекти на повратно растворување пак може да опадне до 1,5 pH - точки. Како што беше порано опишано, во секој случај е упатно да се предвидат соодветни времиња за пост-реакција по дозирањето.

Од тоа за праксата произлегуваат следните особености на кои треба да се внимава:

1. Избор на најподесните неутрализациони средства за пресипитацијата, земајќи ги предвид сите метални јони содржани во отпадната вода со нивните соодветни концентрации,
2. Наместување на оптималната pH - вредност,
3. Земање предвид на влијанието на неутралните соли врз растворливоста на хидроксидите,

4. Земање предвид на опаѓањето на рН - вредноста после неутрализацијата.

Освен тоа треба да се утврди дали јоните на тешките метали се вистински растворени или пак се само маскирани преку создавање на комплекси. Во вториот случај тие се стабилни во растворите и тешко пристапни за пресипитација. Ова се однесува особено на хелатите (на пр. винска киселина, етилендиамин, квадрол, ТЕА, NTA и EDTA), кај кои е присутна повеќе од една функционална група во поволен просторен распоред, способна да гради комплекси.

Некои од овие комплекси може да бидат испресипитирани при високи рН - вредности, но често ќе биде потребна пресипитација како сулфид (на пр. со органо-сулфиди заради екстремно ниските растворни продукти на сулфидите). Бидејќи сулфидната пресипитација често се одвива fino-дисперзно, потребно е натамошно флокирање. Бидејќи вишоците на сулфиди и онака преку употреба на Fe треба да се врзат како FeS, истото може да се искористи за создавање на флокули.

Освен преку сулфидна пресипитација, може да се проба создавачите на комплекси да се разорат хемиски (на пр. цијанидите и тиосулфатите со NaOCl или пероксиди) или термички. Последното треба да се врши во согорни комори за специјален отпад.

6.3 Одвојување на масла и разбивање на емулзии

Прво треба да се направи принципелна разлика помеѓу

а) слободни масла, кои испливуваат на површината и затоа можат релативно лесно да се одвојат со помош на одвојувачи на масла, и

б) емулгирани масла, кај кои маслото и водата така се меѓусебно помешани што не доаѓа до самостојно одвојување на двете фази. Емулгирани масла затоа не можат да се отстранат со одвојувачи на масла. Агломерацијата на диспергираните маслени капчици е при тоа обично попречена со одредени адитиви, кои биле претходно додадени заради други причини.

Масло - вода емулзии настануваат често на пр. со обесмастување на метални површини, при што средствата за чистење ја имаат токму таа задача да ги прифатат маслата и мастите, или при работни процеси со дупчење и стругање, при што за ладење и подмачкување се употребуваат вода и специјални масла.

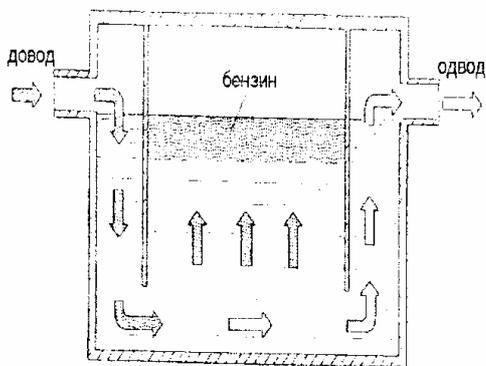
6.3.1 Одвојување на слободни масла

Овој проблем се совладува релативно едноставно и, на пр., веќе одамна се применува во сервисни работилници за моторни возила. Бидејќи таму исто така често пати освен слободни се наоѓаат и емулгирани масла, тоа, по правило, не е доволно само еден (класичен) одвојувач на масла за третман на водата. И овде важи: Секое одбегнување на причините за проблемот е подобро отколку дополнителното пречистување на отпадната вода.

