

Державний комітет промислової політики України

Український державний науково-дослідний вуглехімічний інститут “УХІН”

На правах рукопису

ТРЕГУБОВ ДМИТРО ГЕОРГІЙОВИЧ

УДК 662.74: 669.162.16: 628.543: 541.11

**ДЕСТРУКЦІЯ ХІМІЧНИХ СПОЛУК СТІЧНИХ ВОД ПРОЦЕСУ КОКСУВАННЯ
ВУГІЛЛЯ**

Спеціальність: 05.17.07 - Хімічна технологія палива
і пальномастильних матеріалів

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків, 2000 р.

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в УХІНі Державного комітету промислової політики України.

НАУКОВИЙ

КЕРІВНИК -

докт. техн. наук, с.н.с.,

Слободської Станіслав Олександрович, УХІН, головний науковий співробітник

ОФІЦІЙНІ

ОПОНЕНТИ -

докт. техн. наук, професор, Зубілін Іван Георгійович, УХІН, головний науковий співробітник

канд. техн. наук, с.н.с., Костенко Володимир Федосійович, ДержНДІ “УкрВОДГЕО” завідувач лабораторією

ПРОВІДНА

УСТАНОВА -

Національний університет “Львівська політехніка” Міністерства освіти і науки України

Захист дисертації відбудеться “28”березня 2001 року о 13⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.822.01 в Українському державному науково-дослідному вуглехімічному інституті “УХІН”.

Адреса: 61023, м. Харків, вул. Весніна, 7, УХІН.

З дисертацією можна ознайомитись у науково-технічній бібліотеці УХІНу: 61023, м. Харків, вул. Весніна, 12.

Автореферат розісланий “27” лютого 2001 року.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради,

кандидат технічних наук,

старший науковий співробітник

М. І. Рудкевич

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. Процес коксування кам'яного вугілля супроводжується утворенням шкідливих речовин, багато з яких потрапляють у склад стічних вод окремих технологічних цехів коксохімічного виробництва (КХВ). Коксохімічні стоки відрізняються значним вмістом токсичних солей, зв'язаного азоту у різних формах, органічних основ, ароматичних вуглеводнів і смол. Наявність поверхнево-активних речовин робить коксохімічний стік стійкою емульсійною системою. Найбільш ефективним методом знешкодження такого стоку є біохімічна обробка. Однак і метод біохімічного очищення має ряд недоліків, у тому числі необхідність попередньої підготовки стоків, які надходять на очищення, доочищення цих стоків, а також неповне видалення деяких органічних сполук, які не піддаються біоруйнуванню. Враховуючи особливості складу стоків КХВ, перспективним може бути застосування жорстких фізико-хімічних методів їх очищення. До числа останніх належать електрохімічні методи і, зокрема, спосіб електророзрядної обробки рідини.

Робота виконувалась згідно з тематичними планами НДР УХІНу в 1994 – 1997 р.р. (№ ГР 0194U044276, № ГР 0197U009202).

Мета і задачі роботи:

- обґрунтувати розробку нового способу деструкції хімічних сполук промислових стоків з використанням енергії об'ємного мікророзряду;
- визначити характеристики формування мікророзряду у взаємозв'язку з рівнем концентрації речовин, що забруднюють стоки;
- дослідити деструкцію хімічних сполук стічних вод на змінному, постійному і імпульсному струмі в режимі генерації мікророзрядів;
- визначити технічні умови, технологічні параметри і практичні напрямки застосування нового методу знешкодження стоків у КХВ;
- здійснити перевірку розробленого методу знешкодження забруднень стоків в дослідних умовах і дати йому техніко-економічну оцінку.

Наукова новизна одержаних результатів обумовлена всебічним аналізом способів і промислових технологій очищення стічних вод, вибором для досліджень перспективного у даній області техніки методу і приведеними в роботі новими даними по мікродуговому знешкодженню стоків КХВ. У дисертації вперше:

- Обґрунтовано наявність комплексу термохімічних процесів, що сприяють очищенню стоків КХВ при їх мікродуговій обробці. Інтенсивність деструкції хімічних сполук визначається сумарною площиною поверхні мікродуг. Процеси протікають за механізмами плазмохімічних, рідкофазних та парогазових термоокислювальних реакцій за участю активних окислювачів, в

першу чергу – атомарного кисню.

