



ДОНСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ  
УПРАВЛЕНИЕ ДИСТАНЦИОННОГО ОБУЧЕНИЯ И ПОВЫШЕНИЯ  
КВАЛИФИКАЦИИ

Кафедра «Водоснабжение и водоотведение»

## **Учебное пособие** по дисциплине

# **«Технологии водоподготовки и очистки сточных вод на промышленных предприятиях»**

Автор  
Вильсон Е.В.

Ростов-на-Дону, 2016

## Аннотация

В учебном пособии излагаются в методы физико-химических и биологических процессов очистки и доочистки производственных сточных вод, приводится расчет сооружений, данные по последним достижениям российских и зарубежных исследователей в области совершенствования процессов и сооружений для очистки сточных вод. Данное пособие является дополнением к учебной литературе для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальности "Водоснабжение и водоотведение" и "Инженерная защита окружающей среды"

## Автор



канд.техн.наук,  
доцент  
Вильсон  
Елена Владимировна

## Оглавление

<b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>	<b>5</b>
<b>1. СОСТАВ И СВОЙСТВА ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД .....</b>	<b>6</b>
1.1 Характер загрязнений производственных сточных вод .....	6
1.2. Режим водоотведения и коэффициенты неравномерности .....	10
1.3. Особенности канализования промышленных предприятий .....	11
1.4. Условия выпуска производственных сточных вод в городскую сеть водоотведения и водоёмы .....	12
<b>2. УСРЕДНЕНИЕ СТОЧНЫХ ВОД.....</b>	<b>22</b>
<b>3. ОТСТАИВАНИЕ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД ...</b>	<b>29</b>
3. 1. Отстойники специального назначения .....	29
3.2. Интенсификация процессов отстаивания .....	32
<b>4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ .....</b>	<b>44</b>
4.1. Флотация .....	44
4.2. Адсорбция.....	55
4.3. Ионный обмен.....	67
4.4. Экстракция.....	79
<b>5. МЕМБРАННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ .....</b>	<b>86</b>
5.1. Обратный осмос и ультрафильтрация .....	86
5.2. Электродиализ .....	92
<b>6. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ .....</b>	<b>96</b>
6.1 Нейтрализация .....	96
6.2. Окисление и восстановление .....	104
<b>7.      БИОХИМИЧЕСКИЕ      МЕТОДЫ      ОЧИСТКИ</b>	
<b>ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД.....</b>	<b>121</b>
7.1 Биологическая очистка в естественных условиях ...	121
7.2. Биологическая очистка в искусственных условиях .	127
Особенности эксплуатации .....	130
7.3. Методы интенсификации процессов очистки в аэротенках .....	147



<b>8. ОЧИСТКА ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД ОТ СОЕДИНЕНИЙ АЗОТА .....</b>	<b>164</b>
<b>9. ДЕФОСФОТИЗАЦИЯ .....</b>	<b>180</b>
<b>Литература.....</b>	<b>192</b>

## ВВЕДЕНИЕ

Любое производство связано с потреблением водных ресурсов. Вода может либо входить в состав продукции, либо служить в производственных целях в качестве теплоносителя, реакционной среды и пр. В результате природная вода получает загрязнения, которые изменяют ее состав и свойства. Чтобы предотвратить возникновение стабильных процессов деградации и сукцессии природных гидросистем, производственные сточные воды должны быть подвернуты очистке. Задача по предотвращению поступления в водоемы загрязняющих веществ может быть решена внедрением более совершенных технологий производства продукции, рациональным использованием воды на предприятиях, а также созданием технологий очистки сточных вод, отвечающих требованиям современного уровня производства и состояния водных объектов. В процессах очистки производственных сточных вод используют различные методы, как физико-химические, так и биологические. Данное учебное пособие направлено на формирование у студентов рационального подхода к выбору технологий очистки, углубленному пониманию сути методов очистки производственных сточных вод и является дополнением к учебной литературе для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальности "Водоснабжение и водоотведение" и "Инженерная защита окружающей среды".

## 1. СОСТАВ И СВОЙСТВА ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД

### 1.1 Характер загрязнений производственных сточных вод

***Сточные воды, отводимые с территории промышленных предприятий, по своему составу могут быть разделены на три типа: - производственные сточные воды; - хозяйственно-бытовые; - поверхностный сток с промышленной площадки.***

*Производственные сточные воды* – воды, используемые в технологическом процессе или образовавшиеся при добыче полезных ископаемых (угля, нефти, руд и т.п.) и получившие специфические загрязнения, изменившие их химический состав и (или) физические свойства.

Производственные сточные воды делят на две основные категории: незагрязненные (условно чистые) и загрязнённые.

Условно чистыми сточными водами называют не вступающие в непосредственный контакт с производимой продукцией и, следовательно, их химический состав не изменяется. К данному типу можно отнести сточные воды, поступающие от холодильных, компрессорных, теплообменных аппаратов или образующиеся при охлаждении основного производственного оборудования. Эти сточные воды подвергаются термальному загрязнению и перед сбросом в водоем, городской коллектор или подаче в оборотную систему промпредприятия их подвергают процессу охлаждения, который реализуется в градирнях.

Загрязнённые производственные сточные воды промпредприятий содержат различные примеси, состав загрязнения определяется типом производства. В зависимости от доминирующего вида загрязнений, производственные сточные воды можно разделить на три группы: - загрязненные преимущественно минеральными примесями (предприятия металлургической, машиностроительной, рудно-и угледобывающей промышленности; заводы по производству минеральных удобрений, кислот, строительных изделий и материалов и др.); - загрязненные преимущественно органическими примесями (предприятия мясной, рыбной, молочной, целлюлозно-бумажной, микробиологической промышленности, химические предприятия органического синтеза, заводы по производству пластмасс, каучука и др.); - загрязненные минеральными и органическими примесями примерно в равных количествах

(предприятия нефтедобывающей, нефтеперерабатывающей, нефтехимической, текстильной, легкой, фармацевтической промышленности, заводы по производству консервов, сахара, продуктов органического синтеза, бумаги, витаминов и др.). По степени агрессивности эти воды можно разделить на слабоагрессивные (слабокислые с  $pH = 6 - 6,5$  и слабощелочные с  $pH = 8 - 9$ ), сильноагрессивные (сильнокислые с  $pH < 6$  и сильнощелочные с  $pH > 9$ ) и неагрессивные (с  $pH = 6,5 - 8$ ).

Количество производственных сточных вод определяют по укрупненным нормам водопотребления и водоотведения для различных отраслей промышленности. Нормой водоотведения является установленное среднее количество сточных вод, отводимых от производства в водоем или городской коллектор при целесообразной норме водопотребления (нормой водопотребления считается целесообразное количество воды, необходимое для производственного процесса, установленное или рекомендуемое на основании передового опыта производства или научно обоснованного расчета). Норма водоотведения включает количество вод, отводимых от предприятия – производственных загрязненных и условно-чистых, бытовых, фильтрационных от прудовосветлителей, хвостохранилищ и шламонакопителей. Укрупненные нормы водопотребления и водоотведения выражаются в  $m^3$  воды на единицу готовой продукции или использованного сырья. Укрупненные нормы расхода производственных сточных вод следует принимать при проектировании вновь строящихся предприятий и реконструируемых систем канализации промышленных предприятий. Эти же нормы позволяют дать оценку рациональности использования воды на любом действующем предприятии. В таблице 1.1 приведены данные по значениям концентраций загрязнений сточных вод некоторых типов производств.

Таблица 1.1

**Концентрации поллютантов в производственных сточных водах различных предприятий**

Типы загрязнений	Предприятия									
	Цветн. металлургии	Чёрн. металлургии	Коксохимические	Машиностроительные	Нефтеперерабатывающие	Синтетической химии	Текстильные	кожевенные	мясокомбинаты	Молочные
Взвешенные вещества, мг/дм <sup>3</sup>										
Минеральные	5-6	3-4	3-4	+	2	-	-	-	-	-
Органические	-	-	-	-	-	+	3	4-5	4	3
Растворённые неорганические вещества, мг/дм <sup>3</sup>										
Хлориды	-	0-2	3-4	-	3	1-3	2-3	4	3-4	-
Сульфаты	-	2-4	-	-	2-3	3	-	3-4	-	-
Фосфаты	-	-	-	-	-	-	1-3	1-2	1-2	1-2
Цианиды	4	0-3	0-3	+	-	-	-	-	-	-
Медь	2	-	-	1-3	-	-	+	-	-	-
Хром	-	-	-	2-3	-	-	1	2	-	-
Свинец	0-5	1	-	1	-	-	-	-	-	-
Цинк	0-4	-	-	+	-	-	-	-	-	-
Кадмий	+	-	-	0-3	-	-	-	-	-	-
Растворённые органические вещества, мг/дм <sup>3</sup>										
ХПК, мгО/дм <sup>3</sup>	2	2	2				3-4	3-4	2-4	2
БПКпол. мгО <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	0-1	0-1	0-1				2-3	2-3	2-3	2
ПАВ	-	-	-	-	-	0-2	2	0-2	-	-
Фенолы	-	0-1	3-4	-	-	0-2	-	0-2	-	-
Нефтепродукты	-	-		+	3-5	-	-	3	-	-

Значения в таблице соответствуют определенному содержанию поллютантов: 2 – десятки мг/дм<sup>3</sup>; 3 – сотни мг/дм<sup>3</sup>; 4 – тысячи мг/дм<sup>3</sup>; 5 – десятки тысяч мг/дм<sup>3</sup>; «+» - присутствуют в



малых количествах; «-» - отсутствуют для данного вида производства.

Расчетные расходы производственных сточных вод, поступающих на очистные сооружения,  $Q$ , м<sup>3</sup>/сут, определяют согласно уравнению (1.1):

$$Q = q * M, \text{ м}^3/\text{сут} \quad (1.1)$$

Где:  $q$  – норма водоотведения на единицу продукции или перерабатываемого сырья с учетом оборота воды, м<sup>3</sup>;  $M$  – количество продукции или перерабатываемого сырья в сутки, т.

Расчетный секундный расход сточных вод,  $Q_{уд}$ , л/с, определяется по формуле (1.2):

$$Q_{уд} = \frac{q^1 * M_1 * K_2}{T * 3,6}, \text{ л/с} \quad (1.2)$$

Где:  $M_1$  – количество продукции производимой в смену или количество сырья перерабатываемого в смену с максимальной выработкой;  $T$  – число рабочих часов в смену с максимальной выработкой, ч;  $K_2$  – коэффициент часовой неравномерности.

*Сельскохозяйственные сточные воды* подразделяются на сточные воды от животноводческих комплексов и поверхностный сток с полей. Первые содержат большое количество органических загрязнений и биогенных элементов (табл. 1.2). Вторые содержат вещества, используемые в качестве удобрений и средств защиты растений от вредителей (соединения азота, фосфора, калия, пестициды). Концентрация биогенов и пестицидов зависит от количества вносимых удобрений и пестицидов, также от правильности складирования и хранения.

Таблица 1.2

**Химический состав сточных вод животноводческих комплексов**

Состав сточных вод	Содержание загрязнений, мг/дм <sup>3</sup>	
	свиноводческие (10 тыс. гол.)	крупный рогатый скот (10 тыс. гол.)
Взвешенные вещества	12400	8600
Азот общий	1000	1300
полифосфаты	400	300
сульфаты	400	400
кальций	200	300

*Шахтные и рудничные воды* образуются в процессе добычи и переработке полезных ископаемых. Они часто имеют высокую

минерализацию, кислую реакцию среды, большое количество рудничных элементов, находящихся в растворённой и взвешенной формах (табл.1.3).

Таблица 1.3

**Содержание химических элементов в рудничных водах (мг/дм<sup>3</sup>)**

Месторождение	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Cd	Pb	Zn
Сульфидное (Зап. Алтай)	15	30	0,3	0,05	16	0,5	0,2	125
Золоторуд. (ЮАР)	4	3	3,5	15,9	5,4	0,05	0.2 9	26

## 1.2. Режим водоотведения и коэффициенты неравномерности

Для проектирования сетей водоотведения промпредприятий, необходимо знать не только суточные расходы сточных вод, но и график их поступления по часам суток. Производственные сточные воды в течение суток могут поступать равномерно и неравномерно. Для ряда производств химической, легкой, текстильной, фармацевтической, пищевой и др. отраслей промышленности характерны залповые поступления сточных вод содержащих высокие концентрации различных поллютантов. Например, для мясокомбинатов характерно поступление наиболее концентрированных сточных вод и максимального притока в первые три-четыре часа утренней смены. Специфика технологии некоторых производств требует учитывать изменение притока сточных вод и их концентрации не только в течение суток, но и по месяцам или сезонам. Так сахарные заводы перерабатывают сахарную свеклу с октября по ноябрь- декабрь, затем переходят на использование сахара-сырца, в результате чего меняется и концентрация загрязняющих веществ и количество сточных вод. В третьем квартале, поступление сточных вод обусловлено только работой санузлов административного корпуса, ремонтных мастерских. Для характеристики колебаний притока бытовых и производственных вод от промышленных предприятий используют коэффициент часовой неравномерности (отношение максимального часового расхода в сутки с максимальным водоотведением к среднему часовому расходу в сутки с максимальным водоотведением). Коэффициент часовой неравномерности притока производственных сточ-

ных вод меняется в широких пределах и его рекомендуется принимать на основании опыта работы аналогичных предприятий или по литературным данным, например, по опытным данным ВНИИ ВОДГЕО, Кч составляют: для металлургической промышленности 1 – 1,1; химической – 1,3 – 1,5; пищевой 1,5 – 2,0; целлюлозно-бумажной – 1,3 – 1,8. При проектировании системы водоотведения промышленных предприятий следует учитывать не только неравномерность поступления сточных вод, но и графики суточных колебаний концентрации поллютантов в сточных водах. Особое внимание следует уделять залповым выбросам токсичных, радиоактивных, ядовитых, поверхностно-активных и др. веществ. Следует отметить, что далеко не всегда прослеживается закономерность между графиками колебаний расхода и состава сточных вод. Многочисленными наблюдениями установлено, что коэффициент часовой неравномерности притока бытовых сточных вод одинаков для различных отраслей промышленности и составляет для предприятий с горячими цехами – 2,5 и холодными цехами – 3.

Для расчета и проектирования систем транспортировки и очистки сточных вод принимают следующие расчётные расходы: от отдельных аппаратов, технологического оборудования – по максимальному секундному расходу; внутрицеховые лотки и трубопроводы, а также внутриплощадочные сети рассчитывают по максимальному часовому расходу или по сумме максимальных часовых расходов нескольких цехов; общезаводские и внеплощадочные коллекторы рассчитывают по совмещенному графику часовых расходов от нескольких цехов или корпусов, с учётом коэффициента часовой неравномерности. Сооружения механической очистки рассчитывают на максимальный часовой расход. Сооружения биологической очистки рассчитывают на среднесуточный расход при наличии в системе усреднителя, или равномерно поступления сточных вод.

### **1.3. Особенности канализования промышленных предприятий**

При проектировании сети водоотведения промпредприятия следует учитывать: - состав и концентрации загрязнённых веществ по цехам и предприятия в целом; - возможность совершенствования технологического процесса с целью сокращения расходов сточных вод или концентрации загрязняющих веществ; - возможность повторного использования производственных сточных вод; - возможность устройства оборотного водоснабже-

ния; возможность использования сточных вод данного предприятия другими предприятиями; - необходимость и целесообразность извлечения ценных веществ; - возможность сброса производственных сточных вод в городской коллектор или необходимость устройства локальных очистных сооружений; - возможность совместного транспортирования хозяйственно-бытовых и производственных сточных вод, незагрязненных производственных сточных вод и поверхностного стока; - необходимость разделения производственных сточных вод от различных цехов, что может быть продиктовано санитарными нормами, пожарной опасностью, взрывоопасностью, возможностью зарастания и разрушения канализационных трубопроводов и т. д. (например нельзя объединять кислые сточные воды с сульфидными, что приведет к образованию сернистого газа, при объединении кислых сточных вод с содержащими цианиды образуется синильная кислота, при объединении сульфатсодержащих сточных вод со сточными водами, содержащими карбонат кальция, образуется осадок  $\text{CaSO}_4$ , что приводит к зарастанию труб). На рис. 1.1 приведены схемы – примеры водоотведения промышленных предприятий.

#### **1.4. Условия выпуска производственных сточных вод в городскую сеть водоотведения и водоёмы**

При расположении промышленных предприятий в канализованных районах города или вблизи них, а также при целесообразности совместной очистки сточных вод группы предприятий и жилого близлежащего массива производственные сточные воды можно отводить в городской коллектор для транспортирования смеси производственных и бытовых сточных вод на городские очистные сооружения канализации. В этом случае очистка производственных и бытовых сточных вод осуществляется совместно, поэтому производственные сточные воды не должны нарушать работу городских очистных сооружений. В связи с этим к производственным сточным водам предъявляется ряд требований.

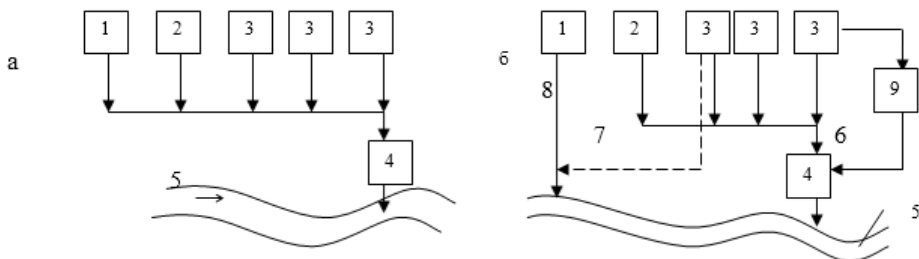


Рис. 1.1. Схемы водоотведения промышленных предприятий:

а - схема общесплавной системы водоотведения; б - схема отдельного водоотведения с дождевой и производственно-бытовой сетями и локальными очистными сооружениями; 1 – поверхностный сток с промплощадки; 2 – бытовые сточные воды; 3 – производственные сточные воды; 4 – очистные сооружения; 5 – выпуск в водоем; б - сеть бытовых и производственных сточных вод; 7 незагрязненные производственные сточные воды; 8 – сеть поверхностного стока; 9 – локальные очистные сооружения.

Производственные сточные воды не должны: - нарушать работу сетей и сооружений; - содержать более  $500 \text{ мг/дм}^3$  взвешенных и всплывающих веществ; - содержать вещества, которые способны засорять трубопроводы или отлагаться на стенках труб; - оказывать разрушающего действия на материал трубопроводов и элементы сооружений канализации; - содержать горючие примеси и растворенные газообразные вещества, способные образовывать взрывоопасные смеси в канализационных сетях и сооружениях; - содержать вредные вещества, в концентрациях препятствующих биологической очистке сточных вод или сбросу их в водоем (с учетом эффекта очистки); - иметь температуру выше  $40^\circ \text{C}$ ; - иметь активную реакцию среды выходящую за пределы диапазона 6,5 – 8,5. Смесь бытовых и производственных сточных вод не должна иметь трудноокисляемые биологическим методом восстановители (в том числе биологически жесткие ПАВ), что может быть выражено следующими неравенствами,  $\text{ХПК/БПК}_5 \geq 2,5$  или  $\text{ХПК/БПК}_{20} \geq 1,5$ . В смеси производственных и бытовых сточных вод должно быть достаточно биогенных элементов (азота и фосфора) для осуществления процесса биodeградации загрязняющих веществ, при этом минимальное содержание биогенных элементов в смеси определяется соотношением -  $\text{БПК}_{20} : \text{N} : \text{P} = 100:5:1$ .

В таблице 1.4 представлены значения допустимых концентраций некоторых загрязняющих веществ производственных сточных вод, направляемых на биологическую очистку. В таблице 1.4 приведены допустимые концентрации вредных веществ для среднестатистических городских сооружений биологической очистки. Однако реальные сооружения могут в силу ряда причин (перегружены, морально устарели, высокий коэффициент износа и т. д.) не справиться и с установленными концентрациями вредных веществ и в этом случае степень их деградации снизится. В связи с этим ПУ Водоканалы устанавливают лимиты на сброс вредных веществ.

Для определения величины допустимого сброса ингредиентов в городской коллектор можно воспользоваться следующим уравнением (1.3):

$$S_i = \frac{Q_{\text{зоп}}}{Q_{\text{пр}}} (S_{\text{см}} - S_{\text{быт}}) + S_{\text{быт}}, \text{кг/сут}; \quad (1.3)$$

при этом необходимая степень очистки по данному ингредиенту составит :  $n = \frac{S_i - \text{ПДС}}{S_i}$ ,

где  $S_{\text{доп}}$  – допустимый сброс  $i$  – го ингредиента на биологическую очистку,  $S_{\text{доп}}$  обычно принимают равным ПДС = ПДК $_{\text{Qсм}}$ , кг/сут;  $S_{\text{быт}}$  предельно допустимое содержание  $i$ - го ингредиента в бытовых сточных водах, кг/сут;  $Q_{\text{пр}}$ ,  $Q_{\text{гор}}$  – расход сточных вод, соответственно производственных и бытовых, м<sup>3</sup>/сут; ПДК – концентрация вещества в воде, выше которой вода не пригодна для одного или нескольких видов водопользования;  $S_{\text{см}}$  – концентрация загрязняющих веществ в смеси производственных и бытовых сточных вод.

Таблица 1.4

**Допустимые концентрации (ДК) вредных веществ в сточных водах, направляемых на биологическую очистку**

Вещество	ДК, концентрация, мг/дм <sup>3</sup>	Эффект биологической очистки, %
Кадмий	0,1	60
Кобальт	1,0	50
Красители синтетические	25,0	70
Медь	0,5	80
Мышьяк	0,1	50

Нефть и нефтепродукты	25,0	90
Никель	0,5	50
Ртуть	0,005	-
Свинец	0,1	50
СПАВ биологически мягкие анионные	20	80
то же неионогенные	50	90
Сульфиды	1,0	99
Хром трехвалентный	2,5	80
Цианиды	1,5	-
Цинк	1,0	70
Фенол	1000	
Толуол	200	

Общие условия выпуска сточных вод любой категории в поверхностные водоемы (реки, озера, водохранилища, моря) определяются порядком разработки нормативов ПДС сброса вредных веществ, по методическим указаниям утвержденным министерством природных ресурсов (04.10.99 №НМ-61/4694), согласно которых нормативы ПДС устанавливаются для каждого выпуска сточных вод проектируемых (реконструируемых) и действующих предприятий-водопользователей, исходя из условий недопустимости превышения ПДК вредных веществ в контрольном створе или на участке водного объекта с учетом его целевого использования, а при превышении ПДК в контрольном створе – исходя из условия сохранения (не ухудшения) состава и свойств воды в водных объектах, сформировавшихся под влиянием природных факторов. При этом учитывается ассимилирующая способность водоема и оптимальное распределение массы сбрасываемых веществ между водопользователями, отводящими сточные воды. В случае одновременного использования водного объекта для различных целей к составу и свойствам воды принимаются более жесткие нормы из числа установленных.

Для вредных веществ используются нормы качества – ПДК, ОДУ (ориентировочно допустимые уровни), ОБУВ (ориентировочно безопасные уровни воздействия), установленные нормативными документами федерального уровня, определяющими требования к качеству воды в водных объектах, используемых для хозяйственно-питьевых, коммунально-бытовых и рыбохозяйственных целей.

Для перехода на нормативы ПДС могут устанавливаться временно согласованные нормативы (лимиты) сбросов вредных

веществ с одновременным утверждением планов снижения объемов сбросов до предусмотренных величин (Закон об охране окружающей природной среды, ст. 45 п. 4)

Нормативы ПДС разрабатываются водопользователем (или по его заказу организацией имеющей лицензию на проведение данных работ). Эти нормативы согласовываются водопользователями с территориальными органами Госкомэкологии России, санитарно-эпидемиологического надзора Минздрава России, Росгидромета, территориальными (бассейновыми) органами Госкомрыболовства России. При необходимости (по решению Госкомэкологии России) нормативы ПДС проходят государственную экологическую экспертизу. С целью соблюдения нормативов ПДС осуществляется производственный и государственный контроль за сбросом сточных вод. При производственном контроле ведутся наблюдения за расходом, составом и свойствами сточных вод на отдельных звеньях технологической схемы очистки и их соответствии с установленными регламентами; за расходом, составом и свойствами сточных вод, сбрасываемых в водные объекты и их соответствии ПДС. С целью соблюдения единого методического подхода при проведении лабораторных работ водопользователю рекомендуется согласовывать с территориальными органами МПР России, территориальными органами Госкомэкологии России, санитарно-эпидемиологического надзора Минздрава России, Росгидромета, территориальными (бассейновыми) органами Госкомрыболовства России места и периодичность отбора проб, перечень контролируемых показателей, применяемые методики отбора и анализа проб. Государственный контроль за соблюдением нормативов ПДС и порядок осуществления государственного контроля определяется водным и природоохранным законодательством. С 1999 г по 2003 г. были проведены разработки новых нормативов – нормативов ПДВВ (предельно допустимых вредных воздействий - предельный уровень воздействия в хозяйственной или иной деятельности на водный объект, при котором сохраняется естественная структура и нормальное функционирование экосистемы, и не причиняется вред здоровью населения) на поверхностные водные объекты. Нормативы ПДВВ разрабатывают по результатам завершённых специально проведённых научных исследований изыскательских и проектных работ. При этом следует учитывать устойчивость водных экосистем к антропогенным воздействиям и способность их к восстановлению. В первую очередь разрабатываются нормативы для водных объектов, расположенных на территориях, подверженных длительному



и интенсивному воздействию хозяйственной или иной деятельности (или имеющих особую ценность). Процедура разработки нормативов включает: сбор и анализ имеющейся информации о целевом использовании водного объекта, хозяйственной или иной деятельности в его бассейне; оценку современного состояния водного объекта с учетом гигиенических, рыбохозяйственных и экологических требований; характеристику источников воздействия на водный объект. При этом следует учитывать природные особенности территории, экологическую и санитарную обстановку в бассейне водного объекта, устойчивость водных экосистем к антропогенным воздействиям и способность их к восстановлению; категорию целевого использования водного объекта (хозяйственно-питьевого, коммунально-бытового или рыбохозяйственного). Согласованные нормативы ПДВВ утверждаются МПР России.

Промышленная деятельность оказывает следующую антропогенную нагрузку на водный объект: - изменение объема стока, гидрологического режима и гидродинамических характеристик; разрушение берегов и пойм; изменение термического и ледового режима; засорение водных объектов; изменение гидрофизических характеристик водосбора; загрязнение поверхностного стока с водосбора; изменение режима и загрязнение подземных вод и нарушение условий обитания и естественного воспроизводства рыб и других промысловых; ухудшение здоровья населения.

Рассмотрим влияние загрязняющих веществ, содержащихся в сточных водах промпредприятий на состояние водоемов.

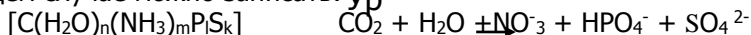
Ответственными за поступление в воду *тяжелых металлов* являются предприятия, чья деятельность связана с использованием тяжелых металлов в производственных циклах и не имеющие локальных очистных сооружений, обеспечивающих высокое качество очистки. Тяжелые металлы (железо, алюминий, кадмий, цинк, свинец, ртуть) попадают в поверхностные водоемы основном в виде ионов. Степень токсичности зависит от концентрации металла и вида соединения.

Металлы концентрируются в поверхностной пленке и в осадке. Коэффициент обогащения в поверхностной пленке (по сравнению с концентрацией металлов, на глубине 20 м), для  $Zn=50$ ,  $Pb=5.8$ ,  $Fe=29$ . Содержание тяжелых металлов в осадках неуклонно растет. Многочисленные наблюдения немецких ученых показали, что содержание тяжелых металлов в донных отложениях рек и морей в 1000 - 10000 раз превышает их содержание в воде. При увеличении температуры, концентрация металлов в толще воды возрастает ( $C_{Zn}=500\text{мкг/дм}^3$  - летом,  $180\text{мкг/дм}^3$  -

зимой,  $C_{Cd}=80\text{мкг/дм}^3$ - летом,  $2-10\text{мкг/дм}^3$  - зимой) в связи с преобладанием процессов десорбции. Металл в зависимости от pH среды может находиться либо в растворённом состоянии, либо образовывать коллоидные частицы и выделяться в осадок. Например, алюминий образует в диапазоне  $\text{pH}=6-8$  преимущественно нерастворимые соединения, при  $\text{pH}<4$  преобладают его растворимые формы -  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ , при  $\text{pH}>8$  доминируют растворимые формы, алюминаты -  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ . Железо образует наименее растворимые комплексы при значении pH более 4. Растворимость свинца уменьшается при изменении pH от 6 до 8. Значение pH понижается при попадании кислот в реки и в сильно заросших водоемах, когда в результате активной деятельности развивающихся микроорганизмов выделяется особенно много углекислого газа. Переходу металлов в воду способствует образование хелатов с ионами этилендиаминтетраацетата и нитрилтриацетата, которые содержатся в моющих средствах и поступают в гидросферу с недостаточно очищенными хозяйственно-бытовыми сточными водами. В природных водах практически не встречаются ионы одного металла, изолированные от других ионов металлов. В присутствии ионов нескольких металлов, что обычно характерно для реальных условий, возможны разнообразные комбинации и суммарный эффект токсичности может измениться. Если металлы действуют аддитивно, то их реальная токсичность может оказаться больше (синергизм) или меньше (антагонизм) суммарной. Таким образом, при сливе различных металлосодержащих отходов важно знать какие металлы содержатся в отходе и каково их взаимодействие. Примером синергетического взаимодействия является совместное действие цинка и меди, такая смесь проявляет токсичность в 5 раз больше, чем ожидаемая при простом суммировании действия металлов. Установлено, что синергетически действует трех компонентная смесь - (Zn, Pb, Hg). Изучение действия этой смеси позволило установить, что при суммарном их действии рост популяции микроорганизмов был бы снижен на 37,4%, фактически же рост популяции был снижен на 67%.

*Органические соединения* поступают в гидросферу в растворенном и взвешенном состоянии. Спектр видового разнообразия органических соединений, поступающих в гидросферу в результате антропогенной деятельности велик: углеводы, белки, жиры, углеводороды, органические кислоты. К легкоокисляющимся ("биологически мягким") веществам относят формальдегид, низшие алифатические спирты, фенол, фурфурол и др. Среднее положение занимают крезолы, нафтолы, ксиленолы, резорцин,

пирокатехин, анионоактивные ПАВ и др. Медленно разрушаются "биологически жесткие" вещества, такие как гидрохинон, сульфол, неионогенные ПАВ и др. «Поставщиками» легкоразлагаемых органических веществ, в основном являются предприятия пищевой промышленности: мясокомбинаты, птицекомбинаты, консервные заводы, предприятия молочной промышленности и пр. В водоёмах процессы окисления идут в основном в аэробных условиях в общем случае можно записать: ур



Высокие концентрации органического субстрата, а также выделенные при его биодegradации нитраты и фосфаты способствуют интенсивному размножению микроорганизмов, нитраты и фосфаты стимулируют также рост водорослей и высших растений, что способствует в свою очередь усиленному росту зоопланктона и размножению высшей фауны, которые употребляют кислород для дыхания. С ростом числа живых организмов в воде увеличивается и количество отмирающих, для их аэробного разрушения также требуется кислород. При этом резко возрастает его расход, и может превысить его восполнение в процессе фотосинтеза. Растворение кислорода идет также не достаточно быстро, особенно в тех случаях, когда поверхность водоема остается спокойной или при высоких температурах в летнее время, когда растворимость кислорода в воде уменьшается. В этом случае возникают локальные анаэробные зоны, которые становятся не пригодными для жизнедеятельности флоры и фауны, аэробные микроорганизмы также не могут существовать в анаэробном режиме. Их массовая гибель соответственно сопровождается массовым развитием анаэробных микроорганизмов, которые разрушают всю биомассу путем брожения или гниения, при этом вода насыщается сероводородом, метаном, меркаптанами, аммиаком. Фосфор находится в клетках организма в виде фосфата и выделяется в этом виде. Этот переход от аэробного к анаэробному состоянию воды называют опрокидыванием.

Технический прогресс привел к созданию и изготовлению ряда синтетических материалов, которые плохо поддаются биоокислению. Они попадают в гидросферу частично при изготовлении, частично при транспортировке и, наконец, при использовании. К этой категории веществ относят нефть и нефтепродукты, фенолы, хлорированные углеводороды, поверхностно-активные вещества, пестициды и др. Нефть и нефтепродукты в гидросферу попадают в результате прямого сброса сточных вод нефтеперерабатывающих производств, порывов нефтепроводов,

при бурении скважин на нефтяных месторождениях, при аварии танкеров, при транспортировке и мойке топливных и нефтяных баков. Ежегодно в гидросферу поступает 5-10 млн. т нефти и нефтепродуктов. Вода становится не пригодной для использования при попадании 1л нефти на  $10^6$  л воды. Гидрофобная нефть образует тонкую пленку на поверхности и, таким образом, покрывает большие пространства - 1т нефти за 6-7 дней покрывает мультимолекулярным слоем  $20 \text{ км}^2$ . При образовании тонкой плёнки подавляется фотосинтез, нарушается газообмен ( $\text{O}_2$  и  $\text{CO}_2$ ) и живые организмы, находящиеся под этой пленкой задыхаются. Плёнка является центром концентрации и комплексообразования различных веществ, в том числе и тяжёлых металлов. В нефтяной плёнке растворяются водонерастворимые вещества, например, пестициды, фенол и включаются в цикл химических реакций, продукты, которых могут быть более токсичными, чем исходные вещества. Некоторые компоненты нефти являются летучими и в течение нескольких дней испаряются (около 25% нефтяного пятна исчезает в результате испарения). Так для разложения 1л нефти требуется кислород, содержащейся в  $1,5 \cdot 10^6$  л океанической воды. Промежуточные продукты биоокисления нефти могут быть также токсичными и могут вступать в химическое взаимодействие с другими компонентами гидросферы, также образуются токсичные соединения. Фенолы используют в промышленности для дезинфекции, при производстве клеев и фенолформальдегидных пластмасс, они входят в состав выхлопных газов бензиновых и дизельных двигателей, образуются при сгорании и коксовании дерева и угля. При хлорировании воды образуются хлорфенольные соединения, которые ухудшают вкус воды. Кроме того, хлорфенолы могут быть канцерогены. Лигнисульфоновая кислота (собственно лигнингидросульфит) Этот продукт образуется при обработке древесины гидросульфитом кальция при повышенных температурах и давлении. Лигнисульфоновая кислота разрушается очень медленно, основную роль в этом процессе играют грибы. Вредное действие лигнисульфоновой кислоты выражается, прежде всего, в том, что она увеличивает вязкость воды, а также влияет на ее запах цвет и вкус. Мясо рыб также приобретает неприятный вкус. Разрастание мицелия гриба, *Sphaerotilus natans*, для которого субстратом служит лигнисульфоновая кислота, еще больше увеличивает вязкость сточных вод. Распад кислоты длится многие недели, и таким образом, сточные воды целлюлозной промышленности надо рассматривать как долговременный источник загрязнения. Поверхностно-активные вещества. ПАВ ис-

пользуют во многих производственных процессах, а также при очистке сточных вод методом флотации. Их использование часто сопровождается пенообразованием, что привело к большим скоплениям пены в руслах рек. Эта пена препятствует судоходству, а токсичность ПАВ приводит к массовой гибели рыб. К наиболее распространенным ПАВ относятся алкилсульфоновые кислоты, у которых остаток серной кислоты образует гидррофильный участок:  $R-CH_2-R_2SO_3^-$

Определение допустимой концентрации загрязняющих веществ ведется с учетом суммарного эффекта воздействия на санитарное состояние водоема нескольких загрязняющих веществ с одинаковым лимитирующим показателем вредности. Методика расчета условий выпуска производственных сточных вод при совместном присутствии в них нескольких вредных веществ разработана проф. С.Н. Черкинским. Расчет ведется с учетом лимитирующего показателя вредности, по формуле (1.4).

$$\sum_{i=1}^n \frac{C}{ПДК} \leq 1$$

(1.4)

## 2. УСРЕДНЕНИЕ СТОЧНЫХ ВОД

Одна из особенностей производственных сточных вод – это неравномерность их образования и поступления на очистные сооружения в течение суток и даже в течение часа, причем изменения могут наблюдаться и по расходу и по концентрациям загрязняющих веществ. Например, сточные воды мясокомбината образуются в наибольшем объеме в первые часы утренней смены, когда производится забой скота. Сточные воды образуются в результате мойки лотков, разделочных столов, полов. Первые порции имеют наиболее высокие концентрации органических загрязняющих веществ -  $2000 - 900 \text{ мгO}_2/\text{дм}^3$ , концентрация жиров после локальных жироловок может достигать до  $700 \text{ мг}/\text{дм}^3$ . Последующее поступление сточных вод резко снижается во второй половины дневной смены и по расходу и по концентрации органических веществ. При наличии локальной биологической очистки, для того, чтобы сгладить негативные явления пиковых нагрузок на микроорганизмы активного ила или биопленки, необходимо обеспечить более или менее равномерное поступление сточных вод с усредненной концентрацией по органическим веществам. Это достигается введением в технологическую схему очистки сточных вод *усреднителей* - сооружений предназначенных для выравнивания количества сточных вод и концентрации загрязняющих веществ, поступающих на очистку. Использование метода усреднения позволяет оптимизировать работу всех очистных сооружений, сократить количество применяемых реагентов при физико-химических способах очистки, снизить затраты на электроэнергию, т.е. повысить экономический эффект, а также добиться оптимального режима эксплуатации сооружений биологической очистки. Следует отметить, что полного усреднения и расхода и концентраций в одном сооружении не происходит. Как правило, производится усреднение веществ, находящихся в сточных водах в коллоидной или растворенной форме. Изменение концентрации загрязняющих веществ в производственных сточных водах может носить следующий характер: - залповый, продолжительность поступления высококонцентрированных сточных вод, обозначается  $T_z$  (рис. 2.1 а), - циклический, с периодом изменения концентрации сточных вод –  $T_c$  (рис. 2.1в) и произвольный, в этом случае сложно выделить один период превышения концентрации сточных вод.

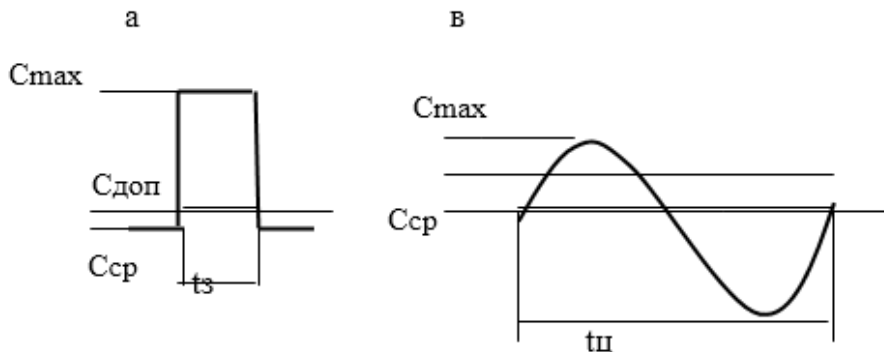


Рис. 2.1 Изменение концентраций загрязнений

а – при залповом сбросе сточных вод; в – при циклических колебаниях:  $C_{cp}$  – средняя концентрация загрязнений в поступающей воде;  $C_{max}$  – максимальная концентрация загрязнений в поступающей воде;  $C_{доп}$  – допустимая концентрация загрязнений в усредненной воде;  $t_s$  – продолжительность залпового сброса;  $t_c$  – период циклических колебаний.

Усреднители могут быть контактными или проточными. Контактные применяют в основном при небольших расходах воды, при периодическом сбросе сточных вод или при необходимости достижения 100% -ного выравнивания концентраций за период усреднения. В подавляющем числе случаев применяют проточные усреднители.

Усреднение концентраций осуществляется путем быстрого смешения сточных вод, имеющих различные концентрации  $i$  –го загрязняющего вещества. Смешение достигается в результате: механического перемешивания в ёмкостях с перемешивающим устройством; в усреднителях барботажного типа, представляющих собой открытые емкости с проложенными по дну перфорированными трубами - барботерами, по которым в усреднитель поступает воздух, выделяющийся в виде пузырьков, перемещение которых в объёме воды и приводит к перемешиванию слоев (рис. 2.2а), заглубление аэрационных колон под уровень воды производят на 2 – 5 м, длина сооружения составляет, как правило, не более 24 м, ширину принимают равной 6-12 м; скорость движения воды  $v_{л} \geq 0.4$  м/с ; расход воздуха составляет 6-12 м<sup>3</sup>/м<sup>2</sup> в час.; - в многоканальных усреднителях, в которых усреднение достигается за счёт разделения потока поступающих сточных вод

на отдельные струи в специально устроенных коридорах (рис. 2.2 в). Глухая диагональная перегородка делит многоканальный усреднитель на две равные параллельно работающие части. Параллельно длинной стороне усреднителя устанавливают перегородки, формирующие ряд (8-10) узких коридоров, позволяющих разбивать поступающие сточные воды на потоки. Распределительные желоба расположены на торцевых сторонах усреднителя, а сборные желоба – по обеим сторонам диагональной перегородки (конструкция усреднителя Д.М. Ванякина). Каждая вновь поступающая порция воды разделяется на несколько отдельных потоков, движущихся с одинаковой скоростью по коридорам различной длины, вследствие чего они подходят к сборным желобам в разное время. Продолжительность пребывания порций воды в коридорах обратно пропорциональна их длинам. Таким образом, в сборные желоба в каждый момент времени поступают порции воды, имеющие различные концентрации, что и приводит к усреднению сточных вод по концентрациям.