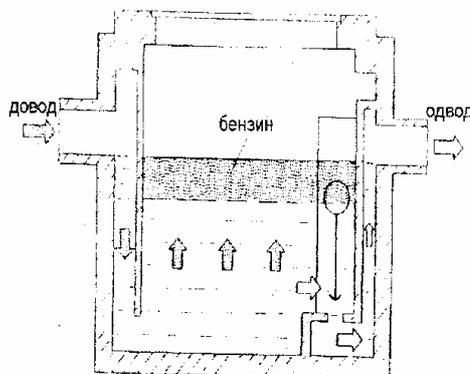
Одвојувачите на масла можат да се применат при така наречените лесни течности, кои, заради нивната помала специфична тежина во однос на водата, испливуваат на нејзината површина, бидејќи тие практично не се мешаат со водата.

Две изведби на одвојувачи на масла и бензин прикажани се на сликите 6.5 и 6.6. Пред секој од нив приклучен е задржувач на талогот - еден обичен седиментирачки базен - за да се избегне брзо зачепување на одвојувачите на масло. Во задржувачот на талогот, преку проширување на проточниот пресек, доаѓа до намалување на брзината на струењето пред одвојувачот на масло. За суштинското одвојување на материите стојат на располагање, зависно од големината и изведбата на одвојувачот, околу 3 до 7 минути. При тоа, потполното полнење со вода е претпоставка за функционалноста. Со порастот на слојот на масло, истиот мора периодично или континуирано да се испушти или испумпа.

Со оглед на денешните строги барања по однос на лимитните вредности на заостанатата содржина на масла во отпадната вода потребно е после класичниот одвојувач на масла да се предвиди и еден коалесцентен одвојувач на масла за најfino диспергираните (но не и емулгираните) слободни содржини на масла. Отпадна вода, претходно одмаслена до вредности од 100 до 500 ppm може на тој начин да се пречисти до вредност од 5 ppm остаточна содржина на масло, воколку не постојат емулгирани масла.



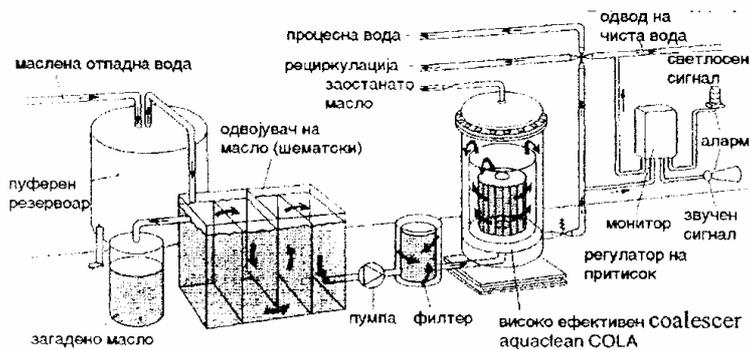
Сл. 6.5 Одвојувач на бензин и мазут (DIN 1999)



Сл. 6.6 Одвојувач на лесни течности со автоматски затворач

Со оглед на денешните строги барања по однос на лимитните вредности на заостанатата содржина на масла во отпадната вода потребно е после класичниот одвојувач на масла да се предвиди и еден коалесцентен одвојувач на масла за нај-fino диспергираните (но не и емулгираните) слободни содржини на масла. Отпадната вода, претходно одмаслена до вредности од 100 до 500 ppm може на тој начин да се пречисти до вредност од 5 ppm остаточна содржина на масло, воколку не постојат емулгирани масла.

Сл. 6.7 прикажува еден пример на коалесцер приклучен после еден класичен одвојувач на масла; помеѓу нив е приклучен еден филтер заради заштита од механички загадувања. Принципот на коалесцерот е на база на фина филтрација, при што за одвојувањето на фазите овде е меродавна разликата на густините на маслото и водата, во нормален случај, од 0.1 kg/l . Површината на филтерот е силно маслофилна, така да трагите од масло таму конгломерираат во капкички кои можат да се одвојат. Пречистената вода оди од внатре кон надвор низ филтерот, со што уделите на масло можат да се собираат внатре во кукиштето на филтерот и од таму да се извлечат.



Сл. 6.7 Интегриран коалесцентен одвојувач на масло

Сликата 6.7 прикажува една постројка со високоефектен коалесцер, кој се применува во индустријата за подготовка на процесна вода, односно за претходно пречистење на отпадни води со дефинирани протоци. Таа не е поволна за позначителни загадувања на водата и не е конципирана за одвојување на масла во каналски системи.

...