- Визначено умови ефективного впливу розряду на компоненти фенольних стоків за результатами моделювання мікродугового процесу на постійному, змінному та імпульсному струмі. Однозначний результат процесу термохімічної деструкції сполук досягнутий при питомій потужності живлення реактору на змінному струмі 13 Вт/см³, постійному – 16 Вт/см³, імпульсному – 1,6 Вт/см³.
- Теоретично і практично обґрунтовано напрямок інтенсифікації процесу термодеструкції стічних вод й істотного поліпшення його енергетичних показників при імпульсному режимі об'ємного мікророзряду. У таких умовах з'являються можливості обробки стоку при короткочасній тривалості імпульсу, потужність якого досягає 1 МВт. Застосування імпульсного вводу потужності дозволяє підвищити рівномірність обробки за рахунок збільшення площини реакційної поверхні.
- Отримані електричні характеристики процесу мікродугової обробки на діючій моделі формування одиничного мікророзряду. Виявлено, що при збільшенні електропровідності матеріалу електродів та амплітуди імпульсу напруги ефективність вводу потужності у мікророзряд підвищується і досягає 75 %.
- Встановлено взаємозв'язок між властивостями струмопровідних часток реактору і технологічними й енергетичними показниками процесу видалення з води фенолів і роданідів. Встановлені вимоги до якості коксу, як рухомого електроду. Визначено, що застосування більш електропровідних коксів фракції 5 – 7 мм з питомим електроопором мікродугового шару менш 0,06 Ом, дозволяє знизити витрати потужності до 7 % та підвищити ступінь видалення роданідів до 97 % при їх вихідному вмісті 1 г/дм³.
- Показана можливість повної ліквідації усіх органічних сполук, які містить сток КХВ, у тому числі, тих що не вилучаються при біообробці. За даними аналізу зі стоку повністю видалені такі речовини як фенантрен, флуорен, антрацен, аценафтен, метилнафталін, тіонафтен.
- Визначені питомі показники енерговитрат, що забезпечують високоефективний процес мікродугового очищення і визначають зв'язок продуктивності установки з особливостями її конструкції: питома потужність живлення реактору 2,6 – 2,9 Вт/см³, витрата води 0,1 – 0,14 дм³/чсм³, робоча питома електрична напруга 35 – 50 В/см, швидкість потоку води до 2 см/с, електроопір мікродугового шару коксу менш 0,06 Ом, фракція коксу 5 – 7 мм.

Практичне значення одержаних результатів.

Теоретичне обґрунтування умов формування об'ємного мікророзряду дає можливість практичного вибору параметрів ефективного очищення стоків КХВ. В роботі визначені економічно виправдані енергетичні витрати і технологічно вигідні режими процесу мікродугової обробки стоків. Розроблений процес дозволяє підвищити ступінь захисту навколишнього

середовища і рівень підготовки води для оборотних циклів у КХВ. Практичним результатом досліджень є можливість реалізації виконаних розробок у промисловості. Областю застосування розробленої технології можуть бути: стоки цехів виробництва фталевого ангідриду і сіркоочищення; доочищення стоку після біохіміобробки; очищення загальнозаводського стоку на стадії біохіміобробки; передочищення води перед біохімустановкою в аварійних ситуаціях.

На захист вноситься:

- теоретичне обґрунтування умов, що забезпечують можливість мікродугової обробки стоків КХВ в умовах об'ємного мікророзряду;
- результати мікродугової обробки штучних водних розчинів, а також виробничих стоків на змінній напрузі промислової частоти;
- запропонований механізм руйнування фенолів і роданідів внаслідок фізичної і хімічної дії мікродугових розрядів;
- розроблені методи електричного моделювання процесу мікродугової обробки води на постійному, змінному та імпульсному струмі;
- теоретичне і практичне обґрунтування поліпшення техніко-економічних показників обробки води на імпульсному струмі;
- результати знешкодження штучних розчинів і стоків КХВ в умовах імпульсної подачі напруги в зону мікродугової обробки води;
- оцінка впливу властивостей струмопровідних часток коксу на ефективність і енергетичні показники очищення стічних вод;
- варіант укрупненої дослідної установки для мікродугової обробки стоків і результати випробовувань розробленого робочого модуля.

Особистий внесок здобувача:

- автор керував та приймав безпосередню участь в організації та проведенні досліджень як у лабораторних, так і стендових умовах; при цьому особисто розробив:
- методику досліджень процесу очищення стоків у мікророзрядах;
- способи інтенсифікації процесів очищення в зоні мікророзрядів;
- різні типи мікродугових реакторів і забезпечив їх виготовлення;
- методики електричного моделювання мікродугового розряду;
- дослідно-промисловий реактор і забезпечив виготовлення й випробовування робочого модуля дослідного реактора;
- рекомендації з результатів виконаних досліджень.

Основні методологічні положення роботи. Прийнята в роботі методика проведення досліджень передбачає ефективність обробки води оцінювати за результатами аналізу вмісту

фенолів і роданідів (як найбільш представницьких і важкознешкоджуваних компонентів), а також шляхом визначення показника потреби кисню. Перманганатне окислювання застосоване як експрес-метод визначення ступеня руйнування органічних сполук, біхроматне – для технологічної характеристики розробленого методу очищення. Для оцінки якості рухливих електродів (коксу) використаний метод УХІНу.