В усреднителях с перемешивающим устройством и барботажного типа усреднение происходит более эффективно, однако, в этом случае затраты электроэнергии значительно выше, чем при использовании усреднителей многоканального типа.

Тип усреднителя следует выбирать в зависимости от характера и количества нерастворимых компонентов загрязняющих веществ, находящихся во взвешенном состоянии, а также динамики поступления сточных вод. При гашении залповых сбросов предпочтительнее конструкции многоканального типа, при производных колебаниях загрязняющих веществ в поступающих сточных водах – равноценны любые типы усреднителей, в этом случае при выборе усреднителя следует руководствоваться степенью дисперсности и концентрацией взвешенных веществ в усредняемых сточных водах. Если концентрация взвешенных веществ в сточных водах менее  $300 \text{ мг/дм}^3$  и их гидравлическая крупность  $U_0 < 5 \text{ мм/сек.}$ , используют многоканальные усреднители. При концентрации взвешенных веществ в сточных водах  $\leq 500 \text{ мг/дм}^3$  и величине гидравлической крупности  $U_0 \leq 10 \text{ мм/сек.}$ , используют усреднители барботажного типа. При более высоких концентрациях взвешенных веществ перед усреднителем следует устраивать отстойник. Усреднители с перемешивающим устройством эффективны при любом качестве сточных вод и любых режимах колебания концентраций. Число секций усреднителей необходимо принимать не менее двух, причем обе рабочие. Расчет объема усреднителей следует проводить согласно форму-



лам СНиП 2.04.03-85(п.п 6.41 – 6.56).

Объем усреднителя барботажного типа при залповом сбросе ( $W$ , м<sup>3</sup>), определяют с учетом значения требуемого коэффициента усреднения  $K_{av}$ , который в свою очередь определяют согласно уравнению (2.1):

$$K_{av} = (C_{max} - C_{cp}) / (C_{доп} - C_{cp}), \quad (2.1)$$

где  $C_{max}$  – концентрация загрязнений в залповом сбросе, мг/дм<sup>3</sup>;  $C_{cp}$  – средняя концентрация загрязнений в сточных водах, мг/дм<sup>3</sup>;  $C_{доп}$  – концентрация, допустимая по условиям работы последующих сооружений, мг/дм<sup>3</sup>, если  $K_{av} \leq 5$  то определение объема производят по формуле (2.2):

$$W = \frac{1,3gt_3}{\ln \frac{K_{av}}{1 - K_{av}}}, \text{ м}^3. \quad (2.2)$$

При  $K_{av} > 5$ , объем усреднителя определяют по формуле (2.3):

$$W = 1,3qt_3 * K_{av}, \text{ м}^3 \quad (2.3)$$

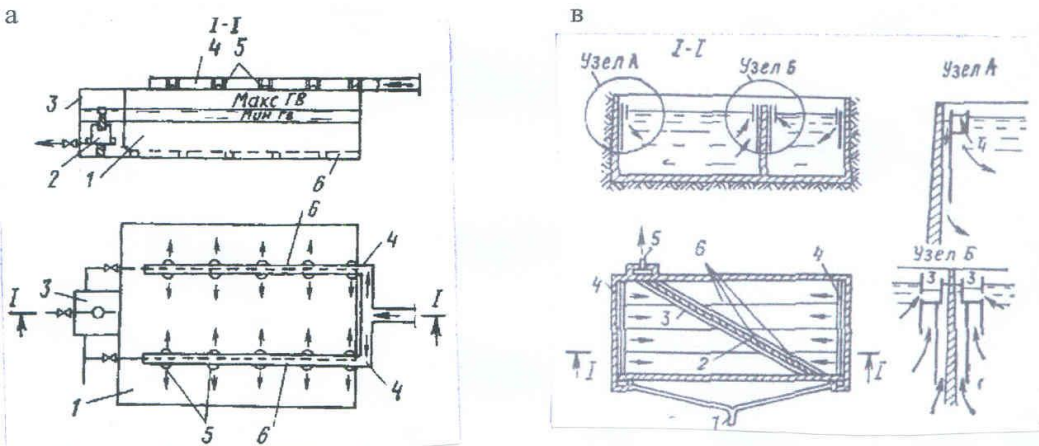


Рис. 2.2. а – Усреднитель с побудительным перемешиванием сточной воды: 1 – резервуар усреднителя; 2 – выпускное устройство; 3 – выпускная камера; 4 – падающие лотки; 5 – выпускные отверстия; 6 – барботеры; в- Усреднитель Д.М. Ванякина: 1 – водопадающий канал; 2 – глухая диагональная перегородка; 3 – сборные желоба; 4 – распределительные желоба; 5 водоотводящий канал; 6 – продольные вертикальные перегородки

Объем усреднителя барбатажного типа при циклических колебаниях рассчитывают по формулам 2.4 и 2,5)

$$\text{при } K_{av} \leq 5, W = 0,21qt_{ц} \sqrt{K^2 av - 1}, \text{ м}^3; \quad (2.4)$$

$$\text{при } K_{av} > 5, W = 1,3qt_{ц} K_{av}, \text{ м}^3. \quad (2.5)$$

Для переменного притока сточных вод и концентрации их загрязнений нет методики прямого расчета объема усреднителя. В данном случае объем рекомендуется определять пошаговым методом, с учетом неблагоприятных участков графика часовых колебаний, при этом в расчетный участок графика следует включать час с максимальной нагрузкой по концентрациям. Таким образом, начальную величину объема назначают ориентировочно, исходя из общего характера колебаний концентраций загрязняющих веществ. Правильность выбранного объема оценивается поверочным расчетом концентрации загрязнений на выходе из усреднителя, которая в любой расчетный отрезок времени не должна превышать допустимую. Если значение концентрации не удовлетворяет технологическим требованиям (например, значение полученной концентрации больше, чем допустимое), расчет повторяют при увеличенном значении объема усреднителя. Для проверки достаточности назначенного объема усреднителя определяют временной шаг, то есть промежуток времени, по прошествии которого осуществляется проверка концентрации сточных вод, выходящих из усреднителя, и эта концентрация сравнивается с допустимой. Концентрацию загрязняющих веществ в усреднителе в текущий момент времени определяют по уравнению (2.6):

$$C_i = C_{i-1} + \Delta C_i, \text{ мг/дм}^3. \quad (2.6)$$

где:  $C_i$  – концентрация загрязняющих веществ в текущий момент времени за данный час;  $C_{i-1}$  – концентрация за предыдущий период проверки;  $\Delta C_i$  – приращение концентрации на выходе из усреднителя за текущий шаг расчета (может иметь как положительное, так и отрицательное значение), мг/дм<sup>3</sup>.;  $\Delta C_i = q(C_i$

–  $C_{\text{доп}}) \Delta t / W$ , мг/дм<sup>3</sup>;  $Q_i$  – расход сточных вод в текущий час, м<sup>3</sup>/ч;  $\Delta t$  – расчётный период времени по которому осуществляется проверка концентрации, ч;  $\Delta t = (0,1-0,2)W/Q_{\text{max}}$ ;  $C_{\text{доп}}$  – допустимая концентрация загрязняющих веществ, мг/дм<sup>3</sup>;  $W$  – объем усреднителя, м<sup>3</sup>;  $Q_{\text{max}}$  – максимальный приток сточных вод по графику притока, м<sup>3</sup>/ч.

Если расчетом установлено, что на выходе из усреднителя в какой либо текущий промежуток времени концентрация загрязняющих веществ превышает допустимую ( $C_i > C_{\text{доп}}$ ), то необ-

ходимо увеличить  $W$  на величину часового расхода и повторить расчет, если максимальные концентрации загрязняющих веществ на выходе из усреднителя на 30% и более ниже допустимых, то объем сооружения следует уменьшить.

*Для усреднителей с перемешивающими устройствами расчёт объема аналогичный.*

*Объем многоканальных усреднителей при залповых изменениях концентрации (усреднитель конструкции Д.М. Ванякина) рассчитывают по формуле (2.7):*

$$W = \frac{qt_3 K_{av}}{2}, \text{м}^3 \quad (2.7)$$

*Объем многоканальных усреднителей для погашения циклических колебаний концентраций загрязнений, определяется по формуле (2.8):*

$$W = 0,16 * qt_y K_{av}, \text{м}^3 \quad (2.8)$$

При расчёте многоканальных усреднителей полезно пользоваться типовыми проектами, подбирать объём типовой секции и определять количество секций, при этом проверкой служит скорость продольного движения воды в секции, которая по данным ВНИИ ВОДГЕО не должна превышать 2,5 мм/с, скорость определяют в соответствие с уравнением (2.9)

$$V = 1000q/f 3600, \text{м}^3 \quad (2.9)$$

где:  $q$  – пропускная способность секции,  $\text{м}^3/\text{ч}$ , равная  $Q/n$  (здесь  $n$  – принятое число секций усреднителя);  $F$  – площадь живого сечения секции,  $\text{м}^2$ .

Пример определения объема усреднителей приведен в методических указаниях к курсовому проекту «Водоотведение предприятий», часть 3. Указанные типы усреднителей могут иметь разнообразные конструктивные решения. Примером усреднителя барботажного типа является усреднитель-отстойник, разработанный для предварительной обработки сточных вод предприятий молочной промышленности перед сбросом их в городскую систему канализации или поступлением на собственные сооружения биологической очистки. В данном сооружении возможно совмещение предварительной очистки от нерастворимых примесей сточных вод предприятий с одновременным усреднением состава и концентрации растворённых загрязнений. Аэрация применяется для перемешивания и предотвращения загнивания сточных вод. В процессе обработки сточных вод в усреднителе-

отстойнике помимо усреднения концентраций загрязняющих веществ происходит извлечение нерастворимых загрязнений, уменьшение концентрации органических коллоидных примесей и снижение БПК и ХПК при использовании коагулянтов, а также усреднение расхода при сбросе в городскую систему канализации (рис 2.3).

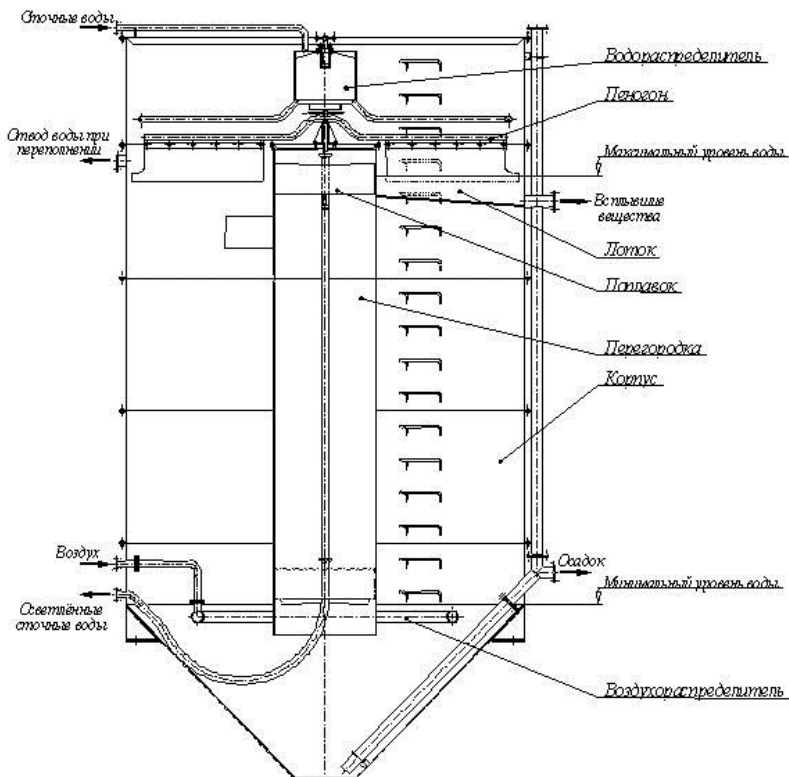


Рис. 2.3. Усреднитель-отстойник для локальной очистки сточных вод предприятий молочной промышленности.

## 3. ОТСТАИВАНИЕ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД

### 3. 1. Отстойники специального назначения

К отстойникам специального назначения относят нефтеловушки, жируловители, маслоловители, смолоотстойники. Эти типы отстойников в качестве самостоятельных сооружений используются довольно редко. Как правило, их применяют для снижения в сточной воде поступающей на локальные очистные сооружения или в городской коллектор концентрации нефти, масел, и других гидрофобных жидкостей, эмульгированных в воде и имеющих плотность меньше плотности воды.

*Нефтеловушки* предназначены для удаления из сточных вод нефтепродуктов при их концентрации более 100 мг/дм<sup>3</sup>. Такой очистке подвергаются сточные воды нефтедобывающих, нефтехимических и нефтеперерабатывающих предприятий, а также поверхностный сток с производственных площадок любых производств, если на предприятии имеется автохозяйство. По движению очищаемых сточных вод в сооружении различают горизонтальные и радиальные нефтеловушки. Для горизонтальных нефтеловушек, расчётным параметром является длина сооружения (3.1):

$$L = \frac{a * H * v}{U_0} , \text{ м} \quad (3.1)$$

где  $H = 2 - 3\text{ м}$  – высота рабочей зоны нефтеловушки;  $u_0 = 0,4 - 0,6\text{ мм/с}$  – гидравлическая крупность фракций нефтепродук-

тов,  $u_0 = \sqrt{\frac{2r^2(\rho_n - \rho_v)}{9\mu}} g$  , мм/с;  $r = 0,008 - 0,01$ - радиус

агломератов, мм;  $\rho_n = 0,87\text{ г/см}^3$  - плотность агломератов нефтепродуктов;  $u = 4 - 6\text{ мм/с}$  – скорость протока очищаемой воды в нефтеловушке;  $\mu$  - вязкость воды, принимается по справочным данным в зависимости от температуры обрабатываемой воды;  $a$  – коэффициент, зависящий от соотношения  $u / u_0$ :

при  $u / u_0 = 20$ ,  $a = 1,76$ ;  $u / u_0 = 15$ ,  $a = 1,65$ ;  $u / u_0 = 10$ ,  $a = 1,50$ .

Продолжительность пребывания сточной воды в горизонтальной нефтеловушке – 2 часа. Для удаления нефтепродуктов

с поверхности отстойника и выпавших минеральных веществ применяется скребковый механизм, сгоняющий осадок в приямок, а нефтяную плёнку к щелевым трубам, находящимся на поверхности нефтеловушки (рис. 3.1 а).

В радиальных нефтеловушках происходит удаление нефтепродуктов с гидравлической крупностью  $u_0 > 2$  мм/с. Расчетным параметром радиальной нефтеловушки является ее диаметр  $D$ , м (3.2):

$$D = \sqrt{\frac{4F}{\pi}} = \sqrt{\frac{4Qt}{\pi * H * k}}, \text{ м.} \quad (3.2)$$

Где:  $Q$  – расход сточных вод, м<sup>3</sup>/ч;  $t$  = 6 часов – продолжительность процесса разделения фаз;  $H$  = 3 – 3,5 м – высота рабочей зоны;  $k$  – коэффициент объемного использования.

Влажность нефтяной плёнки составляет 95 – 97%. Собранная нефтяная плёнка помещается в специальные емкости, для дальнейшего разделения фаз, выделенная дисперсионная среда направляется в нефтеловушку. Дисперсная фаза либо используется, либо сжигается. Влажность осадка 96 – 98%.

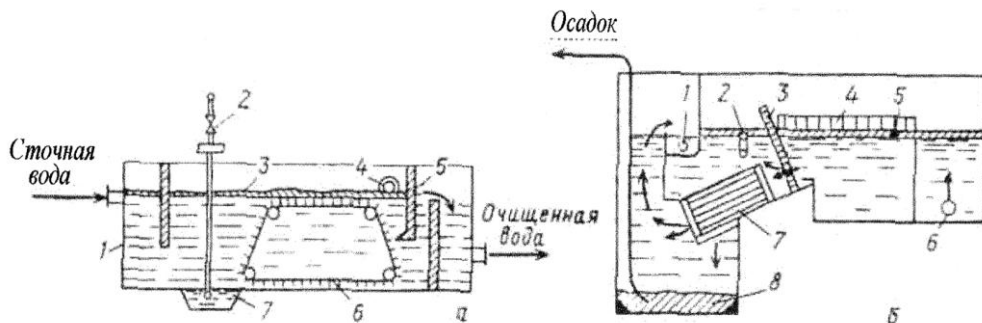


Рис.3.1. Нефтеловушки: а – горизонтальная: 1 – корпус нефтеловушки; 2 – гидроэлеватор; 3 – слой нефти; 4 – нефтесборная труба; 5 – нефтеудерживающая перегородка; 6 – скребковый транспортер; 7 – приямок для осадка; б – тонкослойная: 1 – вывод очищенной воды; 2 – нефтесборная труба; 3 – перегородка; 4 – плавающий пенопласт; 5 – слой нефти; 6 – ввод сточной воды; 7 – секция из гофрированных пластин; 8 – осадок.

*Смолоотстойники.* Для выделения смол и эфирорастворимых веществ применяют смолоотстойники (например, на коксохимических предприятиях). В основном используют горизонтальные и радиальные смолоотстойники. В горизонтальных

сооружениях удаляют только смолы, а эфирорастворимые вещества – в специальном маслоотстойнике. В радиальных сооружениях можно удалить и смолы и масла. В горизонтальных смолоотстойниках время пребывания: 3 – 4 часа, высота рабочей зоны – 2 – 3 м., скорость протока воды  $u = 2$  мм/сек. Высота рабочей зоны в радиальных отстойниках – 4м., время пребывания – 4 часа. Для облегчения удаления из приемка смол производится их подогрев до  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

**Жирословители.** *Сточные воды многих производств (предприятия пищевой промышленности – мясокомбинаты и молзаводы, сырзаводы, а также предприятия по переработки шерсти, кожевенные заводы) содержат большое количество жиров и масел, которые с одной стороны являются ценным вторичным ресурсом, а с другой стороны осложняют последующие этапы очистки производственных сточных вод. Эмульгированные в воде продукты удаляются такими же методами, как и при удалении взвешенных веществ. Широкое применение в практике очистки жиросодержащих сточных вод получил метод отстаивания. Этот метод чаще всего осуществляется в горизонтальных или вертикальных отстойниках, представляющих собой приемок с погружной доской на глубину 1,5 – 2 м (при общей глубине сооружения 2 – 2,5 м) и получивших название жирословители (жироловки). Всплывающая масса удаляется с помощью непрерывно или периодически действующих скребковых механизмов. Скорость протока в горизонтальных жироловках не должна превышать 0,5 мм/с, в вертикальных - 0,3 – 0,4 мм/с. Устанавливаются жироловки при содержании жировых веществ более  $100\text{ мг/дм}^3$ . Выделяют цеховые и общие жироловки. Цеховые - рассчитаны на время пребывания 5 – 7 минут. Эффективность изъятия жировых веществ в обычных жироловках не более 50%. Общезаводские сооружения устанавливаются для очистки смешанных сточных вод. Время пребывания сточных вод в общезаводских сооружениях - 20 минут. Расчет жироловок производится по формулам расчета горизонтальных отстойников с учётом гидравлической крупности агломератов  $u_0$ , при их плотности  $\rho_{ж} = 0,9\text{ г/см}^3$  и эквивалентном радиусе -  $r = 0,008 - 0,01\text{ мм}$ .*

### 3.2. Интенсификация процессов отстаивания

Для извлечения из производственных сточных вод грубодисперсных органических и минеральных примесей используют процеживание, отстаивание и центрифугирование. Процеживание осуществляется при подаче сточной воды на решетки, сита, волокнуловители, сетчатые контейнеры. Вид используемого оборудования зависит от состава грубодисперсных примесей и объема сточных вод. Подробно с видами оборудования для процеживания сточных вод можно ознакомиться в учебном пособии «Очистка производственных сточных вод» (С.В. Яковлев, Я.А. Карелин, Ю.М. Ласков, Ю.В. Воронов). В данном учебном пособии освещены методы интенсификации процесса отстаивания. Многие виды производственных сточных вод содержат высококонцентрированную мелкодисперсную взвесь (например, сточные воды предприятий пищевой промышленности, молочной промышленности, химической, фармацевтической, и пр.), самостоятельная декантация которой требует длительного времени (например, частицы при диаметре 200 мкм проходят 1 см за 0,05 с, при диаметре 2 мкм - за 500 с, а при диаметре 20 нм - за 58 дней), что конечно, приводит к увеличению объемов сооружений, и является не рациональным. Таким образом, особенности состава и степени дисперсности взвешенных частиц производственных сточных вод, определяют необходимость применения сооружений, позволяющих оптимизировать процесс выделения твердой фазы. Интенсификация декантации осуществляется в результате либо конструктивных дополнений, либо проведения в отстойниках дополнительных физико-химических и биохимических процессов, приводящих к агломерации частиц и, следовательно, сокращению продолжительности осветления производственных сточных вод. К таким процессам относят в частности преаэрацию, коагуляцию химическими реагентами или избыточной активной биомассой.

*Преаэрация.* В процессе предварительной аэрации производственных сточных вод происходит коагуляция и флокуляция мелкодисперсных частиц, в результате изменяется их гидравлическая крупность и улучшаются седиментационные свойства. Простая аэрация, без добавления реагентов или активной биомассы способствует повышению эффекта выделения в осадок взвешенных веществ и БПК<sub>5</sub> на 5 – 8% соответственно при продолжительности аэрации 10-20 минут и расходе воздуха 0,5 м<sup>3</sup> на 1 м<sup>3</sup> сточной воды по максимальному притоку. Предварительная аэрация производственных сточных вод способствует их лучшей

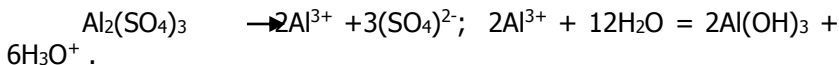


подготовке к последующей биологической очистки, позволяет вывести из сточных вод при дальнейшем отстаивании в первичных отстойниках соединения хрома, меди, цинка в тонкодисперсном и коллоидном состоянии.

Конструктивно преаэраторы выполняют в виде отдельных сооружений, встроенных в первичные отстойники или пристроенных к ним. Число секций преаэратора должно быть не менее двух.

Метод преаэрации является достаточно распространенным в сочетании с другими способами интенсификации очистки (коагуляция, биокоагуляция), в качестве самостоятельного метода используется редко.

*Коагуляция и флокуляция.* Коагуляция и флокуляция приводят к астабилизации загрязняющих взвешенных частиц за счет снижения значения дзета-потенциала частиц, что в свою очередь может быть достигнуто либо в результате сжатия диффузного слоя противоионов (концентрационная коагуляция), либо нейтрализацией заряда потенциалопределяющих ионов (нейтрализационная коагуляция), часто имеют место оба вида коагуляции. Количество коагулянтов, разрешенных к применению все возрастает, поэтому нет необходимости воспроизводить их названия. Достаточно сказать, что наиболее распространенные – это коагулянты на основе трехвалентных металлов – алюминия и железа. Флокулянты целесообразно применять катионного типа, которые диссоциируют на поливалентный положительно заряженный ион, способный нейтрализовать заряд взвешенных веществ производственных сточных вод, имеющих, как правило, отрицательный заряд. Определение необходимой дозы вводимого коагулянта или флокулянта осуществляют экспериментально по методике пробного коагулирования. Тип реагента определяют также методом пробной коагуляции, сравнивая полученные результаты по эффективности осветления производственных сточных вод при равных дозах коагулянта по активной части. Учитывают также стоимость реагента и его технологичность. Иногда целесообразно одновременно использовать два или более химических реагентов, в этом случае, как показывает опыт работы, эффективность процесса осветления зависит от порядка (очередности) ввода реагентов и соотношения доз. Например установлено, что при высокой концентрации взвешенных веществ различной степени дисперсности и малом щелочном резерве, использование сульфата алюминия приводит к резкому понижению pH системы, в результате накопления свободных ионов гидроксония :



Если щелочной резерв обрабатываемой сточной воды достаточен, то происходит связывание ионов гидроксония:  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCO}_3^- = \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . В свою очередь низкие значения pH системы обуславливают образование хорошо растворимых соединений алюминия, содержание которых в очищенной сточной воде регламентируется до 0,5 мг/дм<sup>3</sup>. Чтобы избежать негативных побочных эффектов целесообразно применять коагулянты, в состав которых входят гидроксогруппы (оксихлорид и оксисульфат алюминия и др.) или использовать подщелачивающие реагенты – соду или известь. Применение извести требует сложного реагентного хозяйства, кроме этого образуется большое количество шлама.

Выбор коагулянта может сделать рентабельным принятую схему очистки сточных вод, или наоборот очень дорогой и малоэффективной. Например, для коагуляции сточных вод рыбзавода в г. Азове были испробованы сульфат алюминия, оксихлорид алюминия, активированная кремневая кислота, а также несколько видов флокулянтов. Необходимость применения коагулянтов при очистке сточных вод рыбзаводов связана с тем, что при безреагентном методе в сточных водах, прошедших механическую очистку остается в среднем 900 мг/дм<sup>3</sup> жиромассы, что не позволяет в дальнейшем эффективно использовать биологическую очистку. Установлено, что при использовании сульфата алюминия дозой 10 мг/дм<sup>3</sup> по  $\text{Al}_2\text{O}_3$  снижение концентрации взвешенных веществ составляет около 80%, снижение ХПК - 40%, при использовании комбинации коагулирующих агентов (активированной кремниевой кислоты и сульфата алюминия), дозы и порядок ввода которых определен в соответствии с результатами пробного коагулирования, эффективность очистки по ХПК составляют 78 - 85 %, а по взвешенным веществам – 90%. Очистка сточных вод коагуляцией и флокуляцией включает следующие процессы: приготовление водных растворов коагулянтов или флокулянтов; дозирование; смешение растворов реагентов со сточной водой; хлопьеобразование и выделение хлопьев из воды.

Реагенты дозируют в виде водных растворов, концентрацией по основной части, как правило 2,5% или 5%. Продолжительность пребывания в смесителях составляет 1 – 2 мин. Для интенсификации процесса образования крупных агрегатов, обрабатываемую воду после смесителя направляют в камеру хлопьеобразования. Определение конструктивных размеров смесителей и камер хлопьеобразования различных типов приведено в учеб-

ном пособия «Проектирование и расчет водопроводных очистных сооружений (В.А. Лысов, И.П. Турянский и др, 1997). Конструктивно камеры хлопьеобразования можно совмещать с отстойниками, например на рис. 3.2 приведена схема водоворотной камеры хлопьеобразования, совмещенной с вертикальным отстойником.

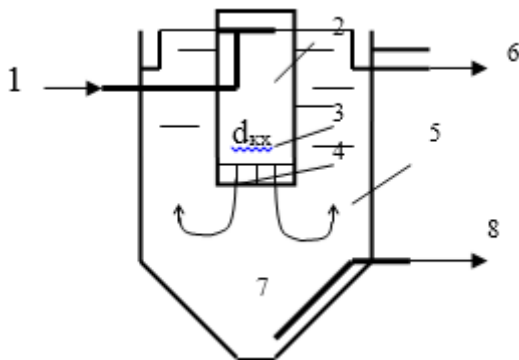


Рис. 3.2. Схема водоворотной камеры хлопьеобразования, совмещенной с вертикальным отстойником: 1 – подача сточных вод; 2 – впускные сопла; 3 – Встроенная водоворотная камера; 4 – успокоительные решетки; 5 – зона осаждения отстойника; 6 – выпуск осветленных сточных вод; 7 – осадочная зона; 8 – выпуск осадка.

Количество камер хлопьеобразования соответствует расчетному количеству отстойников (первичных – не менее двух, при условии, что все отстойники являются рабочими). Диаметр отстойника ( $D_{отс}$ ) рассчитывается по уравнению (3.3):

$$D_{отс} = 1,13 \sqrt{(V_{ос} + V_{к.х})/H_{ос}}, \text{ м.} \quad (3.3)$$

где:  $V_{ос}$  – объем зоны осаждения отстойника, определяется из условия времени пребывания сточной воде в зоне осаждения  $t_{ос} = 1$  ч;  $V_{ос} = (q_{max}/n_{к.х})t_{ос}$ ,  $\text{м}^3$ ,  $q_{max}$  и  $n_{к.х}$  соответственно максимальный часовой расход сточных вод ( $\text{м}^3/\text{ч}$ ) и принятое количество камер хлопьеобразования;  $V_{к.х} = (q_{max}/n_{к.х})t_{к.х}$ ,  $\text{м}^3$ , продолжительность пребывания сточных вод в такой камере хлопьеобразования 5–10 мин;  $H_{ос}$  – высота зоны осаждения рассчитывается из условия  $H_{ос} = H_{к.х} + 0,5$ , м.  $H_{к.х}$  – высота камеры хлопьеобразования принимается 3,6 – 4 м.

Площадь ( $f_{к.х}$ ), диаметр ( $d_{к.х}$ ) камеры хлопьеобразования и площадь отстойной части ( $F$ ) определяются соответственно по формулам (3.4; 3.5 и 3.6):

$$f_{к.х} = q_{max}t_{к.х}/(60 H_{к.х} n_{к.х}), \text{ м}^2; \quad (3.4)$$

$$d_{к.х} = \sqrt{4 f_{к.х}/\pi}, \text{ м}; u_{к.х} = 0,8 \div 1 \text{ м/с.} \quad (3.5)$$

$$F = q / u, \text{ м}^2; u \leq u_0; \quad (3.6)$$

Гидравлическую крупность для производственных сточных вод, состава близкого к хозяйственно-бытовым ( $u_0$ ) принимают  $\approx 1,5 - 3$  мм/сек или определяют экспериментально.

Для повышения эффективности работы жироловок используют предварительную коагуляцию аэрацию, эти процессы можно совмещать в одном сооружении (рис. 3.3). В этом случае эффективность разделения фаз может достигать 75 – 80%. Как правило, аэрируемая жироловка выполняется на базе вертикального отстойника. Продолжительность пребывания сточных вод в камере хлопьеобразования (или аэрации) составляет 20 мин. в отстойной зоне – 25 – 30 мин. Скорость восходящего потока принимается не более 0,3 – 0,4 мм/с.

**Биокоагуляция.** Если по схеме очистки производственных сточных вод предусматриваются биологические методы, то целесообразно интенсифицировать процесс осветления сточных вод добавлением в отстойник не реагентов, а избыточного активного ила или избыточной активной биопленки. Доза вводимого активного ила может колебаться в достаточно широких пределах, согласно литературным данным она составляет не более 100 мг/дм<sup>3</sup>, количество подаваемого ила может выражаться в % от избыточной биомассы и составляет 50 – 100% избыточного ила, 100% избыточной биологической пленки, по данным сотрудников кафедры ВВ РГСУ, доза вводимого в биокоагулятор ила может колебаться в пределах 200-600 мг/дм<sup>3</sup> без ухудшения работы отстойников. Подаваемый ил должен быть стабилизирован. Конструктивно биокоагулятор может выполняться на базе вертикальных отстойников (рис. 3.2). Одним из факторов значительного улучшения процессов осветления сточных вод и снижения концентрации органических веществ в осветленной воде является то, что микроорганизмы во внешнюю среду выделяют специфические вещества – биополимеры. По одной из теорий именно этот факт обуславливает укрупнение хлопков ила, на которых адсорбируются загрязняющие вещества коллоидной степени дисперсности, в том числе и органические. Использование биокоагуляции приводит к увеличению эффективности задержания загрязняющих веществ (по БПК<sub>полн</sub> и взвешенным веществам) в первичных отстойниках – на 20 – 25%. Продолжительность пребывания избыточного ила в камере биокоагуляции 20 минут. Расчет биокоагуляторов можно производить аналогично приведенному выше расчету встроенной камеры хлопьеобразования на базе верти-

кального отстойника. Следует учитывать, что гидравлическая нагрузка на зону отстаивания биокоагуляторов должна приниматься не более  $3 \text{ м}^3/(\text{м}^2\text{ч})$ . Наибольший эффект по снижению концентрации загрязняющих веществ в отстойниках можно добиться при совмещении процессов преаэрации и биокоагуляции. В этом случае возможна и деструкция некоторых растворенных легкоокисляемых органических веществ (чем и объясняется значительное понижение значения БПК<sub>20</sub> сточной воды после биокоагулятора). При этом общий эффект осветления достигает 70-75%, а БПК<sub>20</sub> может быть снижено на 40 - 45% (в обычных отстойниках значение БПК<sub>20</sub> снижается на 5 – 10%). В преаэратор избыточный ил следует подавать после регенераторов. При отсутствии регенераторов необходимо предусматривать возможность регенерации активного ила в преаэраторах, при этом вместимость отделений для регенерации ила следует предусматривать 0,25 – 0,3 их общего объема; для биологической пленки, подаваемой в биокоагуляторы, надлежит предусматривать специальные регенераторы с продолжительностью аэрации 24 ч. Выбор того или иного метода повышения эффекта осветления сточных вод, зависит от характера производственных сточных вод

Сотрудниками кафедры ВВ РГСУ были проведены исследования по определению технологической схемы предочистки сточных вод Шахтинского сахарного завода. Концентрация взвешенных веществ составляла от 130 до 5000 мг/дм<sup>3</sup>, ХПК – от 3000 до 10000 мг О/дм<sup>3</sup>. Были проведены исследования по определению влияния аэрации и биокоагуляции на процесс снижения ХПК и взвешенных веществ. В ходе эксперимента установлено что, продолжительность аэрации должна составлять 20 минут, дозу ила, подаваемого для биокоагуляции необходимо поддерживать на уровне 400 мг/дм<sup>3</sup>. Аэрирование сточных вод в присутствии активного ила значительно интенсифицирует процесс снижения концентрации органических веществ. Например, при ХПК<sub>исх</sub> = 1600 мг/дм<sup>3</sup> аэрация сточных вод и последующее осветление дает эффект очистки 36%, при биокоагуляции без аэрации – 49 %, а при аэрации в присутствии активного ила – 62%. Были исследованы также варианты интенсификации процесса осветления при использовании сульфата алюминия и катионного флокулянта – ВПК-402. Результаты исследований, представленные в графической форме приведены на рис.3.4. Представленные результаты позволяют продемонстрировать необходимость индивидуального подхода к определению технологической схемы предочистки различных производственных сточных вод на основе результатов

экспериментальных данных и технико-экономических показателей

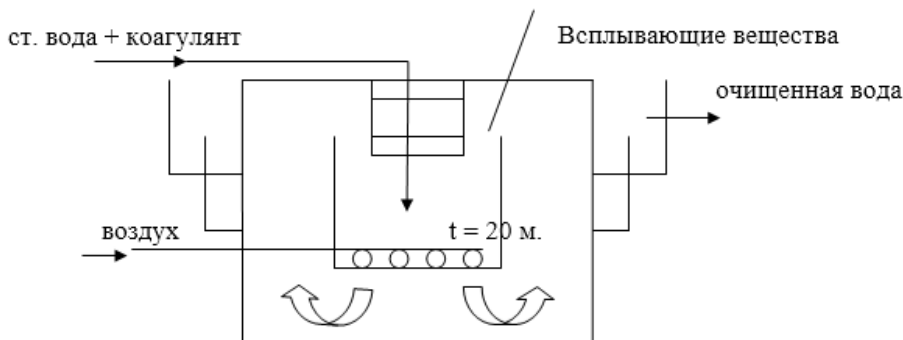


Рис. 3.3. Схема аэрируемой жиrolовки

*Тонкослойное отстаивание.* Тонкослойное отстаивание применяется в случае необходимости повысить эффективность работы существующих отстойников или оптимизировать процесс седиментации мелкодисперсной взвеси с низкой гидравлической крупностью, преимущественно небольшой плотностью твердой фазы. Целесообразно использование тонкослойного отстаивания при необходимости осветления низкоконцентрированных производственных сточных вод (наиболее широкое применение они находят при очистке сточных вод нефтеперерабатывающих заводов и некоторых производств химической промышленности), а также в случае необходимости сокращения объемов очистных сооружений.

Тонкослойные отстойники могут быть использованы в качестве самостоятельных сооружений (при строительстве новых ОСК) или в качестве модулей, встроенных в существующие отстойники и располагаемых перед водосборным устройством.

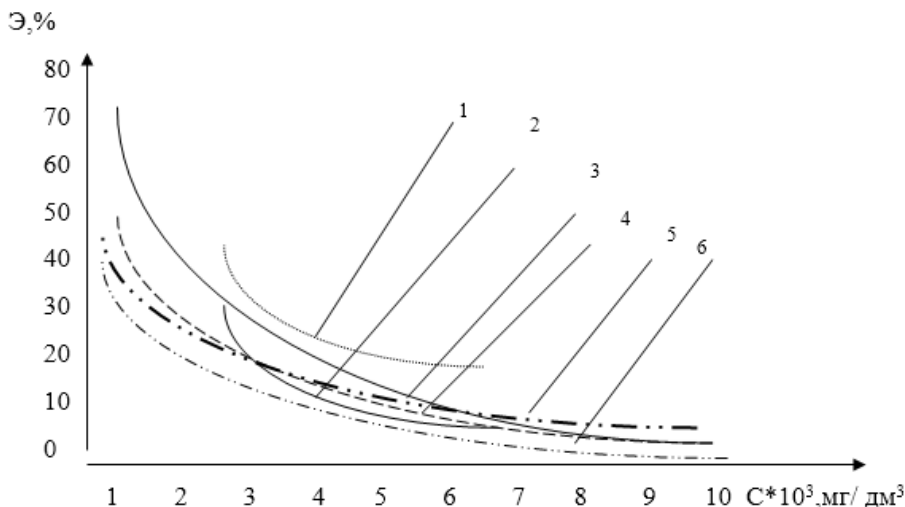


Рис. 3.4. Эффективность снижения ХПК, в зависимости от схемы обработки сточных вод сахарного завода и исходной концентрации загрязняющих веществ по ХПК: 1 – Аэрация + ВПК-402 + активный ил; 2 – ВПК-402; 3 – аэрация + аэрация в присутствии активного ила; 4 – Коагуляция сульфатом алюминия; 5 – аэрация в присутствии ила; 6 – аэрация.

Тонкослойные отстойники по конструкции подразделяются на трубчатые и пластинчатые (многоярусные). Рабочим элементом трубчатого отстойника является трубка диаметром 25 – 50 мм, длиной 600 – 1000 мм. Возможно применение трубок квадратного, шестиугольного, ромбовидного или другого сечения. Можно использовать трубчатые отстойники с малым наклоном труб (5°) и крутонаклонные (45° - 60°). Первые работают по периодическому режиму, включающему периоды осветления и промывки трубок. Эти отстойники целесообразно применять для осветления низкоконцентрированных сточных вод в схеме с зернистыми фильтрами. Промывка зернистого фильтра совмещается с промывкой трубок отстойника. Эффективность осветления составляет 80 – 85%. Отстойники рекомендуется использовать при расходах сточных вод 100 – 1000 м<sup>3</sup>/сут. Гидравлические нагрузки на трубчатый отстойник зависят от характеристики взвешанных частиц и составляют 6 – 10 м<sup>3</sup>/ч на 1 м<sup>2</sup> входного сечения трубок, что в 2 – 4 раза больше гидравлической нагрузки на обычный отстойник. Продолжительность работы до промывки

определяется экспериментально в частности, величина фильтроцикла обратно пропорциональна гидравлической нагрузке, прямо пропорциональна длине и диаметру трубок. Крутонаклонный трубчатый отстойник работает непрерывно. В этом отстойнике вода проходит через трубки снизу вверх, а осадок сползает по дну трубок вниз и скапливается в шламовом пространстве. Непрерывное удаление осадка исключает необходимость промывки трубок. Однако если эти модули используются во вторичном отстойнике, то внутренняя поверхность трубок подвержена биообрастаниям и в этом случае необходима промывка и продувка трубок с целью предотвращения снижения их рабочего диаметра и пропускной способности. Обычно применяют блоки из полихлорвинильных или полистирольных трубок, длина стандартных блоков составляет порядка 3 м, ширина 0,75 м и высота – 0,5 м. Эти конструкции позволяют легко монтировать блоки в существующих горизонтальных, вертикальных или радиальных отстойниках. Ориентировочная стоимость реконструкции существующих отстойников составляет 15 тыс. долларов на 4 тыс. м<sup>3</sup> сточных вод в сутки. Многоярусные отстойники состоят из ряда параллельно установленных наклонных пластин. Вода в отстойнике движется параллельно пластинам, взвешенные вещества, выделенные из воды, осаждаются на поверхности пластин и сползают по ним в шламовое пространство. В зависимости от схемы движения в отстойнике осветляемой воды и выпавшего осадка, существует три типа отстойников: прямоточные, в которых движение воды и осадка совпадают; противоточные, в которых вода и осадок движутся навстречу; перекрестные в которых вода движется перпендикулярно движению осадка. Наиболее широкое распространение получила противоточная схема удаления осадка. Схемы отстойников с тонкослойными блоками и приведены на рис.3.5 и 3.6.



