

ВЛАСЕНКО НАТАЛІЯ

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
<https://orcid.org/0000-0003-0916-0898>
e-mail: vlaskenko05@yahoo.com

КОВАЛЕНКО ІРИНА

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
<https://orcid.org/0000-0002-0087-4926>
e-mail: dana_ecology@ukr.net

ЗУЛЬФІГАРОВ АРТУР

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
<https://orcid.org/0000-0003-2840-0607>
e-mail: sars2007@ukr.net

ПЕРСПЕКТИВИ ОЧИЩЕННЯ СТИЧНИХ ВОД МЕТОДОМ НЕЙТРАЛІЗАЦІЇ

Визначено, що знаходження балансу між економічними чинниками та хімічними методами є основним напрямом аналізу сучасного стану проблематики ефективної та економічно обгрунтованої очистки стічних вод з метою її якомога швидшого вирішення. Проаналізовано данні щодо обгрунтування вибору запропонованого методу очистки з використанням хімічної реакції нейтралізації. Виділяють два найбільш актуальних із методів нейтралізації: очищення за допомогою вапнякового молока та нейтралізацію кислот димовими газами.

Встановлено залежність ефективності процесу від хімічного складу, агрегатного стану (мокрый та сухий спосіб), та кількості реагенту. Кислотність середовища впливає на продуктивність процесу очищення стічних вод. Застосування методів нейтралізації дозволяє досягти ступеня очистки близько 85-90 % від вихідних концентрацій, щільність одержаних осадів значно зростає.

Ключові слова: нейтралізація, кислота, гідроксид, стічні води, нерозчинний илам.

VLASENKO NATALIYA, KOVALENKO IRYNA, ZULFIGAROV ARTUR

National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute"

PROSPECTS OF WASTEWATER TREATMENT BY THE NEUTRALIZATION METHOD

It has been determined that finding a balance between economic factors and chemical methods is a main focus of analyzing the current state of the issue of effective and economically justified wastewater treatment for its improvement. Data has been analyzed regarding the justification of the choice of the proposed treatment method using neutralization reactions. Two of the most relevant methods of neutralization are distinguished: treatment with a water solution of calcium hydroxide and neutralization with acidic flue gases. The use of 9% lime milk to neutralize sulfate-containing acidic wastewater results in the formation of precipitates and an acidity of the medium of 9.3 - 9.6. By using anions - flocculants, which bind with cations to form compounds with a moisture content of over 95%. They have a loose structure and low density.

Diluted $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, formed as a result of neutralization, subsequently crystallizes and densifies due to dehydration. The joint application of flocculants and alkaline reagents allows for a high rate of precipitate formation. The choice of flocculants is of fundamental importance: cationic flocculants have virtually no effect on the aggregation stability of the dispersive system, while anionic flocculants significantly enhance the precipitation process, although the amount of precipitate may account for 25-30% of the volume of the wastewater being neutralized. The optimal concentration of anionic flocculant is 4 - 6 mg/l, and the time is 1 hour. Increasing the concentration of wastewater and the duration of the neutralization process does not lead to a decrease in the volume of the sediment. The peak speed is reached between the 5th and 15th minute of the sedimentation process.

Dependence of efficiency of process is set on chemical composition, aggregate state (wet and dry method), and amount of reagent. Acidity of environment influences on the productivity of process of cleaning of effluents. Application of methods of neutralization allows to attain the degree of cleaning of about 85-90 % of initial concentrations

Key words: neutralization, acid, hydroxide, waste water, insoluble sludge.

Стаття надійшла до редакції / Received 21.07.2025

Прийнята до друку / Accepted 15.08.2025

Вступ

До сучасних методів очищення промислових стічних вод від іонів важких металів відносяться наступні узагальнені методи: механічні, фізико – хімічні, реагентні, електрохімічні, сорбційні, іонообмінні, біологічні методи та інші, а також комбінації на їх основі [1]. Значна кількість споруд, які очищають стічні води функціонують неефективно; щодо стічних вод промислових підприємств, враховуючи абсолютно різний характер забруднювачів та їх концентрації при порівнянні з цивільними джерелами забруднення [2]. Внаслідок цього, при потраплянні стічних вод підприємств у систему централізованих каналізаційних систем населених пунктів забруднюються водойми чималими концентраціями ПАР, шкідливими речовинами органічного та неорганічного походження [3].