Апробація роботи. Головні положення роботи доповідались та обговорювались на засіданнях науково-технічної ради УХІНу (м. Харків, 1997 р.), Діпрококсу (м. Харків, 2000 р.), на технічній нараді “Запоріжжкокс” (м. Запоріжжя, 1996 р.) та АТЗТ “Харківський коксовий завод” (м. Харків, 2000 р.), на VIII Міжнар. науково-тех. конф. "Экология и здоровье человека. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов." (АР Крим, м. Щьолкіно, 2000 р.).

Публікації. По темі дисертації опубліковано 6 наукових статей.

Обсяг роботи. Дисертаційна робота складається з вступу, 7 розділів, висновків, налічує 152 стор., у тому числі 24 таблиці (10 стор.), 31 рисунок (30 стор.), 6 додатків (7 стор.), список використаної літератури із 140 джерел (12 стор.).

ЗМІСТ РОБОТИ

СТАН І ПЕРСПЕКТИВИ РОЗВИТКУ ТЕХНОЛОГІЙ ЗНЕШКОДЖЕННЯ ХІМІЧНИХ СПОЛУК СТОКІВ КОКСОХІМІЧНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ

Зі стоків, що утворюються у КХВ, фенольні води в екологічному відношенні найбільш небезпечні. Це визначається високим вмістом високотоксичних речовин, що їх складають (фенолів, ціанидів, роданідів, аміаку, масел і ін.) і які важко піддаються очищенню.

Аналіз методів доочищення стоків КХВ показав, що серед них:

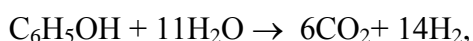
- а) найбільшу гнучкість процесу очищення мають електрохімічні і деякі фізико-хімічні методи;
- б) найменш складну технологію мають електрохімічні методи;
- в) жоден з розглянутих методів не забезпечує очищення промислових стоків до рівня, достатнього для реалізації оборотного водопостачання або скидання стоку у водоймище;
- г) найкращі показники мають передова біохімічна технологія і комплексне електрохімічне очищення;
- д) в електрохімічних методах глибоке очищення досягається за рахунок дії комплексу паралельно-послідовно протікаючих процесів, а найбільш ефективною технологією є обробка стоків в електророзрядах. Проте, літературні дані свідчать, що для очищення промислових стоків ці методи не знайшли доки широкого застосування.

Електродуговий розряд забезпечує введення високої питомої потужності у процесі знешкодження стічних вод. Але недостатня рівномірність обробки не дозволяє створити промислові реактори необхідної продуктивності при великих обсягах стоків, які оброблюються. Кращі технологічні умови створює мікродуговий розряд, що дозволяє здійснити обробку води в апаратах промислового типу.

ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ПРОЦЕСУ ДЕСТРУКЦІЇ ХІМІЧНИХ СПОЛУК ПРИ МІКРОРОЗРЯДНІЙ ОБРОБЦІ СТІЧНИХ ВОД КОКСОХІМІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА

Мікророзряд у рідині виникає при протіканні електричного струму в засипці рухливого електропровідного матеріалу. У місцях контакту часток утворюються численні плазмені канали, свого роду мікрореактори, з тиском до 100 МПа і температурою більш 5000 °С. У цих умовах формується комплекс фізичного і хімічного впливів на забруднюючі воду домішки, відповідно стадії розвитку розряду.

Активний розряд приводить до руйнування хімічних сполук, утворення активних окислювачів і молекулярних уламків, що потім вступають у вторинні реакції з утворенням нетоксичних сполук, аж до двооксиду вуглецю, сульфатів, азоту і води. Процеси окислювання протікають за механізмами плазмохімічних, електрохімічних, термоокислювальних, фотохімічних та вторинних реакцій. Одним з основних джерел активних елементів є вода, що у зоні розряду розкладаються до атомарного кисню і водню. У загальному вигляді процес окислювання фенолів і роданідів внаслідок дії мікродуг можна представити:



Реакції, що протікають у зоні розрядів, можуть бути інтенсифіковані за рахунок впливу “активного хлору”, озону, молекулярного кисню, пероксида водню й ультрафіолетового випромінювання.

Дані досліджень зміни складу стоку при його мікродуговій обробці, а також аналізу газової фази, відповідають обґрунтованому механізму очищення води.

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ДЕСТРУКЦІЇ ХІМІЧНИХ СПОЛУК СТІЧНИХ ВОД У ЗОНІ ОБ'ЄМНОГО МІКРОДУГОВОГО РОЗРЯДУ

Дослідження процесів мікродугового впливу на шкідливі компоненти води здійснені з

використанням напруги промислової частоти в реакторах різних конструкцій, що дозволяють проводити реакції, як у дифузійній, так і в кінетичній області.