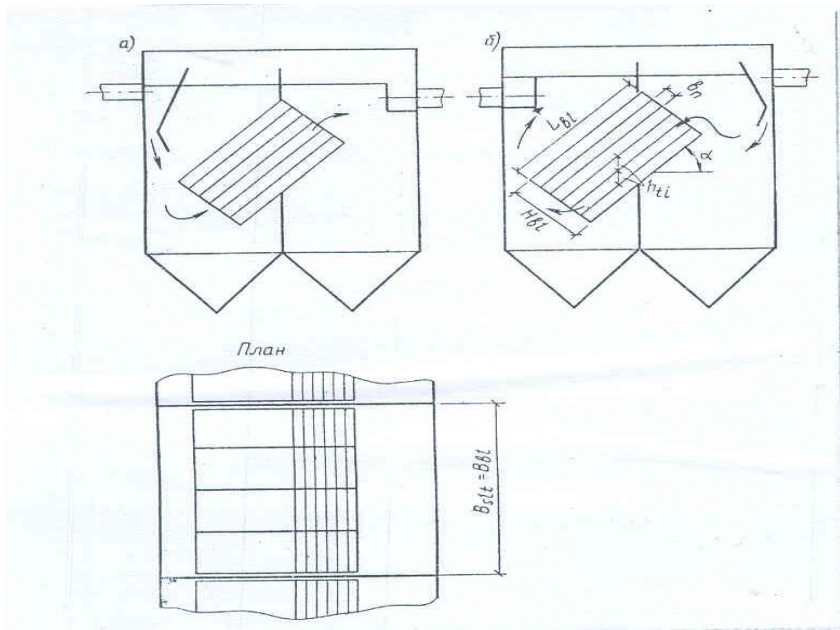


Рис. 3.5. Схема тонкослойного отстойника, работающего по противоточной схеме удаления примесей: а – тяжелых примесей; б – легких примесей (масла, нефтепродукты и т.п)

В конструкции тонкослойного отстойника на базе вертикального расчетной величиной является длина пластины в блоке (модуле) ( $L$ ) и производительность секции (3.7) :

$$L = (h \cdot u) / u_0, \text{ м.} \quad (3.7)$$

где:  $h = 20-50$  мм – высота яруса,  $u_0 = 0,2 - 0,5$  мм/сек – скорость осаждения взвешенных частиц;  $u \approx 10 u_0 = 2-5$  мм/с – скорость протока воды в пространстве между пластинами. Высота блока ( $H$ ) определяется согласно уравнению:  $H = b \cdot n$ , и, как правило, принимается  $H = 1,5 - 2,5$  м.,  $n$  – количество полок;  $b$  – расстояние между полками,  $b = h \cdot \cos \alpha$ , мм; ( $\alpha = 45 - 60^\circ$ ). Ширина секции отстойника принимается по конструктивным соображениям. Расчетные параметры тонкослойных блоков, установленных в горизонтальных отстойниках приведены в справочном пособии к СНиП 2.04.03-85.

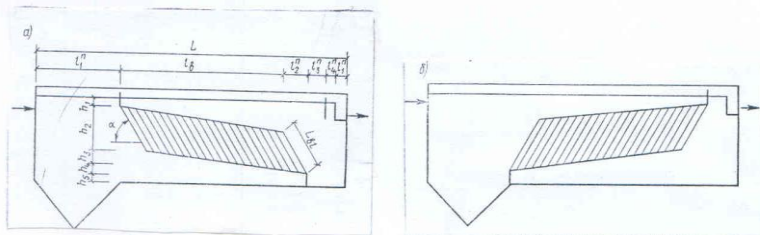


Рис. 3.6 Схема горизонтального отстойника, оборудованного тонкослойными блоками, работающего по противоточной схеме удаления примесей: а – тяжелых примесей, б – легких примесей.

Нефтеловушки с тонкослойными модулями применяются при необходимости извлечения нефтепродуктов с  $u_0 = 0,15$  мм/с. Блок тонкослойных модулей устанавливают в радиальных и горизонтальных нефтеловушках аналогичным образом как в отстойниках общего назначения, однако, для реализации противоточной схемы движения всплывающих нефтепродуктов, поток очищаемых сточных вод направляют сверху вниз (рис. 3.16). Расчёт тонкослойных модулей также аналогичен расчёту модулей, устанавливаемых в отстойниках общего назначения, при этом высоту межполочного пространства принимают 50 мм, высоту блоков 1,5 – 2,5 м (см. п. 3.2). Блоки устанавливают перед водосборным устройством, с таким расчётом, чтобы наиболее тяжёлые фракции нефтепродуктов (с плотностью превышающей плотность воды) и минеральные примеси выпали в приемок за 5 – 10 минут.

*Осветление воды в слое взвешенного осадка.* В настоящее время в практике очистки производственных сточных вод все более широко используют осветление воды в слое взвешенного осадка. Применение осветлителей целесообразно для очистки сточных вод, содержащих грубодисперсные, мелкодисперсные и коллоидной степени дисперсности частицы, характеризующиеся малой агрегативной устойчивостью, что, как правило, добиваются при обработке воды коагулянтами или флокулянтами. Наиболее широкое распространение эти сооружения получили при очистке сточных вод химической промышленности (производства полистирола, вискозы, бумаги и т.д.). Осветлители обычно применяют при расходе сточных вод более 5000 м<sup>3</sup>/сут. Скорость восходящего потока воды в плоскости верхнего основания конуса осветлителя достаточна для поддержа-

хлопьев взвеси при нормальной их концентрации. Концентрация регулируется путем отбора избыточной части осадка в осадкоуплотнитель гравитационного типа. Вода движется снизу вверх через слой сформированного взвешенного осадка, состоящего из массы взвешенных в восходящем потоке хлопьев, которые непрерывно хаотически движутся, однако в целом весь слой неподвижен. Он находится в состоянии динамического равновесия, обусловленного равенством скорости восходящего потока воды и средней скорости осаждения хлопьев. Мельчайшие частицы удерживаются в системе в результате проявления сил адгезии. Скорость восходящего потока, как правило, поддерживают на уровне 0,5 – 1,2 мм/с, в некоторых случаях (для грубодисперсных частиц формирующих взвешенный слой) она может составлять 1,5 -1,8 мм/с. Концентрация твердых частиц во взвешенном слое должна составлять от 2 до 10 г/дм<sup>3</sup>. Расчетную скорость восходящего потока воды в осветлителе вычисляют по формуле (3.8):

$$v_{\text{расч}} = 0,75(v_{\text{кр}} - 0,36) \text{ м/ч.} \quad (3.8)$$

где:  $v_{\text{кр}}$  – критическая скорость восходящего потока в модели осветлителя в м/ч, то есть скорость, при которой либо мутность воды повысилась более допустимой для принятой схемы водоочистки, либо начался размыв взвешенного слоя. Потерю напора в слое взвешенного осадка принимают в пределах от 1 до 5 см. вод. ст. на 1 м высоты слоя взвешенного осадка. Зона накопления и уплотнения осадка в осадкоуплотнителе должна быть рассчитана на уплотнение осадка, поступающего из взвешенного слоя осветлителя, в течение 3 – 6 часов, то есть на период, во время которого уплотнение осадка происходит наиболее интенсивно. Под зоной уплотнения осадка в осадкоуплотнителе понимается та его часть, которая расположена ниже горизонтальной плоскости, находящейся на расстоянии 0,5 – 0,7 м от нижней кромки осадкоприемных окон. Расчет параметров осветлителя приведен в учебном пособии «Проектирование и расчет водопроводных очистных сооружений» (В.А. Лысов, И.П. Турянский, Л.И. Нечаева, А.В. Бутко, 1997).

## 4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ

### 4.1. Флотация

При очистке производственных сточных вод флотацию применяют в случае, когда значение плотности дисперсионной среды и дисперсной фазы близки и нерастворимые диспергированные примеси самопроизвольно слабо выделяются из системы. Размер частиц, которые хорошо флотируют равен 0,2 - 1,5 мм. В некоторых случаях флотацию используют и для удаления растворенных высокомолекулярных веществ, например, ПАВ, в этом случае процесс называют пенной сепарацией или концентрированием. Наиболее эффективен процесс флотации при очистке сточных вод следующих производств: кожевенного, пищевого, целлюлозно-бумажного, химического, нефтеперерабатывающего, искусственного волокна, машиностроительного. Методом флотации из очищаемых производственных сточных вод удаляют: масла, нефтепродукты, жиры, латексы, смолы, гидроксиды, продукты органического синтеза, ПАВы и взвешенные вещества коллоидной степени дисперсности. Ее используют также для выделения активного ила после биохимической очистки сточных вод. Достоинствами флотации являются: непрерывность процесса; широкий диапазон применения; высокий эффект разделения дисперсионной среды и дисперсной фазы (85 - 95 %); селективность выделения примесей; большая скорость процесса по сравнению с отстаиванием (20 мин. и 1,5 ч соответственно), скорость процесса описывается уравнением реакции первого порядка -  $dc_c/dt = -Kc_c$ , (где  $K$  - коэффициент скорости флотации, зависящий от гидродинамических и конструктивных параметров,  $c_c$  - объемная концентрация частиц в воде, мг/дм<sup>3</sup>); возможность получения шлама более низкой влажности (90 - 95%); небольшие капитальные и эксплуатационные затраты. При использовании в качестве флотационного газа воздуха, флотация сопровождается аэрацией сточных вод, снижением концентрации легко окисляемых веществ, ПАВ, бактерий и других микроорганизмов. Все это способствует успешному проведению последующих стадий очистки сточных вод (см. учебное пособие «Теоретические основы очистки природных и сточных вод. Е.В. Вильсон, 2000 г). Наиболее часто используют метод напорной флотации. Если требуется проводить предварительную коагуляцию исходных вод, или концентрация взвешенных веществ в исходной воде более 500 мг/дм<sup>3</sup>, то целесообразно насыщать воздухом не весь объем воды, а его часть, причем это

может быть рециркуляционный поток очищенной воды. При рециркуляционной системе в сатуратор подают 20 – 50% осветленной сточной воды. Такая схема позволяет уменьшить расход подаваемого воздуха. При рециркуляционной флотации требуется увеличение объема флотационной камеры. При частично-прямоточной флотации в сатуратор направляется около 30 – 70% неочищенной сточной воды, а остальная часть подается непосредственно во флотационную камеру. Схемы подачи воды при напорной флотации приведены на рис. 4.1. Схема многокамерной флотационной установки с рециркуляцией приведена на рис.4.2.

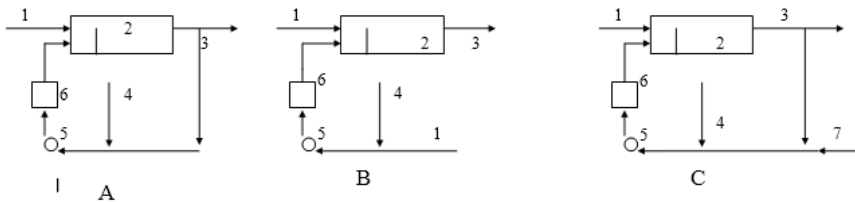


Рис. 4.1. Схемы подачи очищаемой и рециркулируемой воды при напорной флотации: А - с рециркуляцией; В - с частичной подачей воды насосом; С - с рабочей жидкостью. 1 - исходная вода; 2 - флотационная камера; 3 - очищенная вода; 4 - воздух; 5 - насос; 6 - сатуратор; 7 - чистая вода.

Объем сатуратора  $V_c$ , определяют с учетом продолжительности пребывания в нем сточной воды насыщенной воздухом в течение  $t_c = 3-5$  минут (4.1):

$$V_c = Q_c t_c / 60, \text{ м}^3, \quad (4.1)$$

где  $Q_c$  – количество насыщаемых воздухом сточных вод,  $\text{м}^3/\text{ч}$ .

Объем засасываемого воздуха составляет 1,5 – 5% от объема очищаемой воды. Давление в сатураторе поддерживается 0,17 – 0,5 МПа. Высота сатуратора составляет 1,5 м. Объем флотационной камеры  $W$ , назначается с учетом циркуляционного расхода  $Q_u$  и продолжительности флотации  $t_f$  (4.2).

$$W = \frac{(Q + Q_u) * t_f}{60 * \Theta}, \text{ м}^3, \quad (4.2)$$

где:  $t_f$  – продолжительность пребывания сточной воды во флотационной камере, если к расчету принимают одну рабочую камеру, то  $t_f$  составляет 15-20 мин., если флотация сочетается с коагуляцией, то продолжительность процесса может быть со-

кращена до 10 мин., если к расчету принимают несколько камер флотации, то продолжительность пребывания в каждой определяется исходя из общей продолжительности процесса 20 мин., но с учетом необходимости флотации в каждой не менее 5 мин;  $\Theta$  – эффективность использования объема сооружения 0,4 – 0,6, при сочетании флотации с коагуляцией  $\Theta$  повышается до 0,8. Глубина рабочей зоны флотационной камеры :  $H_f = 0,06 * u * t_f$ , м, (обычно принимают 1-1,5 м);  $u$  – скорость вертикального движения жидкости 8 – 12 мм/с.; общая глубина флотационной камеры  $H_{общ} = H_f + 100$  мм.

Площадь флотационной камеры следует принимать исходя из гидравлической нагрузки  $q = 6 - 10$  м<sup>3</sup>/ч на 1м<sup>2</sup> поверхности камеры.

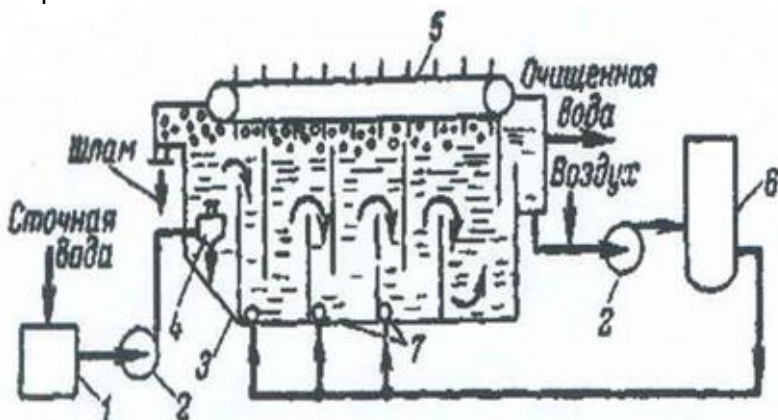


Рис. 4.2. Схема многокамерной флотационной установки с рециркуляцией: 1 – емкость; 2 – насос; 3 – флотационная камера; 4 – гидроциклон; 5 – пеносъемник; 6 – напорный бак; 7 – аэратор.

При наличие реагентной обработки сточных вод для интенсификации процесса флотации, введение растворов коагулянтов и смешение их с обрабатываемой водой осуществляется в смесителе, объём смесителя рассчитывают исходя из времени пребывания в нем сточных вод 20-50 с., глубину смесителя принимают равной половине глубины рабочей зоны флотатора:  $H_{см} = 0,5 H_f$ . Смеситель устанавливают выше флотационной камеры на 20-30 см. Концентрацию рабочего раствора по активной части принимают 0,5 – 2%; диаметр смесителя можно определить по формуле (4.3):

$$D = 70\sqrt{Q} \text{ ,м.,} \quad (4.3)$$

При использовании круглых в плане (радиальных флотаторов) глубину флотационной зоны принимают  $H_{фк} = 1 - 1,5$  м, общую высоту флотатора – до 3 м, продолжительность пребывания во флотационной камере 4 – 6 мин. Суммарная продолжительность пребывания во флотационной зоне и зоне отстаивания  $t_{ф} + t_{отс} = 20$  мин, диаметр флотационной камеры определяют исходя из скорости фосходящего потока  $u_{в} = 6$  мм/с: (4.4):

$$D_{фк} = 0,6\sqrt{\frac{Q_{ф}}{u}} \text{ ,м.} \quad (4.4)$$

Диаметр флотатора определяют по формуле (4.5):

$$D_{ф} = \sqrt{\frac{4Qt_0}{\pi H_{отст} 60}} \text{ ,м.} \quad (4.5)$$

Влажность пены 95%, плотность осадка 1,05 г/м<sup>3</sup>.

Флотация с *механическим диспергированием воздуха*: механическое диспергирование воздуха во флотационных камерах обеспечивается турбинами насосного типа - импеллерами, которые представляют собой диск с радиальными обращенными вверх лопастями. Такие установки применяют при очистке сточных вод с высоким содержанием взвешенных веществ - более 2 г/дм<sup>3</sup>. При вращении импеллера в жидкости возникает множество мелких вихревых потоков, которые разбиваются на пузырьки определенной величины. Степень измельчения и эффективность очистки зависит от скорости вращения импеллера. Чем больше скорость, тем мельче образующиеся пузырьки и тем выше степень очистки, однако, при высоких окружных скоростях резко возрастает турбулентность потока, что может привести к разрушению хлопьевидных частиц. Схема флотационной машины с импеллером приведена на рис 4.3 а. Сточная вода поступает в приемный карман флотационной машины и по трубопроводу попадает в импеллер, который вращается на нижнем конце вала. Вал помещен в трубу, через которую засасывается воздух, так как при вращении импеллера образуется зона пониженного давления. Для флотации требуется высокая степень насыщения воды воздухом ( 0,1 - 0,5 объемов воздуха на 1 объем воды). Диаметр импеллера (d) по конструктивным соображениям принимают 600 - 700 мм. Флота-

ционные камеры принимают квадратными в плане со стороной квадрата  $l = 6 d$ , м; площадь флотационной камеры –  $F$  и рабочий объем камеры  $V_{\phi}$  определяют соответственно по формулам (4.6 и 4.7)

$$F = 36 d^2, \text{ м}^2 \quad (4.6)$$

$$V_{\phi} = h_{\phi} F, \text{ м}^3. \quad (4.7)$$

где:  $h_{\phi}$  – рабочая глубина флотационной камеры, обычно составляет 1,5 – 3 м;  $h_{\phi} = H_{\text{ст}} / \rho_{\text{ф.ж}}$ ;  $H_{\text{ст}}$  – статический уровень сточной воды в камере (до флотации), м;  $H_{\text{ст}} = \gamma v^2 / 2g$ , м;  $\gamma$  – 0,2 – 0,3 коэффициент напора;  $v = 12$  – 15 м/с – окружная скорость вращения импеллера;  $\rho_{\text{ф.ж}}$  – плотность флотируемой жидкости  $\rho_{\text{ф.ж}} = 0,67 \rho_{\text{ж}}$ , т/м<sup>3</sup>.

Обычно флотационная машина состоит из нескольких камер, работающих параллельно. Количество флотационных камер определяется по формуле (4.8):

$$n_{\phi} = \frac{Q_{\text{тф}}}{24 \cdot 60 V_{\phi} (1 - K_{\text{аэр}})}, \quad (4.8)$$

где  $K_{\text{аэр}} = 0,35$  – коэффициент аэрации.

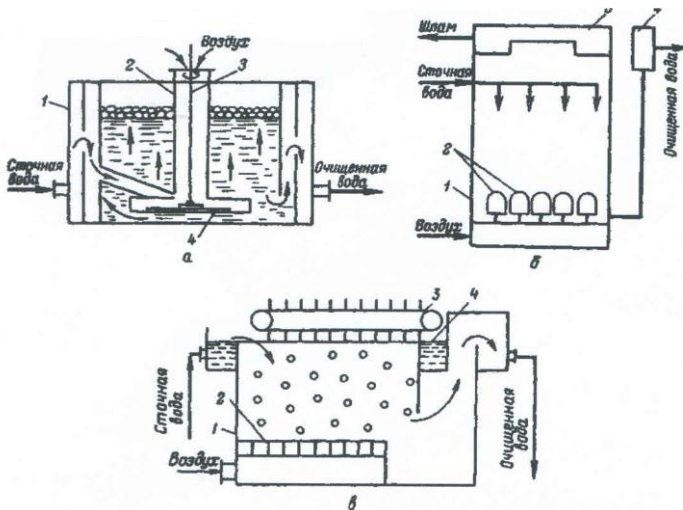


Рис. 4.5 Флотаторы: а – с импеллером: 1 - флотационная камера; 2 – труба; 3 вал; 4 – импеллер; б – с пористыми колпачками: 1 – флотационная камера; 2 – пористые колпачки; 3 – желоб; 4 – регулятор уровня; в – с фильтросными пластинами: 1 – камера; 2 – фильтросные пластины; 3 – скребок; 4 – шламоприемник



*Электрофлотация излектрокоагуляция* : в электрофлотационных установках обрабатываемую воду пропускают через камеру, в которой установлены электроды. Вода ионизируется с образованием ионов водорода и гидроксид-ионов:  $H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$ . Положительно заряженные ионы водорода (более корректно говорить о ионах гидроксония) движутся к катоду. На катоде происходят процессы восстановления ионов до молекулярного газообразного водорода:

$K: 2H^+ + 2e \rightarrow H_2 \uparrow$ . На аноде протекают процессы окисления гидроксид-ионов с образованием молекулярного кислорода:  $A^+: 4OH^- - 4e \rightarrow O_2 \uparrow + 2H_2O$ . Имеющиеся в воде катионы и анионы (гидрокарбонаты, хлориды, сульфаты, натрий, кальций и др.) также под действием электрического тока перемещаются к поверхности противоположного им по знаку электрода, на котором происходит восстановление или окисление компонентов электролита, например на аноде происходит окисление хлор-иона до молекулярного хлора. Газообразные продукты электрохимических окислительно-восстановительных процессов на электродах поступают в объем флотационной камеры при десорбции с поверхности электродов, адсорбируются на загрязняющих веществах и флотируют их на поверхность воды, в пенный слой. Можно применять растворимые и нерастворимые электроды. При использовании растворимых электродов процесс флотации сопровождается процессом электрокоагуляции, что повышает эффект очистки, особенно при низких концентрациях флотируемых загрязняющих веществ. Для улучшения процесса в электрофлотатор можно добавлять коагулянты. Схема электрофлотатора приведена на рис. 4.6

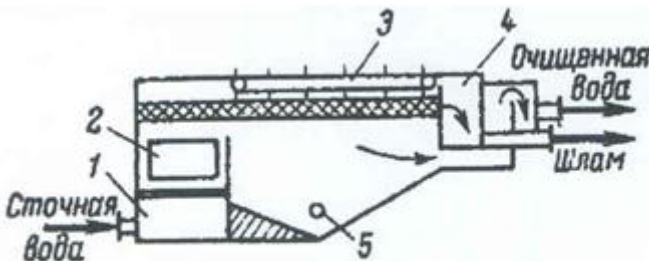


Рис.4.6. Горизонтальный электрофлотатор: 1 – впускная камера; 2 – электроды; 3 – скребок; 4 – шламоприемник; 5 – патрубок выпуска осадка.

Величину ширины флотационной камеры  $A$  принимают в зависимости от производительности,  $A = 2\text{ м}$  ( $Q < 90\text{ м}^3/\text{час}$ );  $A = 2,5 - 3\text{ м}$  ( $90 < Q < 180\text{ м}^3/\text{час}$ ). Площадь поверхности 1 пластины,  $f_э = f/(n-1)$ , м. Общая площадь пластин определяют по формуле (4.9):

$$f = \frac{EQ}{i}, \text{ м.} \quad (4.9)$$

где  $E$  – удельное количество электричества,  $A$  ч/м<sup>2</sup>;  $j$  – плотность тока, А/м<sup>2</sup> (эти величины определяются экспериментально или по справочной литературе), для некоторых производств значение указанных величин приведены в таблице 4.1; количество электродов  $n = (a - 2A - C) / \Delta + C$ ;  $a$  – расстояние от стены камеры до первой пластины;  $C$  – расстояние между пластинами;  $\Delta$  – толщина электрода пластины.

Длину электрода пластины можно определить, зная площадь одной пластины –  $l_э$  и длину электродной камеры –  $L_э$ , определяют по формулам 4.10 и 4.11:

$$l_э = f_э / h, \text{ м; } h = 1 - 1,5\text{ м; } (4.10)$$

$$L_э = l_э + 2a1. \quad (4.11)$$

Объем флотационной камеры –  $W_ф$  и длину флотационной камеры –  $L_ф$ : определяют по формулам 4.12 и 4.13.

$$W_ф = Q * t, \text{ м}^3; \quad (4.12)$$

$$L_ф = W / (H_ф * A), \text{ м; } \quad (4.13)$$

общую высоту флотационной камеры назначают согласно уравнению 4.14:

$$H_{\text{общ}} = H_ф + H_1 + H_2, \text{ м} \quad (4.14)$$

где:  $H_ф = 1 - 3$  м – глубина рабочей зоны;  $H_1 = 0,2 - 1$  м – глубина зоны формирования и накопления пены;  $H_2 = 0,5 - 1$  м – глубина зоны осадка. Расчетную влажность пены принимают равной 96 – 98% при непрерывном съеме пены и 94 – 95% при периодическом съеме пены с помощью скребков транспортеров или вращающихся скребков, при периодическом съеме шнеками и скребковыми тележками влажность достигает 92 – 93%. В электрофлотационных установках в основном осуществляют периодический съем пены. Влажность осадка составляет 95 – 98%.

Электрофлотационные установки применяют при небольших количествах сточных вод и технологических растворов при расходе не более 20 – 40 м<sup>3</sup>/ч с высоким содержанием соли и низкой электропроводностью. При электрофлотации возможно применение коагулянтов и флокулянтов.

Таблица 4.1

**Значения удельного количества электричества и плотности тока для некоторых видов производственных сточных вод**

Сточные воды	$E, \text{ А ч/м}^2$	$j, \text{ А/м}^2$
Кожевенного завода	300-600	50-100
Меховых фабрик	200-300	50-100
Мясокомбинатов	100-270	100-200
Фабрик искусственной кожи	15-20	40-80

При использовании растворимых электродов реализуют процесс электрокоагуляции. Электрокоагулятор представляет собой ванну с электродами. При прохождении сточной воды через межэлектродное пространство электролизера происходит электролиз воды, поляризация частиц, электрофорез, окислительно-восстановительные процессы, взаимодействие продуктов электролиза друг с другом. При использовании нерастворимых электродов коагуляция может происходить в результате электрофоретических явлений и разряда заряженных частиц на электродах, образования на электродах газообразных хлора и кислорода, разрушающих сольватные оболочки частиц, что приводит к их агломерации. Такой процесс можно использовать при очистки низкоконцентрированных сточных вод, с невысоким зарядом частиц. При очистке сточных вод, содержащих высокоустойчивые к процессу агломерации загрязнения, проводят электролиз с использованием растворимых стальных или алюминиевых анодов. Под действием тока происходит растворение металла анодов. В обрабатываемую воду поступают ионы этих металлов, которые образуют гидроксиды металлов, агломерирующиеся в хлопья. Эти хлопья адсорбируют загрязняющие вещества и образовавшиеся агломераты коагулируют. На процесс коагуляции оказывает влияние материал электродов, расстояние между ними, скорость движения сточной воды между электродами, ее температура и состав, напряжение и плотность тока. С повышением концентрации взвешенных веществ более  $100 \text{ мг/дм}^3$  эффективность коагуляции снижается. С уменьшением расстояния между электродами расход электроэнергии на анодное растворение металла уменьшается. Теоретический расход электроэнергии для растворения 1 г железа составляет  $2,9 \text{ Вт/ч}$ , а 1 г алюминия –  $12 \text{ Вт/ч}$ . Электрокоагуляцию рекомендуют проводить в нейтральной или слабоще-

лочной среде при плотности тока не более  $10 \text{ A/m}^2$ , расстоянии между электродами не более  $20 \text{ мм}$  и скорости движения воды не менее  $0,5 \text{ м/с}$ . Достоинства метода электрокоагуляции: компактность установок и простота управления, отсутствие потребности в реагентах, малая чувствительность к изменениям условий проведения процесса очистки (температура, pH среды, присутствие токсичных веществ), получение шлама с хорошими структурно-механическими свойствами. Недостатком метода является повышенный расход металла и электроэнергии. Технологическая схема очистки сточных вод электрокоагуляцией показана на рис. 4.7. Полезный объем ванны электрокоагулятора (объем сточных вод постоянно находящихся в аппарате) определяют по формуле 4.17:

$$V = Qt, \text{ м}^3. \quad (4.17)$$

Расход железа на процесс определяется по формуле (4.18):

$$G_{\text{Fe}} = dcV, \quad (4.18)$$

Ток, обеспечивающий растворение железа за время  $t$ , равен (4.19):

$$I = 100G_{\text{Fe}}/kt\eta. \quad (4.19)$$

Рабочую поверхность анодов и общее их число определяют из соотношений (4.20 и 4.21) :

$$S = I/i, \quad (4.20)$$

$$n = S/S_1. \quad (4.21)$$

Общее число электродов (катодов и анодов) составляет (4.22):

$$n_{\Sigma} = 2n_a + 1. \quad (4.22)$$

Общий объем ванны электролизера находят по формуле (4.23)

$$V_{\Sigma} = V_n + V_{\Sigma} \quad (4.23)$$

где  $Q$  – расход сточных вод,  $\text{м}^3/\text{ч}$ ;  $t$  – продолжительность процесса, ч;  $d$  – удельный расход железа на удаление определенного загрязняющего вещества;  $c$  – исходная концентрация иона металла, загрязняющего воду,  $\text{г/м}^3$ ;  $k$  – электрохимический эквивалент железа, равный  $1,042 \text{ г/(А ч)}$ ;  $\eta$  – выход железа по току, % (при обработке воды с  $\text{pH} = 3 - 5$  близок к  $100\%$ );  $i$  – оптимальная плотность тока,  $\text{A/m}^2$ ;  $S_1$  – площадь одного анода,  $\text{м}^2$ ;  $V_{\Sigma}$  – объем всех электродов,  $\text{м}^3$ .

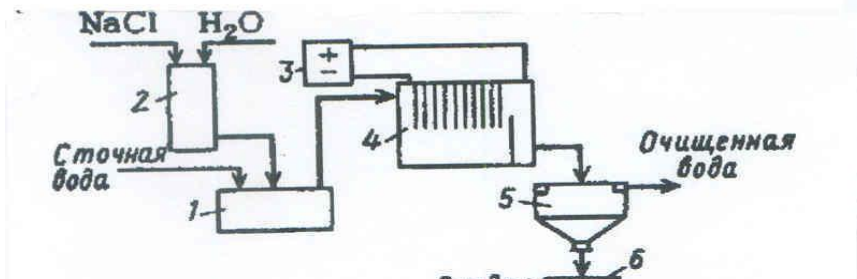


Рис. 4.7. Схема электро-коагуляционной установки: 1 – усреднитель; 2 – бак для приготовления раствора; 3 – источник постоянного тока; 4 – электрокоагулятор; 5 – отстойник; 6 – аппарат для обезвоживания осадка.

Выделяющийся в процессе газообразный водород можно использовать для флотации гидроксидов. С этой целью в схеме используют электрокоагуляторы-флотаторы, или специальные флотационные аппараты, например гидроциклоны-флотаторы. Замена отстойника на флотатор позволяет намного уменьшить габариты установки, сократить капитальные затраты и получить осадок гидроксида меньшей влажности. Обезвоживание осадка осуществляют на фильтр-прессе или центрифуге. Электрокоагуляция и электрофлотация находят применение в пищевой, химической и целлюлозно-бумажной промышленности при очистки сточных вод от минеральных и органических примесей коллоидной степени дисперсности, можно использовать для очистки сточных вод от эмульсий нефтепродуктов, масел, жиров. Эффективность водоочистки от нефтепродуктов составляет 54 – 68%, от жиров 92 – 99% при удельном расходе электроэнергии 0,2 – 3,0 Вт ч/м<sup>3</sup>.

*Сепарация (пенная флотация).* Этот метод основан на способности поверхностно-активных веществ адсорбироваться на границе раздела фаз – жидкость – газ. Всплывающие пузырьки должны образовывать достаточно устойчивую пену, в которой и аккумулируется удаляемое вещество. После разрушения пены образуется пенный продукт – сублат. Результаты пенной флотации можно характеризовать коэффициентом распределения  $K_p$ , представляющим отношение концентрации ПАВ в сублате  $C_c$  к концентрации его в сточной воде  $C_b$ :  $K_p = C_c / C_b$ . Теоретические

расчеты показывают, что концентрация ПАВ в адсорбционном слое примерно в 100 тыс. раз выше концентрации в водном растворе. В общем случае на скорость процесса оказывают влияние:- время, необходимое для достижения адсорбционного равновесия на межфазной границе газ – водный раствор ПАВ (может изменяться от долей секунды до нескольких часов); наличие и количество минеральных и органических примесей в воде; изменение поверхностного натяжения сточной воды в процессе флотации; уменьшение объема сточной воды в результате выноса части воды в пену; изменение размеров пузырьков газа по мере уменьшения концентрации ПАВ в сточной воде. Наиболее эффективна пенная флотация при концентрации сточных вод по ПАВ 100 – 200 мг/дм<sup>3</sup>. Наличие солей в воде обуславливает с одной стороны снижение интенсивности процесса, с другой стороны, оказывает сильное высаливающее действие, вызывающее чрезмерное пенообразование и переход значительного количества сточной воды в пену, что нежелательно. В процессе пенной флотации происходит не только извлечение ПАВ, но и одновременное удаление из воды суспендированных или эмульгированных частиц, а также частичное удаление растворенных частиц. Особенно приемлем этот метод очистки сточных вод от детергентов содержащихся в количестве 10 – 50 мг/дм<sup>3</sup>. Аппаратурное оформление метода сепарации определяется типом диспергирования газа в сточной воде. На рис. 4.8 представлена принципиальная схема установки.

Сточная вода из сборника 1 насосом 2 подается в сепаратор 5. Сепаратор имеет пять последовательно расположенных камер. С помощью воздуходувки 6 и расходомеров 7 в каждую камеру сепаратора может быть подано требуемое количество воздуха. Очищенная вода подается в сборник 8, а полученная пена собирается в боковом желобе, из которого вентилятором 9 подается в циклон 10. В вентиляторе происходит частичное разрушение пены. В циклоне газовая фаза отделяется от жидкой. Из циклона смесь воды с пеной направляется в отстойник 11, где происходит их разделение. Вода из отстойника подается в первую камеру сепаратора, а пенные продукт в камеру концентрирования пены 12. Для ускорения разрушения пены используют механические, термические, физико-химические и химические методы. Результаты очистки сточных вод приведены в табл. 4.2.

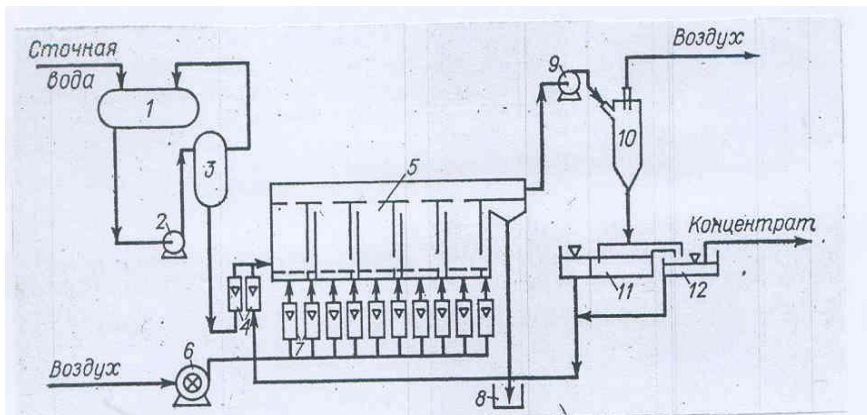


Рис. 4.8. Принципиальная схема очистки сточных вод методом пенной сепарации: 1 – сборник исходной сточной воды; 2 – насос; 3 – промежуточный сборник; 4 – расходомер воды; 5 – сепаратор; 6 – воздуходувка; 7 – расходомер воздуха; 8 – сборник очищенной воды; 9 – вентилятор; 10 – циклон; 11 – отстойник; 12 – камера концентрирования пены.

Таблица 4.2.

*Результаты очистки сточных вод методом сепарации*

Показатели	Исходная вода	Очищенная вода	Эффект очистки, %
БПК мгО <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	1400	80	94,5
ХПК, мгО/дм <sup>3</sup>	6000	300	95,0
Содержание взвешенных веществ, % (масс.)	1,6	0,1	93,7

## 4.2. Адсорбция

*Адсорбция* – это самопроизвольно протекающий диффузионный процесс, сопровождающийся уменьшением запаса энергии Гиббса системы, в результате которого происходит концентрирование компонента раствора – адсорбтива на поверхности твердого тела - адсорбента. Сорбционные процессы используют при глубокой очистке промышленных сточных вод, в основном от органических веществ молекулярной степени дисперсности, механически слабо извлекаемых и недостаточно окисляемых или не окисляемых при биологической очистке: фенолов, красителей, бензола, толуола, ПАВ (так БПК<sub>п</sub>/ХПК для бензина и керосина 0,03 – 0,12, для нефти 0,04 – 0,1, для фенолов 0,5 -0,15). Ориентировочно эффективность очистки сточных вод сорбцией для раз-

личных производств следующая: нефтехимических – 92%; пищевых – 90%; текстильных – 93%; целлюлозно-бумажных – 90%. Преимущества сорбционной очистки: - возможность удаления загрязнений чрезвычайно широкой природы и практически до любой остаточной концентрации независимо от их химической устойчивости; - отсутствие вторичных загрязнений; - возможность автоматизации процесса.

Сорбционный метод применяют не только для удаления из воды органических и элементарорганических загрязнений, но и неорганических (в основном извлечение из воды тяжелых металлов). Сорбцию тяжелых металлов целесообразно производить из низкоконцентрированных растворов. Преимущественно в этом случае реализуется хемосорбция, то есть осуществляется химическое взаимодействие между ионами тяжелых металлов и компонентами сорбента. Наиболее эффективно из воды извлекаются тяжелые металлы в виде органокомплексов. В свободном состоянии ионы натрия, кальция, калия, а также хлориды, сульфаты, нитраты и фосфаты практически не сорбируются на активированных углях. А ионы цинка, магния, алюминия, железа, ртути, марганца, сурьмы, хрома и висмута сорбируются ГАУ в небольших количествах. Извлечение шестивалентного хрома из сточных вод текстильных предприятий возможно на углях типа БАУ и ОУ, сорбционная емкость которых в этом случае достигает 24 мг  $\text{Cr}^{6+}$ /г. Для извлечения  $\text{Cr}^{6+}$  из сточных вод металлообрабатывающих предприятий используется сорбент на основе бурого угля или уголь КАД молотый, сорбционная емкость которого достигает 93 и 62 мг  $\text{Cr}^{6+}$ /г. На АУ, основой которых служат бурые угли возможно также извлечение драгоценных металлов: до 60 – 90% Au и Ag из цианистых растворов и сточных вод обогатительных фабрик. Материал, активно сорбирующий ионы тяжелых металлов, можно получить непосредственно на стадии его активации, используя при 850 – 1050 °С двуокись серы в качестве активирующего агента. Образующиеся поверхностные сероуглеродные соединения постепенно разлагаются в воде с выделением сероводорода, связывающего ионы ртути, свинца, кадмия и меди в сульфиды, сорбируемые углем. Для сорбции тяжелых металлов в щелочной среде используют продукт щелочного травления древесных опилок.

С практической точки зрения, важным технологическим параметром, определяющим схему очистки и габариты аппаратов, является скорость адсорбции, которая зависит от концентрации адсорбтива, его природы, температуры системы, степени сродства



адсорбтива и адсорбата, размеров и формы зерен адсорбента, скорости процессов массопереноса молекул адсорбтива из раствора к поверхности зерен адсорбента и в порах адсорбента, скорости собственно адсорбции молекул на поверхности адсорбента и скорости вытеснительного обмена конкурентно адсорбируемых молекул. В большинстве случаев считают, что лимитирующим фактором процесса адсорбции в целом при доочистке сточных вод от органических веществ является внешняя диффузия. Эффективную скорость фильтрования сточной воды, при которой адсорбция будет осуществляться в оптимальном режиме определяют экспериментально, в лабораторных условиях. С этой целью осуществляют многофакторный эксперимент.