Відсутність бажання виробництвами організовувати будівлі для очищення промислових стоків з економічних міркувань є однією з величезних актуальних проблем сьогодення [1]. Тому знаходження балансу між економічними чинниками та хімічними методами є основним напрямом аналізу сучасного стану проблематики з метою її якомога швидшого вирішення.

За рахунок доведення кислотності промислових стоків до 6,45 - 8,51 - значення близького до нейтрального можливо провести нейтралізацію. [4]. Таким чином за даним методом нейтралізують промислові стоки з $\text{pH} > 8,51$ (для лужного середовища) і з $\text{pH} < 6,45$ (для кислого середовища) [4], кислоти умовно поділяють на добре та погано розчинні. Очищення промислових стоків хімічними методами, які ґрунтуються на взаємодії забруднювача з реагентами, в результаті продукти реакцій - нерозчинний шлам або складові, які розпадаються на безпечні компоненти, що є джерелом подальшої переробки та мають економічну цінність [5-7].

Карбонати кальцію та магнію, а також суміші на їх основі можуть застосовуватись як фільтрувальні матеріали для нейтралізації, цей спосіб можна умовно віднести до мембранного. На локальних підприємствах подібні фільтри виступають в якості нейтралізаторів, через них з оптимальною швидкістю пропускають кислоти стоки [5, 6] та отримують осади.

У випадках, коли на виробничих циклах поряд існують побічні продукти основного та кислотного характеру може застосовуватись спосіб змішування. Але такий шлях ефективний тільки тоді, коли отримують достатню кількість обох компонентів. Найчастіше об'єм складових є нерівномірним, тому можуть застосовуватись накопичувальні резервуари, які повинні мати чималий розмір, це вагомий недолік способу змішування який враховують в технологічних схемах. Протягом доби найчастіше кислоти стоки відправляють без обмежень (їх кількість зазвичай значно більша), а лужні – порціями (2-3 рази за цей же період) [3, 6]. Рациональне використання обох складових дозволяє досягти незначних відхилень від показників нейтрального середовища на виході з резервуару, за рахунок цього вода може при необхідності повернутись в виробничий цикл.

Відображення відомостей про методи хімічної обробки (зокрема методу нейтралізації) промислових стоків в історичному та, найголовніше, сучасному контекстах дало можливість аналізу напрямів дослідження. В результаті розгляду знайдено суттєві відмінностей. Шляхом типізації об'єктів літературного дослідження з'ясовано, що очищення промислових стоків хімічним способом можливо в результаті реакцій або відновлення, або окислення, або нейтралізації.

Постановка завдання

Дослідження з економічної та екологічної точки зору можливості та доцільності застосування очистки промислових стоків шляхом нейтралізації.

Виклад основного матеріалу

Найбільш компромісним вирішенням проблеми очистки стічних вод промислових підприємств є впровадження безстічних виробництв на основі ресурсозберігаючих технологій, зокрема тих які ґрунтуються на безводних сучасних технологіях, що дає можливість створювати замкнуті процеси виробництва. Це один з провідних напрямів покращення водних потреб індустриальних виробництв. Перш за все необхідно брати до уваги різницю способів очищення промислових стоків хімічним методом, які засновані на хімічній взаємодії певних реагентів із забруднювачами, в результаті чого продукти реакцій стають або абсолютно безпечними для утилізації або перетворюються на нерозчинні шламові відходи, що мають економічну цінність як сировина для інших виробництв.

Одним з найбільш безпечних напрямів є використання реакцій нейтралізації – подібно до реакцій взаємодії кислоти з гідроксидом.. Під час процесу їх протікання фіксуються властивості кислот, такі, як зміна їх забарвлення під дією деяких розчинних фарбників-індикаторів, каталітична дія на деякі хімічні реакції (наприклад, інверсія цукрів), розчинювальна дія на активні метали (Mg, Zn і ін.), карбонати і деякі інші малорозчинні з'єднання, кислий смак водних розчинів, а також втрата всіх цих властивостей при реакціях з гідроксидами.