На першій стадії обробку води у мікророзрядах проведено в апаратах періодичної дії. Лабораторні дослідження підтвердили можливість глибокого очищення штучних розчинів і стоків КХВ. Але було виявлено ряд недоліків, які зв'язані з непродуктивною витратою енергії на нагрівання води і нестійкістю мікророзряду.

Процес очищення було інтенсифіковано у апаратах проточного типу з “примусовим” розпушенням засипки рухливих електродів, що ініціює виникнення плазменого каналу з меншими енерговитратами.

Очищенню піддавали розчини фенолу кристалічного й амонію роданістого. Найкращі результати досягнуті у багатосекційному апараті з вібротехнічною інтенсифікацією мікродугового розряду. У залежності від вихідної концентрації розчинених речовин, ступінь вилучення фенолів склала 60 – 80 %, роданідів до 90 – 98 %.

Дослідження на промисловій частоті були довершені на стендовій установці (рис.1.) з реактором колонного типу 1 безперервної дії з гідропульсаційною системою інтенсифікації мікророзряду 2.

Установлено, що мікродугова обробка штучних розчинів, які містять

Рис.1.

Схема укрупненої стендової установки

більш 100 – 150 мг/дм³ фенолів, має порівняно високий темп вилучання фенолів на першій стадії обробки, рис.2. При вихідній концентрації фенолу менш 100 мг/дм³ ступень очищення зростає і досягається практично повне видалення фенолу з розчинів.

Інтенсивність вилучання фенолів і роданідів при обробці фенольного коксохімічного стоку знижується. Дослідження показали, що ефективність знешкодження стоків залежить, головним чином, від величини підведеної до реактора електричної потужності. Максимальне вилучання фенолів, виражене у відсотках від вихідного вмісту їх у стоку, склало 53,4 %. Відповідно, вилучання роданідів досягло 65,8 %, а потреба кисню зменшилася на 40,4 %.

Очищення промислових стоків істотно поглиблюється при доданні в оброблювану воду NH₄Cl, який розкладається в мікророзрядах з утворенням “активного хлору”. Обробка води в однакових умовах, але з добавкою 300 мг/дм³ NH₄Cl, підвищує глибину очищення від фенолів на 24,5 %, роданідів – на 28,3 % і окислювання на 20,6 %.

Важливими уявляються результати досліджень на стійкість мікроорганізмів при обробці стоків, що пройшли біохімічного очищення. Повне знезараження стоку досягається при нетривалій мікродуговій обробці (3 – 7 хв) і витраті електроенергії близько 6 кВт·год/м³.

Оцінюючи результати мікродугової обробки води з використанням напруги промислової частоти, можна відзначити підвищену витрату

Рис.2.

Мікродугова обробка розчинів

при вихідній концентрації фенолу, мг/дм³ 1 – 700; 2 – 515; 3 – 350; 4 – 250; 5 – 104

електроенергії, недостатню інтенсивність процесу очищення і порушення режиму обробки води через її нагрівання до температур кипіння. Це обумовило необхідність проведення досліджень для обґрунтування механізму і особливостей формування мікророзряду з метою визначення умов інтенсифікації процесу очищення і поліпшення його енергетичних показників.

ІНТЕНСИФІКАЦІЯ ПРОЦЕСУ ДЕСТРУКЦІЇ ХІМІЧНИХ СПОЛУК СТІЧНИХ ВОД У ЗОНІ ІМПУЛЬСНОГО МІКРОДУГОВОГО РОЗРЯДУ

Можливість керування інтенсивністю хімічних реакцій, енергоємністю утворення й ефективністю розряду визначається умовами і способом його організації. Співвідношенню електричних опорів у системі рухливий електрод – мікродуга – стічна вода відповідає розподіл підведеної в ці зони енергії. За результатами моделювання мікророзряду теоретично обґрунтовано переваги імпульсного режиму живлення реактору. Такий режим обробки стоків дозволяє підвищити амплітуду та зменшити тривалість дії напруги. При збільшенні напруги зростає енергомісткість розряду і гарантується швидкий пробій усіх перехідних контактів між електродами без додаткових заходів. При цьому зростає площа реакційної поверхні.

Комплекс досліджень, виконаних на стендовій установці з використанням різних джерел живлення, підтвердив вірність висунутих теоретичних положень. Так, питома електрична потужність початку генерації розряду в імпульсному режимі складає 1,6 Вт/см³, проти 13 і 16 Вт/см³ – для джерел змінного та постійного струмів, відповідно, тобто знижується в 8 – 10 разів.

МІКРОДУГОВА ОБРОБКА СТІЧНИХ ВОД У РЕЖИМІ ІМПУЛЬСНОГО ВВЕДЕННЯ ПОТУЖНОСТІ

Для дослідження процесу очищення води в імпульсному режимі виготовлено блок живлення, формуючий імпульси з тривалістю 0,1 – 0,4 мс, частотою проходження до 50 Гц і амплітудою 800 – 1000 В.