Автором с сотрудниками РНИИ АКХ были проведены исследования по определению параметров доочистки сточных вод сахарного завода после биологической очистки сорбцией на активированном угле. Эксперимент осуществляли следующим образом: в фильтровальную колонку, выполненную из оргстекла длиной 0,5 м и диаметром 0,05 м, загружали промытый и высушенный в сушильном шкафу до постоянного веса при 105<sup>0</sup>С активированный уголь БАУ, длина слоя угля составляла 0,25 м. Биологически очищенную сточную воду сахарного завода заданной температуры фильтровали через слой угля с различными скоростями для обеспечения различной продолжительности контакта адсорбента с адсорбатом. Таким образом, в качестве исследуемых факторов, влияющих на эффективность очистки принимали продолжительность контакта адсорбата с адсорбентом (Т), мин. и температуру обрабатываемой воды (t), <sup>0</sup>С. В качестве контролируемого параметра была выбрана остаточная концентрация СН<sub>3</sub>СООН (так как в биологически очищенных сточных водах сахарного завода остаточное значение ХПК обеспечивается в основном присутствием уксусной кислоты). Исходная концентрация СН<sub>3</sub>СООН составляла 14,7 мг/дм<sup>3</sup>. Для получения искомым зависимостей реализовывали полный двухфакторный эксперимент. Результаты представлены в табл. 4.4 По данным таблицы, было получено уравнение регрессии, описывающее зависимость остаточной концентрации уксусной кислоты от значений исследуемых факторов (4.15):

$$y = 12,08 - 0,16T - 0,32t \quad (4.15)$$

Исследуя уравнение, можно сказать, что в заданной локальной области значений факторов, наибольшее влияние на «у» оказывает температура сточной воды. Это уравнение можно использовать для определения скорости фильтрования при исходной температуре сточной воды и заданной остаточной концентра-

ции уксусной кислоты в фильтрате. Например, при температуре сточной воды, подвергаемой доочистке  $14^{\circ}\text{C}$  и заданной остаточной концентрации адсорбтива в фильтрате –  $6 \text{ мг/дм}^3$  ( $y$ ), продолжительность контакта адсорбента и адсорбата определяется при решении уравнения (4.15) относительно продолжительности контакта адсорбента с обрабатываемой водой:  $6 = 12,08 - 0,16T - 4,48 \Rightarrow T = 10$  мин. Так как продолжительность контакта адсорбента с адсорбатом связана со скоростью фильтрования и длиной слоя адсорбента:  $T = L/v$ , то  $v = L/T$ , при длине слоя адсорбента 2 м, необходимая скорость фильтрования обеспечивающая заданный эффект очистки составит  $2 \cdot 60 / 10 = 12$  м/ч. Адсорбционная колонна диаметром 1 м, работающая в указанном режиме может очистить  $226 \text{ м}^3$  сточных вод в сутки ( $Q = 24 (\pi d^2 / 4) v$ ,  $\text{м}^3/\text{сут} = 24(3,14 \cdot 1/4) \cdot 12 = 226 \text{ м}^3/\text{сут}.$ )

Реализация сорбции как технологического приема целесообразна, если вещества подлежащие удалению хорошо адсорбируются, или иными словами важно знать насколько велик удельный расход адсорбента на единицу объема очищаемой сточной воды. Показателем характеризующим целесообразность применения адсорбции, является удельная адсорбция вещества ( $a$ , ммоль/кг; г/г) равновесная с исходной концентрацией очищаемых сточных вод ( $C_0$ , ммоль/ $\text{м}^3$ ; мг/л). Удельную адсорбцию определяют в каждом конкретном случае в лабораторных условиях, так как эта величина зависит от многих факторов и, прежде всего от вида сточных вод, характеристики адсорбента, в частности преимущественном размере пор, дисперсном составе адсорбента и технологического приема извлечения загрязняющих веществ. Однако следует отметить, что кратковременные лабораторные исследования не могут предоставить полноту информации, так как с каждым циклом «сорбция – регенерация» значение удельной адсорбции уменьшается в среднем на 10 –15%, поэтому при проектировании сорберов следует учитывать дополнительные (резервные) объемы или проводить долговременные лабораторные исследования.

Таблица 4.4

**Результаты полного двухфакторного эксперимента по эффективности адсорбции уксусной кислоты активированным углем БАУ**

Продолжительность контакта, мин (Т)	Температура ст. воды, °С (t)	Остаточная концентрация CH <sub>3</sub> COOH, мг/дм <sup>3</sup> (y)
4	12	8,4
20	12	6,8
4	20	5,6
20	20	2,0

В зависимости от дисперсного состава адсорбента принципиальные конструкции адсорбентов можно подразделить на следующие типы: адсорбенты – смесители (применяются для фракций сорбента 0,05 – 0,5 мм). Их эффективно используют для очистки сточных вод небольших объемов высококонцентрированных по растворенным веществам сточных вод; - адсорбенты с плотным слоем неподвижной или движущейся загрузки (применяется для фракций 0,8 – 5 мм. Они могут применяться для очистки сточных вод самого широкого спектра концентраций и химического строения извлекаемых примесей; - адсорбенты с псевдооживленной загрузкой, (применяется для фракций 0,25 – 2,5 мм), их используют в основном для очистки небольших объемов сточных вод с хорошо сорбируемыми загрязнениями. Расширение слоя осуществляется не менее чем на 50% восходящим потоком воды со скоростью 10 – 40 м/ч; - патронные адсорбенты применяются для фракций 0,02-0,1 мм используются для очистки небольших объемов низкоконцентрированных сточных вод.

*В адсорбентах-смесителях* (аппаратах с перемешивающими устройствами) сорбция загрязняющих веществ из обрабатываемой воды осуществляется в стационарных условиях. Перемешивание системы осуществляется двумя путями: механическим - при помощи мешалок и гидравлическим, когда перемешивание адсорбента с жидкостью происходит при его гидротранспорте в трубопроводе, в результате турбулентных пульсаций в потоке. Процесс очистки в стационарном режиме описывается уравнением материального баланса (4.24):

$$ma + VC = VC_0, \quad (г, кг, т,) \quad (4.24)$$

где: m - масса сорбента, г; a - удельная адсорбционная емкость сорбента, равновесная с C<sub>0</sub>, г/г сорбента; C, C<sub>0</sub> - концентрация органических веществ соответственно в фильтрате и ис-

ходная, мг/дм<sup>3</sup>; V – объем очищаемых сточных вод, м<sup>3</sup>.

По уравнению (4.24), зная удельную адсорбционную емкость «а», можно определить необходимую суточную потребность в сорбенте (кг/сут.) или дозу сорбента (г/дм<sup>3</sup>), обычно при расчете промышленных установок при определении массы сорбента вводят коэффициент влияния интенсивности перемешивания на кинетику адсорбции растворенного вещества, обычно этот коэффициент принимают в интервале 0,75 – 0,9. Удельную сорбционную емкость – «а» определяют по изотерме адсорбции, которую получают экспериментально или используют данные специального справочного материала. В технологической схеме с последовательным вводом адсорбента сорбент подают в первый по ходу движения жидкости аппарат- смеситель в количестве, необходимом для снижения концентрации загрязняющих веществ от начальной концентрации до некоторой C<sub>1</sub>. Отделенная от адсорбента фильтрованием или отстаиванием вода далее поступает во второй аппарат - смеситель, куда вводится новая порция адсорбента, предназначенная для снижения концентрации загрязняющих веществ от C<sub>1</sub> до величины C<sub>2</sub> (или C<sub>пдк</sub>) (рис. 4.9). Доза сорбента D<sub>с</sub>, вводимая на каждой ступени установки, может быть найдена из соотношения (4.25):

$$D_c = C_n Q / a_n \sqrt{C_0 / C_n - 1} \text{ , мг/дм}^3 \text{ ,} \quad (4.25)$$

где C<sub>n</sub> - концентрация адсорбата после n-ой ступени очистки, мг/л; Q - расход жидкой фазы, л/ч; a<sub>n</sub> - удельная емкость сорбента характерная для n-ой ступени очистки, г/г .

При противоточном движении очищаемой воды и адсорбента свежий адсорбент подается в последний реактор, куда поступает очищенная на предыдущих ступенях вода с остаточным количеством загрязняющих веществ. Сорбент, отработанный на последней ступени очистки отделяется от жидкой фазы в отстойнике и подается на предыдущую ступень очистки, вплоть до смесителя стоящим первым по ходу движения воды, где отработывается до более высокой равновесной концентрации. Отработанный на первой ступени адсорбент отделяется от жидкой фазы в отстойнике и отправляется на регенерацию. Таким образом, интенсифицируют и оптимизируют технологический режим очистки воды.

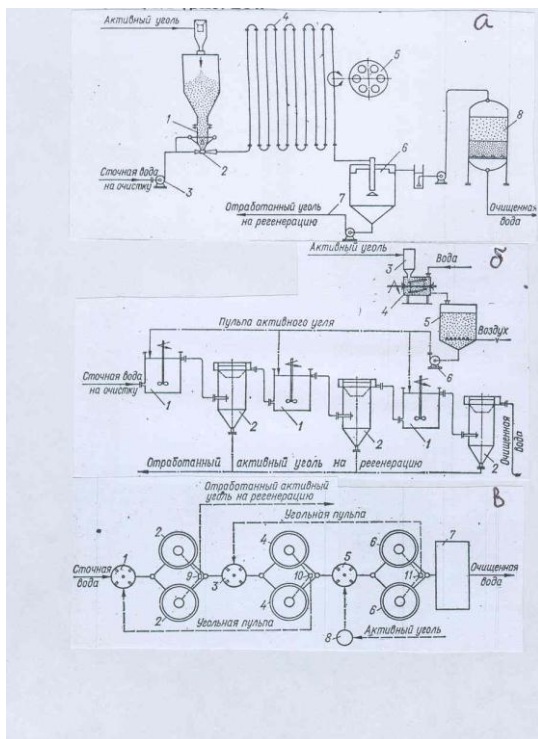


Рис. 4.9. Принципиальная технологическая схема адсорбционной установки для очистки сточных вод ПАУ: а – в режиме гидротранспорта; б – с перекрестным движением ПАУ и очищаемой воды, 1 – аппарат с мешалкой; 2 – открытый гидроциклон; 3 – загрузочный бункер; 4 – смеситель; 5 – расходная емкость; 6 – насос-дозатор; в – со ступенчато-противоточным режимом движения ПАУ и очищаемой воды, 1,3,5 – аппарат с мешалкой; 2,4,6 – отстойники; 7 – скорые фильтры; 8 – питатель активного угля; 9,10,11 – насосы-дозаторы

Адсорбенты с плотным слоем неподвижной загрузки предназначены для очистки любых объемов сточных вод с самым широким спектром концентраций и химическим строением извлекаемых растворенных примесей. Наиболее часто осуществляется адсорбция растворенных веществ фильтрованием жидкости через плотный слой гранулированного сорбента с эквивалентным диаметром зерен 0,8 - 4 мм. При очистке сточных вод от органических загрязняющих веществ в подавляющем большинстве случаев используют активированный уголь. Осуществление этого способа

адсорбции заключается в следующем: фильтровальную колонну, представляющую собой круглый или прямоугольный в плане резервуар высотой от 1,5 до 10 метров загружают гранулированным активированным углем, сверху подают очищаемую воду со скоростью от 1 до 20 м/ч (наиболее оптимальная область скоростей фильтрования). Аппараты могут быть использованы открытые или напорные (рис. 4.10; 4.11).

После насыщения работающего слоя адсорбента растворенным веществом возникает так называемый проскок загрязняющих веществ в фильтрат, ( $C_{ex} > ПДК$ ) и фильтр останавливают на регенерацию. Расчет сорбционной установки приведен в соответствии с указаниями СНиП 2.04.03- 85. В адсорбционной установке - фильтре всегда есть слой сорбента, в котором за некоторый период времени  $t_{ads}$  адсорбционная емкость исчерпывается до степени  $K$ , высота слоя -  $H_1$ , определяется по формуле (4.26):

$$H_1 = \frac{D^{min} * Q * t_{ads}}{F * \gamma}, \quad \text{м} \quad (4.26)$$

где  $D^{min} = (C^{en} - C^{ex})/K_{sb} a_{sb}^{max}$  - минимальная доза сорбента, г/м<sup>3</sup>;  $Q$  - среднечасовой расход сточных вод, м<sup>3</sup>/ч;  $t_{ads}$  - период времени за который адсорбционная емкость исчерпывается до степени  $K_{sb}$ , которая принимается равным 0,6 – 0,8;  $F$  - площадь

загрузки адсорбционной установки, м<sup>2</sup>,  $F = \frac{Q}{v}$ , м<sup>2</sup>;  $\gamma$  - насыпной

вес для активированного угля - 0,45 г/м<sup>3</sup>;  $C^{en}$ ,  $C^{ex}$  - концентрация адсорбтива до и после очистки в слое адсорбента соответственно;  $a_{sb}^{max}$  - максимальная адсорбционная емкость сорбента, мг/г, рассчитывается по формуле:  $a_{sb}^{max} = (C^{en} - C^{ex})V/H F_m \gamma$ , мг/г, определяется экспериментально. Для открытых фильтров скорость фильтрования колеблется от 1 до 10 м/час.;  $V$  - количество сточных вод, прошедших через слой адсорбента  $H$  в модельной колонне, м<sup>3</sup> до появления в фильтрате концентрации  $C^{ex}$ ;  $F_m$  - площадь сечения слоя адсорбента в модельной колонне, м<sup>2</sup>.

Слой сорбента высотой  $H_2$  обеспечивает работу установки до проскока в фильтрат адсорбата в концентрации, не превышающей  $C_{ex}$  в течение времени  $t_{ads}$ , назначаемого по условиям эксплуатации. Высота этого слоя определяется по формуле (4.27):

$$H_2 = \frac{D^{max} Q}{t_{ads}/F\gamma}, \quad (4.27)$$

где  $D^{\max} = (C^{\text{ен}} - C_{\text{ex}}) / a_{\text{sb}}^{\min}$ , г/м<sup>3</sup> – максимальная доза сорбента;  $a_{\text{sb}}^{\max}$  – минимальная сорбционная емкость сорбента при исходной концентрации сорбата  $КС^{\text{ен}}$ , мг/г, определяется экспериментально.

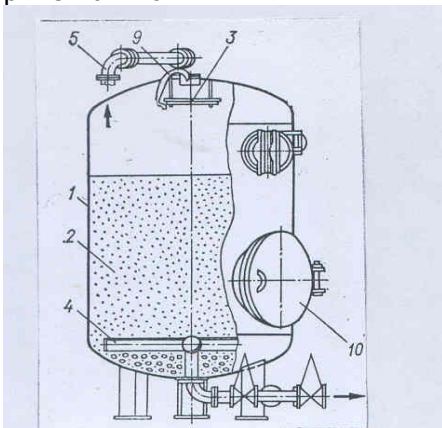


Рис. 4.10 Схема вертикального напорного адсорбера: 1 – корпус; 2 – неподвижный слой активного угля; 3 – распределительное устройство; 4 – дренажная система; 5 – трубопровод подачи очищаемой сточной воды; 6 – штуцер подачи взрыхляющей воды; 7 – штуцер для отвода очищенной воды; 8 – штуцер для гидровыгрузки активного угля; 9 – трубка для сброса воздуха; 10 – люк.

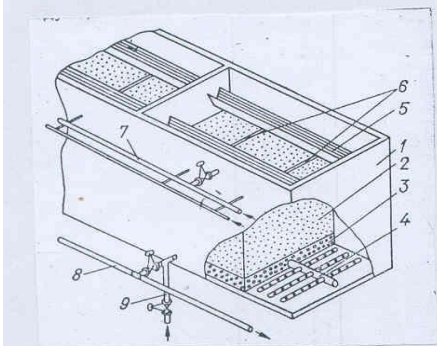
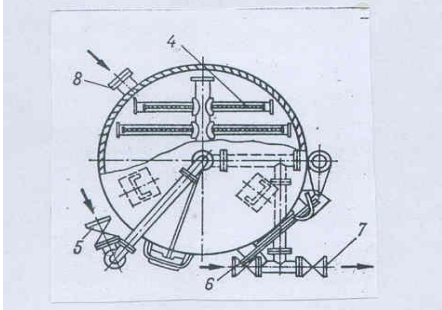


Рис. 4.11. Схема безнапорного железобетонного адсорбера: 1 – корпус; 2 – активный уголь; 3 – поддерживающие гравийные слои; 4 – дренажная система; 5 – желоб; 6 – трубопроводы поверхностной промывки слоя адсорбента; 7 – трубопроводы подачи очищаемой сточной воды; 8 – трубопровод отвода очищенной воды; 9 – трубопровод подачи взрыхляющей сточной воды.



Слой сорбата высотой  $H_3$  представляет собой резервный слой рассчитанный на продолжительность работы установки в

течение времени перегрузки или регенерации слоя сорбента высотой  $H_1$  и составляет 2 – 2,5 м. Таким образом общая высота слоя сорбента ( $H_{об}$ ) составляет (4.28):

$$H_{об} = H_1 + H_2 + H_3, \text{ м.} \quad (4.28)$$

Число последовательно работающих адсорбентов  $N$  определяют по формуле (4.29):

$$N = H_{об}/H_{ads}. \quad (4.29)$$

где  $H_{ads}$  – высота сорбционной загрузки одного фильтра, м, принимаемая конструктивно. Сорбционные установки с плотным слоем загрузки используются при концентрации взвешенных веществ в исходной воде не более 5 мг/дм<sup>3</sup>.

Все большее распространение находят аппараты с плотным движущимся слоем. Наиболее просто подвижность слоя адсорбента достигается путем его *псевдооживления*, которое наступает при поступлении потока в слой снизу вверх со скоростью, при котором слой под влиянием динамического напора расширяется, и его зерна начинают интенсивно и беспорядочно перемешиваться. На такие аппараты можно подавать воду с высоким содержанием взвешенных веществ (до 1000 мг/дм<sup>3</sup> при гидравлической крупности 0,3 мм/с). При псевдооживлении слой зерен приобретает текучесть и его поведение внешне похоже на поведение тяжелой, несмешивающейся с водой жидкости. Каждой скорости потока соответствует определенная степень расширения слоя и, следовательно, постоянный объем расширенного слоя сорбента. Увеличение объема слоя при его псевдооживлении изменяет порозность слоя  $\varepsilon$  (4.30):

$$\varepsilon = (V_B - V_3)/V_B = 1 - V_3/V_B, \quad (4.30)$$

где:  $V_3$  - объем зерен адсорбента в слое,  $V_B$  - объем псевдооживленного слоя.

В плотном слое шарообразных частиц  $\varepsilon \cong 0,4$ . При скорости потока настолько большой, что он выносит частицы адсорбента из аппарата объем псевдооживленного слоя ( $V_B$ ) стремится к бесконечности и « $\varepsilon$ » стремится к 1. Таким образом, псевдооживление слоя твердых частиц начинается при скорости потока, вызывающей увеличение порозности слоя, то есть при  $\varepsilon > 0,4$  и ограничивается  $\varepsilon = 1$ . В процессах адсорбции в псевдооживленном слое должна быть использована оптимальная скорость восходящего потока, приводящая к расширению кипящего слоя в 1,4 - 1,5 раз относительно плотного слоя. Оптимальные размеры зерен адсорбента находятся в интервале 0,25 - 1,0 мм. При эффективном диаметре зерен 0,5 - 0,75 мм псевдооживленный слой с расширением 1,5 образуется при скорости восходящего потока 7



- 12 м/ч в зависимости от эффективной плотности зерен.

На рис. 4.12 приведены конструкции адсорбционных аппаратов с псевдооживленным слоем активного угля. На рис. 4.12, а изображен одноярусный цилиндрический адсорбер, выполненный в виде колонны 1 высотой около 4,0 м и диаметром 1,0 м с коническим днищем 2 и верхней расширенной частью 3, снабженной кольцевым желобом 4 для сбора и отвода очищенной воды. Над коническим днищем установлена распределительная решетка 5 с отверстиями диаметром 10 мм и шагом 15 мм, на которую через центральную трубу 6 вместе с очищаемой сточной водой подается активный уголь. Для предотвращения образования угольных пробок в центральной трубе и нарушения технологического процесса вдоль ее оси проходит перфорированная трубка 7, по которой подается сточная или техническая вода, размывающая образующиеся в трубе 6 скопления угля. При проектировании центральной трубы необходимо учитывать, что соотношение части сточной воды, подаваемой совместно с углем в центральную трубу и угля должно быть 5:1 ( $J:Т = 5:1$ ) Высота псевдооживленного слоя поддерживается постоянной при непрерывной подаче свежего угля и неизменном расходе очищаемой жидкости вследствие отвода отработанного адсорбента из аппарата через переливную трубу 10. Отработанный уголь собирается в углеуплотнителе 11, откуда он после обезвоживания направляется на регенерацию. Периодически накапливающиеся в конической части адсорбера крупные зерна угля выводятся из корпуса аппарата через штуцер с задвижкой.

Другой вариант одноярусного цилиндрического адсорбера, освоен в промышленных условиях на Шосткинском заводе химических реактивов (рис. 4.11 б). В этой установки активный антрацит в сухом виде дозируется в смеситель 15, куда подается и очищаемая вода для замачивания и подготовки угля к работе в аппарате. Смеситель рассчитанный на 10 – минутное пребывание в нем жидкости, представляет собой реактор, оборудованный двухлопастной мешалкой для гомогенизации угольной суспензии и ускорения процесса замачивания сорбента. Из смесителя суспензия песковым насосом подается в нижнюю конусную часть адсорбера 1 и после очистки через кольцевой желоб 4 отводится из аппарата. Промышленное испытание прошел аппарат, показанный на рис. 4.11 в. Пирамидальный корпус адсорбера 1 установлен внутри бака 11. Активный антрацит и сточная вода из смесителя 15 насосом подаются в нижнюю часть конуса. Избыточная часть угля удаляется самотеком из пирамидального корпу-

са аппарата в бак 11, выполняющего роль илоуплотнителя.

Недостатком технологии псевдооживления может являться то, что при низкой сорбционной способности происходит вынос загрязненных веществ. Это недостаток может быть устранен при использовании ряда последовательно работающих сорбционных установок. Наиболее часто в качестве сорбентов используют различные активированные угли. Методы получения и регенерации описаны в учебном пособии «теоретические основы очистки природных и сточных вод».

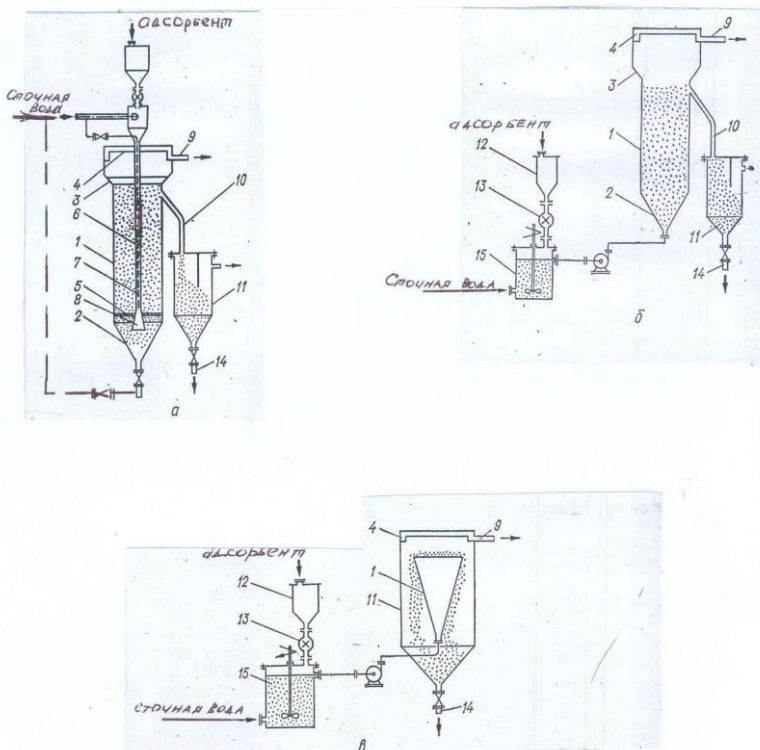


Рис. 4.12. Конструкции адсорбционных аппаратов с псевдооживленным слоем угля: 1 – корпус; 2 – коническое днище; 3 – расширенная часть адсорбера; 4 – кольцевой желоб для сбора очищенной воды; 5 – распределительная решетка; 6 – центральная труба; 7 – перфорированная трубка; 8 – расширитель; 9 – патрубок отвода очищенной воды; 10 – переливная труба; 11 – углеуплотнитель; 12 – приемный бункер активного угля; 13 – дозатор; 14 – патрубок для вывода отработанного адсорбента на регенерацию; 15 – аппарат с мешалкой.

В табл. 4.5 приведены характеристики некоторых отечественных активированных углей. Сорбцию в основном применяют для доочистки биологически очищенных сточных вод от трудно-окисляемых и специфических органических загрязнений. Однако, при строительстве новых сооружений часто более целесообразна сорбционная обработка сырых сточных вод после физико-химической очистки. Замена биохимической очистки (БХО) на физико-химическую обработку (ФХО) включая сорбцию, сокращает площадь очистной станции в 3 – 6 раз, при этом удаляется 90 – 95% загрязнений вместо 80 – 90 при БХО, и в этом случае можно достигнуть более глубокую очистку. Однако стоимость ФХО включая сорбцию в 1,2 – 2 раза выше БХО.

Таблица 4.5

### Характеристики некоторых отечественных активированных углей

Марка	Площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г		Крупность основной фракции, мм	Насыпная плотность, г/дм <sup>3</sup>
	Суммарная	переходных пор		
ОУ – А	805	138		
ОУ – Б		138		
КАД-молотый		64		
АГ-2		33	1,5 – 2,0	600
АГ-3			1,5 – 2,8	450 (400 – 500)
АГ-5			1,0 – 1,5	450
КАД-иодный	977	110	2,0 – 5,0	380 – 450
СКТ		108	1,5 – 2,0	420
СКТ-3			2,0 – 3,5	420 – 470
АР-3		48	2,7 – 5,5	550
БАУ	915	50-60	1,0 – 5,0	220-350
ДАК		30	0,5 – 1,5	230

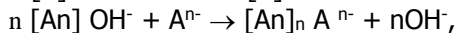
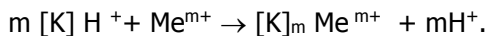
### 4.3. Ионный обмен

Одним из перспективных способов очистки воды от примесей, находящихся в растворенной форме в виде ионов является ионный обмен, осуществляемый с применением ионообменных материалов - иоаннитов. С помощью этого метода производят обессоливание воды, умягчение, извлечение ионов ценных ме-

таллов, удаление из сточных вод ионов токсичных веществ. Имеется опыт по извлечению из сточных вод анилина, фенола, поверхностно-активных веществ, формальдегида и других органических веществ. Широкому распространению ионитов способствуют и неоспоримые преимущества этого метода: обеспечение высокой степени очистки воды практически от любых ионогенных соединений, простота аппаратного оформления процесса, высокая надежность, селективность.

Преобладающее большинство известных неорганических ионитов проявляет катионообменные свойства. Наиболее важными представителями являются цеолиты и глинистые материалы. Большинство органических ионитов получают путем полимераналогичных превращений сополимеров стирола и дивинилбензола. Эти сополимеры являются надежной базой для создания целого спектра гелевых и макропористых ионитов с самыми разнообразными свойствами. Поскольку направленным синтезом получено большое количество разнообразных по свойствам органических ионитов их марки и характеристики здесь не приводятся, эти сведения достаточно подробно изложены в литературе. Катиониты подразделяются на сильно-, средне-, слабо- и очень слабокислотные. К сильнокислотным относятся катиониты, содержащие сульфогруппы и могут применяться при любых значениях pH водных растворов. К катионитам средней силы относятся катиониты с группами фосфорной кислоты, они могут работать при pH более 3. К слабокислотным относятся катиониты с карбоксильными группами, использование их целесообразно в слабокислой, нейтральной и щелочной средах, при pH более 5. К очень слабокислым относятся фенольные катиониты, которые целесообразно применять при pH водных растворов более 8. В отличие от катионитов аниониты несколько труднее поддаются классификации, так как их основность очень сильно зависит от места расположения функциональных групп в структуре матрицы. К сильноосновным относятся аниониты с четвертичными алкиламмониевыми группами, они могут применяться при любых значениях pH среды. К среднеосновным относятся анионы с третичными, вторичными и первичными аминогруппами, их используют при pH среды менее 11. К слабоосновным относятся аниониты с третичными и вторичными аминогруппами, присоединенными к ароматическому радикалу, их используют при pH среды менее 9. К очень слабоосновным относятся аниониты содержащие пиридиновые группы, а также анионы с первичными аминами, присоединенные к ароматическому кольцу, их используют при значении pH раствора ме-

нее 5. Существуют иониты смешанного типа (амфолиты), которые могут быть в водородно-гидроксидной, водородно-солевой, гидроксидно-солевой и солевой формах. При ионообменной очистке осуществляются химические реакции, представленные следующими схемами:



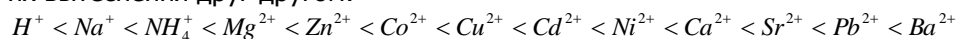
где  $[K]$  - матрица катионита;  $H^{+}$  - обменный противоион катионита;  $Me^{m+}$  - обменный ион раствора, извлекаемый катион;  $[An]$  - матрица анионита;  $OH^{-}$  - обменный ион анионита;  $A^{n-}$  - обменный (извлекаемый) анион. В результате H-катионирования повышается кислотность воды, при последующем фильтровании обрабатываемой воды через анионит в OH-форме, происходит нейтрализация кислотности.

Выбор схемы ионообменной очистки сточных вод зависит от назначения установки, качественного состава и расхода исходных сточных вод. Если pH сточных вод лежит в области нейтральной или слабокислой реакции и необходимо удалить ионы 2 и 3 валентных металлов, при практическом отсутствии или малом содержании ионов щелочных металлов и ионов аммония, анионов слабых кислот (карбонатов, силикатов, боратов) или допустимости их присутствия в очищенной воде очистка производится по одноступенчатой схеме последовательным фильтрованием через сильнокислотный катионит и слабоосновный анионит. При наличии в воде, подвергаемой очистке сильных окислителей (хромат- и бихроматионов), в качестве анионообменника следует применять слабоосновные аниониты, стойкие к окислительному действию указанных ионов (АН-18-10П; АН-251). Если необходима глубокая очистка и от силикатов, то используют одноступенчатое H-катионирование и двухступенчатое анионирование. На первой ступени анионирование производится с использованием слабоосновных анионитов, на второй ступени используются сильноосновные аниониты. Для очистки сточных вод содержащих большое количество катионов щелочных металлов и аммония, а также при наличии катионов 2 и 3 валентных металлов целесообразно применять двухступенчатое катионирование. При наличии в воде большого количества солей угольной кислоты, для предотвращения быстрого истощения емкости сильноосновных анионитов 2-ой ступени анионирования, после H-катионирования следует удалять угольную кислоту отдувкой (при H-катионировании происходит снижение pH обрабатываемой воды до 5 и менее, что сопровождается смещением угольного

равновесия в сторону образования  $\text{CO}_2$ ).

Содержание взвешенных веществ в воде, поступающей на ионообменные фильтры, не должно превышать  $8 \text{ мг/дм}^3$ . Величина ХПК не должна быть более  $8 \text{ мгО/дм}^3$ . При необходимости обеспечения указанных концентраций, перед ионитами устанавливают сооружения предварительной очистки (например, механические и сорбционные фильтры).

Для определения наименее сорбируемых катионов при обмене на сильнокислотном катионите КУ-2, можно воспользоваться рядом катионов, расположенных в порядке увеличения энергии их вытеснения друг другом:



При обмене на слабокислотном катионите КБ-4, установлен следующий ряд катионов:  $Mg^{2+} < Ca^{2+} < Ni^{2+} < Co^{2+} < Cu^{2+}$ .

Поглощение анионов на сильнооснованном и слабооснованном анионите происходит в следующем порядке:  $Cl^- < NO_3^- < SO_4^{2-} < CrO_4^{2-}$ .

Необходимый объем ионита  $W$ ,  $\text{м}^3$ , определяется по формуле (4.31):

$$W = \frac{24q_r * \sum U}{E_p * n}, \text{ м}^3. \quad (4.31)$$

где:  $\sum U$  – суммарная концентрация извлекаемых ионов,  $\text{мг-экв/дм}^3$ ; если в исходной сточной воде концентрации ионов представлены в  $\text{мг/дм}^3$ , то соответствующий перевод из одного вида представления концентрации в другой может быть произведен по

следующим формулам:  $C_{ex} = \frac{n_{ex}}{V}$ ,  $\text{мг-экв/дм}^3$ ;  $n_{ex} = \frac{m}{\mathcal{E}_m}$ ,  $\text{мг-экв}$ ;

$\mathcal{E}_m = \frac{M}{\mathcal{E}}$ ,  $n_{ex} = \frac{m * \mathcal{E}}{M}$ ,  $\text{мг-экв}$ ;  $n_{ex}$  – количество  $\text{мг-экв}$ ;

эквивалентов;  $m$  – количество  $\text{мг}$  вещества;  $\mathcal{E}$  – эквивалент данного вещества,  $M$  – масса моля вещества;  $E_p$  – рабочая обменная ёмкость ионита,  $\text{г-экв на } 1 \text{ м}^3$  ионита;  $E_p = \alpha E_{\text{полн}} - d g \sum U$ ,  $\alpha$  принимается в пределах:  $0,6 - 0,8$  – коэффициент восстановления обменной ёмкости после регенерации, зависит от типа ионита;  $d$  – коэффициент зависящий от типа ионита, для катионитов принимается равным  $0,5$ , для анионитов – равным  $0,8$ ;  $q_r$  – удельный расход отмывочной воды, принимается  $3 - 4 \text{ м}^3$  на  $1 \text{ м}^3$  ионита;

$E_{\text{полн}}$  – полная динамическая обменная емкость ионита, г-экв на 1 м<sup>3</sup> ионита.

Площадь рабочих фильтров определяют по формуле (4.32):

$$F = \frac{q_2}{v}, \text{ м}^2 \quad (4.32)$$

где  $v$  – скорость фильтрования сточной воды, м/ч; принимается в зависимости от содержания обрабатываемой воды: не более 20, 15, 10 и 8 м/ч при содержании соответственно до 5; 5 – 15; 15 – 20; более 20 мг-экв/дм<sup>3</sup>. Если кинетика ионного обмена обуславливает внутридиффузионным переносом, то  $v$  может достигать 40 м/с.

Число рабочих фильтров каждой ступени должно быть не менее двух. Число резервных фильтров определяется продолжительностью фильтроцикла, временем регенерации и требованием непрерывной работы установки.

Выбор конструкции и типа ионообменного аппарата – важный этап в реализации процесса ионного обмена. В настоящее время широко распространены ионообменные фильтры, загружаемые зернистыми ионитами. С их помощью можно осуществлять различные схемы ионирования при восходящем и нисходящем потоках очищаемой среды через стационарный, гидравлически сжатый или плавающий слой ионитов с применением прямоточной, противоточной, ступенчато-противоточной и ступенчато-прямоточной регенерации.

В табл. 4.6 приведены основные методы осуществления метода ионного обмена в фильтрах со слоем зернистых фильтров.

В процессе сорбции в динамических условиях ионы распределяются по высоте слоя ионита в соответствии с их сорбируемостью: например, при фильтрации воды через ионит нисходящим потоком в верхних слоях преимущественно сорбируются ионы, по отношению к которым ионит проявляет наибольшую селективность, а в нижних слоях задерживаются ионы меньшей сорбируемости. Поэтому при прямоточной регенерации регенерирующий раствор контактирует сначала со слоем ионита, насыщенным трудно десорбируемыми ионами. Переходя в раствор, они при дальнейшем продвижении по высоте ионита сорбируются на его, мало насыщенном нижних слоях. В результате этого, ионы высокой сорбируемости «размываются» по высоте ионита и при экономически приемлемых расходах регенерирующего агента (близ-

ких к стехеометрическим), практически не переходят в регенерат. Для их удовлетворительной десорбции требуются повышенные, как правило, в два – три раза расходы реагента.

Этот недостаток в значительной мере ликвидируется за счет осуществления противоточной регенерации, при которой регенерационный раствор пропускается в направлении, противоположном движению очищаемой воды в рабочей стадии. Сокращение регенерационного раствора можно обеспечивать при осуществлении метода циркуляции регенерационного раствора.

Первые порции элюатов являются наиболее концентрированными по извлекаемым компонентам, их или сбрасывают в городскую канализацию, предварительно нейтрализовав, путем смешения кислых и щелочных элюатов, (возможно также дополнительное введение соответствующих реагентов) или собирают в специальные емкости для извлечения и утилизации ценных продуктов.

Применяют несколько способов утилизации концентрированных элюатов: без специальной обработки, если можно их использовать в основном производстве в качестве сырья или вспомогательного материала; смешение с основным потоком отхода производства; с обработкой элюатов химическими, физическими или биологическими агентами.

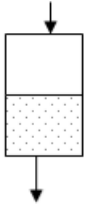

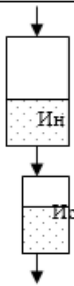
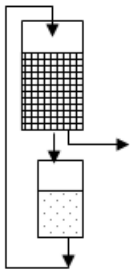
Из химических агентов используют осадители, окислители, газообразователи и др., из физических - тепло, холод, УФ-облучение, водяной пар, электричество, из биологических - различные микроорганизмы, деструктирующие и трансформирующие компоненты регенерационных растворов.

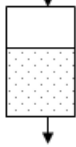
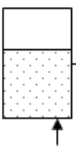

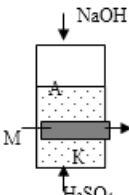

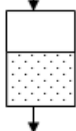

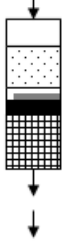
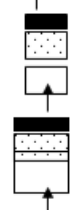
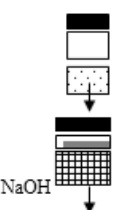
Последующие порции элюатов с более низкими концентрациями загрязняющих веществ собирают в конце процесса в отдельную емкость и используют на первых стадиях последующих регенераций.



Таблица 4.6

**Основные методы ионирования в фильтрах со слоем зернистых ионитов.**

Метод	Направление движения потоков на стадиях		$W, \text{ м}^3$	$V, \text{ м}^3/\text{ч}$	$Q, \text{ м}^3/\text{ч}$	$E_n, \%$	$q_p, \%$
	Очистки	Регенерации					
Ионирование при нисходящем потоке (Фильтрование через стационарный слой ионита)							
1.1. Прямоточное ионирование			10-30	10-50	100-500	30-50	200-250
Продолжение таблицы 4.6							
1.2. Ступенчато-прямоточное двухслойное (в двух фильтрах)			5-20 (Ин) 5-20 (Ис)	10-50	100-500	30-50	130-160

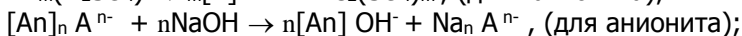
1.3. Противоточное ионирование (катионирование)			10-30	10-50	100-500	30-50	120-160
1.4. Ионирование в смешанном слое катионита и анионита с внутренней регенерацией			4-6 (И) 1-1,5 (М)	40-60	200-600	30-50	200-300
2. Ионирование при восходящем потоке очищаемой воды							
2.1. Противоточное ионирование в односекционном фильтре			5-20	10-30	100-250	40-60	120-160
2.2. Ступенчато-противоточное двухслойное ионирование в двухсекционном фильтре			5-10 (Ин; Ис)	10-50	100-500	40-70	110-120
Продолжение таблицы 4.6							
2.3. То же в двух фильтрах			5-20 (Ин; Ис) 1-5 (М)	40-100	200-800	70-90	100-105

2.4. Ионирование в смешанном слое с внутренней регенерацией			4-6 (K:A) 1-2 (M)	40-60	200-600	30-50	200-300
--	--	--	----------------------------	-------	---------	-------	---------

Условные обозначения: И – ионит; К – катионит; А – Анионит; Ис – сильноионизованный ионит; Ис – слабоионизованный ионит; М – инертный материал;

- плотный ионитный слой;  
 - инертный материал; - набухший слой ионита;  
 - смешанный слой ионита.

Процесс регенерации осуществляют в следующей последовательности: - взрыхляют уплотненный в процессе работы ионит, фильтруя воду либо водо-воздушную смесь в направлении противоположном подаче сточной воды; - фильтруют регенерационный раствор, для катионитов таким раствором является 2 - 8 % раствор кислоты (серная или соляная) или 10 % раствор поваренной соли. При регенерации анионитов используют 2 - 6 % раствор основания, соды или каустической соды, или другие специфические регенерационные растворы. В процессе фильтрования регенерационного раствора многовалентные адсорбированные ионы вытесняются одновалентными ионами по следующим схемам:  $[K]_m Me^{m+} + m(H_2SO_4) \rightarrow m[K] H^+ + Me_2(SO_4)_m$ , (для катионита);



- после регенерации производят отмывку ионита от регенерационного раствора, для этого иониты промывают водой, фильтруя ее в направлении противоположном подаче воды при регенерации. В табл. 4.7 представлена классификация производственных сточных вод по условиям их образования и методы очистки.