6.3.2 Декомпозиција на емулгирани масла

Цепењето на масло-во-вода емулзиите може да искрсне како самостоен проблем, но често е поврзано со едно претходно одвојување на слободни масла.

За тоа стојат воглавно следните постапки на располагање:

а) Хемиски постапки

- Разбивање со помош на соли (порано тоа беше често применувана метода, но денеска има сосема подредена улога заради недоволниот ефект на разбивање и големото засолување на водата).

- Разбивање со органски хемикалии (многу се пропагира, често се одвива во неутралната рН - зона, но условува високи материјални и персонални трошоци и е чувствителна по однос на составот на емулзијата и односот на мешањето).

- Разбивање со киселини, денеска најчесто применувана хемиска постапка, но која исто така условува употреба на хемикалии и засолување на водата. Често се одвива со паралелна или надоврзана флотација или евентуално термички постапки за забразувањето на одвојувањето на фазите.

б) Физички постапки

- Испарување, кое бара голем енергетски трошок и доведува до закорачување и корозиони проблеми, па затоа игра подредена улога.

- Коалесцентна постапка, која е подесна само за одвојување на слободни масла од нестабилни масло-вода мешавини, но не и за одвојување на масла од стабилни емулзии. Типична примена: Чистење на заостанати води (bilge water) од нафтени резервоари и бродови.

- Ултра филтрација (УФ) е доста етаблирана физичка постапка, бидејќи дава без хемиски додатоци обезмстен премаат, кој може да се врати во процесот на производството. УФ ќе се применува секогаш тогаш кога особините на отпадната вода тоа го дозволуваат (на пр. не при висок удел на цврсти состојци).

в) Хемиско-физички постапки

- Адсорпција: во поедини случаи (на пр. периодична појава на одредени количини на емулзија или при големи количини на вода со релативно ниско оптоварување < 300 mg/l) разбивањето на емулзијата и адсорпцијата може технички едноставно, но скапо, да се комбинираат.

Резимирано остануваат како битни постапки ултрафилтрацијата и, кога таа не може да се примени, декомпозицијата со киселина комбинирано со флотација.

6.3.2.1 Ултрафилтрација

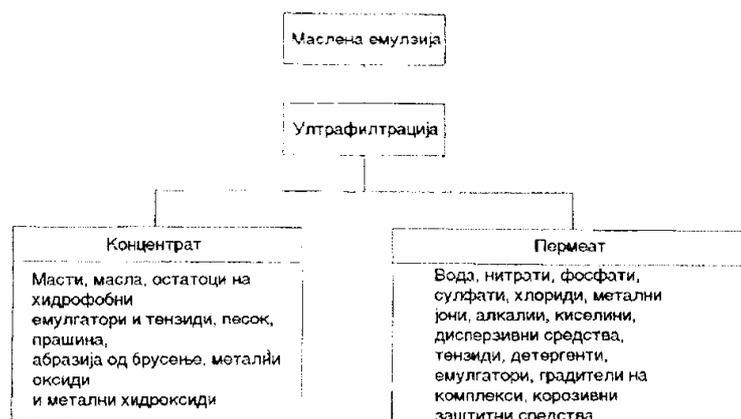
Ултрафилтрацијата ќе биде детално разгледувана подоцна во делот "механички постапки".

Строго земено, во вообичаена смисла кај оваа постапка се работи не за разбивање, туку за обезводнување на емулзијата - но тоа со добар успех. Со УФ може, на пр., една постоечка 1%-на концентрација на масло во отпадната вода да се зголеми на 40 до 50% во концентратот. Во концентратот може потоа, барем делумно, да настапи пак едно слободно одвојување на маслото од водата. Инаку можен е и понатамошен третман, а и согорувањето ветува успех.

Пречистениот филтрат содржи уште само остаточни содржини во подрачјето < 1 до 10 ppm (mg/l) масло, така да често пати ќе биде упатна некоја интерна употреба - евентуално после натамошни чекори на пречистување, на пример со повратна осмоза. Дека филтратот од една УФ не е навистина чист се гледа од сл. 6.8.

УФ има процесно-технички предности особено таму каде што хемиските средства за декомпозиција откажуваат: при многу стабилни - често тотално синтетички - масла за дупчење и режење.