Дослідження показали, що збільшення напруги джерела живлення на 25 %, за однакових інших умов, дає можливість підвищити глибину очищення більш ніж у два рази. Аналогічний ефект має місце при збільшенні частоти проходження імпульсів. Обробка стоку КХВ протягом 20 хв при частоті 24 Гц дозволяє вилучити 99 % фенолів, що на 30 % вище ніж при 12 Гц. Глибоке очищення відбувається при обробці води як з великим, так і з малим вмістом токсичних сполук. Досягнуте практично повне видалення органічних сполук і більш 90 % роданідів.

За результатами експериментів визначено діапазон вмісту домішок, забруднюючих стоки КХВ, що дозволяє ефективно їх видаляти з мінімальними (до 15 – 25 кВт·год/м³) витратами енергії. Для роданідів він складає 400 – 600 мг/дм³, фенолів – 200 – 500 мг/дм³.

Ефективність обробки води залежить не тільки від технологічних і електричних характеристик системи, але і властивостей електродів, води, що оброблюють, а також геометрії робочої ячейки реактора.

Визначено, що ефективна генерація мікродуг стає можливою, якщо мікродуговою шар має питомий електроопір (ПЕО) 0,2 Ом·м. Однак використання коксів з ПЕО засипки 0,06 Ом·м дозволяє поглибити вилучення роданідів до 97 % і скоротити втрати потужності на нагрівання води до 7 %. Такі кокси мають хімічну активність – 16 %, термомеханічну міцність – 81% і стирання – 0,4 мг/г·хв.

Для організації процесу очищення стоків КХВ перспективне застосування коксу дрібних фракцій (<10 мм), як об'ємного електроду.

Дослідження процесу імпульсного очищення в залежності від відстані між струменевими електродами і довжини реакційної зони дозволило визначити технологічні параметри інтенсивного вилучення роданідів. Найбільш ефективними виявилися наступні режими обробки: питома потужність живлення реактору 2,6 – 2,9 кВт·год/см³, витрата води 0,1 – 0,14 дм³/г·см³, робоча питома електрична напруга 35 – 50 В/см, швидкість потоку води до 2 см/с, ПЕО мікродугового шару коксу 0,06 Ом·м, фракція коксу 5 – 7 мм.

Характеризуючи імпульсний режим мікродугової обробки стоків,

Рис.3.

Ефективність мікродугового вилучення фенолів (2,4) і роданідів (1,3)

у режимі імпульсного підведення потужності (1,2) і на перемінній напрузі (3,4).

можна відзначити, що у порівнянні з використанням сітьової напруги, досягається більш глибокий ступінь очищення води від фенолів і роданідів (рис.3.), а витрата енергії знижується більш ніж у

15 разів.

РОЗРОБКА ДОСЛІДНОЇ УСТАНОВКИ З РЕАКТОРОМ ЕЛЕКТРОІМПУЛЬСНОГО ВПЛИВУ НА ХІМІЧНІ СПОЛУКИ СТІЧНИХ ВОД

За результатами лабораторних досліджень і стендових випробувань розроблена дослідно-промислова установка мікродугового очищення стічних вод, реактор якої схематично зображено на рис.4.

З метою визначення умов і технологічного регламенту обробки води був виготовлений робочий модуль розробленого апарату і проведена серія його випробувань при очищенні промислових стоків. У результаті однократної обробки стічної води досягнуте вилучення фенолу при його вихідній концентрації 45 мг/дм³ і продуктивності очищення 2 м³/год. Приведена хроматограма (рис.5.) свідчить, що очищена вода вільна не тільки від фенолів, але і від інших органічних сполук, що входять до складу стоку, у тому числі – нафталіну, гомологів нафталіну, аценафтену, дифеніленоксиду й ін. Після відстою вода прозора і цілком позбавлена запахів коксохімічних продуктів.

За результатами випробувань робочого модуля встановлені основні характеристики дослідного реактора:

| | |
|---|-----------|
| потужність, споживана робочим модулем, квт _____ | 300 - 400 |
| витрата електроенергії, квт·год/м ³ _____ | 15 - 20 |
| продуктивність установки, м ³ /год _____ | до 20 |
| амплітуда робочої напруги, В _____ | 550 |
| амплітуда робочого струму, А _____ | 500 |
| тривалість імпульсу, мс _____ | 0,4 - 1 |
| початкова концентрація домішок, г/дм ³ _____ | 0,2 - 1 |
| ступінь очищення від фенолу, % _____ | до 99 |
| ступінь очищення від роданідів, % _____ | до 95 |
| об'єм рухливих електродів, м ³ _____ | 0,12 |
| зношування електродного матеріалу, г/квт·год _____ | до 5 |
| нагрівання стічної води, °С _____ | 30 – 35 |

Рис.4.