Таблица 4.7

**Методы ионообменной очистки в зависимости от состава производственных сточных вод**

Методы предварительной очистки	Методы ионообменной очистки	Марки применяемых ионитов
Продувочные слабоминерализованные воды (отработанная охлаждающая вода, подвергшаяся нагреванию, концентрированию при испарении и дополнительному загрязнению). Основные загрязнения – химическое (неорганическое и теплое). Основные примеси, – взвешенные вещества, растворимые соли (Na, Mg, Ca и др.) Солеосодержание 1,2 мг/дм <sup>3</sup> .		
Механический (фильтрование через зернистую загрузку), реагентный (известкование с коагуляцией)	Двух- или трехступенчатое обессоливание, в том числе со ступенчато-противоточным ионированием	Катиониты КБ-12П и КУ-2 в Н-форме, аниониты типа АН-22, АН-31 или ЭДЭ-10П в ОН-форме
То же	Одноступенчатое обессоливание (до уровня состава охлаждающей воды)	Катиониты КУ-2 в Н-форме, аниониты типа АН-22, АН-31 или ЭДЭ-10П в ОН-форме
То же	Опреснение до солеосодержания 0,5 – 0,6 г/дм <sup>3</sup> с предварительным умягчением	Сиротерм-иониты и катиониты типы КУ-2
То же	Одноступенчатое обессоливание до уровня солеосодержания питьевой воды и последующее глубокое умягчение	Катиониты КУ-2 в Н-форме, аниониты типа АН-22, АН-31 или ЭДЭ-10П в ОН-форме, сульфуголь, КУ-1, КБ-4 в Na-форме
Технологические сточные воды различных производств. Основные примеси – взвешенные, коллоидные и растворенные вещества, растворимые летучие неорганические соединения (солеосодержание 1 – 8 г/м <sup>3</sup> )		
Механический (фильтрование через зернистую загрузку)	Одноступенчатое обессоливание	Катиониты КУ-2 в Н-форме, аниониты типа АН-31 в ОН-форме
То же	двух или трехступенчатое обессоливание	Катиониты КУ-2 в Н-форме, аниониты типа АН-22, АН-31 или ЭДЭ-10П в ОН-форме и аниониты типа АВ-17 в ОН-форме

Продолжение таблицы 4.7		
Промывные воды слабоминерализованные. Образуются в процессе промывки твердых продуктов и изделий. Основные загрязнения – механические и химическое (неорганическое). Основные примеси – взвешенные вещества и растворенные органические соединения, в том числе токсические (тяжелые металлы, хроматы, цианиды и пр.)		
Механический (отстаивание; фильтрование через зернистую загрузку)	Селективное извлечение токсичных и ценных примесей	Иониты с комплексобразующими свойствами (фосфорнокислотные и карбоксильные катиониты, аниониты пиридинового ряда, полиамфолиты), неорганические синтетические иониты, иониты типа КУ-2 и АВ-17
Технологические сточные воды органических производств. Основные загрязнения: механическое, химическое, тепловое. Основные примеси – взвешенные, коллоидные и растворенные органические соединения, в том числе токсичные.		
Механический и биологический	Адсорбционная очистка на ионитах и опреснение	Иониты типа ИА-1, АВ-17П, а также катиониты типа КУ-2, КУ-1, сульфоуголь в Н-форме и аниониты типа АН-31, АН-22, АВ-17 в ОН-форме.
Поверхностные (дождевые, талые) сточные воды, слабоминерализованные. Образуются при выпадении осадков на загрязненную территорию. Основные загрязнения – механическое, химическое (органическое и неорганическое). Основные примеси – взвешенные, коллоидные и растворенные органические и неорганические соединения, в том числе нефтепродукты		
Механический (отстаивание в прудах-накопителях и фильтрование через зернистую загрузку)	Одноступенчатое обессоливание	Катиониты КУ-2 в Н-форме, аниониты типа АН-22, АН-31 или в ОН-форме
Сельскохозяйственные сточные воды, слабоминерализованные, слабосоленые. Основные загрязнения – механическое, химическое (органическое и неорганическое). Основные примеси – взвешенные, коллоидные и растворимые соли (хлориды и сульфаты натрия, магния и др.), органические соединения (пестициды, продукты неполного разложения растений), биогенные соединения. Солеосодержание от 1 до 10 г/м <sup>3</sup> .		

Окончание таблицы 4.7		
Механический, реагентный (коагуляция), биологический и реагентный (хлорирование, озонирование)	Ионообменное глубокое умягчение с последующим опреснением до солесодержания 0,3 – 1,0 г/м <sup>3</sup> электродиализом	катиониты типа КУ-2 в Na-форме и сиротерм-иониты или ионообменные мембраны
удничные воды, слабоминерализованные. Образуются в результате подъема и загрязнения грунтовых вод, а также накопления атмосферных осадков. Основные примеси – взвешенные и коллоидные вещества, растворимые соли (в том числе тяжелых металлов), биогенные соединения, нефтепродукты. Солесодержание 0,4 – 2,0 г/м <sup>3</sup> .		
Механический (отстаивание и фильтрование через зернистую загрузку)	Одноступенчатое обес-соливание и селективное извлечение биогенных элементов и тяжелых металлов	Иониты типа КУ-2, АН-31, АН-22, АВ-17, а также иониты с комплексообразующими свойствами
Механический и реагентный (известкование с целью удаления тяжелых металлов и фосфатов)	Глубокая ионообменная очистка от катионов двух и трехвалентных металлов и последующее опреснение до остаточного солесодержания 0,3 – 0,6 г/м <sup>3</sup>	Катиониты типа КУ-2 или комплексообразующие иониты и сиротерм-иониты

Характеристики ионитов, наиболее часто используемых в процессе водоочистки, приведены в справочнике проектировщика «Канализация населенных мест и промышленных предприятий (М., Стройиздат, 1981)

Сотрудниками кафедры ВиВ РГСУ совместно с сотрудниками РНИИ АКХ были проведены исследования по определению возможности доочистки биологически очищенных вод ионообменным методом на искусственно синтезированном гидроксиде алюминия от фосфат-ионов. Известно, что в обычном для сточных вод диапазоне pH = 5 - 8, в системе преобладает ион  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  и  $\text{HPO}_4^{2-}$ . В этом случае оптимизация процессов хемосорбции протекающей по ионнообменному механизму с образованием малорастворимых соединений, таких как варисцит, связана с регулированием pH системы в диапазоне значений, зависящем от исходной концентрации фосфатов. Результаты исследований, проведенные на пи-

лотной установке при скорости фильтрования от 1 до 10 м/ч, показали возможность полного удаления фосфат-ионов из очищаемой воды в течение достаточно продолжительного фильтроцикла. При скорости фильтрования 1 м/ч продолжительность работы адсорбента зависит только от исходной концентрации фосфат-ионов и от величины ионообменной емкости гидроксида алюминия. По мере увеличения скорости фильтрования, именно она становится доминирующим фактором, определяющим продолжительность защитного действия адсор-

бента. Значение динамической емкости до проскока фосфат-ионов в фильтрат, в концентрациях превышающих ПДК (0,2 мг/дм<sup>3</sup> по Р) определяли экспериментально, пропуская биологически очищенные сточные воды через фильтровальную колонку, загруженную известным количеством гидроксида алюминия до тех пор, пока концентрация фосфат-ионов в фильтрате не достигла предельно допустимой. Было установлено, что величина обменной емкости ( $E_{пр}$ ) зависит от скорости фильтрования и исходной концентрации фосфат-ионов, в табл. 4.8 приведены значения  $E_{пр}$  (г-экв/м<sup>3</sup>), определенные при различных условиях процесса.

Таблица 4.8

**Результаты определения ионообменной емкости гидроксида алюминия**

Исходная концентрация $PO_4^{3-}$ , мг/дм <sup>3</sup>	Скорость фильтрования, м/ч	Ионообменная емкость, г-экв/м <sup>3</sup>
2,0	2,0	110,0
2,2	10,0	34,2
2,9	5,0	50,9
5,3	5,0	96,0

Некоторые схемы ионообменных установок представлены на рис. 4.13.

#### 4. 4. Экстракция

Жидкостную экстракцию применяют для очистки сточных вод, содержащих фенолы, масла, органические кислоты, ионы металлов. Этот метод достаточно сложен. Технологически и экономически экстракция выгодна, если очистке подвергаются высококонцентрированные сточные воды и стоимость извлекаемых веществ компенсирует все затраты на ее проведение. Для каждо-

го вещества существует концентрационный предел рентабельности извлечения его из сточных вод. В общем случае считают, что при концентрации вещества в сточной воде выше  $3 - 4 \text{ г/дм}^3$ , его целесообразнее извлекать экстракцией, чем адсорбцией, а при концентрации вещества менее  $1 \text{ г/дм}^3$ , экстракцию следует применять только в особых случаях. Метод экстракции основан на свойстве жидкостей ограниченно растворяться друг в друге, если одна из жидкостей является полярной, а другая неполярной. Если загрязняющее вещество имеет большее сродство к экстрагенту (т.е. оно неполярное – нефть, нефтепродукты, и другие углеводороды, ПАВ, органические кислоты в недиссоциированном состоянии и пр.), то при смешении двух фаз оно преимущественно перейдет в экстрагент. Если систему оставить в покое, то через некоторое время произойдет расслоение двух жидких фаз. Следует отметить, что отношение концентрации вещества в экстрагенте ( $C_1$ ) к концентрации вещества в воде ( $C_2$ ) для данной температуры, теоретически есть величина постоянная и не зависит от исходной концентрации данного вещества:  $K_p = C_1/C_2$ , однако экстрагент частично растворяется в сточной воде, поэтому в реальности коэффициент распределения зависит от концентрации извлекаемого вещества в рафинате, т.е. будет величиной переменной. Коэффициент распределения зависит от температуры, при которой проводится экстракция, а также от наличия примесей в сточных водах и экстрагенте (табл.9).



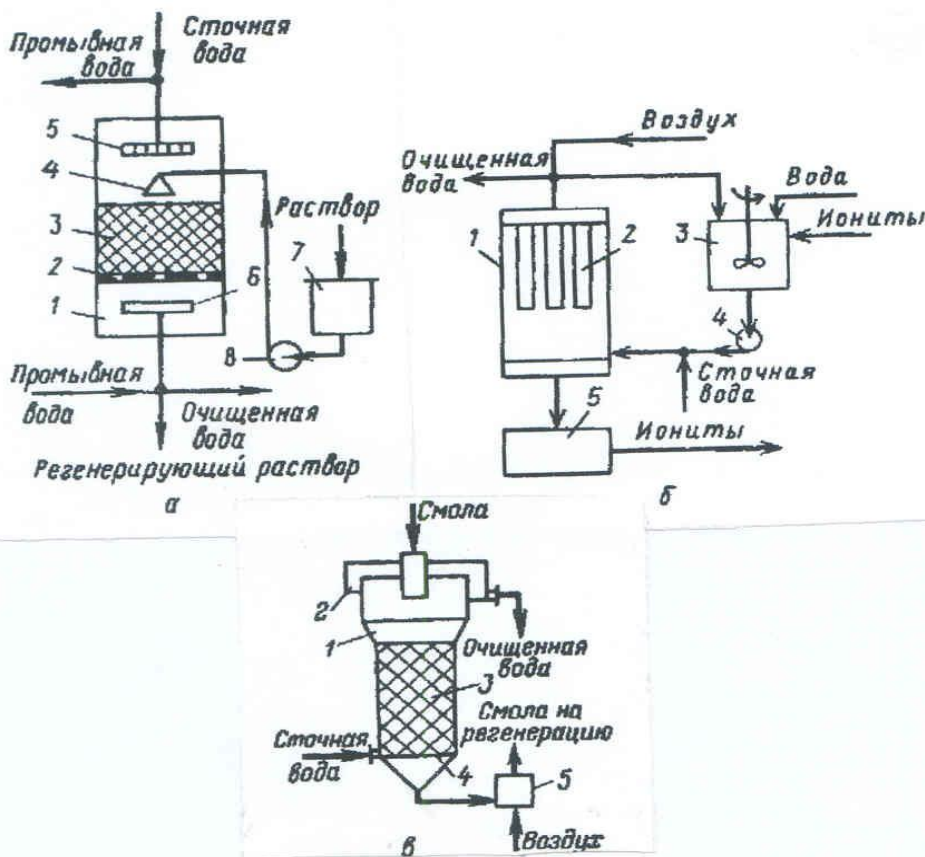


Рис. 4.13. Схемы ионообменных установок:

а – периодического действия: 1 – колонна; 2 – решетка; 3 – слой ионита; 4 – 6 – распределители; 7 – бак с регенерирующим раствором; 8 – насос; б – с намывным фильтром: 1 – корпус; 2 – фильтрующий элемент; 3 – емкость для приготовления суспензии ионита; 4 – насос; 5 – сборник отработанного ионита; в – с движущимся слоем смолы: 1 – корпус; 2 – разделительная зона; 3 – слой смолы

**Таблица 4.9**

**Коэффициент распределения ( $K_p$ ) органических веществ между экстрагентами и водой при температуре 25°C**

Экстрагируемое из воды вещество	Экстрагент	$K_p$	Экстрагируемое из воды вещество	Экстрагент	$K_p$
Анилин	Бутилацетат Толуол	27 8 –19	Салициловая кислота	Ацетон Толуол Бензол Хлороформ	126 1,7-2,5 1,7-4,5 2,9-4,3
Бензойная кислота	Диэтиловый эфир Бутилацетат Толуол	71 –91 30 6 – 12	Хлоруксусная кислота	Амиловый спирт	3,6
Продолжение таблицы 4.9					
Муравьиный альдегид	Амиловый спирт	3	фенол	Бутилацетат	51 14 –16
Пикриновая кислота	Толуол Бензол Хлороформ	1.7– 8.7 0.7-5.3 1.2-2.6		Амиловый спирт Толуол Бензол Хлороформ	1,7-9,4 2,3-12,5 3,4-12,5

Очистка сточных вод экстракцией состоит из трех стадий, которые можно представить следующим образом: первая стадия – интенсивное смешение сточной воды с экстрагентом (органическим растворителем). В результате этого процесса образуется две фазы – экстракт (содержит экстрагент и извлекаемое вещество) и рафинат (содержит преимущественно сточную воду, экстрагент и остаточные концентрации извлекаемого вещества); вторая стадия – разделение экстракта и рафината; третья стадия – регенерация экстрагента из экстракта и рафината. Чтобы снизить концентрации загрязняющих веществ в рафинате до ПДК и ниже, следует правильно выбрать экстрагент и скорость его подачи в сточную воду.

Экстрагент должен отвечать следующим требованиям: растворять извлекаемое вещество значительно лучше, чем вода, то есть обладать более высоким коэффициентом распределения; должен обладать значительной селективностью и преимущественно извлекать компонент, который необходимо удалить из воды; иметь по возможности наибольшую растворяющую способ-

ность по отношению к извлекаемому компоненту; иметь низкую растворимость в сточной воде и не образовывать устойчивых эмульсий; значительно отличаться по плотности от сточной воды; обладать большим коэффициентом диффузии; регенерироваться простым и дешевым способом; иметь температуру кипения, значительно отличающуюся от температуры экстрагируемого вещества (для обеспечения легкости разделения); иметь небольшую удельную теплоту испарения и небольшую теплоемкость; не вступать в химическое взаимодействие с извлекаемым веществом, чтобы не затруднять его регенерацию; быть не токсичным, взрыво и огнестойким; быть неагрессивным по отношению к оборудованию и трубопроводам; иметь небольшую стоимость. При содержании в сточной воде нескольких примесей целесообразно извлекать экстракцией сначала один из компонентов – наиболее ценный или токсичный, а затем, если это необходимо, другой. При этом для извлечения каждого компонента может быть использован различный экстрагент. При необходимости одновременной экстракции нескольких веществ, экстрагент не должен обладать селективностью, а иметь достаточно близкие и высокие коэффициенты распределения для всех извлекаемых веществ. Проведение процесса в таком режиме затрудняет выбор экстрагента и метода его регенерации. Регенерация может быть проведена с вторичной экстракции с другим растворителем, а также выпариванием, дистилляцией, химическим взаимодействием или осаждением. Если нет необходимости возвращать экстрагент в цикл, то его можно использовать либо в технологическом процессе, либо в качестве топлива. В последнем случае экстрагируемые вещества при сжигании разрушаются. Это целесообразно, если они не представляют ценности. Так как совершенно нерастворимых в воде жидкостей нет, то экстрагент загрязняет рафинат, и его следует очищать до значений ПДК в очищенной сточной воде. Наиболее распространенным методом извлечения экстрагента из рафината является адсорбция отгонка газом (паром). Методы экстрагирования органических веществ по схемам контакта экстрагента и сточной воды можно разделить на перекрестночные, ступенчато-противоточные и непрерывно-противоточные. Прямой ток в процессах экстракции не применяется. При многоступенчатой перекрестночной схеме сточная вода на каждой ступени контактирует со свежим экстрагентом, что требует значительных его расходов, поэтому она используется крайне редко. Для очистки сточных вод наиболее часто используют процессы противоточной многоступенчатой экстракции и непрерывной противоточной экс-

тракции. Схема многоступенчатой экстракционной установки представляет собой батарею смесителей и отстойников. Свежий экстрагент и сточная вода поступают с противоположных сторон. В первой ступени исходная сточная вода смешивается с экстрагентом, а в последней ступени исходная сточная вода смешивается с экстрагентом, который уже содержит значительное количество загрязняющего вещества извлеченного на предыдущих ступенях. Такое движение потоков способствует созданию большой движущей силы процесса экстракции и эффективной очистке сточных вод. Конечная концентрация экстрагируемого вещества в воде может быть определена по формуле (4.33):

$$(4.33) \quad C_k = C_n / (1 + bK_p)^n, \quad \text{мг/дм}^3,$$

где  $C_k$  и  $C_n$  – соответственно конечная и начальная концентрации экстрагируемого вещества в воде,  $\text{кг/м}^3$ ;  $n$  – число ступеней экстракций;  $b$  – удельный расход экстрагента для одной экстракции,  $\text{м}^3/\text{м}^3$ ;  $b = W/(nQ)$ ,  $W$  – общий объем экстрагента, затрачиваемого на экстракцию,  $\text{м}^3$ ;  $Q$  – объем сточных вод, подвергающихся экстракции,  $\text{м}^3$ .

Ступенчато-противоточная экстракция может быть непрерывной или периодической (при малых расходах сточных вод). Непрерывно-противоточная экстракция производится в одном аппарате - противоточных колоннах различных конструкций (насадочных, тарельчатых, распылительных), а также в центробежных экстракторах. Если плотность обрабатываемой воды больше плотности экстрагента, то вода вводится в экстракционную колонну сверху, а экстрагент снизу. Если плотность экстрагента больше плотности воды, то экстрагент вводится в верхнюю часть колонны, а обрабатываемая сточная воды - в нижнюю. Для определения концентрации экстрагируемого вещества в очищенной сточной воде при непрерывной экстракции можно воспользоваться формулой (4.34):

$$(4.34) \quad C_k = (1 - bK_p)C_n, \quad \text{мг/дм}^3$$

Требуемый удельный расход экстрагента при заданной начальной и конечной концентрациях экстрагируемого вещества в сточной воде определяется по формуле (4.35):

$$(4.35) \quad b = (C_n - C_k) / K_p C_n, \quad \text{г/г}$$

Технологическая схема очистки сточных вод экстракционным методом обычно включает следующие четыре установки: -1. - Установка подготовки сточной воды перед экстракцией – осу-

ществляется в отстойниках, флотаторах, фильтрах, нейтрализаторах, охладительных устройствах; 2. - Установка для экстракции – колонны для улавливания паров экстрагента, собственно экстракционная колонна и резервуары (сборники экстрагента); 3.- Установка регенерации экстрагента из обработанной сточной воды. Отгонка экстрагента обычно осуществляется в насадочной колонне, в которую сверху подается обработанная сточная вода, а снизу – острый пар. Регенерация в зависимости от свойств экстрагента и его товарной стоимости может осуществляться отдувкой воздухом или другими газами, а также реэкстракцией; 4. - Установка регенерации экстрагента из экстракта – теплообменник, подогреватель, одно- или двухступенчатая регенерационная (ректификационная) колонна, охлаждающие устройства, сепараторы, сборники регенерированного экстракта и экстрагируемых веществ. Схемы экстракционных установок приведены на рис. 14.

## 5. МЕМБРАННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

### 5.1. Обратный осмос и ультрафильтрация

Обратным осмосом и ультрафильтрацией называют процессы фильтрования растворов через полупроницаемые мембраны под давлением, превышающим осмотическое давление. Мембраны пропускают молекулы растворителя, задерживая растворенные вещества. При обратном осмосе отделяются частицы (молекулы, гидротированные ионы), размеры которых (0,0001 – 0,001 мкм) не превышают размеров молекул растворителя. При ультрафильтрации размеры задерживаемых частиц (0,001 – 0,02) на порядок больше размеров молекул растворителя. Давление, необходимое для проведения процессов обратного осмоса (6 – 10 МПа), значительно больше, чем для процесса ультрафильтрации (0,1 – 0,5 МПа).

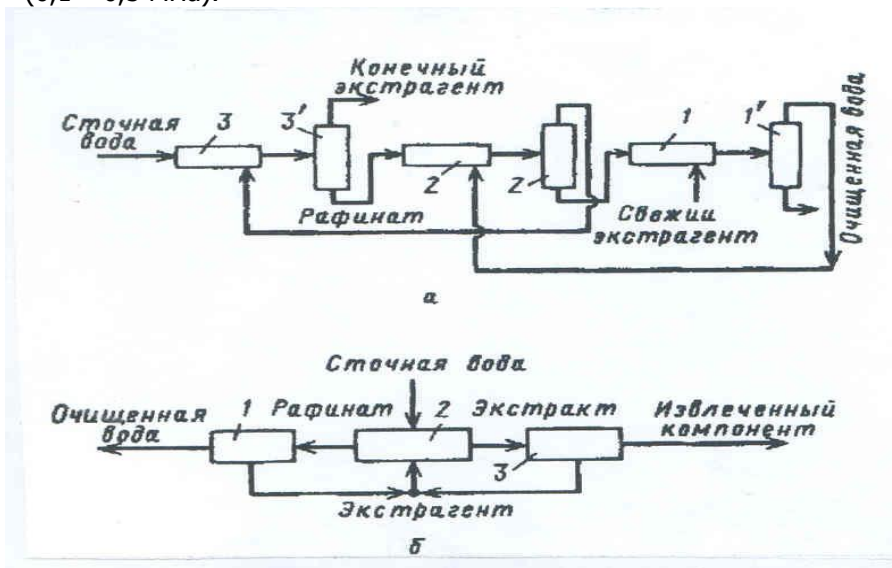


Рис. 4.14 Схемы экстракционных установок: а – схема многоступенчатой противоточной экстракции: 1 – 3 – смесители; 1' – 3' – отстойники; б – схема непрерывной противоточной экстракции с регенерацией экстрагента из экстракта и рафината: 1 – система для удаления экстрагента из рафината; 2 – колонна № 3 – система для удаления экстрагента из экстракта.

Простейшая установка обратного осмоса состоит из насоса высокого давления и модуля (мембранного элемента), со-

единенных последовательно. Достоинствами метода являются: отсутствие фазовых переходов при отделении примесей, что позволяет вести процесс при небольшом расходе электроэнергии; возможность проведения процесса при комнатных температурах без применения или с применением небольших количеств реагентов; простота конструкции аппаратуры. Недостатки метода: возникновение явления концентрационной поляризации, которое заключается в росте концентрации растворенного вещества у поверхности мембраны. Это приводит к уменьшению производительности установки, степени разделения компонентов и срока службы мембран; проведение процесса при повышенных давлениях, что вызывает необходимость специальных уплотнений аппаратуры; высокая стоимость мембран; достаточно сложная технологическая схема подготовки сточной воды к процессам обратного осмоса и ультрафильтрации. Эффективность процесса зависит от свойств мембран. Они должны обладать следующими достоинствами: высокой разделяющей способностью (селективностью), большой удельной производительностью (проницаемостью), устойчивостью к воздействию среды, неизменностью характеристик в процессе эксплуатации, достаточной механической прочностью, низкой стоимостью.

Селективность  $S$  (в %) процесса разделения определяется по формуле (5.1):

$$S = 100(C_0 - C_\phi) / C_\phi = 100 (1 - C_\phi / C_0), \quad (5.1)$$

где  $C_0$  и  $C_\phi$  – концентрации растворенного вещества соответственно в исходной сточной воде и в фильтрате.

Проницаемость определяется количеством фильтрата  $V_\phi$ , полученного в единицу времени с единицы рабочей поверхности (5.2):

$$V_\phi = K_1(\Delta P - \Delta P_0), \text{ м/ч} \quad (5.2)$$

где  $\Delta P$  – разность давлений воды до и после мембраны;  $\Delta P_0$  – разность осмотических давлений;  $K_1$  – коэффициент пропорциональности, зависящий от проницаемости мембраны.

Эффективное давление значительно превосходит осмотическое. Осмотическое давление для растворов некоторых солей концентрацией 1000 мг/дм<sup>3</sup> представлено ниже:

Соль	NaCl	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	MgSO <sub>4</sub>	CaCl <sub>2</sub>
NHCO <sub>3</sub>				
MgCl <sub>2</sub>				
Осмотическое давление, кПа	79	42	25	58
	89			67

В процессе очистки некоторое количество вещества проходит через мембрану в очищенную воду. Для мембран с высокой степенью разделения этот проскок  $U$  (кг/(м<sup>2</sup>сут)) практически не зависит от давления (5.3):

$$U = k_2(C_0 - C_f) \quad (5.3)$$

Из формулы (5.3) следует, что чем выше концентрация загрязнений в исходной сточной воде, тем выше интенсивность проникновения веществ через мембрану. Наибольшее распространение получили полимерные мембраны из ацетатцеллюлозы. Разрабатываются мембраны из полиэтилена, фторированного этиленпропиленового сополимера, политетрафторэтилена, пористого стекла и др. При выборе мембраны следует руководствоваться областью применения данных мембран и требуемыми условиями эксплуатации. В таблице 5.1 приведена характеристика ацетатцеллюлозных мембран.

Таблица 5.1

**Характеристика обратноосмотических ацетатцеллюлозных мембран "Владипор"**

Параметры работы	Марка: МГА					
	70П	80П	90П	95П-Н	95П-Т	100П
Рабочее давление, МПа	5,0	5,0	5,0	5,0	3,0	5,0
Мин. производительность по фильтрату при температуре 25°С, дм <sup>3</sup> /м <sup>2</sup> ч	92,0	63,0	42,0	33,0	35,0	25,0
Селективность, %						
по 0,15% NaCl, не менее					95,	
по 0,5% NaCl, не менее	70,0	80,0	90,0	95,0		97,0

Механизм обратного осмоса, состоит в том, что через поры мембраны проходит чистая вода, а проникновению ионов или молекул загрязняющих веществ препятствует имеющаяся у них гидратная оболочка, если размеры гидратированных ионов будут меньше, чем поры мембраны, то вместе с водой через мембрану будут проникать и растворенные вещества. На рис. 5.1 представлены аппараты для обратного осмоса. В зависимости от состава исходной воды и требований к качеству очищенной воды установки комплектуются дополнительным оборудованием: осветлителями, фильтрами с загрузкой кварцевым песком, активированным углем, ионообменными филь-трами, устройствами обеззара-



живания. Пример технологической схемы очистки воды приведен на рис 5.2

Для ультрафильтрации предложен другой механизм разделения. Растворенные вещества задерживаются в результате того, что размер молекул больше размера пор мембран, или вследствие трения молекул о стенки пор мембраны. Схема ультрафильтрационной установки для разделения маслоэмульсионных сточных вод с концентрацией масел менее 10 % показана на рис 5.3.

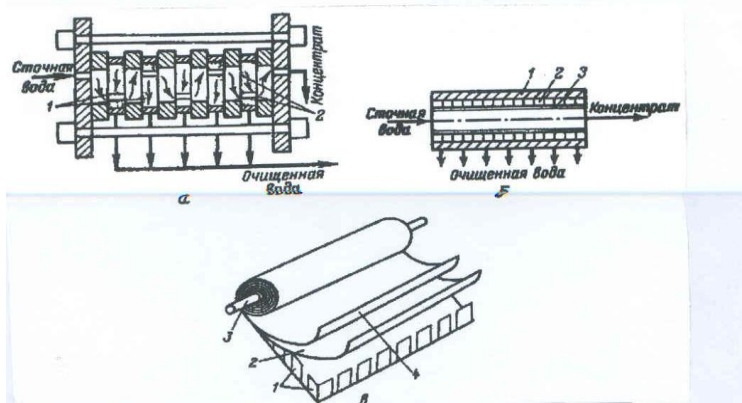


Рис. 5.1. Аппараты для обратного осмоса: а – типа фильтр-пресс: 1 – пористые пластины; 2 – мембраны; б – трубчатый фильтрующий элемент: 1 – трубка; 2 – подложка; 3 – мембрана; в – с рулонной укладкой полупроницаемых мембран: 1 – дренажный слой; 2 – мембрана; 3 – трубка для отвода очищенной воды; 4 –сетка-сепаратор

Установка с трубчатыми модулями (рис. 5.2) общей площадью мембран 52 м<sup>2</sup> имеет производительность 70 м<sup>3</sup>/сут. Она работает под давлением от 0,14 Мпа до 0,42 Мпа при температуре воды 32 – 38 °С (не выше 50 °С), скорость движения потока достигает 5,5 м/с. В баке при подогреве и добавлении серной кислоты происходит дополнительное разделение масел и воды. После этого воду возвращают в емкость, а масло используют в качестве топлива или добавляют на рафинирование. Очищенная вода поступает на доочистку, а затем в производство. Процесс мембранного разделения зависит от давления, гидродинамических условий и конструкции аппарата, природы и концентрации сточных вод, содержания в них примесей, а также от температуры. Увеличение концентрации раствора приводит к росту осмотического

давления растворителя, повышению вязкости раствора и росту концентрационной поляризации, то есть к снижению проницаемости и селективности. Обратный осмос рекомендуется использовать при следующей концентрации электролитов: для одновалентных солей – не более 5-10 %; при двухвалентных – 10-15%; для многовалентных – 15-20%. Для органических веществ указанные пределы несколько выше. Для уменьшения влияния концентрационной поляризации организуют рециркуляцию очищаемой сточной воды.

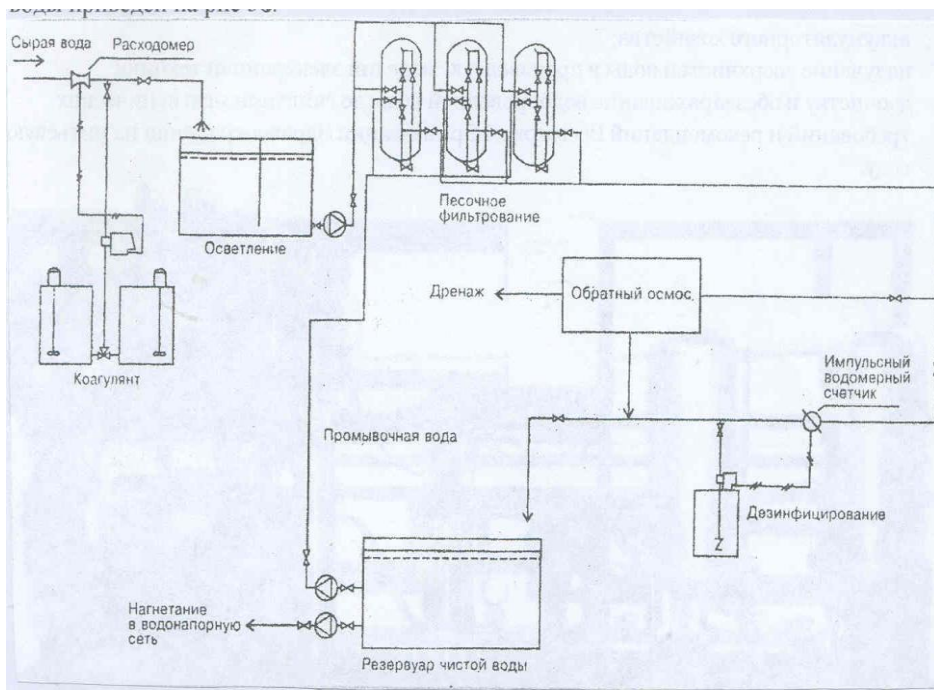


Рис. 5.2. Технологическая схема очистки сточной воды обратным осмосом

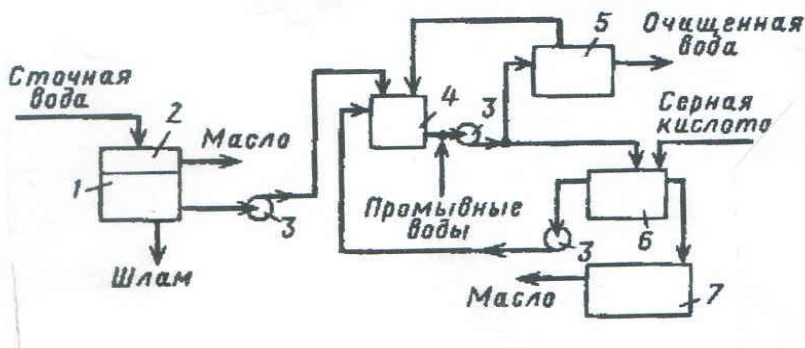


Рис. 5.3. Схема установки для разделения маслоэмульсионных сточных вод ультрафильтрацией: 1, 4 – емкость; 2 – слой нерастворенных масел; 3 - насос ; 5 – установка ультрафильтрации; 6 – бак для дополнительного отделения воды; 7 – емкость для масла.

Природа растворенного загрязняющего вещества оказывает также влияние на селективность. При одинаковой массе моля неорганические вещества задерживаются на мембране лучше, чем органические. С повышением давления удельная производительность мембран увеличивается, так как растет движущаяся сила процесса. Однако при дальнейшем повышении давления происходит уплотнение материала мембран и это вызывает снижение проницаемости мембран, поэтому для каждого вида мембран устанавливают рабочее давление. С ростом температуры уменьшается вязкость и плотность раствора, что способствует росту проницаемости. Однако при этом повышается осмотическое давление, которое в свою очередь, уменьшает проницаемость. Кроме того, при достижении определенных значений температуры начинается усадка и стягивание пор мембраны, что приводит к уменьшению проницаемости, а также к повышению скорости гидролиза, сокращая срок службы мембран. Ацетатцеллюлозные мембраны при 50°C разрушаются, поэтому их необходимо эксплуатировать при температуре 20 – 30 °С.

Используя обратный осмос и ультрафильтрацию, можно концентрировать и разделять растворенные совместно в сточной воде органические и минеральные примеси. Например, в процессе ультрафильтрации получают концентрат, содержащий органические вещества, а в процессе обратного осмоса – концентрат неорганических веществ и чистую воду (рис.5.4).

## 5.2. Электродиализ

Процесс очистки сточных вод электродиализом основан на разделении ионизированных веществ под действием электродвижущей силы, создаваемой в растворе по обе стороны мембран. Процесс проводят в электродиализаторах, простейшая конструкция которых состоит из трех камер, отделенных одна от другой мембранами (рис. 5.5). В среднюю камеру заливают загрязненные сточные воды, а в боковые, где расположены электроды – чистую воду. Анионы током переносятся в анодное пространство. На аноде выделяется кислород и образуется кислота. Одновременно катионы переносятся в катодное пространство. На катоде выделяется водород и образуется щелочь. По мере прохождения тока концентрация солей в средней камере уменьшается до тех пор, пока не станет близкой к нулю. За счет диффузии в среднюю камеру поступают ионы  $H^+$  и  $OH^-$ , образуя воду. Этот процесс замедляет перенос ионов к соответствующим электродам.



Рис. 5.4. Блок-схема установки разделения органических и неорганических веществ

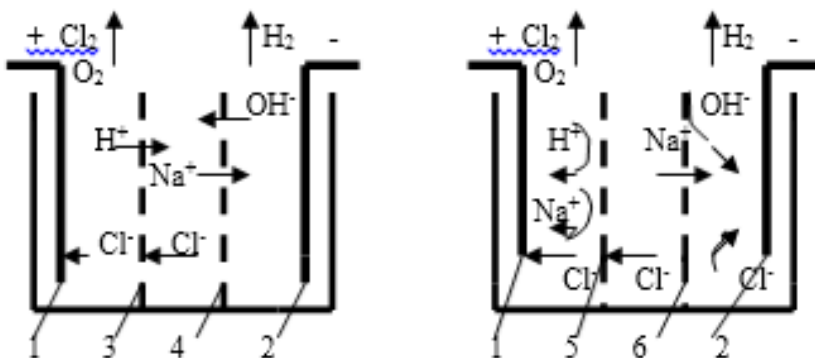


Рис. 5.5. Схема трехкамерного электродиализатора: а – с электрохимически неактивными мембранами; б – с электрохимически активными мембранами. 1 – анод; 2 – катод; 3 – анодная мембрана; 4 – катодная мембрана; 5 – анионопроницаемая мембрана; 6 – катионопроницаемая мембрана.

При использовании электрохимически активных (ионообменных) мембран повышается эффективность процесса и снижается расход электроэнергии. Ионообменные мембраны проницаемы только для ионов, имеющих заряд того же знака, что и у подвижных ионов. В электродиализаторе (рис. 5.5 б) имеется две мембраны. Одна из них анионообменная и пропускает в анодную зону анионы. Другая мембрана – катионообменная расположена со стороны катода и пропускает катионы в катодное пространство. Обычно электродиализаторы для очистки сточных вод делают многокамерными (100 – 200 камер) с чередующимися катионо- и анионопроницаемыми мембранами, в них достигается наибольший выход по току. Электроды помещают в крайних камерах. Катоды и, особенно аноды должны изготавливаться из стойких к окислителям материалов: платины, магнетита, графита. Мембраны должны обладать малым электрическим сопротивлением. На эффективность очистки сточных вод в электродиализаторе большое влияние оказывает расстояние между мембранами. Обычно оно составляет 1 – 2 мм. Во избежание засорения мембран сточные воды перед подачей в электродиализатор должны быть очищены от взвешенных и коллоидных частиц. При очистке сточных вод, содержащих соли, которые образованы из неорганических кислот и оснований, можно получать кислоты и щелочи и повторно их использовать в технологическом процессе.

Зависимость выхода по току щелочи и кислоты от их концентрации изучалась на опытном двенадцати камерном аппарате – диализаторе для получения кислоты и щелочи из растворов от регенерации ионитов (Ф.В. Раузен; С.С. Дудник) (рис. 5.6). Было установлено, что с увеличением концентрации щелочи и кислоты выход их по току уменьшался, причем выход кислоты по току уменьшается быстрее, чем выход щелочи, что свидетельствует о меньшей селективности анионитовых мембран по сравнению с катионитовыми (на опытном аппарате были использованы на катионитовой стороне биполярной диафрагмы мембраны МК - 40, а на анионитовой – МА - 40). Расход электроэнергии при очистке воды, содержащей  $250 \text{ мг/дм}^3$  примесей, до остаточного содержания солей  $5 \text{ мг/дм}^3$  составляет  $7 \text{ кВт ч/м}^3$ . С увеличением содержания солей в воде удельный расход энергии возрастает.

В качестве примера использования метода электродиализа можно привести опыт очистки сточных вод от фтора, хрома, радиоактивных загрязнений. При очистке от фтора, сточные воды содержали также ионы натрия, сульфат-ионы, трехвалентное железо и оксид кремния. Очистку проводили в многокамерном электродиализаторе фильтр-прессного типа с мембранами типа МК-40 и МА-40. При однократном прохождении сточных вод через электродиализатор степень обессоливания достигала  $75 - 80\%$ , однако, в очищенной воде содержалось  $0,8 \text{ г/дм}^3$  и более фтора. Доочистку сточных вод проводили на ионитах, после которых содержание фтора снижалось до  $5 \text{ мг/дм}^3$ . Расход энергии на очистку электродиализом составила  $17 \text{ кВт}$  в час на один  $\text{м}^3$ , выход по току –  $46\%$ . Техничко-экономическая оценка показала, что извлечение фтора электродиализом примерно в 4 раза дешевле реагентного метода. От хрома очищали сточные воды, содержащие ( $\text{г/дм}^3$ ):  $\text{CrO}_3 - 3,6$ ;  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 2,3$ ;  $\text{NaOH} - 2,7$ ;  $\text{NaCl} - 0,18$ ;  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 - 0,21$ . На первой ступени электродиализа концентрация  $\text{CrO}_3$  снижалась до  $1 \text{ г/дм}^3$ , на второй ступени – до  $0,2 - 0,3 \text{ г/дм}^3$ . Содержание оксида хрома в концентрате не превышало  $69 \text{ г/дм}^3$ . Выход по току –  $36\%$ . При сроке службы мембран 2 года и ионита (для доочистке сточных вод) – 5 лет электродиализный метод примерно в 2 раза дешевле химического. Выделенные из сточных вод примеси могут быть использованы в производстве.