Примената не е, се разбира, неограничена. На пр. горенаведената опасност од зачепување е една граница, но која со подесни техники делумно лесно може да се отстрани. Но покрај тоа, пречка може да биде исто така и отпорноста на мембраните по однос на растворни средства (во металопреработувачката индустрија секогаш можно) и чувствителноста по однос на неповолните особини на емулзијата.



Сл. 6.8 Состав на концентратот и пермеатот при ултрафилтрација после разбивањето на емулзијата.

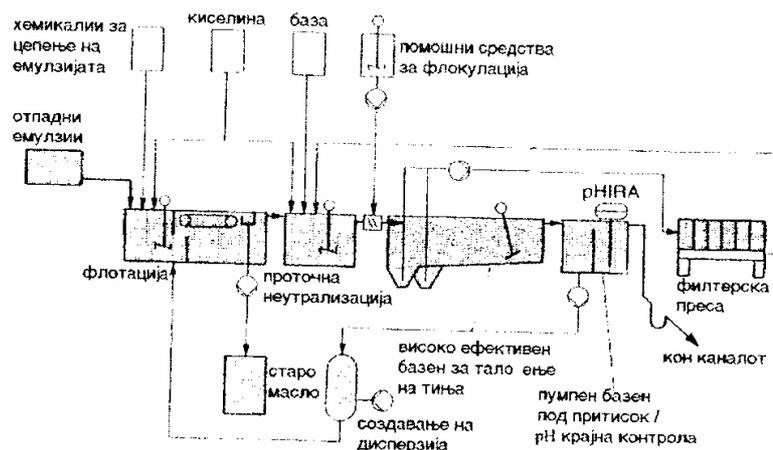
6.3.2.2 Разбивање со киселина плус флотација

Сл. 6.9 го прикажува принципот на една таква постројка, на која се надоврзува неутрализација и третман на тињата.

За појаснување:

По отстранувањето на грубите загадувачи преку претходно механичко чистење се врши најпрво хемиско разбивање на емулзијата во реакционата комора на флотационата постројка преку автоматско додавање на киселини или некои други органски хемикалии за разбивање на емулзијата.

Во следната флотациона комора, заради забрзување на процесот на одвојувањето на фазите масло - вода, се доведува дисперзија, т.е. со воздух под притисок заситена вода. При декомпресијата на дисперзијата главниот удел на воздухот наеднаш се ослободува во форма на мали меурчиња. Овие воздушни меурчиња се качуваат низ декомпозираната емулзија кон површината и доведуваат до испливување на прилепените маслени капкички.



Сл. 6.9 Двостепена декомпресиона флотација за разбивање на емулзија (ф-а Eisenmann)

Во однос на чистото разбивање со киселина, на овој начин времето на одвивањето на процесот се скратува за една петтина, а соодветно на тоа се редуцира исто така и потребата од простор.

Одвоеното масло со уште околу 50%-тен удел на вода автоматски се одведува и најчесто се користи за согорување. Киселата декомпозирана вода, пред да се одведе во канализацијата или водоприемникот, мора, заради пофтино пречистување, да се флокулира со додавање на метална сол и да се неутрализира, бидејќи остатокот на масло во декомпозираната вода може да вариира, зависно од составот на водата, помеѓу 50 и 500 mg масло/l. За неутрализацијата подобро е да се користи вар наместо натрон база (NaOH), бидејќи погонските трошоци се пониски, а тињата има подобри адсорптивни особини и полесно се филтрира.

За избор помеѓу алтернативите ултрафилтрација или разбивање со киселини може да се дадат следните препораки (ф-а Eisenmann):

- Ако водата после разбивањето треба да остане хемиски чиста, тогаш нема алтернатива за УФ.

- Во присуство на материи, кои можат да ја оштетат или блокираат мембраната, а чие отстранување не е исплативо заради превисоката концентрација, мора да се работи со киселинско разбивање на емулзијата.

- Во сите други случаи протокот ќе биде одлучувачкиот фактор за економичноста.

Пресечната точка на различните инвестициони и погонски трошоци лежи кај 5 m^3/h , при што јасно под тоа УФ, а јасно над тоа разбивањето со киселини плус декомпресиона флотација ќе има предност.