Дослідний реактор електроімпульсного очищення стічних вод.

Розробка робочого проекту реактора передбачена Гіпрококсом, а його впровадження на

Запорізькому коксохімічному заводі.

Результати дисертаційних досліджень затверджені до включення в учбові курси лекцій НТУ “ХП” “Технологія термохімічної переробки горючих копалин” та “Проектування засобів захисту навколишнього середовища”.

Рис. 5.

Хроматограми вихідної (а) і обробленої (б) стічної води.

ЕКОНОМІЧНА ОЦІНКА ПРОЦЕСУ МІКРОДУГОВОГО ЕЛЕКТРОІМПУЛЬСНОГО ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД

У роботі показано, що мікродугова обробка дозволяє ефективно вилучати зі стоків КХВ роданіди, смоли, масла, феноли й інші органічні сполуки. З врахуванням цього, передбачено кілька напрямків впровадження розробленого методу у процес очищення стоків КХВ.

Доочищення перед біохімустановкою мікродуговим методом – ефективний спосіб приведення якості стічної води до встановлених норм для стоку, що надходить на очищення. Додатковий ефект такої обробки полягає в вилучанні високотоксичних речовин, що не піддаються біоруйнуванню.

Для оцінки економічної доцільності практичного застосування розробленого процесу проведено розрахунок усіх затрат у порівнянні з найбільш ефективним методом комплексного знешкодження стоків КХВ – біохімообробкою. Отримано позитивний результат такого розрахунку. Однак на першій стадії промислового впровадження ми пропонуємо використання цього методу для очищення локальних стоків, а також доочищення загального коксохімічного стоку. Перспективно застосування цього методу для знешкодження стоків, насичених різноманітними токсичними органічними сполуками, які заважають біоочищенню. До таких стоків належать води цеха фталевого ангідриду, віджимні води смолопереробного цеху, надлишкові води циклу кінцевих газових холодильників, газовий конденсат сірководневого газу, води об’єднаної насосної. Більшість з цих стоків мають високий вміст хлоридів, що буде інтенсифікувати процес мікродугового очищення. Здатність розробленого методу до руйнування роданідів та тіосульфатів дозволяє застосовувати його для знешкодження спрацьованих розчинів сіркоочищення.

Можливості методу мікродугової обробки дозволяють використовувати його для доочищення і знезараження стоку після біохімустановки. Сучасна технологія біохімоочищення стоку КХВ досягає величини ХПК близько 200 мг/дм^3 , яка частково визначається наявністю в обробленій воді не вилучених високотоксичних сполук. Розроблений метод знижує ХПК до $15 - 20 \text{ мг/дм}^3$ і

ліквідує токсичність стоку. Для такої обробки достатня витрата електроенергії 10 кВт·год/м³.

ВИСНОВКИ

1. На підставі аналізу сучасного стану проблеми знешкодження стоків КХВ показано, що розроблені способи і промислові технології не дозволяють одержати стік, відповідаючий нормам очищення. Аргументовано доцільність використання електрохімічних технологій. Найбільш перспективною уявляється обробка стічних вод електричним розрядом. Теоретично обґрунтоване протікання комплексу термічних і електрохімічних процесів у мікророзряді з утворенням високоактивних молекулярних уламків. Наступні реакції окислювально-відновного характеру забезпечують перетворення речовин, що забруднюють фенольні води, до нетоксичних продуктів.
2. Мікродугова обробка стоків КХВ з використанням перемінної напруги промислової частоти супроводжується її очищенням від органічних сполук і роданідів. Однак, відзначені при цьому непродуктивні витрати енергії на формування розряду, не дозволяють забезпечити необхідний ступінь очищення і приводять до великих витрат електроенергії, що досягають 200 кВт·год/м³.
3. Теоретично обґрунтовані і за результатами електричного моделювання підтверджені переваги формування мікродугового розряду на імпульсній напрузі. Імпульсне введення електричної потужності дозволяє інтенсифікувати процеси окислення і підвищити глибину очищення води, а також істотно зменшити питому витрату електроенергії з 15 – 17 до 1,6 – 2,9 Вт/см³ у порівнянні з результатами обробки води на перемінній напрузі промислової частоти.
4. Запропоновані методи моделювання і розрахунку умов формування мікродугового розряду дозволили установити основні параметри процесу очищення води, у тому числі режим електроживлення реактора і його геометрію, залежність від температури в реакційній зоні, електропровідності рідинного середовища і струмопровідного ланцюга часток вуглецевої засипки.
5. Ступінь вилучення фенолів і роданідів зі стоків КХВ в імпульсному режимі обробки води залежить від їх вихідної концентрації, величини імпульсної напруги і частоти проходження імпульсів. Найбільш ефективно руйнування фенолів відбувається при вихідній концентрації в межах 20 – 1000 мг/дм³, а роданідів – 200 – 900 мг/дм³. Збільшення напруги з 800 до 1000 В, або частоти з 12 до 24 Гц дозволяє більш ніж у два рази поглибити очищення стоку.
6. Імпульсна мікродугова обробка забезпечує практично повне очищення води як з високою вихідною концентрацією фенолів (до 1000 мг/дм³), так і з незначним його вмістом (менш 20 мг/дм³). При цьому досягається вилучення усіх органічних сполук, що містить стік КХВ, у тому числі тих, котрі не піддаються біоруйнуванню. Процес протікає найбільш ефективно при питомій витраті потужності порядку 2 Вт/см³. Глибоке очищення від роданідів, у порівнянні з вилучанням