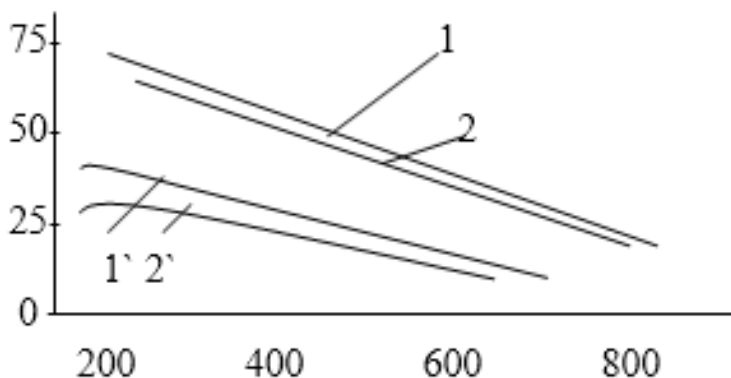


Рис. 5.6 Зависимость выхода по току щелочи и кислоты от их концентрации: 1, 1` - на лабораторной установке; 2, 2` - на опытной установке; 1,2 NaOH; 1`,2` -HNO<sub>3</sub>

Метод электродиализа позволяет успешно удалять радиоактивные изотопы (<sup>137</sup>Cs, <sup>131</sup>I, <sup>89</sup>Sr и др.), однако эффективность изъятия изотопов ассоциированных с взвешенной фазой сточных вод резко понижается. Эффективность очистки можно повысить, если между ионообменными мембранами поместить смесь катионита и анионита (отношение объемов 1:3). Преимущество этого процесса заключается в том, что под действием электрического тока происходит непрерывная электролитическая регенерация ионитов и удаление продуктов регенерации через ионообменные мембраны в камере концентрирования.

Основным недостатком электродиализа является концентрационная поляризация, приводящая к осаждению солей на поверхности мембран и снижению показателей очистки.

## 6. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ

### 6.1 Нейтрализация

Одним из основных методов химической очистки производственных сточных вод является их нейтрализация. Сточные воды многих производств являются кислыми или щелочными. С целью предотвращения коррозионных процессов, нарушения или ингибирования процессов биодegradации органических веществ, используют метод нейтрализации. Нейтрализация - это химическая реакция между веществами, имеющими свойства кислоты с веществами, имеющими свойства основания, которая приводит к потере характерных свойств обоих веществ. В ионном виде реакцию нейтрализации выражают следующим химическим уравнением:  $H^+ + OH^- = H_2O$ . В процессе нейтрализации pH среды приближается к 7. При выпуске производственных сточных вод в городскую канализационную сеть практически нейтральными следует считать сточные воды, значение pH, которых лежит в области 6,5 - 8,5. При химической очистке применяются следующие виды нейтрализации: взаимная нейтрализация; нейтрализация реагентами; нейтрализация путем фильтрования вод через специальные фильтрующие материалы.

*ВЗАИМНАЯ НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ (НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ СМЕШЕНИЕМ). МЕТОД ВЗАИМНОЙ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ИСПОЛЬЗУЮТ В ОСНОВНОМ НА ПРЕДПРИЯТИЯХ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ, ГДЕ ОБРАЗУЮТСЯ ОДНОВРЕМЕННО И КИСЛЫЕ И ЩЕЛОЧНЫЕ СТОЧНЫЕ ВОДЫ, НЕ ЗАГРЯЗНЕННЫЕ ДРУГИМИ КОМПОНЕНТАМИ. КИСЛЫЕ И ЩЕЛОЧНЫЕ ВОДЫ СМЕШИВАЮТ В ЕМКОСТИ С МЕШАЛКОЙ И БЕЗ МЕШАЛКИ. В ПОСЛЕДНЕМ СЛУЧАЕ ПЕРЕМЕШИВАНИЕ ВЕДУТ ВОЗДУХОМ ПРИ ЕГО СКОРОСТИ В ЛИНИ ПОДАЧИ 20 – 40 М/С. (РИС. 6.1) КАК ПРАВИЛО, КИСЛЫЕ СТОЧНЫЕ ВОДЫ ПОСТУПАЮТ РАВНОМЕРНО, А ЩЕЛОЧНЫЕ ПЕРИОДИЧЕСКИ. ПОЭТОМУ ПОСЛЕДНИЕ СОБИРАЮТ В РЕЗЕРВУАР И ПО МЕРЕ НЕОБХОДИМОСТИ ДОЗИРУЮТ, ПРИ ЭТОМ ПРОТЕКАЕТ РЕАКЦИЯ:  $H^+ + OH^- = H_2O$*

Необходимое количество щелочных сточных вод, дозируемых в кислые для нейтрализации последних, можно рассчитать по стехиометрическим уравнениям, зная исходные и конечные значения pH.



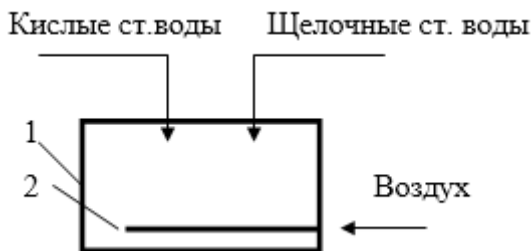


Рис. 6.1. Нейтрализатор смешения. 1 емкость; 2 – распределитель воздуха.

Например, исходные сточные воды имеют значение  $pH = 3$ , требуется их нейтрализовать до  $pH = 7$  щелочными сточными водами, имеющими  $pH = 12$ , необходимо определить объем щелочных сточных вод требуемых для нейтрализации  $2500 \text{ дм}^3$ . Согласно принципу эквивалентности, вещества взаимодействуют между собой в строго эквивалентных количествах, тогда  $N_k V_k = N_{щ} V_{щ}$ . где  $N_k$  - нормальная концентрация кислоты, г-экв./  $\text{дм}^3$ ;  $V_k$  - объем кислых сточных вод,  $\text{дм}^3$ ;  $N_{щ}$  - нормальная концентрация основания, г-экв/  $\text{дм}^3$ ;  $V_{щ}$  - объем щелочных сточных вод,  $\text{дм}^3$ .  $N = M/f$ ,  $M$  - молярная концентрация вещества, моль/ $\text{дм}^3$ ;  $f$  - фактор эквивалентности. При реакции нейтрализации происходит взаимодействие ионов водорода с гидроксид-ионами с образованием молекулы воды. Фактор эквивалентности в обоих случаях равен единице, поэтому можно записать:  $M_k V_k = M_{щ} V_{щ}$ . В данном случае левая часть уравнения представляет собой количество молей вещества, которое необходимо нейтрализовать и  $M_k V_k = \Delta n$ . Количество молей водорода в исходной сточной воде известно и составляет  $2500 \cdot 10^{-3} = 2,5$  моля. Количество молей водорода, допустимых в очищенных сточных водах, определяют аналогично, но, учитывая, что концентрация ионов водорода, указанная в задании соотносится с общим объемом воды - исходной и добавленной для нейтрализации. Таким образом, достаточное количество молей определяем согласно уравнению:  $10^{-7}(2500 + V_{щ})$ ; количество нейтрализуемых молей водорода составляет разницу между его исходным количеством и потребным:  $\Delta n = 2,5 - 0,00025 \cdot 10^{-7} V_{щ}$ , (полезно помнить, что  $pH = -\lg [H^+]$ , следовательно  $[H^+] = 10^{-pH}$ , если  $pH = 3$ , то  $[H^+] = 10^{-3}$  моль/  $\text{дм}^3$ , при  $pH = 7$ ,  $[H^+] = 10^{-7}$  моль/  $\text{дм}^3$ ,  $pH + pOH = 14$ ;  $[OH^-] = 10^{-pOH}$ , моль/  $\text{дм}^3$ ). Согласно принципу эквивалентности, количество молей основания, которое должно содержаться в нейтрализующей сточной во-

де, должно составлять:  $10^{-2}V_{щ}$ . Таким образом, окончательно уравнение для расчета потребного объема щелочной сточной воды для нейтрализации будет иметь вид:  $2,49975 - 10^{-7}V_{щ} = 10^{-2}V_{щ}$ ;  $2,49975 = 0,0100001V_{щ}$ . Необходимый для нейтрализации кислых сточных вод объем щелочных сточных вод составит:  $V_{щ} = 249,97 \text{ дм}^3$ .

*Нейтрализация производственных сточных вод с использованием реагентов.* Метод нейтрализации реагентами применим, если на производстве образуются только кислые или только щелочные сточные воды. Нейтрализация кислых сточных вод может быть произведена любыми щелочными реагентами (NaOH, KOH,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ , доломитом –  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ , цементом), но чаще всего используют известь (гашенную и негашеную), с содержанием активной части извести 5 – 10% и карбонат кальция. Иногда для нейтрализации используют такие отходы производства как шлаки сталеплавильного, феррохромового и доменного производств (для нейтрализации вод, содержащих серную кислоту). Технологические схемы нейтрализации сточных вод реагентами должны предусматривать устройство реагентного хозяйства, борудование для обезвоживания осадка, трубопроводы и насосы (специальные). На рис. 6.2 представлена схема станции реагентной нейтрализации, на рис. 6.3 – схема установки нейтрализации кислых сточных вод известковым молоком. Расчет емкостей реагентного хозяйства можно выполнить согласно учебному пособию, разработанному на кафедре ВиВ РГСУ: «Проектирование и расчет водопроводных очистных сооружений»

Количество реагента для нейтрализации (G) определяют по формуле (6.1):

$$G = K \frac{100}{B} QaA, \text{ кг/сут.} \quad (6.1)$$

где : K - коэффициент запаса реагента, обычно принимают 1.1-1.3; B - содержание активной части в реагенте в %, на предприятии определяется экспериментально (для извести  $B \approx 30\%$ ); Q - расход сточных вод,  $\text{дм}^3/\text{сут}$ ; a - стехиометрическое соотношение кислоты, определяемое по уравнению реакции, т.е. потребность в реагенте единицы массы кислоты; кг/кг; A - концентрация кислоты или щелочи,  $\text{кг}/\text{дм}^3$ .

В кислых и щелочных производственных сточных водах, как правило, присутствуют ионы тяжелых металлов, которые при взаимодействии с гидроксогруппой системы при определенных значениях pH выделяются в осадок.

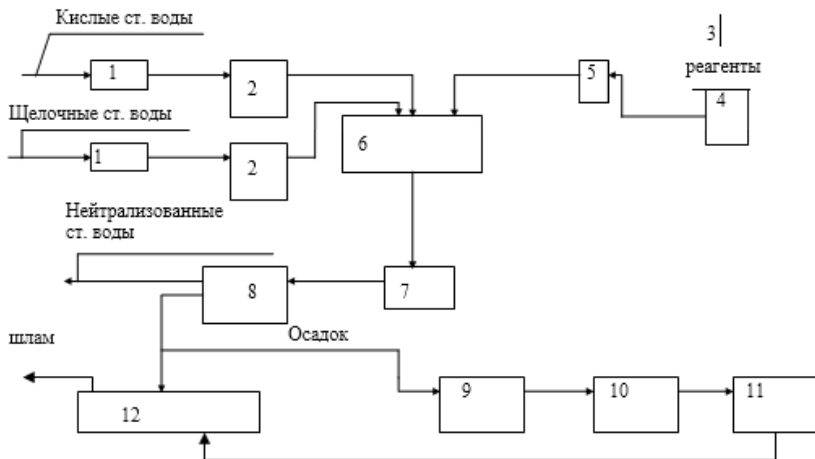


Рис. 6.2. Принципиальная схема нейтрализации: 1 - песколовки; 2 - усреднители; 3- склад реагентов; 4 - растворные баки реагентов; 5 - дозатор; 6 -смеситель; 7 - нейтрализатор; 8 - отстойник; 9 - осадкоуплотнитель; 10 - установка для обезвоживания осадка; 11 - накопитель обезвоженных осадков; 12 - шламовые площадки.

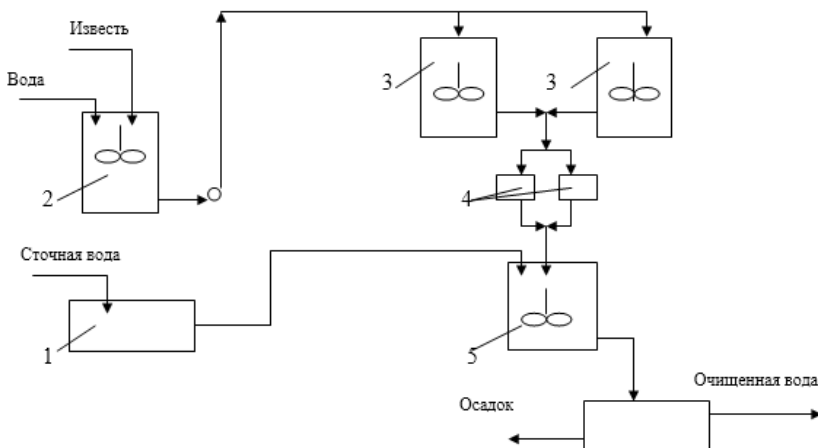


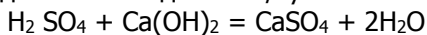
Рис. 6.3. Схема установки нейтрализации кислых сточных вод гидроксидом кальция (известковым молоком): 1 – усреднитель; 2 – аппарат для гашения извести (CaO); 3 – растворные баки; 4 – дозаторы; 5 нейтрализатор; 6 – отстойник.

Если в сточных водах содержатся ионы тяжелых металлов, то доза реагента увеличивается, поскольку реагент взаимодействует с ионами тяжелых металлов. Необходимое количество реагента определяют по формуле (6.2):

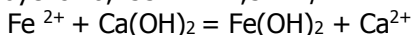
$$G = K \frac{100}{B} Q(aA + c_1 C_1 + \dots + c_n C_n), \text{ кг/сут.} \quad (6.2)$$

где:  $c$  - стехиометрический коэффициент, найденный по уравнению реакции взаимодействия реагента с ионами тяжелых металлов;  $C$  - концентрация ионов металлов в сточных водах, г/м<sup>3</sup>.

Например, нейтрализуется сточная вода, содержащая серную кислоту и растворенное в ней железо (травильные сточные воды). Остаточная концентрация серной кислоты - 2 г/дм<sup>3</sup>, содержание иона двухвалентного железа - 11 г/дм<sup>3</sup>. Нейтрализация производится известковым молоком. Требуется определить расход товарной извести, содержащей 50% активной окиси кальция, расход сточных вод - 50 м<sup>3</sup>/сут.



Молярная масса серной кислоты - 98 г/моль, а гидроксида кальция - 74 г/моль. Согласно уравнению реакции 1 моль кислоты взаимодействует с одним молем гидроксида кальция, следовательно,  $a = 74/98 = 0,755$  г/г. Всего для нейтрализации кислоты потребуется  $0,755 \cdot 2 = 1,51$  кг/м.



1 моль иона железа взаимодействует с одним молем гидроксида кальция, масса одного моля железа - 56 г/моль, следовательно,  $a = 74/56 = 1,32$  г/г. Всего для выделения гидроксида железа в осадок потребуется  $1,32 \cdot 11 = 14,54$  кг/м<sup>3</sup>; Общее количество реагента составит - 16,05 кг/м<sup>3</sup>. В условии задачи дано процентное содержание CaO в товарном продукте, поэтому необходимо сделать пересчет Ca(OH)<sub>2</sub> на CaO, для этого определяем молярные массы гидроксида и оксида кальция, составляем пропорцию:

$$\begin{array}{rcl} 74\text{г Ca}(\text{OH})_2 & - & 56\text{г CaO} \\ 16,05\text{ Ca}(\text{OH})_2 & - & x\text{ г CaO}, \quad x = 12,15\text{ г.} \end{array}$$

Результаты вычисления следует подставить в общую формулу:

$$G = 1,1 \cdot (100/50) \cdot 50 \cdot 12,25 = 1336,5 \text{ кг/сут.}$$

Нейтрализация сточных вод фильтрованием через нейтрализующие материалы. В этом случае для нейтрализации сточных вод осуществляют их фильтрование через слой специального за-

грузочного материала. Как правило, этот метод используют для нейтрализации кислых сточных вод. В качестве нейтрализующих материалов применяют известняк, мел, доломит, мраморную крошку, магнезит, твердые отходы (шлак, зола). Диаметр зерен загрузки составляет 3-5 мм. Скорость фильтрования принимают обычно не более 10 м в час и уточняют экспериментально, исходя из расчета времени контакта сточной воды с загрузкой не менее 10 минут. Этот метод можно применить при концентрации взвешенных веществ в сточных водах менее 10-15 мг/дм<sup>3</sup>. Кроме того, при использовании в качестве нейтрализующей загрузки известняка, мела и других материалов в состав которых входит кальций, следует учитывать концентрацию сульфат-ионов в сточных водах, так как взаимодействие сульфат-ионов с кальцием грузочного материала фильтров приводит к образованию гипса и кальцификации загрузки, образовавшийся гипс выделяясь в осадок покрывает поверхность загрузки, затрудняя к ней доступ и понижая эффективность кондиционирования обрабатываемых вод. Поэтому концентрация сульфата должна быть менее 1,5 г/дм<sup>3</sup>. Если в качестве фильтрующего материала применяют карбонат магния, ограничения по концентрации сульфат-ионов в сточных водах снимаются, так как сульфаты магния являются хорошо растворимыми соединениями.

Суточная потребность в фильтрующем материале  $G$  определяется по формуле (6.4):

$$G = kaAQ, \text{ кг/сут}, \quad (6.4)$$

Где:  $k$  - коэффициент запаса, обычно принимают 1,1 - 1,5;  $a$  - удельный расход щелочного реагента, кг/кг, определяется с учетом стехиометрических коэффициентов по уравнению реакции нейтрализации;  $A$  - концентрация кислоты в исходных сточных водах, кг/м<sup>3</sup>;  $Q$  - расход нейтрализующих сточных вод, м<sup>3</sup>/сут.

Продолжительность фильтроцикла,  $t$  - зависит от суточного расхода реагента и массы загрузки  $p$  и определяют согласно уравнению (6.5 и 6.6):

$$t = p/G, \text{ сут}, \quad (6.5)$$

$$p = Hf\gamma, \text{ кг}, \quad (6.6)$$

где:  $H$  - высота нейтрализующей загрузки, м;  $\gamma$  - плотность нейтрализующей загрузки, кг/дм<sup>3</sup>, для доломита, известняка и мрамора  $\gamma$  можно принять 2,8 кг/дм<sup>3</sup>; для карбоната магния - 3 кг/дм<sup>3</sup>; для мела - 2,7 кг/дм<sup>3</sup>;  $f$  - площадь фильтра, определяется отношением расхода сточных вод к скорости фильтрования, м<sup>2</sup>.

**Нейтрализация сточных вод кислыми газами. Для нейтрализации щелочных сточных вод в последнее**

**время начинают использовать отходящие газы, содержащие  $CO_2$ ,  $SO_2$ ,  $NO_2$ ,  $N_2O_3$  и др. Применение кислых газов позволяет не только нейтрализовать сточные воды, но и одновременно производить высокоэффективную очистку самих газов от вредных компонентов.**

Использование для нейтрализации щелочных сточных вод диоксида углерода имеет ряд преимуществ по сравнению с применением серной или соляной кислот, позволяет резко снизить стоимость процесса нейтрализации. Вследствие плохой растворимости  $CO_2$  уменьшается опасность переокисления нейтрализованных растворов. Образующиеся карбонаты находят большее применение по сравнению с сульфатами и хлоридами, кроме того, коррозионные и токсичные воздействия  $CO_3^{2-}$  ионов в воде меньше, чем ионов  $SO_4^{2-}$  и  $Cl_3^-$ . Количество кислого газа, необходимого для нейтрализации, может быть определено по уравнению массоотдачи (6.7):

$$M = \chi\beta F\Delta c \quad (6.7)$$

где:  $M$  – количество газа, необходимого для нейтрализации;  $\chi$  – фактор ускорения;  $\beta$  – коэффициент массоотдачи в жидкой фазе;  $F$  – поверхность контакта фаз;  $\Delta c$  – движущая сила процесса.

Необходимое количество газа можно определить в лабораторных условиях. Процесс нейтрализации может быть проведен в реакторах с мешалкой, в распылительных, пленочных и тарельчатых колоннах. На рис. 6.4 приведен пример реализации процесса в реакторе с мешалкой.

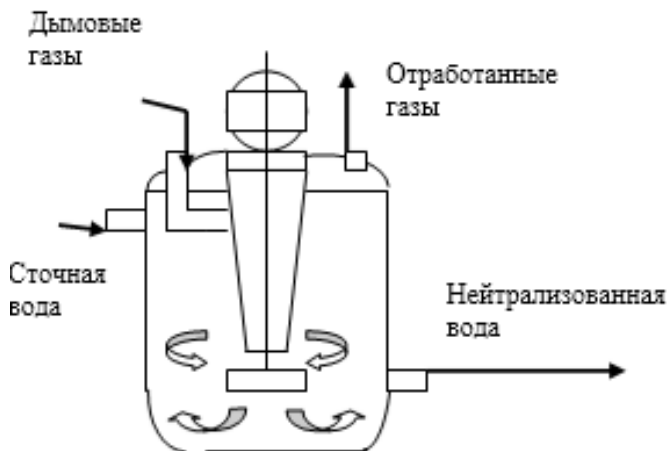


Рис. 6.4. Нейтрализатор щелочных сточных вод дымовыми газами с мешалкой

Дымовые газы вентилятором подают в кольцевое пространство вокруг вала мешалки и распределяют мешалкой в виде пузырьков и струй в сточной воде, поступающей внутрь реактора. Благодаря большой поверхности контакта между водой и газами происходит быстрая нейтрализация сточной воды.

Нейтрализация сточных щелочных вод дымовыми газами использована на ряде производств. В качестве примера рассмотрим схему нейтрализации сточных вод асбестоцементного предприятия. Особенностью нейтрализации вод этого предприятия является образование карбоната кальция, который может находиться в состоянии пересыщения и отлагаться на внутренней поверхности оборудования. Для предотвращения образования в абсорбере карбонатных отложений процесс следует проводить по рециркуляционной схеме (рис. 6.5).

Сточная вода из усреднителя должна поступать в смеситель, где предварительно нейтрализуется частью воды, выходящей из абсорбера. В смесителе протекают следующие реакции:  $\text{OH}^- + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{CaCO}_3$ . Образующийся осадок карбоната кальция осаждается в циркуляционной емкости.

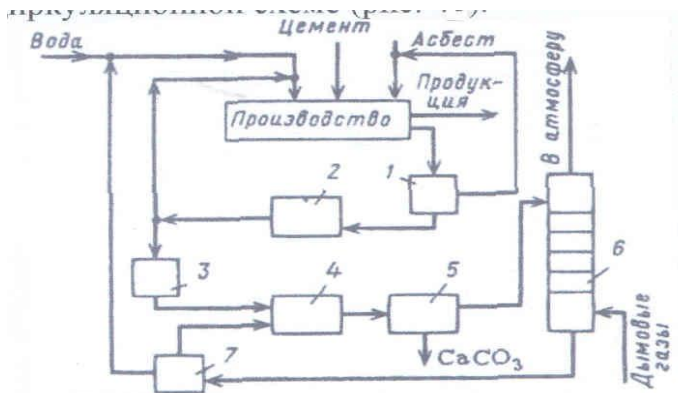
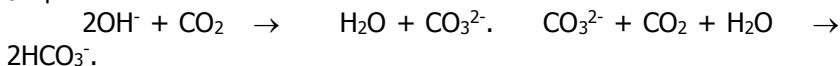


Рис. 6.5. Бесточная схема водопотребления асбестоцементного завода:

1 – фильтр; 2,5 – отстойники; 3 – усреднитель; 4 – смеситель; 6 – колонна; 7 – делитель потока воды

Предварительную нейтрализацию сточной воды проводят с целью получения на входе в абсорбер смеси с таким водородным показателем, при котором смесь при окончательной нейтрализации в абсорбере дымовыми газамине образует карбонат-

ных отложений. При этом в адсорбере протекают следующие реакции:



Отношение объемных расходов циркулирующей и сточной воды, при которых образуется смесь, не выделяющая карбонатных отложений, зависит от состава сточных вод и составляет от 2,5 до 4.

Нейтрализация сточных вод дымовыми газами является примером ресурсосберегающей технологии, позволяющей исключить использование кислот, создать бесточную систему водопотребления. При этом ликвидируется сброс сточных вод, сокращается потребление свежей воды, очищаются дымовые газы от кислых компонентов и пыли.

## 6.2. Окисление и восстановление

Деструктивный метод окисления используют для обезвреживания сточных вод, содержащих токсичные примеси, (такие как цианиды, радониды) или для дезодорации дурнопахнущих сточных вод например, сернисто-щелочных). Для очистки сточных вод используют следующие окислители: хлор, диоксид хлора, хлорат кальция, гипохлорит кальция и натрия, перманганат калия, бихромат калия, пероксид водорода, кислород воздуха, озон, пиролюзит и др. Очистка сточных вод окислителями связана с большим расходом реагентов, поэтому ее применяют только в тех случаях, когда вещества, загрязняющие сточные воды, нецелесообразно или невозможно извлечь другими способами. Введение сильных окислителей вызывает протекание окислительно-восстановительных процессов, при которых окисляемое вещество отдает электроны и является восстановителем. Активность вещества как окислителя определяется величиной его нормального окислительного потенциала. Чем выше нормальный окислительный потенциал, тем выше его окислительная способность. При изменении концентрации, температуры или pH потенциалы изменяются и при равновесии выражаются формулой Нернста (6.8):

$$E_{\text{ме}} = E^0_{\text{ме}} + (RT/nf) \ln a, \quad (6.8)$$

где  $E^0_{\text{ме}}$  – электродный нормальный окислительно-восстановительный потенциал; R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/град-моль; T – температура по шкале Кельвина; n – валентность металла; f – константа Фарадея, равная 96494 Кл; a – активность ионов металлов (для разбавленных растворов активность можно принимать равной concentra-



ции – С, г ион/дм<sup>3</sup>).

Подставив в формулу Нернста, константы и заменив натуральный логарифм десятичным, получим для температуры 25<sup>0</sup>С (298<sup>0</sup>К) уравнение (6.9):

$$E_{\text{ме}} = E^0_{\text{ме}} + 0,059 \lg C/n, \quad (6.9)$$

**ОКИСЛЕНИЕ ХЛОРОМ.** ХЛОР И ВЕЩЕСТВА, СОДЕРЖАЩИЕ «АКТИВНЫЙ ХЛОР» ЯВЛЯЮТСЯ НАИБОЛЕЕ РАСПРОСТРАНЕННЫМИ ОКИСЛИТЕЛЯМИ. ИХ ИСПОЛЬЗУЮТ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ СЕРОВОДОРОДА, ГИДРОСУЛЬФИДА, МЕТИЛСЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ, ФЕНОЛОВ, ЦЕАНИДОВ И ПР. РАСТВОРЕННЫЙ В ВОДЕ ХЛОР ПОДВЕРГАЕТСЯ ГИДРОЛИЗУ:

$\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{HOCl} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{Cl}^- + \text{OCl}^-$ , процесс гидролиза протекает за 1 – 2 секунды. Раствор хлора в воде называют хлорной водой. Активность продуктов гидролиза определяется величиной нормального окислительно-восстановительного потенциала:  $E_{\text{ме}}^0(\text{Cl}_2) = 1,36$ ;  $E_{\text{ме}}^0(\text{HOCl}) = 1,63$ ;  $E_{\text{ме}}^0(\text{OCl}^-) = 0,40$ . Наиболее сильным окислителем является хлорноватистая кислота, высокую окислительную способность которой объясняют способностью разлагаться с выделением атомарного кислорода, который является очено сильным окислителем:  $\text{HOCl} = \text{HCl} + \text{O}$ . Сумма концентраций ( $\text{Cl}_2 + \text{HOCl} + \text{OCl}^-$ ) называется свободным активным хлором. Равновесие процесса гидролиза зависит от значения рН среды. Свободный молекулярно растворенный хлор в воде существует только при рН < 4. Соотношение форм хлора при различных рН приведено в табл. 6.1.

Таблица 6.1

**Содержание форм хлора в % от суммарной концентрации**

Формы хлора	Величина рН воды						
	4	5	6	7	8	9	10
НОСl, %	99,95	99,50	97,50	79,00	25,00	3,00	0,500
ОСl <sup>-</sup> , %	0,05	0,50	2,50	21,00	75,00	97,00	99,50

В присутствии аммонийных соединений в воде образуется хлорноватистая кислота, хлорамины  $\text{NH}_2\text{Cl}$  и дихлорамины  $\text{NHCl}_2$ . Хлор в виде хлорамина называется связанным активным хлором. Процесс хлорирования проводят в хлораторах непрерывного и периодического действия, напорных и вакуумных. Принципиальная схема очистки вод хлорированием показана на рис. 6.8. Хло-

рирование проводят в емкости включенной в систему циркуляции. В инжекторе газообразный хлор захватывается сточной водой, циркулирующей в системе до тех пор, пока не будет достигнута заданная степень окисления, после чего вода выводится.

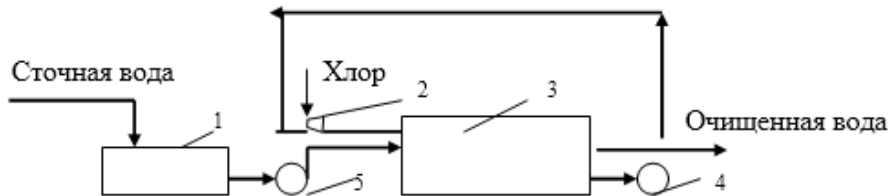
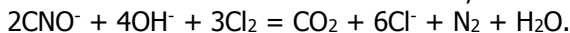
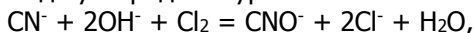


Рис. 6.6. Схема установки для очистки воды хлорированием: 1 – усреднитель; 2 - инжектор; 3 – емкость; 4,5 – насосы.

При обезвреживании цианидов процесс проводят в щелочной среде ( $\text{pH} > 9$ ). Цианиды можно окислять до элементарного азота и диоксида углерода по уравнениям:



При окислении цианидов “активным” хлором процесс можно проводить в одну ступень до получения цианатов:  $\text{CN}^- + \text{OCl}^- = \text{CNO}^- + \text{Cl}^-$ . Окисление цианидов до цианатов происходит за счет атомарного кислорода в момент его выделения из окислителя. Образующиеся цианаты легко гидролизуются до карбонатов:  $\text{CNO}^- + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_3^{2-} + \text{NH}_4^+$ . Скорость гидролиза зависит от pH среды. При  $\text{pH} = 5,3$  за сутки гидролизует около 80% цианатов. В двухступенчатом процессе цианиды окисляются до  $\text{N}_2$  и  $\text{CO}_2$ . На первой ступени процесс протекает по реакции  $\text{CN}^- + \text{OCl}^- = \text{CNO}^- + \text{Cl}^-$ . На второй ступени вводят дополнительное количество окислителя и реакция протекает по уравнению:

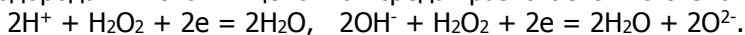
$2\text{CNO}^- + 3\text{OCl}^- + \text{H}_2\text{O} = 2\text{CO}_2 + \text{N}_2 + 2\text{OH}^- + 3\text{Cl}^-$ , во время реакции pH поддерживают в пределах 8 – 11. Контроль полноты окисления проводят по остаточному “активному” хлору, концентрация которого должна быть не менее 5 мг/дм<sup>3</sup>. Источниками активного хлора могут быть также хлорат кальция, гипохлориты, хлораты, диоксид хлора. Хлорат кальция (хлорную известь) получают согласно реакции:  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Cl}_2 = \text{CaOCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Гипохлорит (оксохлорат) натрия образуется при пропускании газообразного хлора через раствор щелочи:  $\text{Cl}_2 + 2\text{NaOH} = \text{NaClO} + \text{NaCl}$ . Гипохлорит кальция готовят хлорированием гидроксида кальция при температуре 25 – 30°C:  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{Cl}_2 = \text{Ca}(\text{ClO})_2 + \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Сильным окислителем является хлорат натрия

$\text{NaClO}_2$ , который разлагается с выделением  $\text{ClO}_2$ . Товарный хлорат кальция содержит до 33% «активного» хлора, а гипохлорит кальция – до 60%. Потребность реагентов  $X_1$  (в кг/сут) для окисления рассчитывают по формуле (6.10):

$$X_1 = X_{C1} Qn/a. \quad (6.10)$$

где:  $X_{C1}$  – расход «активного» хлора, необходимого для окисления цианидов,  $\text{кг/м}^3$ ;  $Q$  – расход сточной воды,  $\text{м}^3/\text{сут}$ ;  $n$  – коэффициент избытка реагента ( $n = 1,2 - 1,3$ );  $a$  – содержание «активного» хлора в реагенте, в долях единицы.

*Окисление пероксидом водорода.* Пероксид водорода является бесцветной жидкостью, в любых соотношениях смешивается с водой. Он может быть использован для окисления нитритов, альдегидов, фенолов, цианидов, серосодержащих отходов, активных красителей. Промышленность выпускает 85 – 95% - ный пероксид водорода и пергидроль, содержащий 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Пероксид водорода токсичен, ПДК в воде составляет  $0,1 \text{ мг/дм}^3$ . Пероксид водорода в кислой и щелочной средах разлагается по схемам:

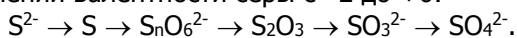


В кислой среде пероксид водорода переводит соли двухвалентного железа - в соли трехвалентного, азотистую кислоту - в азотную, сульфиды – в сульфаты. Цианиды и цианаты окисляются в щелочной среде ( $\text{pH} = 9 - 12$ ). В разбавленных растворах процесс окисления органических веществ протекает медленно, поэтому используют катализаторы – ионы металлов переменной валентности (железо, медь, марганец, кобальт, хром, серебро). Например, процесс окисления пероксидом водорода солей железа протекает весьма эффективно при  $\text{pH} = 3 - 4,5$ . Продуктами окисления являются муконовая и малеиновая кислоты.

Перспективным методом является окисление загрязнений пероксосерными кислотами: пероксомоносерной  $\text{H}_2\text{SO}_5$  и пероксидисерной  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ . Например, фенол окисляется пероксомоносерной кислотой (кислота Каро) при  $\text{pH} = 10$ . Этим методом возможно снизить содержание фенола до  $5 \cdot 10^{-6} \%$ . Скорость окисления зависит от соотношения кислоты и фенола, определяется экспериментально и является эндотермической.

*Окисление кислородом воздуха.* Кислород воздуха наиболее часто используют при очистке воды от железа для окисления соединений двухвалентного железа в трехвалентное с последующим отделением гидроксида железа путем седиментации или флотации. Реакция окисления в водном растворе протекает по схеме:  $4\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{Fe}^{3+} + 4\text{OH}^-$ ,  $\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$ .

Окисление проводят при аэрировании воздуха через сточную воду в башнях с хордовой насадкой. Образующийся гидроксид железа отстаивают в контактном резервуаре, а затем отфильтровывают. Возможен процесс упрощенной аэрации. В этом случае сточную воду разбрызгивают над поверхностью фильтра, которая в виде капель падает на поверхность фильтрующей загрузки. При контакте капель воды с воздухом происходит окисление железа. Кислородом воздуха окисляют также сульфидные сточные воды целлюлозных, нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводов, а также используют при очистке высококонцентрированных сточных вод предприятий пищевой промышленности, животноводческих ферм, в случае применения анаэробных методов предоочистки сточных вод. Процесс окисления гидросульфидной и сульфидной серы протекает через ряд стадий при изменении валентности серы с  $-2$  до  $+6$ :



При окислении гидросульфида и сульфида до тиосульфата pH раствора повышается. При окислении гидросульфида до сульфида и сульфата pH раствора понижается, а при окислении сульфида до сульфита и сульфата активная реакция среды не изменяется. С повышением температуры и давления скорость реакции и глубина окисления сульфидов и гидросульфидов увеличивается. Теоретически на окисление 1 г сульфидной серы расходуется 1 г кислорода. Принципиальная схема установки окисления сульфидов приведена на рис. 6.7.

Сточная вода из сборника 1 насосом 2 через подогреватель 3 подается в окислительную колонну 4, оборудованную распылителем воздуха 5. Отработанный воздух в сепараторе 6 освобождается от уносимой влаги и сбрасывается в атмосферу. Вода из сепаратора направляется в сборник 1. При температуре сточных вод от  $60 - 80$  до  $100 - 120^\circ\text{C}$ , давлении  $0,1 - 0,8$  МПа и расходе воздуха  $80 - 150$  м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> эффективность очистки сточных вод от сульфидов достигает  $90 - 95\%$ . В случае применения катализаторов скорость очистки возрастает. Высокими каталитическими свойствами обладают графитовые материалы. При использовании кристаллического графита окисление гидросульфида и сульфида натрия идет в основном до тиосульфата, а при использовании коллоидно-дисперсных материалов – до элементарной серы.

*Окисление озонотом.* Озонированием можно очищать сточные воды от фенолов, нефтепродуктов, сероводорода, соединений мышьяка, ПАВ, цианидов, красителей, канцерогенных аро-

матических углеводов, пестицидов и др. Чистый озон взрывоопасен, так как при его разложении высвобождается большое количество тепла, очень токсичен. Максимальная допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны равна  $0,0001 \text{ мг/м}^3$ . Обеззараживающее действие озона основано на высокой окислительной способности, обусловленной легкостью отдачи им активного атома кислорода ( $\text{O}_3 = \text{O}_2 + \text{O}^*$ ). Озон окисляет все металлы, кроме золота, превращая их в оксиды ( $E^0 = 2,07 \text{ В}$ , в щелочной среде  $E^0 = 1,24 \text{ В}$ ). В водном растворе озон диссоциирует быстрее, чем в воздухе. Присутствие щелочей снижает растворимость озона. С ростом температуры скорость разложения повышается.