Реакція може відбуватися по-різному -до прикладу - аміак абсорбують розчинами, які мають кисле середовище; або розчини, які мають лужне середовище абсорбують газами з кислим середовищем; або міксують стічні води з кислим та лужним середовищем. Концентрація промислових стоків, їх об'єм, матеріальний та тепловий баланс впливають на вибір способу очистки. Осади, які утворюються в процесі нейтралізації, можуть якісно та кількісно залежати від концентрації і складу стічних вод, а також від способу очищення.

Якщо розглядати цю проблему з точки зору очистки стічних вод від іонів металів [4], то вибір способу нейтралізації значною мірою залежить від концентрації стічних вод та кислотності середовища, а також режиму подачі вод на нейтралізацію. Найчастіше використовують нейтралізацію за допомогою розчину вапна або водних суспензій вапняку. Ці реагенти рекомендують подавати у комплексі рівномірної подачі промислових стоків, pH яких наближається до 1-2.

Сірчану, азотну та хлорводневу кислоти, які є складовими промислових стоків нейтралізують шляхом фільтрування через шари крейди, вапняку, доломіту та інш. Вміст кислот в промислових стоках найчастіше складає 5 %, але іноді там де використовують органічні синтези концентрація може досягати більш ніж 45 %. Але окрім мінеральних кислот забруднення кислих стоків може бути обумовлено присутністю органічних: CH_3COOH , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{OH}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_7$.

Приклади кількісних реагентних витрат компонентів нейтралізації в залежності від типу кислотного забруднювача, що ґрунтуються на стехіометричних розрахунках наведені в Таблиці 1.

В останні роки використовують спосіб нейтралізації стічних вод димовим газом, які містять в собі в якості основного компоненту вуглекислий газ. З економічної точки зору застосування вуглекислого газу є доцільним - нерозчинні карбонати металів, що утворюються, значно ширше використовуються ніж хлориди та сульфати.

Таблиця 1

Співвідношення складових кількості реагенту, необхідних для нейтралізації кислотних розчинів

Реагуюча речовина	Кількісний склад реагенту, для реакції нейтралізації - на 100г кислоти		
	Сульфатна кислота	Хлоридна кислота	Нітратна кислота
Ca(OH) ₂	760	103	612
NaOH	852	111	653
CaCO ₃	105,2	141	814
MgCO ₃	912	116	715

Застосування 9 % вапнякового молока для нейтралізації сульфатвмісних кислих стічних вод веде до утворення зважених частинок в суміші та змінення рН до 9, 3 - 9,6. За рахунок використання флокулянтів з негативним зарядом, які зв'язуючись з катіонами утворюють осади, вологість яких приблизно 96-96%. Вони мають пухку структуру та низьку щільність.

Розбавлений CaSO₄*2H₂O, який утворюється в результаті нейтралізації, в подальшому кристалізується та ущільнюється за рахунок зневоднення. Спільне застосування флокулянтів та лужних реагентів дозволяє досягти високої швидкості утворення осаду. Принципове значення для нейтралізації сульфатвмісних кислих стоків має вибір флокулянтів: катіонні – практично не впливають на агрегатну стійкість дисперсної системи, аніонні – впливають – значно підсилює процес осадження, але кількість осаду може складати 25-30 % від обсягу стічних вод, які нейтралізували. Залежність об'єм осаду від часу процесу нейтралізації при застосуванні аніонного поліакріламідного флокулянта наведена в Таблиці 2.

Таблиця 2

Залежність об'єм осаду при застосуванні в процесі нейтралізації аніонного поліакріламідного флокулянта

Концентрація аніонного флокулянта, мг/л	Об'єм осаду, %						
	0 хвилин	5 хвилин	10 хвилин	15 хвилин	30 хвилин	45 хвилин	60 хвилин
0	100	81,1	69,6	56,3	46,1	34,7	30,2
2, 5	100	74,8	60,1	55	40	32,9	25,5
5	100	68,6	54,9	46,2	32,1	27,1	23,8
7,5	100	56,3	48,4	44,8	30,3	25,3	20,1
10	100	45,1	40,3	32,7	28,9	23,4	19,8
12,5	100	38,5	34,1	30,5	26,8	21	18,5
15	100	30,7	27,1	25,4	23,9	20,7	17,6
17,5	100	25,9	22,2	20,1	18,5	17,6	17,3
20	100	22,4	20,1	18,5	17,5	16,4	15,4

Оптимальна концентрація аніонного флокулянта складає 4 – 6 мг/л, та час - 1 година. Збільшення концентрації стічних вод та часу процесу нейтралізації не приводить до зменшення об'єм осаду. Пікова швидкість досягається 5 по 15 хвилину процесу осадження (Таблиця 2).