фенолів, при всіх інших рівних умовах, досягається при більш високій потужності, що складає 2,6 – 2,9 Вт/см³.

7. Обґрунтовано застосування кам'яновугільного коксу як рухливих струмопровідних електродів і встановлена залежність ефективності очищення й енерговитрат від властивостей використаного коксу. Рекомендується застосовувати кокс, що має наступні параметри якості (по методу УХІНу): реакційна здатність – 15 – 17 %, термомеханічна міцність – 80 – 83 %, швидкість стирання – 3,5 – 4,0 мг/г·хв, питомий електроопір 0,04 – 0,08 Ом·м.

8. За результатами роботи запропонована конструкція дослідно-промислової установки мікродугового очищення стоків. Випробування робочого модулю розробленої дослідно-промислової установки дозволили виявити основні техніко-економічні параметри процесу і підтвердили можливість очищення води від органічних забруднень і роданідів при витраті енергії близько 15 кВт·год/м³. Розроблені вихідні дані для проектування реактору продуктивністю до 20 м³/год.

9. Розроблений процес знешкодження промислових стоків коксохімічного виробництва одержав позитивну оцінку за результатами розрахунку техніко-економічної ефективності.

Слободской С.А., Трегубов Д.Г. Микродуговая очистка сточных вод // Кокс и химия. – 1997. - № 6. – С. 30 – 32.

Трегубов Д.Г., Слободской С.А. Исследование электрических характеристик микродугового разряда в процессе очистки сточных вод // Кокс и химия. – 1997. - № 9. – С. 32 – 34.

Трегубов Д.Г. Влияние качества кокса на процесс микродуговой очистки сточных вод // Углекислотный журнал. – 1999. - № 1 – 2. – С. 51 – 54.

Трегубов Д.Г. Состояние и перспективы развития технологий очистки сточных вод коксохимической промышленности (обзор) // Углекислотный журнал. – 1999. - № 3 – 4. С. 55 – 61.

Трегубов Д.Г. Интенсификация процесса микродуговой очистки сточных вод при импульсном вводе мощности // Вестник ХГПУ. Серия НРСТ. – 2000. - № 82. – С. 2-4.

Трегубов Д.Г. Деструкция химических соединений сточных вод коксохимического производства в микродуговых разрядах // Сборник трудов VIII Междунар. научно-тех. конф. 12 – 16 июня 2000 г., г. Щелкино, АР Крым "Экология и здоровье человека. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов." – Харьков: ЧП "Сергеев", 2000. – С. 735-737.

Трегубов Д.Г. Деструкція хімічних сполук стічних вод процесу коксування вугілля. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.07 – хімічна технологія палива і пальномастильних матеріалів. – Український державний науково-

дослідний вуглехімічний інститут Державного комітету промислової політики України, Харків, 2000.

Дисертація присвячена питанням захисту водного басейну. Розроблено ефективний метод очищення стічних вод на основі дії електричних мікророзрядів. Досліджено процес мікродугової деструкції хімічних сполук коксохімічних стоків на модельних і реальних розчинах при впливі перемінної напруги. Запропоновані і досліджені способи інтенсифікації мікродугового розряду. Теоретично аргументований, підтверджений розрахунками та експериментально спосіб підвищення ефективності мікродугової деструкції хімічних сполук стічних вод в імпульсному режимі введення електричної потужності. Отримано технологічні характеристики й умови ефективного режиму обробки. Розроблено дослідно-промисловий реактор мікродугового знешкодження стічних вод. Показана можливість глибокого очищення стічних вод від фенолів, масел, інших органічних сполук і роданідів. Розглянуто варіанти використання методу в схемах очищення стічних вод коксохімічного виробництва. Одержана позитивна оцінка процесу за результатами розрахунку техніко-економічної ефективності.

Ключові слова: стічні води, феноли, масла, роданіди, мікродуговий розряд, інтенсифікація деструкції, дослідно-промисловий реактор.

Tregubov D.G. Thermochemical transformations of the waste water substances in microarc discharges. – Manuscript.