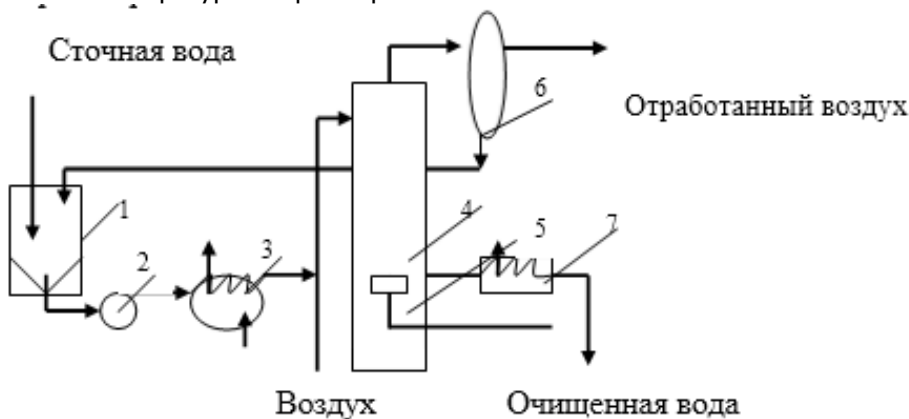
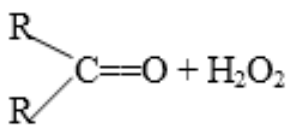
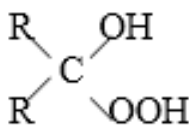


Рис. 6.7. Принципиальная технологическая схема окисления сульфидов сточных вод кислородом воздуха: 1 – сборник исходных сточных вод; 2 – насос; 3 – подогреватель; 4 – окислительная колонна; 5 – распылитель воздуха; 6 – сепаратор; 7 – холодильник

Действие озона в процессах окисления идет в трех различных направлениях: - непосредственное окисление с участием одного атома кислорода; - присоединение целой молекулы озона к окисляемому веществу с образованием озонидов; - каталитическое усиление окисляющего воздействия кислорода, присутствующего в озонированном воздухе. Окисление веществ может быть прямое и не прямое, а также может осуществляться катализом и озонализом. Примером прямых реакций может служить окисление ряда органических и минеральных веществ ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ), которые после озонирования осаждаются в форме нерастворимых гидроксидов или переводятся в диоксиды и перманганаты. Не прямое окисление – окисление радикалами, например группой

ОН• и другими, образующимися в результате перехода озона из газовой фазы в жидкость и его саморазложения. Интенсивность непрямого разложения пропорциональна количеству разложившегося озона и обратно пропорциональна концентрации присутствующих в воде загрязнителей. При взаимодействии озона с органическими веществами озон реагирует с насыщенными соединениями с образованием свободных радикалов. Лимитирующей стадией является воздействие озона на связь С—Н:  $\text{RH} + \text{O}_3 \rightarrow \text{R}^\bullet + \text{HO}^\bullet + \text{O}_2$ . При невысокой температуре окисление озоном протекает как нецепная радикальная реакция с образованием гидропероксидов:  $\text{R}^\bullet + \text{O}_2 \rightarrow \text{RO}_2^\bullet$ ;  $\text{RO}_2^\bullet + \text{RH} \rightarrow \text{ROOH} + \text{R}^\bullet$ , например при окислении озоном алифатических спиртов образующиеся неустойчивые гидроксигидропероксиды разлагаются до альдегидов (при окислении первичных спиртов):



Альдегиды, в свою очередь, окисляются до надкислот, которые разлагаются в разбавленных водных растворах до органических кислот и пероксида водорода. Озонолиз представляет собой процесс фиксации озона на двойной или тройной углеродной связи с последующим ее разрывом и образованием озонидов, которые, как и озон, являются нестойкими соединениями и быстро разлагаются. Катализ – каталитическое воздействие озонирования заключающееся в усилении озона окисляющего действия кислорода, который присутствует в озонированном воздухе. Последовательность и соотношение описанных видов реакций, так как и преобладание той или иной формы окислительного воздействия зависит от многих факторов. Озон подают в сточную воду в виде озono-воздушной или озono-кислородной смеси. Концентрация озона в смеси - около 3%. Для усиления процесса окисления смесь диспергируют в сточной воде на мельчайшие пузырьки газа. Озонирование представляет собой процесс абсорбции, сопровождаемый химической реакцией в жидкой фазе. Для процесса абсорбции эффективным является увеличение температуры, давления и площади поверхности соприкосновения фаз. С целью повышения экономичности процесса озонирования необходимо за малый промежуток времени осуществить максимальную абсорб-

цию озона сточной водой из его смеси с воздухом. В схемах установок озонирования сточных вод применяют различные абсорберы: барботажные, насадочные, инжекторные, механические и др. Принципиальная схема установки озонирования сточных вод с барботажным абсорбером представлена на рис. 6.8.

Сточная вода поступает в смеситель 1, в котором она смешивается с реагентами для получения требуемого значения pH, и далее насосом 2 подается в барботажный абсорбер 3, далее – в сборник очищенной воды 4. Озоно-воздушная смесь поступает в барботажный абсорбер с озонаторной установки – 5. Отработанные газы из абсорбера направляются в аппарат 6 для очистки, а затем сбрасываются в атмосферу. Возможно также подача этих газов на рекуперацию озона.

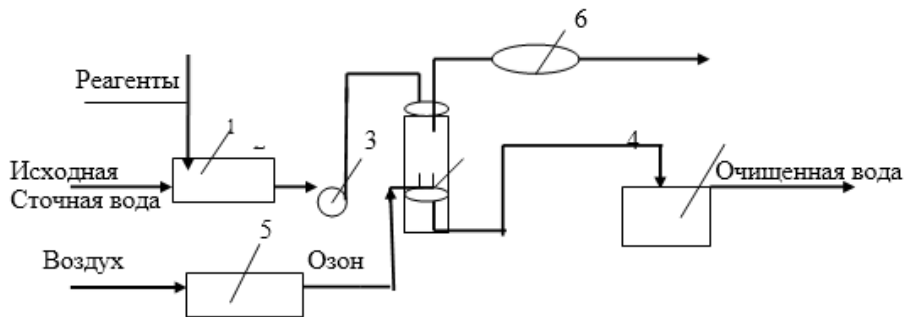


Рис. 6.8. Принципиальная технологическая схема установки очистки сточных вод озонированием: 1 – смеситель; 2 – насос; 3 – барботажный абсорбер; 4 – сборник; 5 – озонаторная установка; 6 – аппарат для очистки отходящих газов.

Примеры контактных аппаратов для озонирования представлены на рис. 6.9. Для повышения степени использования озона возможно применение установок, включающих несколько ступеней абсорбции озона сточной водой. Процесс очистки сточных вод значительно сокращается при совместном использовании ультразвука и озона, ультрафиолетового облучения и озона. Ультрафиолетовое облучение ускоряет окисление в  $10^2 - 10^4$  раз. Процесс окисления можно разделить на две стадии: - фотохимическое возбуждение молекул под действием УФ-облучения; - окисление озоном. На первой стадии образуются высокоактивные в отношении озона свободные радикалы и соединения с низкой молекулярной массой, которые поглощая свет, окисляются быстрее, чем исходные. Озон окисляет как органические так и

неорганические вещества.

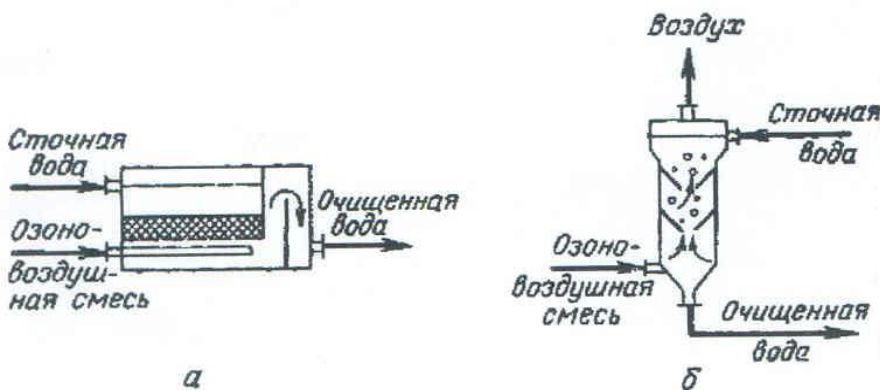
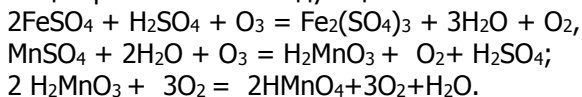
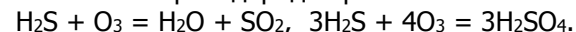


Рис.6.9. Контактные аппараты для озонирования: а – с насадкой; б – барботажная колонна с тарелками

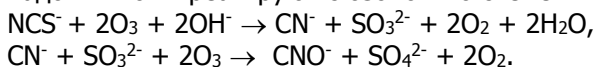
Соединения металлов окисляются озоном до соединений высшей валентности. Например, реакции с соединениями железа и марганца протекают по следующей схеме:



Окисление сероводорода протекает по схеме:



Радонит-ионы реагируют с озоном по схеме:



Процесс окисления рекомендуется проводить в нейтральной или слабокислой среде при температуре 5 – 25°C.

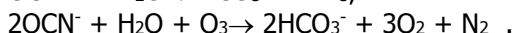
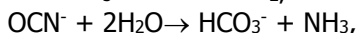
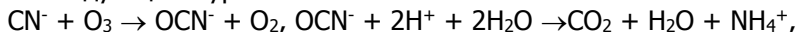
Аммиак окисляется озоном в щелочной среде до азотной кислоты и воды:  $\text{NH}_3 + 4\text{O}_3 \rightarrow 4\text{NO}_3^- + 4\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$ .

С увеличением pH от 7 до 9 скорость реакции возрастает в 10 – 20 раз. Поэтому с экономической точки зрения озон выгодно применять для окисления аммиака в тех случаях, когда образуются щелочные воды и отпадает необходимость в специальном подщелачивании.

Озон реагирует с цианидами в слабощелочной среде быстро и полностью, образуя первоначально менее токсичные цианаты. Последние могут гидролизываться в воде или окисляться озоном.



В общем виде реакция окисления цианидов озоном представляется следующими уравнениями:



Фенолы, содержащиеся в сточных водах, расщепляются под действием озона с образованием альдегидов, глиоксаля, щавелевой и декарбоновой кислот, гидропероксида, а также диоксида углерода. При относительно высоких концентрациях фенола в воде (50–200 мг/дм<sup>3</sup>) процесс окисления протекает с одинаковой скоростью независимо от pH среды, а при низких концентрациях фенола оптимальным значением является pH = 11,4.

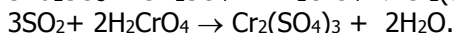
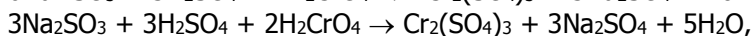
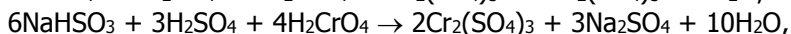
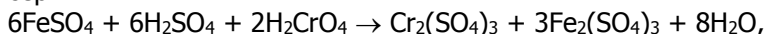
Метод окисления озоном может быть с успехом применен для очистки от нефтепродуктов сточных вод нефтеперерабатывающего заводов и нефтепромыслов. Согласно литературным данным (В.А. Проскуряков, 1977) при очистке сточных вод нефтепромыслов при pH = 5,8 и продолжительности очистки 10 минут содержание нефтепродуктов снижается с 19 – 33 до 2 мг/дм<sup>3</sup>. Расход озона в среднем составляет 0,52 мг на 1 мг нефти. Очищенная вода прозрачна, бесцветна и практически не имеет запаха. Увеличение содержания нефтепродуктов приводит к повышению удельного расхода озона.

Озонирование является эффективным методом деструктивного разрушения поверхностно-активных веществ, особенно устойчивых к биологическому окислению, в результате окисления ПАВ озоном могут появляться продукты реакции биологически легкоокисляемые. Метод озонирования исследовали для очистки сточных вод от анионоактивных и неионогенных ПАВ. Окисление алкилбензосульфоната натрия в водном растворе озоном, показало, что оптимальным значением pH является 11 – 12. При продолжительности окисления 20 мин. степень окисления составляет 72,3%. При удельном расходе озона – 2,09 мг можно добиться 90% удаления ПАВ.

В ПО "Азот" эксплуатируется установка доочистки и обеззараживания сточных вод после биологической очистки. При дозе озона около 20 мг/дм<sup>3</sup> прозрачность сточных вод повышается с 12 до 40 см. Цветность воды снижается от 75 до 20 – 25 град ПКШ. ХПК воды уменьшается от 90 – 100 до 45-50 мгО/дм<sup>3</sup>. Коли титр возрастает с 0,04 до 1,11.

*Метод восстановления.* Процесс восстановления применяется для очистки сточных вод от токсичных соединений, кото-

рые в восстановленной форме менее токсичны и могут быть без труда выделены из сточных вод. Широкое применение этот метод получил для очистки сточных вод от солей хромовой кислоты. В этом случае  $\text{Cr}^{6+}$  восстанавливается до  $\text{Cr}^{3+}$ , который затем выделяется в виде  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ . Для восстановления  $\text{Cr}^{6+}$  могут быть использованы соли  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{NaHSO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  или газообразная двуокись серы:



Перспективным является применение в качестве восстановителя двуокиси серы. Характер протекания реакции между хромовой кислотой и  $\text{SO}_2$  зависит от pH среды. При pH менее 3 процесс восстановления заканчивается достаточно быстро, за одну минуту, а при pH менее 2 полностью завершается за 10 минут. Продолжительность процесса восстановления зависит также и от концентрации  $\text{Cr}^{6+}$  в воде, так при pH = 3 для уменьшения концентрации  $\text{Cr}^{6+}$  от 30 до 5 мг/дм<sup>3</sup> требуется 1 минута, а для снижения концентрации от 5 до 0,1 мг/дм<sup>3</sup> – 35 минут. Практически необходимое количество восстановителя превышает в 2 – 2,5 раза теоретически необходимое количество. В присутствии соды в сточных водах хром полностью удаляется из них. Процесс восстановления проводят при 90<sup>o</sup>C. На рис. 6.10 представлена схема установки для восстановления хрома  $\text{NaHSO}_3$ . Неорганические соединения ртути восстанавливаются в процессе очистки до металлической ртути, которую отделяют от воды отстаиванием, фильтрованием или флотацией. Органические соединения ртути сначала окисляют с разрушением соединения, затем катионы ртути восстанавливают до металлической ртути. Для восстановления ртути и ее соединений предложено применять сульфид железа, боргидрид натрия, гидросульфит натрия, гидразин, железный порошок, сероводород, алюминиевую пудру и др.

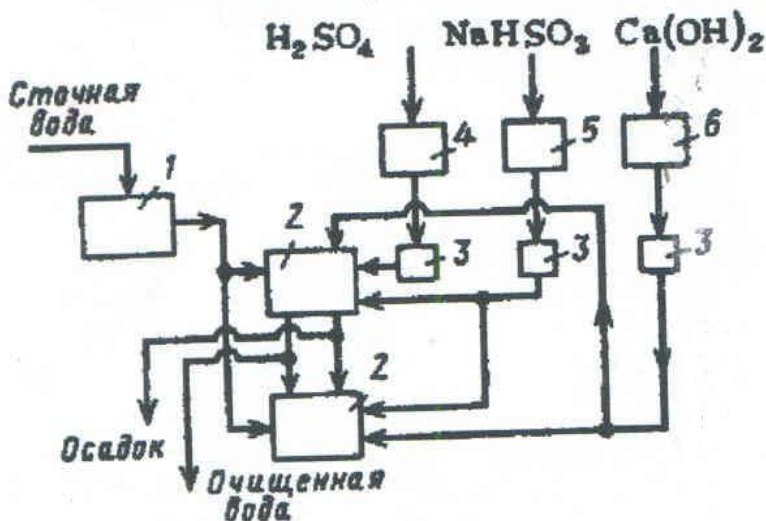


Рис. 6.10. Схема установки для восстановления хрома периодического действия: 1 – сборник; 2 – реакторы; 3 – мерники; 4 – 6 - емкости

**АНОДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ И КАТОДНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ.**  
 ПРОЦЕСС АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ И КАТОДНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ПРОТЕКАЕТ В АППАРАТЕ - ЭЛЕКТОРОЛИЗЕРЕ (РИС. 6.11). В КАЧЕСТВЕ АНОДОВ ИСПОЛЬЗУЮТ РАЗЛИЧНЫЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИ НЕРАСТВОРИМЫЕ МАТЕРИАЛЫ: ГРАФИТ, МАГНЕТИТ, ДИОКСИДЫ СВИНЦА, МАРГАНЦА И РУТЕНИЯ, КОТОРЫЕ НАНОСЯТСЯ НА ТИТАНОВУЮ ОСНОВУ. КАТОДЫ ИЗГОТАВЛИВАЮТ ИЗ МОЛИБДЕНА, СПЛАВА ФОЛЬФРАМА С ЖЕЛЕЗОМ И НИКИЛЕМ, ИЗ ГРАФИТА, НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ И ДРУГИХ МЕТАЛЛОВ, ПОКРЫТЫХ МОЛИБДЕНОМ, ВОЛЬФРАМОМ ИЛИ ИХ СПЛАВАМИ. КРОМЕ ОСНОВНЫХ ПРОЦЕССОВ ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ И ВОССТАНОВЛЕНИЯ МОГУТ ПРОТЕКАТЬ ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИЯ, ЭЛЕКТРОФОРЕЗ И ЭЛЕКТРОКОАГУЛЯЦИЯ.

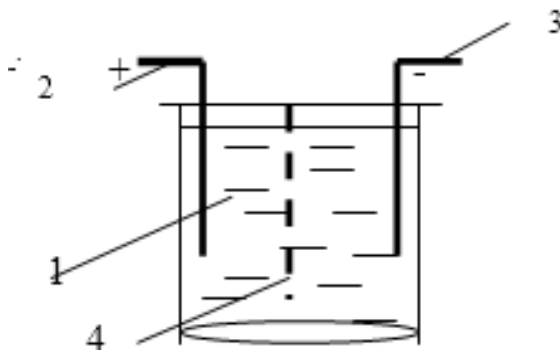
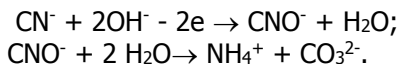


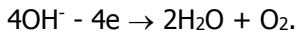
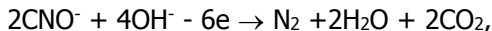
Рис. 6.11. Схема электролизера: 1 – корпус; 2 – анод; 3 – катод; 4 – диафрагма.

На положительном электроде – аноде ионы отдают электроны, т. е. протекает процесс электрохимического окисления; на отрицательном электроде – катоде происходит присоединение электронов, т.е. протекает реакция восстановления. Эти процессы являются эффективными для обезвреживания производственных сточных вод, содержащих токсичные примеси (цианиды, роданиды, комплексные соединения меди и цинка) или соединения, которые нецелесообразно извлекать из сточных вод или окислять другими методами (сероводород, сульфиды, амины, альдегиды, меркаптаны и др.). Такие виды сточных вод встречаются в машиностроительной (цехи гальванических покрытий), горнодобывающей (обогатительные фабрики свинцово-цинковых и медных руд), нефтехимической (нефтеперерабатывающие и нефтехимические заводы), целлюлозно-бумажной (цехи варки целлюлозы) и в других отраслях промышленности. В процессе электрохимического окисления вещества, находящиеся в сточных водах полностью распадаются с образованием  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  и воды или образуются более простые и нетоксичные соединения, которые можно удалять осаждением, флотацией фильтрованием или другими методами.

Электрохимическое окисление простых и комплексных цианидов, образующихся в сточных водах предприятий машиностроения, приборостроения, черной и цветной металлургии, химической промышленности и др. предприятий протекает по реакциям:



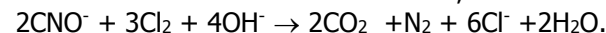
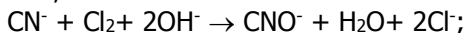
Также в небольшой степени идут процессы:



Основной недостаток этих процессов заключается в малом выходе по току.

Согласно литературным данным (В.А. Проскураков; Л.И. Шмидт, 1977г) снижение плотности тока до 10 – 50 А/м<sup>2</sup> позволило увеличить выход по току до 30 – 40%, причем удельный расход электроэнергии составил 0,01 – 0,02 кВт ч на 1 г цианидов. Снижение концентрации цианидов в растворе приводит к уменьшению скорости окисления.

Добавление хлорида натрия в сточную воду повышает выход по току до 60 – 80%. По-видимому цианиды разрушаются в этом случае и под действием выделяющегося на аноде хлора:  $2\text{Cl}^- - 2e \rightarrow \text{Cl}_2$ ;



Продолжительность обработки раствора содержащего 200 мг/дм<sup>3</sup> цианидов при плотности тока 10 А/м<sup>2</sup> и использовании графитового электрода составляет 3 – 3,5 часа (рис. 6.12).

$\text{CN}^-$ , мг/дм<sup>3</sup>

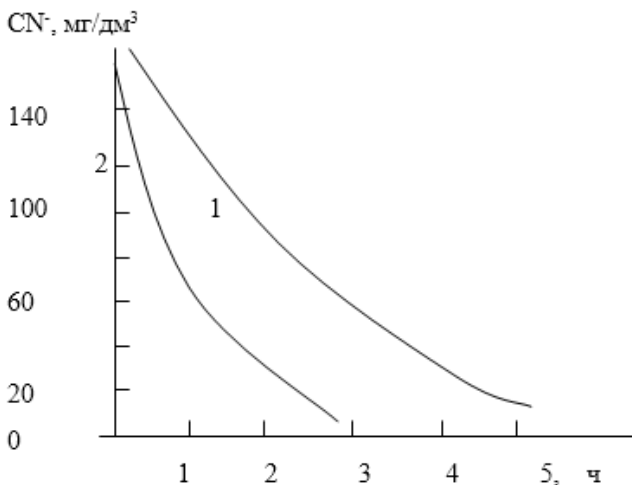


Рис. 6.12. Анодное окисление цианидов в водных растворах (плотность тока 10 А/м<sup>2</sup>): 1 без добавления NaCl; 2 – с добавлением NaCl.

Количество хлоридов должно превышать количество цианидов в 3 – 5 раз. Рекомендуются добавлять в раствор цианидов

смесь хлорида натрия и гидроксида натрия для доведения pH сточных вод до 9 – 10 и более. При содержании NaCl и NaOH соответственно 120 и 10 мг на 1 г цианидов концентрация цианидов в растворе при плотности тока 130А/м<sup>2</sup> за 1 – 2 мин снижается с 60 до 0,04 – 0,05 мг/дм<sup>3</sup>. Комплексные цианиды (например, меди, серебра) полностью разрушаются. Расход электроэнергии при этом составляет 0,007 – 0,01 кВт/ч на 1 г цианидов. Цианат-ионы в дальнейшем подвергаются гидролизу. Стоимость электрохимической очистки от цианидов вдвое дешевле обработки хлорной известью. Схема установки электрохимической очистки сточных вод от цианидов приведена на рис.6.13 . При использовании электролизеров проточного типа целесообразно разделять их перегородками на несколько отсеков. В процессе электролиза сточные воды перемешивают сжатым воздухом. Обработанные сточные воды содержат до 200 мг/дм<sup>3</sup> активного хлора и должны быть обезврежены. Металлы которые выделяются на катоде в процессе катодного восстановления, утилизируют. Установка компактна и проста в эксплуатации. Присутствующие в сточных водах родониды также разрушаются:

$CNS^- + 10OH^- - 8e \rightarrow CNO^- + 5H_2O + SO_4^{2-}$ . При электролизе воды, содержащей 145 – 170 мг/дм<sup>3</sup> роданид-ионов, анодной плотности тока 10А/м<sup>2</sup>, концентрация роданидов в течение 5 ч снизилась до 14 – 19 мг/дм<sup>3</sup>. В случае совместного присутствия цианидов и родонидов примерно в равных концентрациях окисление цианидов на аноде происходит более эффективно, и концентрация CN-ионов снижается быстрее, чем концентрация CNS-ионов.

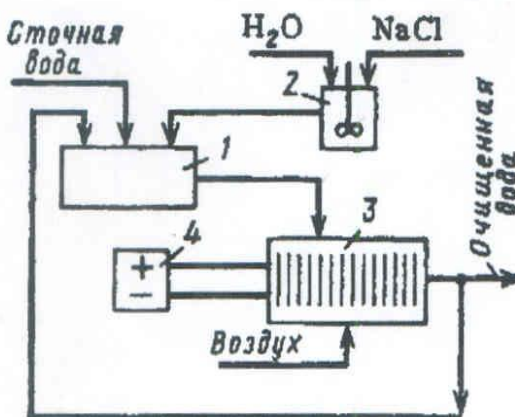
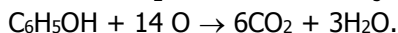
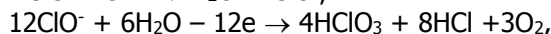
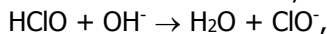
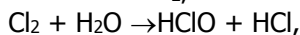
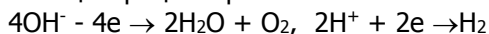


Рис.6.13. Схема установки электрохимической очистки сточных вод от цианидов-соединений: 1 – усреднитель; 2 – бак для приготовления раствора хлорида натрия; 3 – электролизер; 4 – источник постоянного тока

Сульфид-ионы при  $\text{pH} = 7$  окисляются до сульфат-ионов. При меньших значениях  $\text{pH}$  может образоваться элементарная сера. Окисление фенолов в присутствии хлоридов в сточной воде протекает по следующим реакциям (этот процесс выгоден при низких концентрациях фенолов в сточных водах):

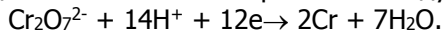


В лабораторных условиях исследовали эффективность процесса электроокисления для снижения ХПК сточных вод мебельных производств, загрязненных красителями и пропиточными растворами. ХПК таких сточных вод составляла  $4100 \text{ мгО/дм}^3$ . Процесс электроокисления проводили в присутствии  $\text{NaCl}$ , концентрацией  $1 \text{ г/дм}^3$ . Было установлено, что при температуре раствора  $60 - 70^\circ\text{C}$ , плотности тока  $1 - 1,5 \text{ А/м}^2$  и продолжительности процесса 1 час, снижение ХПК не происходило, однако в растворе появлялась опалесценция, а после фильтрования раствор становился прозрачным. При увеличении плотности тока до  $4,5 - 5,3 \text{ А/м}^2$ , и температуре  $85^\circ\text{C}$ , ХПК сточной воды снижалось на 50%, при этом первые 15 минут процесс сопровождался обильным выделением пены. При повышении плотности тока до  $10 \text{ А/м}^2$ , ХПК снижалась на 70%.

Катодное восстановление применяют для удаления из сточных вод ионов металлов с получением осадка, для перевода загрязняющего компонента в менее токсичные соединения или легко выводимую из воды форму (осадок, газ). Его можно использовать для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{As}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ . Катодное восстановление происходит по схеме:  $\text{Me}^{n+} + ne \rightarrow \text{Me}^0$ . При этом металлы осаждаются на катоде и могут быть рекуперированы.

Например, при восстановлении соединений хрома была достигнута высокая степень очистки: концентрация снижалась с  $1000$  до  $1 \text{ мг/дм}^3$ . Расход электроэнергии на очистку составил  $0,12 \text{ кВт ч/м}^3$ . При электролизе сточных вод, содержащих  $\text{H}_2\text{CrO}_7$ , оптимальное значение  $\text{pH}=2$ , а плотность тока  $0,2 - 2 \text{ А/дм}^2$ .

Реакция восстановления протекает следующим образом:



Очистку сточных вод от ионов  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , проводят на катодах, состоящих из смеси угольного и сернистого порошков в соотношении С:С от 80:20 до 20:80 при рН менее 7 и плотности тока 2,5 дм<sup>2</sup>. Осаждение этих ионов происходит в виде нерастворимых сульфидов или бисульфидов, которые удаляют механически.

Примером реакции удаления загрязнения в газовую фазу, является очистка от нитрата аммония. При восстановлении нитрата аммония на графитовом электроде он превращается в нитрит аммония, который разлагается при нагревании до элементарного азота:





## 7. БИОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД

Биохимические методы очистки являются, как правило, наиболее выгодными экономически. Биоразлагаемость веществ характеризуется величиной биохимического показателя, который представляет собой соотношение  $BPK_{полн} / ХПК$ . По биохимическому показателю, концентрации загрязнений и токсичности промышленные сточные воды делят на четыре группы. Первая группа имеет биохимический показатель выше 0,2. К этой группе относятся сточные воды пищевой промышленности (мясной и молочной промышленности, дрожжевых, пивоваренных, сахарных, крахмальных заводов), прямой перегонки нефти, синтетических жирных кислот, белково-витаминных концентратов и др. Органические загрязнения этой группы не токсичны для бактерий. Вторая группа имеет показатель в пределах 0,1 – 0,2. В эту группу входят сточные воды коксования, азототуковых, коксохимических, газосланцевых, содовых заводов. Эти воды после механической очистки могут быть направлены на биохимическое окисление. Третья группа имеет показатель 0,1 – 0,001. К ней относятся сточные воды процессов сульфирования, хлорирования, производства масел и ПАВ, сернокислых заводов, предприятий черной металлургии, тяжелого машиностроения и др. Эти воды после локальной механической и физико-химической очистки могут быть направлены на биохимическое окисление совместно с бытовыми сточными водами. Четвертая группа имеет показатель ниже 0,001. Сточные воды этой группы в основном содержат минеральные взвешенные частицы. К этим водам относятся сочные воды угле- и рудообогатительных фабрик и др. Для них используют механические методы очистки.

### 7.1 Биологическая очистка в естественных условиях

*Поля орошения и поля фильтрации.* Применение почвенных методов очистки связано с рядом ограничений, обусловленных количеством и составом производственных сточных вод. Наиболее часто используют поля фильтрации, поля орошения и биопруды. Приоритетная роль полей фильтрации – очистка сточных вод за счет сорбции и биodeградации загрязняющих веществ почвенными микроорганизмами и действия сил адгезии, возникающих при фильтровании между коллоидными частицами поллютантов и минеральными почвенными компонентами. Поля орошения

выполняют несколько функций: очистка сточных вод, полив полей и снабжение питательными веществами почвы полей на которых выращивают растения. На рис. 7.1 показана схема реализации подготовки сточных вод для очистки на полях фильтрации. СанПиН 2.1.7.573 – 96 регламентирует гигиенические требования к сточным водам, подаваемым на поля орошения и поля фильтрации. Согласно п. 5.2 СанПиН запрещается использовать на полях орошения сточные воды отдельно стоящих предприятий по обработке сырья животного происхождения: боен, биофабрик (производство сывороток, вакцин), лечебных и лечебно-профилактических учреждений, предприятий по производству пестицидов, сточных вод содержащих радионуклиды и тяжёлые металлы. Согласно п.5.4.СанПиН качество сточных вод подаваемых на поля орошения регламентируется по химическим, бактериологическим и паразитологическим показателям. Концентрация тяжёлых металлов допустимая для орошения рассчитывается в каждом конкретном случае в зависимости от норм орошения и способности данной культуры поглощать тяжелые металлы (п.5.5 СанПиН). На полях орошения допускается выращивать зерновые, технические кормовые культуры и древесно-кустарниковые насаждения: ягодные, овощные, бахчевые, силосные запрещается.

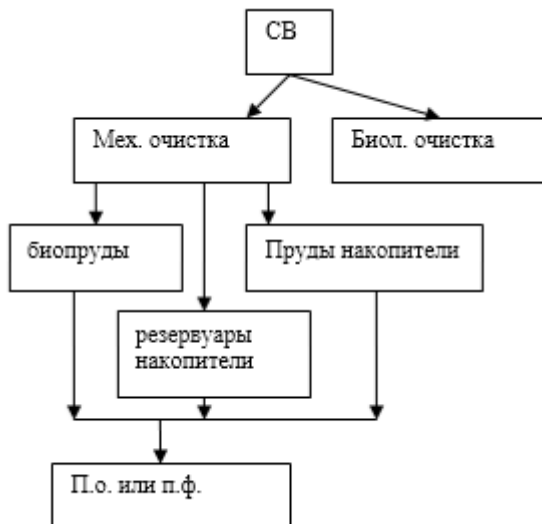


Рис. 7.1 Схема подготовки сточных вод для использования на полях фильтрации и полях орошения.

Поля орошения и поля фильтрации не допускается устраивать в санитарных зонах водозаборов и бальнеологических вод, в районах выхода на поверхность трещиноватых водоносных пород, вблизи автомагистралей (не менее 100 м. от автострады). Необходимо устройство специальных указателей для населения о наличие полей орошения и необходимо проводить постоянный контроль (химический, бактериологический и на яйца гельминтов). Площадь полей фильтрации (орошения) определяют согласно уравнению (7.1):

$$W = (1,25 - 1,35)(W_{ан} + WP), \text{ м}^2, \quad (7.1)$$

где 1,25 – 1,35 – коэффициенты, принимают 1,25, если площадь меньше 1000 га, 1,35, если больше 1000 га; WP – резервная площадь для устройства валиков дорог оросительной системы, принимается 15-25% от полезной площади;  $W_{ан}$  – полезная площадь, которую определяют по нагрузке сточных вод :  $W_{ан} = Q / q$ ,  $\text{м}^2$ ; Q – поступление сточных вод,  $\text{м}^3/\text{сут}$ , q – допустимая нагрузка  $\text{м}^3/\text{га}$  в сут (табл. 7.1).

ТАБЛИЦА 7.1

**НОРМЫ НАГРУЗКИ ПО СТОЧНЫМ ВОДАМ ДЛЯ ПОЛЕЙ ОРОШЕНИЯ**

Среднегодовая $T_{\text{воз}}$ , °С	С/х культуры	Нагрузка, $\text{м}^3/\text{га}$ сут.			
		Тощие глины	Суглинки	Супеси	Песок
До 3,5	Огородные	20	30	40	60
	Полевые	10	15	20	30
3,5 – 6	Огородные	25	35	20	75
	Полевые	15	20	25	40
6,1 – 9,5	Огородные	35	45	60	80
	Полевые	20	25	30	40
9,6 – 11	Огородные	50	60	70	85
	Полевые	25	30	35	40

*Биологические пруды.* Биологические пруды представляют собой искусственные водоёмы, которые применяются как самостоятельные сооружения биологической очистки, или для глубокой очистки сточных вод после сооружений биологической очистки. Биологические пруды могут работать при естественной или искусственной аэрации. В первом случае глубина их составляет 0,5 – 1 м, во втором – 3 – 4,5 м, в зависимости от характеристики аэрирующего устройства. В зарубежной литературе биопруды по-

лучили название аэробных (с искусственной аэрацией) и анаэробных лагун. Как правило, биологические пруды имеют прямоугольную форму и вытянуты по ходу движения воды. Соотношение длины к ширине в биологических прудах с естественной аэрацией должно быть 1:1,5, при искусственной - 1:3. Во избежание образования застойных зон в биопруды сточную воду подают расщепленно, с расстояниями между впусками 5 – 10 м при БПК<sub>полн</sub> менее 200 мг/дм<sup>3</sup> и 10 – 15 м при БПК<sub>полн</sub> более 200 мг/дм<sup>3</sup>. Направление движения воды в биопруде должно осуществляться перпендикулярно направлению господствующих ветров.

*Анаэробные биопруды* представляют собой высоконагружаемые системы, в которых может быть снято до 80% поступающих загрязнений по БПК<sub>полн</sub>. Залогом хорошей работы является устройство большой глубины и образование корки на поверхности, достаточное время пребывания, постоянная скорость поступления загрязнений. Разложение органических веществ идет в две фазы. В первой идет биодegradация сложных органических веществ (углеводов белков, жиров) до более простых, главным образом жирных кислот. На этой фазе идет незначительное разложение органических веществ до CO<sub>2</sub>. Продолжительность этой фазы составляет 5 – 10 сут, оптимальное значение pH – 6,5, процесс замедляется и фактически прекращается при pH менее 4,3 и более 7,5. Во второй фазе микроорганизмы трансформируют жирные кислоты до CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub>, продолжительность протекания фазы – 40 – 120 сут, условия должны быть строго анаэробными, оптимальное значение pH – 7,0, процесс существенно замедляется при pH менее 6,8 и более 7,2. Процесс биодegradации на обеих фазах ингибируется присутствием солей тяжелых металлов. При глубине 2,5 – 3,0 м нагрузки по БПК<sub>5</sub> в зависимости от вида от продукта переработки колеблется от 130 г/м<sup>3</sup> (сточные воды от мясоперерабатывающих предприятий, молочных) до 600 г/м<sup>3</sup> (сточные воды овощных предприятий). Эффект очистки составляет от 47% при очистке сточных вод содержащих крахмалы при температуре 14<sup>0</sup>C до 92% при очистке сточных вод мясоперерабатывающих предприятий при температуре 25 – 26<sup>0</sup>C. В анаэробные биопруды подают сточные воды с концентрацией органических веществ в широком диапазоне от 1000 до 10000 мг O<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>. В анаэробных прудах на каждые 0,453 кг взвешенных веществ образуется 0,26 м<sup>3</sup> газов. Около 28% осадка разлагается в процессе метанового брожения. Анаэробные пруды достаточно широко применяются для очистки промышленных сточных вод, однако, нельзя признать это рациональным с точки зрения экологии. Во-первых, для их

устройства отчуждаются большие площади земли (необходимость длительного пребывания сточных вод в биопрудах), во-вторых, в процессе очистки сточных вод в атмосферу выделяются меркаптаны, сероводород и другие дурно пахнущие вещества, в связи с этим анаэробные пруды следует располагать с подветренной стороны на расстоянии не менее 1,5 – 2 км от жилой зоны.

*Аэробные пруды.* В аэробных прудах очистка сточных вод осуществляется микроорганизмами, требующими наличие растворенного кислорода. Аэрация прудов осуществляется естественным путем, поэтому для оптимизации окислительных процессов этот тип прудов устраивают малой глубины 0,5 – 1,2 м. Очистка сточных вод протекает достаточно интенсивно, однако БПК подаваемых сточных вод не должна превышать 200 – 250 мг/дм<sup>3</sup>. Например, сточные воды консервной фабрики и птицефабрики очищались в двухступенчатом аэробном водорослевом пруду площадью 27,6 га с нагрузкой 75 кг/га. После удаления из очищенной воды водорослей БПК<sub>5</sub> воды составляла 7,9 мг О<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>. Достаточно часто и эффективно для очистки производственных сточных вод используют анаэробно-аэробные системы. В этом случае можно добиться 94 – 98% очистке высококонцентрированных сточных вод.

Например, салоперерабатывающее предприятие имело сточные воды с концентрацией 1870 мг/дм<sup>3</sup>, первый анаэробный пруд имел нагрузку 258 кг/га и продолжительность пребывания сточных вод 160 суток. В пруду снималось 88% БПК<sub>5</sub>, второй – аэробный пруд имел нагрузку 17 кг/га в сутки, снижение БПК<sub>5</sub> в нем происходило на 78%, а всего в двух прудах снималось 97% загрязнений по БПК<sub>5</sub>.

*Аэрируемые пруды* – это глубокие пруды с искусственной аэрацией. Аэрируемые пруды следует проектировать многоступенными, оптимальное число ступеней – 3. Ступени должны быть снабжены переливными устройствами, позволяющими менять уровень воды. Рекомендуется иметь твердое покрытие дна и стенок пруда. Аэрацию целесообразно осуществлять механическим и пневматическим путем. При применении механических аэраторов (плавающих или стационарных) минимальная глубина биопруда должна быть 3 м. При всех видах пневматической аэрации минимальная глубина биопруда может быть 1,5 м. Максимальная глубина, при любых аэрирующих устройствах – 6 м. Максимальная нагрузка на аэрируемые пруды по БПК<sub>5</sub> : 10 –12 г/м<sup>3</sup> в сутки.. Продолжительность пребывания сточных вод в биопрудах 3 – 5 суток. Среднегодовой эффект очистки по БПК<sub>полн</sub> – 75%. После

аэрируемого пруда рекомендуется устройство пруда-отстойника, он по площади меньше аэрируемого пруда, но имеет достаточную глубину (2,4 – 3,0) м, продолжительность отстаивания составляет 2 – 2,5 часа. В прудах с искусственной аэрацией отношение сторон секций может быть любым, при этом аэрирующие устройства должны обеспечивать движение воды в любой точке пруда со скоростью не менее 0,05 м/с. Эффективность биопрудов достаточно высока в теплый период года. В это время происходит не только биодеградация, нитрификация, денитрификация и частичная дефосфатизация, но и снижение жизнеспособности яиц гельминтов за счёт токсичных веществ, выделяемых в процессе метаболизма низшей гидробионтой и высшими водорослями.

Рабочий объем пруда надлежит определять по времени пребывания в нем среднесуточного расхода сточных вод. Расчет осуществляется согласно СНиП 2.04.03-85. Время пребывания в пруде с естественной аэрацией ( $t$ , сут) следует определять по формуле(7.2):

$$t = (1/Kk)\sum \lg(L_{en}/L_{ex}) + (1/K_1k_1)\sum \lg[(L_{en1}-L_{fin})/(L_{ex1}-L_{fin})], \text{ сут.} \quad (7.2)$$

где:  $\Sigma$  - сумма показателей по  $N$  ступеням;  $K$ ,  $K_1$  – коэффициенты объемного использования соответственно каждой и последней ступени пруда, зависит от отношения длины секции к ширине и составляет при соотношении 20:1 и более – 0,8-0,9, при соотношении 1:1 – 3:1 – 0,35;  $L_{en}$ ,  $L_{en1}$  – БПК<sub>полн</sub> воды, поступающей соответственно в данную и последнюю ступень пруда;  $L_{ex}$ ,  $L_{ex1}$  – БПК<sub>полн</sub> воды, выходящей соответственно из данной и последней ступени биопруда;  $L_{fin}$  – остаточная БПК<sub>полн</sub>, обусловленная внутриводоемными процессами и принимаемая летом 2-3 мг/дм<sup>3</sup> (для цветущих прудов до 5 мг/дм<sup>3</sup>), зимой – 1-2 мг/дм<sup>3</sup>;  $k$ ,  $k_1$  константы скорости потребления кислорода, сут<sup>-1</sup>; для производственных сточных вод устанавливается экспериментально, для городских сточных вод близких по составу к городским  $k$  может быть принято равной 0,1,  $k_1$  может быть принято равной 0,07.

Общая площадь зеркала воды  $F$ , м<sup>2</sup> рассчитывается согласно п. 6.212 СНиП 2.04.03.-85 (7.3):

$$F = QC_a(L_{en} - L_{ex})/K(C_a - C_{ex})r_a, \text{ м}^2. \quad (7.3)$$

где  $Q$  – расход сточных вод, м<sup>3</sup>/сут;  $C_a$  –растворимость кислорода воздуха в воде в зависимости от температуры, мг/дм<sup>3</sup>;  $C_{ex}$  – концентрация кислорода в воде, которую необходимо поддерживать на выходе из биопруда;  $r_a$  – величина атмосферной аэрации при дефиците кислорода, равном 1, принимается 3-4 г/м<sup>2</sup> в сутки.