Досліджено вплив виходу на стаціонарний режим нейтралізатора: використання вапнякового молока дозволяє досягти оптимальних результатів швидше, ніж кальцинованої соди. Це можна пов'язати з тим що Ca(OH)₂ використовують у вигляді суспензії.

Один з практичних випадків використання методу нейтралізації - з високим рівнем внутрішнього виробництва, споживання та експорту вугілля на Сході Калімантану (Індонезія), результат економічної діяльності та екологічної шкоди став прямо пропорційним. Порушення абіотичного, біотичного та культурного факторів впливає на навколишнє середовище цього регіону, де є чотири покинутих шахти після видобутку корисних копалин, що оточені житловими районами та заповнені кислотним шахтним дренажем. Ідея його використання для очистки природної води дала можливість побороти проблему високої кислотності природних джерел, рН яких подекуди сягав значень від рН 2,8 до рН 3,3 і включав відносно низький рівень металу Fe і Mn.

Очистка промислових стоків від іонів важких металів може виконувалась методом флотації і фільтрації з використанням комплексоутворювачів (до прикладу: CH₃CH₂)₂N-C(S)-S-Na - діетилдітіокарбомат натрію) продуктами реакції виступають міцні нерозчинні комплекси металів. Застосування такого способу очистки для іонів міді дозволяє досягти до близько 85% ступеня очистки при

початковій концентрації 0,25 мг/л, залежить від кількості реагенту (гідроксиду натрію) на кислотності середовища.

Нейтралізація може протікати в реакторах для подачі повітря які оздоблені мішалкою, або тарілчастими та плівковими колонами, або розпилювачами. Реагенти подаються за допомогою вентилятора, потім мішалкою розподіляються та надходить всередину реактора, між водою і газами велика поверхня контакту, в результаті - процес нейтралізації достатньо швидкий. В якості реагентів застосовують гідроксиди калію, натрію, кальцію для нейтралізації магнезиту, доломіту. Для лужного методу нейтралізації використовують вапнякове молоко (10-16 %) через дешевизну. Його вводять в промислові стоки у вигляді порошку (сухий спосіб), або у вигляді розчину (мокрый спосіб). В осадах, що містять сірчану кислоту, при додаванні $\text{Ca}(\text{OH})_2$ виділяється гіпс - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Таблиця 3).

Таблиця 3

Співвідношення кислотності промислових стоків вапняковим молоком від часу нейтралізації

Час нейтралізації Хвилин	1	4	7	10	12	16	18	23	25
pH	2,5	3,5	5,2	6,8	6,7	6,2	6,85	7	6,9

Процес нейтралізації є досить ефективним та максимальні результати досягаються через 25-30 хвилин, кислотність середовища - pH = 6,9-7 – нейтральне.

За результатами лабораторних досліджень на вміст кислотних компонентів, внаслідок використання методу нейтралізації, додавання 25 г золи, що накопичувався як один з відходів оточуючих підприємств та містила високий вміст оксиду кальцію, до 1000 мл природної води з того регіону, можна підняти pH води до 8,7 завдяки процесу взаємодії з лужними компонентами, наприклад CaO , що призводить до знекислення. Цей також дав змогу збільшити вміст металу Fe до 13,1 мг/л завдяки осадженню гідроксиду тривалентного заліза при зниженні вмісту металу Mn до 0,38 мг/л.

Висновки

Проведено аналіз перспектив застосування методу нейтралізації для очищення промислових стоків, цей метод є доцільним та перспективним як з екологічної так і економічної точки зору. Варто виділити два найбільш актуальних: очищення за допомогою вапнякового молока та нейтралізацію кислими димовими газами. Раціональне використання компонентів дозволяє досягти незначних відхилень від показників нейтрального середовища після процесу нейтралізації, за рахунок цього вода повернутись в виробничий цикл.