Dissertation for the scientific degree of Candidate of Sciences (Engineering) on speciality 05.17.07 – chemical technology of fuel and lubricating materials. – The Ukrainian State Research Institute for Carbochemistry, the State Committee of Industrial Policy of Ukraine, Kharkov, 2000.

The dissertation is devoted to protection of water reservoir. The method of treatment of the waste water by the action of the electric microarc discharges is developed. The process of microarc destruction of chemicals of waste water is investigated on model and real solution when the variable voltage is used. The ways of intensification of microarc discharge are proposed and investigated. The method of raising efficiency in microarc destruction of chemicals compounds in waste water of the waste water by the pulse electric power input is theoretically studied and confirmed by the calculations and experiments. The technology characteristics and efficient treatment conditions are obtained. An experimental-industrial reactor for the effluent microarc cleaning is developed. The possibility is shown for thorough removing of phenols, oils, another organic compound and rhodanides from waste water. The versions of using this method in waste water treatment schemes at coke works are examined. The process is positively estimated based on the calculation of economic efficiency.

Key words: waste water, phenols, oils, rhodanides, microarc discharge, destruction intensification, experimental-industrial reactor.

Трегубов Д.Г. Деструкция химических соединений сточных вод процесса коксования углей. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.07 – химическая технология топлива и горючесмазочных материалов. – Украинский государственный научно-исследовательский углехимический институт Государственного комитета промышленной политики Украины, Харьков, 2000.

Диссертация посвящена вопросам защиты водного бассейна. Проведен анализ современного состояния технологий водоочистки коксохимического производства (КХП). Показана перспективность использования электрохимических методов и, в частности, энергии электроразрядов для обезвреживания стоков КХП. Определены физико-химические условия, которые возникают при электродуговой обработке жидкостей. Акцентировано внимание на факторах электрообработки, перспективных для технологического использования в процессах удаления из стоков органических и неорганических соединений. Показано, что основные процессы деструкции протекают по механизмам термохимических превращений на границе раздела фаз электрическая дуга – сточная вода.

Разработан эффективный метод обезвреживания сточных вод на основе действия электрических микрозарядов. Исследован процесс микродуговой деструкции химических соединений стоков КХП на модельных и реальных растворах при воздействии переменного напряжения. Показана возможность полного удаления фенола из раствора, а также глубокого обезвреживания стока, прошедшего биохимическую обработку. Предложены и исследованы способы интенсификации микродугового разряда. Определено, что глубокая очистка сточных вод коксохимического производства с помощью микродуговой обработки на переменном токе промышленной частоты возможна только при высоких затратах электроэнергии. Поэтому, теоретически аргументирован, подтвержден расчетами и экспериментально способ снижения энергозатрат и повышения эффективности микродуговой деструкции химических соединений сточных вод в импульсном режиме ввода электрической мощности. Исследованы режимы формирования микродугового разряда на переменном, постоянном и импульсном токах во взаимосвязи с эффективностью обезвреживания стоков КХП. Достигнуто снижение расхода электроэнергии на процесс очистки при импульсном электропитании реактора.

Исследовано влияние условий импульсной микродуговой обработки на качество обезвреживания сточных вод. Определена зависимость процесса очистки от свойств подвижных электродов и размеров реакционного пространства. Получены удельные технологические характеристики и условия эффективного режима обработки. Глубокая очистка общезаводского стока коксохимического производства достигается при энергозатратах $15 - 20 \text{ кВтч/м}^3$. Доочистка

сточных вод, прошедших биохимическую обработку, требует расхода электроэнергии около 10 кВтч/м³.

Разработан опытно-промышленный реактор микродуговой очистки сточных вод. Показана возможность глубокой очистки сточных вод КХП от фенолов, масел, других органических соединений и роданидов.

Рассмотрены варианты использования метода в схемах очистки сточных вод КХП. На примере данных технико-экономического расчета очистки общезаводского стока на стадии биохимической обработки, обоснована целесообразность использования метода в промышленности.

Ключевые слова: сточные воды, фенолы, масла, роданиды, микродуговой разряд, интенсификация деструкции, опытно-промышленный реактор.

Відповідальний за випуск к.т.н., зав. коксовим відділом Е.І. Торянік

Підп. до друку 06.02.01. Формат 60×84 1/16. Папір офсетний. Гарн. “Таймс”. Друк офсетний.

Ум.-друк. арк. 1. Обл.-вид. арк. 1,25.

Тираж 100 прим.

Український державний науково-дослідний вуглехімічний інститут “УХІН”, 61023, м. Харків,
вул. Весніна, 7.

Надруковано ВПЦ “Контраст”

61166, м. Харків, пр. Леніна, 40, т. (0572) 19-49-13

Свідоцтво: ДК № 178 від 15.09.2000