Встановлено залежність ефективності процесу від хімічного складу, агрегатного стану (мокрый та сухий спосіб), та кількості реагенту. Кислотність середовища впливає на продуктивність процесу очищення стічних вод. Застосування методів нейтралізації дозволяє досягти ступеня очистки близько 85-90 % від вихідних концентрацій, щільність одержаних осадів значно зростає.

Література

1. Ковальчук В.А. Очистка стічних вод / Рівне : БАТ «Рівненська друкарня», 2002. – 622с.
2. Sunday A. Afolalu, Omolayo M. Ikumapayi, Temitayo S. Ogedengbe, Rasaq A. Kazeem, Adebayo T. Ogundipe Waste pollution, wastewater and effluent treatment methods // Materials Today: Proceedings. – 2022. - Vol. 62(6). – pp. 3282-3288. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.04.231>
3. Qasem, N.A.A., Mohammed, R.H. & Lawal, D.U. Removal of heavy metal ions from wastewater: a comprehensive and critical review // Clean Water. – 2021. – Vol. 4(36). <https://doi.org/10.1038/s41545-021-00127-0>
4. Ващук О.О., Власенко Н.Є., Зульфигаров А.О. Очистка стічних вод методом нейтралізації // Priority directions of science development. Abstracts of the 8th International scientific and practical conference. – Kyiv, April 18-20. - 2021. - pp.195-197.
5. Lestari Sri Rahayu, Maming Diansari, Pipi Diansari Acid Mine Drainage Management Plan and Utilization of Fly Ash as Neutralizing Agent (A Case Study of Post-Mining Pits in Palaran, East Kalimantan) // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, Volume 1272, 5th International Conference on Global Issues for Infrastructure, Environment and Socio-Economic Development. - Makassar, Indonesia, November 23-24. – 2023. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/1272/1/012012>.
6. Матвієнко Д. О., Власенко Н.Є Регенерація стічних вод методом нейтралізації // III International scientific and practical conference “Priority directions of science development”. - Lviv, December 28-29. - 2019. – pp. 209-212.
7. Kang J., Wang M. Modeling and Control of pH sn pulp and paper wastewater treatment process. // J. Water Resource and protection. 2009. Vol. 12. Pp. 122-127.

References

1. Kovalchuk V.A. Ochystka stichnykh vod / Rivne : VAT «Rivnenska drukarnia», 2002. – 622s.
2. Sunday A. Afolalu, Omolayo M. Ikumapayi, Temitayo S. Ogedengbe, Rasqa A. Kazeem, Adebayo T. Ogundipe Waste pollution, wastewater and effluent treatment methods // *Materials Today: Proceedings*. – 2022. - Vol. 62(6). – pp. 3282-3288. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.04.231>
3. Qasem, N.A.A., Mohammed, R.H. & Lawal, D.U. Removal of heavy metal ions from wastewater: a comprehensive and critical review // *Clean Water*. – 2021. – Vol. 4(36). <https://doi.org/10.1038/s41545-021-00127-0>
4. Vashchuk O.O., Vlasenko N.Ie., Zulfiharov A.O. Ochystka stichnykh vod metodom neitralizatsii // *Priority directions of science development. Abstracts of the 8th International scientific and practical conference*. – Kyiv, April 18-20. - 2021. - pp.195-197.
5. Lestari Sri Rahayu, Maming Diansari, Pipi Diansari Acid Mine Drainage Management Plan and Utilization of Fly Ash as Neutralizing Agent (A Case Study of Post-Mining Pits in Palaran, East Kalimantan) // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, Volume 1272, 5th International Conference on Global Issues for Infrastructure, Environment and Socio-Economic Development. - Makassar, Indonesia, November 23-24. – 2023. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/1272/1/012012>.
6. Matviienko D. O., Vlasenko N.Ie. Reheneratsiia stichnykh vod metodom neitralizatsii // *III International scientific and practical conference “Priority directions of science development”*. - Lviv, December 28-29. - 2019. – pp. 209-212.
7. Kang J., Wang M. Modeling and Control of pH in pulp and paper wastewater treatment process. // *J. Water Resource and protection*. 2009. Vol. 12. Pp. 122-127.