Продолжительность пребывания в пруде ( $T$ , сут) глубиной очистки с искусственной аэрацией определяют по формуле 6.214 СНиП 2.04.03-85 (7.4):

$$T = N/2,3k_d (\sqrt{L_{en}} / (L_{en} - L_{fin}) - 1), \text{ сут.} \quad (7.4)$$

где  $k_d$  – динамическая константа скорости потребления кислорода.

Для повышения глубины очистки воды по БПК<sub>полн</sub> до 3 мг/дм<sup>3</sup> и снижения содержания в ней биогенных элементов (азота и фосфора) рекомендуется применение в пруде высшей водной растительности – камыша, рогоза, тростника и др. Высшая водная растительность должна быть размещена в последней секции биопруда. Площадь занимаемую высшей водной растительностью определяют по нагрузке, составляющей 10000 м<sup>3</sup>/сут на 1 га при плотности посадки 150 – 200 растений на 1 м<sup>2</sup>. В таблице 7.2 приведены результаты очистки сточных вод в биопрудах с высшей водной растительностью.

Таблица 7.2

**Показатели качества воды в биопрудах с высшей водной растительностью (тростник) при очистке от нефтепродуктов.**

Пробы сточной воды	ХПК, мгО/дм <sup>3</sup>	Нефтепродукты, мг/дм <sup>3</sup>	азот аммонийный $N(NH_4^+)$ , мг/дм <sup>3</sup>	нитриты $N(NO_2^-)$ , мг/дм <sup>3</sup>	Нитраты $N(NO_3^-)$ , мг/дм <sup>3</sup>	фосфор (P), мг/дм <sup>3</sup>
Исходная	98,5	9	3,5	0,8	9,5	0,1
Очистка в биопруде с тростником	75,5	3,5	0,1	1,2	10	0,03
Контрольная	90,3	5,4	1	0,8	9	0,05

## 7.2. Биологическая очистка в искусственных условиях

Биологическая очистка производственных сточных вод в искусственных условиях может осуществляться в аэробных и анаэробных условиях. В аэробных условиях биодegradация протекает до конечных продуктов – углекислого газа и воды (для углеводов и углеводородов) и до углекислого газа, воды, сульфатов, нитратов, фосфатов (для белков). Аэробные условия создаются в биофильтрах и аэротенках в результате насыщения водой кисло-

родом воздуха. Особенность очистки производственных сточных вод сопряжена с тем, что большинство из них содержат органические вещества (субстрат) в концентрациях, которые либо подавляют метаболизм бактерий аэробов, либо для их окисления требуются большие затраты электроэнергии и как правило, полного окисления не происходит. В этом случае необходимо предусматривать эффективную предочистку. Необходимость осуществления мероприятий по предочистке может быть установлена в соответствии с данными по предельно допустимым концентрациям загрязняющих веществ в сточной воде, направляемой на биологическую очистку (Справочник проектировщика. Канализация населенных мест и промышленных предприятий, М., 1980). Например, концентрация нефтепродуктов в сточных водах, направляемых в биореакторы не должна превышать  $25 \text{ мг/дм}^3$ . Если ее содержание в исходных водах представлено большей величиной, то необходимо устройство нефтеловушек или флотаторов, причем эффект удаления загрязняющего вещества на сооружениях механической очистки должен быть рассчитан с учетом обеспечения ПДК этого ингредиента для биodeградации. Снижение жиров (при концентрации выше  $50 \text{ мг/дм}^3$  для биофильтров и  $100 \text{ мг/дм}^3$  для аэротенков) следует предусматривать в жиroleвках и флотаторах. При необходимости снижения взвешенных веществ более чем на 60% следует осуществлять осветление сточных вод с использованием метода преаэрации или (и) биокоагуляции. При содержании в сточных водах органических веществ в концентрациях превышающих ПДК для сооружений аэробной очистки ( $300 \text{ мгO}_2/\text{дм}^3$ , для биофильтров без рециркуляции -  $500 \text{ мгO}_2/\text{дм}^3$  для аэротенков-вытеснителей и  $1000 \text{ мгO}_2/\text{дм}^3$  для аэротенков – смесителей) после расчетной сооружений стандартной механической очистки, требуется предусмотреть устройство биокоагуляторов, отстойников с применением реагентной коагуляции или флотаторов, в которых возможно снижение органических веществ до 45 – 55 % по БПК<sub>полн</sub>. При концентрации органических веществ в производственных сточных водах более  $1,5 - 2 \text{ г/дм}^3$  их целесообразно подвергать предварительной очистке в анаэробных реакторах, причем здесь можно осуществлять как обе фазы брожения, так и только кислую фазу. В этом случае снижение концентрации по БПК<sub>полн</sub> возможно на 70-75%. В каждом конкретном случае необходимо определять достаточность биогенов (азота, фосфора) для метаболизма микроорганизмов и предусматривать мероприятия по вводу биогенных элементов в случае их недостатка и мероприятия по утилизации биогенов в случае их из-



бытка. Проверка ведется путем составления балансовой схемы расхода и трансформации биогенов в процессе очистки сточных вод. Выбор технологической схемы биодegradации загрязняющих веществ определяется, прежде всего, качественными и количественными характеристиками сточных вод, областью и условием применения того или иного метода. В табл. 7.3 приведена сравнительная характеристика анаэробных и аэробных методов очистки сточных вод.

### 7.2.1. Биодegradация в анаэробных условиях

Анаэробное сбраживание загрязняющих веществ, является перспективным направлением для очистки концентрированных и высококонцентрированных сточных вод, так как анаэробная микрофлора способна выдерживать большие нагрузки по субстрату без ингибирования бактериальных сообществ, при этом образуется малое количество избыточной биомассы (не более 20% от удаленной органики идентифицируемой по БПК<sub>полн</sub>, в то время, как в аэробных условиях прирост может достигать 80%), при этом уменьшаются и проблемы по обработке и утилизации избыточного ила, кроме этого анаэробный ил обладает хорошими водоотдающими свойствами. За рубежом анаэробные реакторы применяют достаточно широко (Франция, Нидерланды, Финляндия, Испания, США и др.), однако в нашей стране до настоящего времени их применение весьма ограничено, хотя в этом направлении уже происходят позитивные сдвиги.

Таблица 7.3

#### Сравнение анаэробных и аэробных методов очистки сточных вод

Аэробный метод очистки	Анаэробный метод очистки
<b>Область и условия применения</b>	
В основном после предварительного осветления (ограничение по взвешенным веществам)	Можно применять без предварительного осветления
Может применяться при невысоких концентрациях органических веществ (БПК <sub>полн</sub> до 1000 мг/дм <sup>3</sup> )	Может применяться только при высоких концентрациях органических веществ (БПК <sub>полн</sub> более 2000 мг/дм <sup>3</sup> )
Температура воды может быть относительно низкая (более 12 <sup>0</sup> С)	Температура воды должна быть относительно высокая (более 25 <sup>0</sup> С)

Продолжение таблицы 7.3	
Поступление некоторых токсичных веществ допускается	Поступление токсичных веществ запрещено
Требуется предварительная нейтрализация щелочных сточных вод	Щелочные сточные воды обрабатываются без предварительной нейтрализации
<i>Особенности эксплуатации</i>	
Непрерывная подача сточных вод на очистные сооружения	Могут существовать значительное время без поступления «свежих» сточных вод
При жестких требованиях к качеству очищенных сточных вод может быть использовано несколько ступеней для получения требуемых значений ПДС	При жестких требованиях к качеству очищенных сточных вод необходимо использовать аэробную ступень доочистки для получения требуемых значений ПДС
Возможно интегрированное снижение содержания в сточной воде азота и фосфора	Не наблюдается значительного снижения азота и фосфора
Образуется большое количество избыточного активного ила	Образуется очень мало избыточного активного ила
Есть опасность засорения носителей биомассы	Нет опасности засорения носителей биомассы
Высокая трудоемкость в обслуживании систем аэрации	Практически не требуют технического обслуживания
Небольшие инвестиционные затраты	Часто значительные инвестиционные затраты
Высокие эксплуатационные издержки	Высокие эксплуатационные издержки
Необходимость в аэрации иловой смеси, высокая потребность в электроэнергии	Небольшая потребность в электроэнергии
Значительные проблемы утилизации активного ила (большие объемы)	Незначительные проблемы утилизации избыточной биомассы (малые объемы), получение энергетически ценного биогаза.
Не рентабельно при больших размерах сооружений	Рентабельно при относительно больших размерах сооружений.

Анаэробные биореакторы для очистки сточных вод конструктивно отличаются от традиционных метантенков, предна-

значенных для сбраживания осадка. Прежде всего, отличаются способы удержания высоких концентраций ила, который в определенном режиме гранулируется. В метантенках время обработки осадков исчисляется сутками и объемы реакторов достаточно велики, в современных конструкциях анаэробных биореакторов предназначенных для очистки сточных вод продолжительность пребывания составляет от 0,5 до 24 часов. В анаэробных реакторах могут обрабатываться без разбавления сточные воды с ХПК до 120000 мг/дм<sup>3</sup>. Сточные воды с концентрацией органических веществ по ХПК 1000 – 5000 мг/дм<sup>3</sup> относятся к категории относительно низкоконцентрированных, с ХПК 5000-20000 мг/дм<sup>3</sup> концентрированных, с ХПК более 20000 мг/дм<sup>3</sup> – высококонцентрированных. Рост клеток метанового сообщества зависит от поступления питательных веществ, включающих органические вещества, биогенные элементы и минеральные соли. Соотношение C/N варьируют от 20/1 до 100/1. Как и другие процессы биологической очистки, анаэробное сбраживание подвержено ингибирующему воздействию токсичных веществ – в основном, хлорорганики, цианидов, тяжелых металлов, окислителей. Предельно-допустимые концентрации токсичных веществ (мг/дм<sup>3</sup>) следующие: ацетон – 800; бензол – 200; толуол – 200; амиловый спирт – 100; свинец – 50; медь – 25; хром(Ш) – 25; хром(У1) – 3. При высоких концентрациях обладают токсичностью ионы аммония (свыше 1500 – 3000 мг/дм<sup>3</sup>), сульфат-ионы (свыше 1000 мг/дм<sup>3</sup>), ионы натрия, калия, кальция (свыше 2500 – 5500 мг/дм<sup>3</sup>), нитрат-ион токсичен при концентрации свыше 50 мг/дм<sup>3</sup>.

Основным классификационным признаком анаэробных биореакторов является способ сохранения высоких концентраций биомассы в реакторе. Голландский исследователь Г. Летинга с сотрудниками обнаружил, что микроорганизмы, входящие в состав метановых биоценозов, способны при росте образовывать агрегаты: плотные легко оседающие гранулы размером 1 – 3 мм. В основном гранулы состоят из метаногенов, прежде всего рода *Metanothrix*, образующих плотные хворосто- и клубкообразные структуры. В 1980 г. на основе этого свойства микроорганизмов была предложена новая конструкция реактора, названная *UASB-реактор*. (*Upflow anaerobic sludge blanket reactor*), т.е. *реактор с восходящим потоком сточной воды через слой анаэробного ила*. Удержание ила в этом реакторе производится за счет двух факторов: высокой седиментационной способности гранул ила и применения специально встроенного газоилоотделительного устройства, расположенного в верхней части реактора (дополнительно-

го отдельно стоящего отстойника не требуется). Схема реактора приведена на рис.7.2.

В зоне сбраживания работающего UASB-реактора выделяют две области, различающиеся свойствами и концентрацией ила, а также гидродинамическими условиями. Первая – лежащий на дне плотный слой частиц ила с концентрацией сухого вещества 50 – 100 г/дм<sup>3</sup>. В этом слое происходит очистка сточной воды, поступающей по распределительной системе со дна реактора. Образующиеся пузырьки биогаза проходят через слой ила, обеспечивая тем самым его перемешивание. Над нижним слоем располагается область интенсивного турбулентного движения трехфазной системы: жидкости, ила и биогаза. Концентрация ила в ней составляет 3 – 10 г/дм<sup>3</sup>. Между верхним и нижним слоями существует интенсивный обмен частицами ила. Переход частиц ила из нижнего слоя в верхний происходит в основном в результате газолифтного эффекта, вызванного восходящими потоками биогаза, а также в результате флотации ила. Восходящий поток эффективно разделяется в газоотделительном устройстве, которое состоит из конических колпаков газосборников и направляющих перегородок-дефлекторов, отделяющих зону сбраживания от зоны осветления. На поверхности раздела фаз под газосборным колпаком происходит отделение пузырьков биогаза от восходящего потока иловой смеси. Дегазированный ил в основном возвращается в зону сбраживания. Сточная вода проходит в щели между газосборными колпаками и дефлекторами и попадает во встроенные отстойники, образованные наружными поверхностями газосборных колпаков.

Объем анаэробного реактора определяется исходя из продолжительности процесса сбраживания и расхода сточных вод по формуле (7.4):

$$V = Qt, \text{ м}^3, \quad (7.4)$$

Продолжительность процесса биodeградации определяется самой медленной стадией метаногенеза и составом сточных вод. Из общих кинетических уравнений находят возраст ила по формуле (7.5):

$$\Theta = \mu - K_p, \text{ сут}, \quad (7.5)$$

где:  $K_p = 0,02 \text{ сут}^{-1}$  – константа разложения биомассы, характеризующая процесс ее отмирания;  $\mu = dC/dt(Y/x)$ ,  $\text{сут}^{-1}$ ;  $Y$  – коэффициент выхода биомассы – количество биомассы (кг), образовавшейся на 1 кг потребленного субстрата, кг/кг (табл. 7.4);  $\mu = \mu_{\text{max}} [C/(K_c + C)]$ ,  $\text{сут}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{max}}$  – максимальная скорость роста (для метановых бактерий данные приведены в табл. 7.4),  $C$  – кон-

центрация субстрата по ацетату, мг/дм<sup>3</sup>,  $K_c$  – константа Моно, концентрация субстрата при которой скорость реакции составляет 0,5 от максимальной (значения константы Моно приведены в табл. 7.4). Продолжительность удержания биомассы (возраст ила) таким образом составляет:  $\Theta = [\mu_{\max}UC/(K_c+C)] - 0,02$ , сут.

Продолжительность пребывания сточных вод в биореакторе можно определить по формуле (7.6):

$$t = \frac{\Delta C_6}{a_i \rho}, \quad \text{сут}, \quad (7.6)$$

где:  $\Delta C_6$  – количество образовавшегося биогаза (в мг ХПК с 1 дм<sup>3</sup> сточной вод) или количество окисленных в биореакторе органических веществ мгО<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>;  $a_i$  доза анаэробного ила, принимается 10 – 20 г/дм<sup>3</sup>,  $\rho$  - скорость окисления органического субстрата метаногенами (см. табл. 7.4).

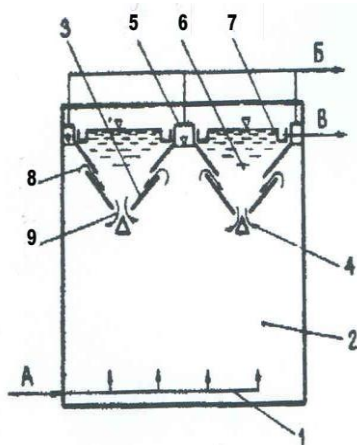


Рис. 7.2. Схема UASB-реактора:  
 1 – распределительная система;  
 2 – зона сбраживания; 3 – газонаправляющая перегородка; 4 – дефлектор позволяющий лучше распределяться выпавшему осадку; 5 – газосборный короб, собирающий газ, выводимый по системе Б; 7 – отстойная зона; 8 – водосборный лоток; 9 – отдельный вход в отстойную зону; 8 – отдельный выход из отстойной зоны; А – исходная сточная вода; Б – биогаз; В – очищенная сточная вода

При анаэробных процессах общее значение ХПК в системе остается практически постоянным, так как идет конверсия одних органических веществ в другие вещества. Снижение ХПК в сточной воде наблюдается за счет реализации процесса метанового брожения, при котором конечным продуктом биodeградации являются биогазы – метан и диоксид углерода в соотношении 70 и 30%. Выход биогаза можно принять 0,5 м<sup>3</sup> метана = 1кг ХПК.

Таблица 7.4

**Значения кинетических констант для метаногенных бактерий**

Субстрат	T, °C	У, кг/кг	$\rho$ , кг/кг сут	$K_c$ , мг/дм <sup>3</sup>	b, сут <sup>-1</sup>
Уксусная кислота	35	0,040	8,1	154	0,019
	30	0,054	4,8	333	0,037
	25	0,050	4,7	869	0,011
Пропионовая кислота	35	0,042	9,8	32	0,01
	25	0,051	15,6	613	0,04
Масляная кислота	35	0,047	15,6	5	0,027
Высшие жирные кислоты	35	0,120	6,67	680	0,015
	25	0,120	4,65	1270	0,015
	20	0,120	3,85	1580	0,015
Глюкоза	37	0,173	30,0	23	0,800

В последнее время развиваются и другие технологии очистки сточных вод в анаэробных реакторах. Используют реакторы с прикрепленной биомассой, анаэробные фильтры, гибридные реакторы, реакторы с нисходящим потоком сточной воды, реакторы с псевдооживленным (расширенным) слоем носителя. Каждый из этих типов сооружений имеет свои особенности и тенденции к развитию. Предварительная обработка производственных сточных вод перед анаэробными биореакторами включает в себя удаление грубодисперсных и плавающих примесей, песка, а также усреднение расхода сточных вод и (или) их концентраций. В зависимости от состава сточных вод, используют также отстаивание, нейтрализацию, введение биогенных компонентов, подогрев, биологическое кондиционирование (преацидификацию) или физико-химическую обработку. По своим свойствам анаэробная очистка является методом предшествующим биологическую доочистку в аэробных условиях. Иногда может потребоваться снижение бионеразлагаемых органических загрязнений с помощью физико-химических методов. Удаление невысоких концентраций растворенных в воде сульфидов при необходимости производится с помощью аэрации при подщелачивании. При высоких концентрациях сульфидов (30 – 300 мг/дм<sup>3</sup>) наиболее эффективна биологическая доочистка с окислением до элементарной серы. При необходимости очистки от соединений азота технологическую схему дополняют биологическими процессами нитрификации и

денитрификации, при этом наличие в воде ЛЖК значительно ускоряет процесс денитрификации. Одним из преимуществ очистки высококонцентрированных сточных вод в анаэробных условиях является малое количество избыточного ила (или биопленки), который имеет высокую зольность и стабильность, хорошие водоотдающие свойства. Обезвоживание анаэробного ила возможно без применения реагентов с помощью центрифуг, ленточных фильтр-прессов и других устройств. Анаэробный ил, образующийся при очистке сточных вод пищевых и подобных им производств, представляет собой высококачественное удобрение, которое можно использовать без особых ограничений. Сам по себе анаэробный ил не содержит патогенов, а при попадании со сточной водой они обезвреживаются через 10 – 20 сут пребывания в реакторе (или в емкости для хранения ила). Высококачественный гранулированный ил многих установок успешно реализуется в качестве инокулята для запуска новых установок на анаэробных сточных водах.

Наибольшее число установок действует на спиртовых, сахарных, картофелеперерабатывающих, крахмалопаточных, пивоваренных, целлюлозно-бумажных заводах, коньячной, винодельческой, сыроваренной, молочной, консервной, мясной промышленности, предприятий переработки фруктов, овощей и кофе, производства безалкогольных напитков, животноводства и кормопроизводства, а также микробиологической, химико-фармацевтической и некоторых отраслей химической промышленности.

### **7.2.2. Биодegradация в аэробных условиях**

Теоретические основы процесса биодegradации загрязняющих веществ рассмотрены в специальной литературе и достаточно подробно изложены в учебном пособии «Теоретические основы очистки природных и сточных вод», РГСУ. – 2000 г. В данном учебном пособии рассмотрены конструктивные особенности сооружений биологической очистки, применяемых для биодegradации жидких отходов промпредприятий. При очистке одной и той же сточной воды в аэротенке и биофильтре развивается идентичная микрофлора, но с разным количественным соотношением отдельных групп микроорганизмов. В частности отмечается, что в биофильтрах значительно больше находится анаэробов чем в аэротенках (28,8% и 0,01% соответственно).

*Аэротенки.* Классификация аэротенков, используемых в процессах очистки производственных сточных вод следующая: по

гидродинамическому режиму – аэротенки–вытеснители, аэротенки-смесители и аэротенки с рассредоточенным впуском сточной жидкости; по способу регенерирования активного ила – аэротенки с отдельной регенерацией активного ила и аэротенки без отдельной регенерации активного ила; по нагрузкам на активный ил – высоконагружаемые (аэротенки на неполную очистку), обычные и низконагружаемые (аэротенки продленной аэрации); по количеству ступеней очистки - одно, двух – и многоступенчатые аэротенки. Под термином «ступень очистки» следует понимать часть общей биохимической системы, в которой поддерживается специфическая культура активного ила; по режиму ввода сточной жидкости – проточные, полупроточные, с переменным рабочим уровнем и контактные.

Аэрация и перемешивание сточных вод в аэротенке могут осуществляться пневматическими, механическими, пневмомеханическими и струйными аэраторами. Пневматическая аэрация применима для всего диапазона производительности сооружений; механическая аэрация оказывается рентабельной для сооружений малой и средней мощности; струйные аэраторы целесообразно использовать в малых сооружениях.

Объем аэротенков определяют по среднему притоку сточной воды в течение суток, если общий коэффициент неравномерности поступления сточных вод в аэротенк не превышает 1,25; при большем коэффициенте неравномерности – по среднечасовому поступлению сточных вод в аэротенк за время аэрации в часы максимального притока. Количество циркуляционного активного ила при определении объема аэротенка не учитывается. Продолжительность аэрации в аэротенках определяется согласно СНиП 2.04.03-85 по формулам 48 и 50. Дозу ила следует определять в процессе пуско-наладочных работ или по опыту работы аналогичных сооружений при очистке сточных вод близкого состава с учетом работы вторичных отстойников. Ориентировочно доза ила может быть принята согласно данным табл. 7.5.



Таблица 7.5

**Ориентировочные значения дозы ила в зависимости от типа аэротенка и концентрации загрязняющих веществ (по БПК<sub>полн</sub>)**

БПК <sub>полн</sub> сточной воды, мг O <sub>2</sub> /л	Доза ила в г/л в зависимости от типа аэротенка		
	Аэротенки без регенератора	Аэротенки- отстойники	Аэротенки с ре- генераторами
До 100	1,2	3	-
100 – 150	1,5	3,4	-
150 – 200	1,8	3,7	a <sub>аэр</sub> ≈ 1,5 г/л
Свыше 200	1,8 – 3	4 – 5	a <sub>пер</sub> ≈ 4 г/л

При очистке производственных сточных вод, особенно в случае высоких исходных значений БПК, с целью сокращения размеров аэротенка целесообразно использовать метод высоких нагрузок на единицу объема сооружения. Возможны два варианта. Первый вариант – при сохранении прежней рабочей дозы ила повышают эффективность биохимического процесса за счет увеличения нагрузок на активный ил. Второй вариант – при сохранении прежних нагрузок на ил повышают концентрацию активного ила в системе. Первый режим реализуют в высоконагружаемых аэротенках. В этом случае процесс биологической очистки происходит за 0,5 – 2 ч (для сточных вод по составу близких к городским), гидравлические нагрузки составляют более 20 м<sup>3</sup>/сут на 1 м<sup>3</sup> сооружения. Суточные нагрузки на ил по БПК<sub>полн</sub> составляют более 0,8 кг/кг при эффекте очистки 70 – 95%. Высоконагружаемый ил состоит на 80 – 85% из органических веществ. После минерализации ила процентное содержание органических веществ изменяется и становится равным на 60 – 65%. Результатом подачи избыточного питания в аэротенки является преобладание логарифмической фазы роста микроорганизмов, при этом наблюдается значительный прирост биомассы, а в очищенной сточной воде содержатся высокие концентрации азота аммонийного. Кроме того, при очистке многих видов производственных сточных вод повышение нагрузок заметно ухудшает свойства активного ила, в результате чего он постепенно утрачивает способность к осажению и сооружение выходит из строя. Второй режим осуществляют в высокопроизводительных аэротенках. В этом случае достигается высокая степень очистки за 3-5 часов. Основная проблема в работе связана в данном случае со сложностью обеспечения и

поддержания высокой дозы ила. Экспериментально установлено, что при дозе ила 6 г/л, начинается его вынос из вторичных отстойников, кроме того, длительное уплотнение активного ила во вторичных отстойниках вызывает увеличение дефицита кислорода и падение активности ила. Поддерживать высокую концентрацию активного ила в отстойниках можно путем увеличения количества циркулирующего ила. М. Стюарт считает, что уже при концентрации ила 6 г/дм<sup>3</sup> и иловом индексе 100 см<sup>3</sup>/г кратность циркуляции должна быть более 100%, а дальнейшее увеличение дозы ила повлечет за собой необходимость увеличения производительности циркуляционных насосов. Для обеспечения высокой степени циркуляции ила без дополнительных затрат на перекачку циркуляционного расхода ила необходимо блокировать аэротенк с вторичным отстойником. Сооружения, в которых отстойная зона заблокирована с аэрационной называются аэротенки-отстойники, их целесообразно использовать для очистки концентрированных производственных сточных вод. Применение аэротенков-отстойников, позволяет не только добиваться высоких доз ила, но и повышать эффект осветления иловой смеси за счет образования взвешенного слоя ила в отстойной зоне аэротенка-отстойника. Аэротенки-отстойники рекомендуется применять на станциях биологической очистки сточных вод производительностью до 50 тыс. м<sup>3</sup>/сут. Благодаря внутренней циркуляции активного ила между зонами аэрации и отстаивания не требуется внешней системы возврата ила (иловые насосные станции, илопроводы, каналы и т.д.). Наиболее целесообразно использование аэротенков-отстойников с принудительной циркуляцией активного ила, которая обеспечивает стабильный и регулируемый возврат его в зону аэрации независимо от притока сточных вод и поддержание активного ила во взвешенном состоянии.

Для принудительной циркуляции активного ила могут быть использованы эрлифты. В этом случае сооружение представляет собой резервуар, разделенный на зоны аэрации и отстаивания наклонной (под углом 65 – 70°), не достигающей до дна перегородкой. По всей длине в нижней части перегородки предусматривается струнаправляющий козырек, спускающийся в зону аэрации под углом 45°. Сточная вода через впуски, размещенные на расстоянии 4 – 5 м, рассредоточено подается в зону аэрации, где она в смеси с активным илом продувается воздухом. Из зоны аэрации иловая смесь через придонную щель под наклонной перегородкой поступает в зону отстаивания и, пройдя взвешенный слой ила, удаляется из сооружения. Для принудительной циркуляции ак-

тивного ила в зоне отстаивания предусматриваются иловые бункера, в которые поступает активный ил верхней части взвешенного слоя, откуда он откачивается эрлифтами в зону аэрации. Расстояние между бункерами принимают 4 – 5 м, их верхние кромки располагаются горизонтально на 0,3 – 0,5 м ниже поверхности взвешенного слоя ила, стенки должны иметь наклон не менее 60°. Выпуск циркулирующего ила в зону аэрации смещен в плане относительно впуска сточной воды.

Расчет аэротенков-отстойников рекомендуется выполнять по методике НИИ КВОВ, предусматривающей определение оптимальной дозы ила, при которой суммарный объем зон аэрации и отстаивания будет минимальным. Продолжительность аэрации  $t$  определяется по формуле (7.7)

$$t = \frac{L_{en} - L_{ex}}{a_i(1 - S)\rho}, \text{ ч}; \quad (7.7)$$

В зависимости от БПК<sub>5</sub> исходной сточной воды принимают следующую скорость окисления:

БПК<sub>5</sub> исходной сточной воды, мгО<sub>2</sub>/л: 100 150 200 300  
 400 500

Скорость окисления, мгБПК<sub>5</sub> / г ила в ч: 16 18 20 22 23 24

Оптимальная концентрация активного ила в зоне аэрации зависит от исходной БПК<sub>5</sub>, глубины аэротенка-отстойника и определяется по формуле (7.8):

$$a_0 = \frac{-t\alpha\beta + \sqrt{t\alpha^2 h\beta}}{h\beta - t\beta^2}, \text{ г/дм}^3 \quad (7.8)$$

где  $\alpha$  и  $\beta$  - эмпирические коэффициенты,  $\alpha = 2$ ;  $\beta = 0,2$ ;  $h$  - глубина аэрационной зоны.

Зольность ила принимают в данном случае 30%. Конструктивно глубина зоны отстаивания соответствует глубине зоны аэрации. Граница взвешенного слоя активного ила назначается на уровне не менее половины высоты сооружения. Площадь поперечного сечения отстойной зоны  $\omega$ , м<sup>2</sup>, на этом уровне определяется по формуле(7.9):

$$\omega = KQ/3,6v, \text{ м}^2 \quad (7.9)$$

где  $K$  - коэффициент часовой неравномерности;  $Q$  - среднечасовой расход сточных вод, м<sup>3</sup>/ч;  $v$  - допустимая скорость восходящего потока жидкости на уровне поверхности раздела между жидкостью и взвешенным слоем, определяемая по форму-

где  $v = \frac{\alpha - \beta a_0}{3,6}$ , мм/с. Скорость подъема иловой смеси (без учета

расхода циркуляционного ила) в нижней и входной частях зоны отстаивания принимается 3 – 4 мм/с. Расход циркулирующего

активного ила, м<sup>3</sup>/ч составляет:  $q = Q \frac{a_0}{a_b - a_0}$ , м<sup>3</sup>/ч,  $a_b$  – кон-

центрация ила во взвешенном слое, г/л, принимаемая в зависимости от  $a_0$ :  $a_0$ , г/л ....2 3 4 5 6 7 8  
 $a_b$ , г/л....3 4,2 5,5 6,4 7,2 7,9 8,7

Площадь илового бункера в плане F, м<sup>2</sup>, определяется по формуле (7.10):

$$F = \frac{(Q + q)a_0}{ua_b} \quad (7.10)$$

где  $u$  – допустимая скорость осаждения ила в иловом бункере, принимаемая равной не более 10 мм/с.

Разновидностью аэротенков-отстойников являются **окситенки**, в которых применяют технический кислород. Во ВНИИ ВОДГЕО исследования окситенка были проведены на реальных сточных водах азотной, химической и нефтехимической промышленности. Существенным отличием окситенка от аэротенка, работающим на атмосферном воздухе, является возможность повысить в нем концентрацию активного ила в связи с увеличенным массообменом кислорода между газовой и жидкой фазой.

Рекомендуемая доза ила в окситенке составляет 6 – 8 г/дм<sup>3</sup>. При прочих равных условиях окислительная мощность окситенков в 5 – 10 раз выше, чем у аэротенков эффективность использования кислорода составляет 90 – 95%. Скорость окисления определяется экспериментально или принимается при дозе ила 3 г/дм<sup>3</sup> и концентрации растворенного кислорода – 2 мг/дм<sup>3</sup>, в зависимости от концентрации исходных сточных вод.

Согласно данным таблицы 27.3 «Канализация населенных мест и промышленных предприятий. Справочник проектировщика, 1981г, при достижении БПК<sub>полн</sub> очищенных сточных вод 15 мгО<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>, средняя скорость окисления может быть принята следующая:

БПК <sub>полн</sub> исходной сточной воды, мгО <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	150	200	300	400
500 и более				
Скорость окисления $\rho$ , мГБПК <sub>полн</sub> /г ила в час		18	20	
22	23	24		

Следует отметить, что имеются данные и о негативном

(токсичном) влиянии высоких концентраций растворенного кислорода на жизнедеятельность бактерий.

Средняя продолжительность пребывания  $t$ , ч, сточных вод в реакторе окситенка определяется по формуле

$$t = 1/K_0 K_{и} \frac{L_{en} - L_{ex}}{a_i (1 - S) \rho}, \text{ ч.}$$

где:  $K_0$  - коэффициент, учитывающий влияние концентрации растворенного кислорода, принимаемый равным:

Концентрация растворенного кислорода, мг/л – 1 2 3 5 8 10 15  
 $K_0$  0,66 1,0 1,18 1,36 1,55 1,6 1,68

$K_{и}$  – коэффициент, учитывающий влияние дозы активного ила, принимаемый равным:

Доза активного ила,  $a_i$ , г/л - 1 2 3 5 8 10 15  
 $K_{и}$  - 1,29 1,11 1,0 0,83 0,66 0,57 0,43.

Расход кислорода по массе пропорционален величине снятой БПК<sub>полн</sub>,

$Q_0 = 1,2(L_{en} - L_{ex})$ . Гидравлическую нагрузку на илоотделитель и вторичный отстойник,  $\text{м}^3/(\text{м}^2 \text{ч})$ , следует определять в зависимости от безразмерного критерия  $J$  (где  $J$  – иловый индекс,  $\text{см}^3/\text{г}$ ;  $a$  – концентрация ила в зоне реакции, г/л):

$J$  0,1 0,2 0,3 0,4 0,5 0,6  
 $q$ ,  $\text{м}^3/(\text{м}^2 \text{ч})$ , 5,5 3,2 1,8 1,0 0,8 0,5.

В качестве расчетного расхода необходимо принимать максимальный расход за период пребывания сточной воды в окситенке. При очистке сточных вод в окситенке иловый индекс снижается на 70% по сравнению со значением илового индекса для сточных вод, очищаемых в аэротенках (табл. 7.6).

Таблица 7.6  
**Значение илового индекса  $J$  для сточных вод различных производств**

Производства	Иловый индекс $J$ , $\text{см}^3/\text{г}$	
	В аэротенках	В окситенках
Нефтеперерабатывающие заводы	70 – 100	21 – 30
Заводы синтетического каучука	40 – 70	12 – 21
Комбинаты искусственного волокна	200 – 250	60 – 75
Целлюлозно-бумажные комбинаты	150 – 200	45 – 60
Химические комбинаты	60 – 90	18 – 27
Бытовые сточные воды	80 – 120	24 – 36

Повышение концентрации кислорода обычно снижает прирост ила, поэтому для различных сточных вод прирост ила  $Pr$  определяют по формуле: 
$$Pr = \frac{0,8B + K_n(L_{en} - L_{ex})}{K_0}$$

где:  $B$  – вынос взвешенных веществ из первичных отстойников, мг/л;  $K_n$  – коэффициент пропорциональности, для городских сточных вод и близких к ним по составу производственных  $K_n = 0,3$ ;  $L_{en} - L_{ex}$  – снятая БПК<sub>полн</sub> сточных вод, мг/л;  $K_0$  – коэффициент, учитывающий влияние растворенного кислорода.

Окситенки могут быть использованы как самостоятельные сооружения или в двухступенчатой схеме в сочетании с аэротенками.. Действующие установки в США были обследованы специалистами национального американского комитета по охране окружающей среды (EPA) По семи объектам получены следующие данные: при объемной нагрузке 2,24 – 3,6 кгБПК<sub>5</sub>/м<sup>3</sup>сут, концентрации ила 3,5 – 7 г/дм<sup>3</sup>, концентрации растворенного кислорода 8 – 12 мг/л достигнута очистка по БПК<sub>5</sub> до 90 – 95%, по ХПК – 80 – 85% при продолжительности очистки 1,4 – 2,8 ч. Концентрация возвратного ила составила 15 – 30 г/л, а отстаивание смеси проходило удовлетворительно при гидравлической нагрузки 2,7 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup> ч). Осадки на этих объектах обрабатывались методом аэробной стабилизации в течение 7 – 15 сут. Показано, что возможно применение открытых сооружений, эффективность использования кислорода в них не ниже, чем в закрытых.

В настоящее время все большее применение находят **био-реакторы периодического действия – ОРБ** (однорезервуарный биореактор), предназначенные для биологической очистки сточных вод с помощью свободно плавающего активного ила. Эти сооружения разработаны совместной германо-болгарской фирмой "Тестех". Эта компания имеет двадцатилетний опыт работы, подтвержденный более чем пятьюстами действующими станциями. Аналогично работают и так называемые реакторы периодического действия (SBR) («Справочник по современным технологиям очистки природных и сточных вод и оборудованию» 2001 г, создан совместным коллективом российских и датских специалистов),. Благодаря специально разработанному порционному принципу система способна работать с любыми сточными водами, с любой неравномерностью подачи воды. Каждый ОРБ работает как усреднитель, аэротенк и вторичный отстойник, т.е. нормальный процесс включает последовательность наполнения, аэрации, отстаивания и декантации (рис.7.1). Характерный рабочий цикл ре-

акторов периодического действия состоит из следующих операций: - заполнение – 2,5 часа (сточные воды поступают в ОРБ и перемешиваются с активным илом при небольшой скорости турбины в анаэробных условиях); - аэрация – 0,5 часа (подача сточных вод прекращается, но перемешивание и аэрация продолжают. Прерывистая работа турбины может продолжаться для завершения процесса нитрификации); - отстаивание 0,5 – 1,5 часа (перемешивание и аэрация прекращаются. Отстаивание происходит в идеальных условиях); - опорожнение – 0,5 – 1,5 часа (декантация и отбор избыточного ила, перемешивание отсутствует, около 30% объема ОРБ декантируется через специальную дренажную систему, избыточный активный ил выводится из системы в илоуплотнитель); - простой – 0,5 часа. ОРБ готов к приему следующей порции сточной воды. В «Справочнике...» указывается, что для реактора SBR характерно протекание процесса частичной денитрификации, в то время, когда сооружение работает в режиме отстаивания и опорожнения. Данный факт обуславливает сравнительно эффективное снижение концентрации азота нитратов (менее 8 мг/дм<sup>3</sup>) Типичные значения БПК<sub>5</sub> на выходе (в очищенной воде) – 15 мгО<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>.: Конструкция биореактора может быть приспособлена к резервуару любой формы, однако во избежание образования застойных зон целесообразно использовать биореакторы круглой формы. Аэрация осуществляется поверхностным турбинным аэратором, который состоит из аэратора (центробежного ротора), электродвигателя и редуктора. При вращении ротора лопасти отбрасывают воду к периферии, создается гидравлический прыжок и происходит интенсивный перенос кислорода воздуха в воду. Снизу к ротору подсасывается жидкость, в результате чего интенсивно насыщается кислородом весь объем биореактора. Применение поверхностного аэратора, установленного на понтонах, гарантирует легкость обслуживания и использования лишь одного устройства.

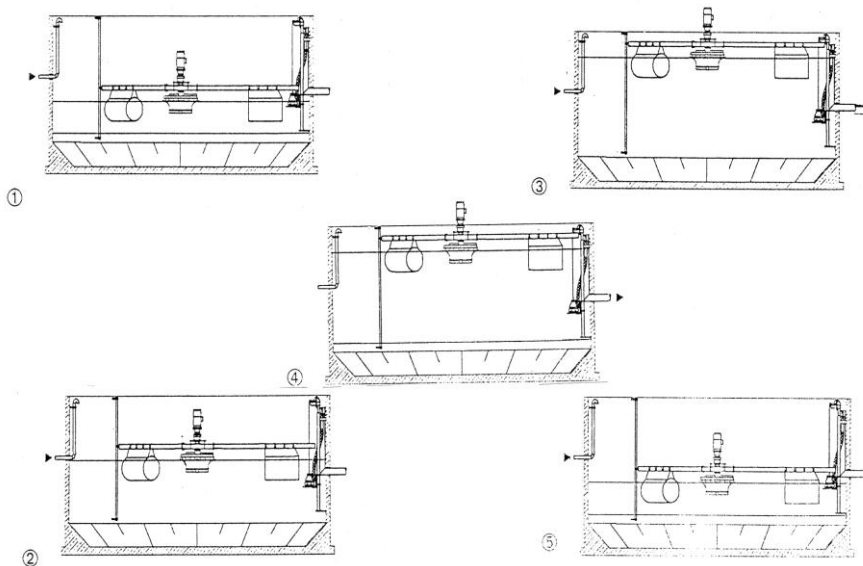


Рис. 7.1. Принцип работ систем ОРБ:  
1-наполнение и перемешивание; 2 - наполнение и перемешивание, поступление сточных вод продолжается в условиях перемешивания и аэрации (при большой скорости турбины); 3 – аэрация, 4 - отстаивание,; 5 - опорожнение

Расчет сооружения осуществляют по формулам :  
продолжительность аэрации на частичное окисление:

$$t = \frac{L_{en} - L_{ex}}{a_i(1 - S)\rho}, \text{ ч};$$

$$\text{Объем биореактора: } V_a = \frac{q_w \cdot t}{n}, \text{ м}^3;$$

$$\text{Площадь биореактора: } F = \frac{V}{h}, \text{ м}^2.$$

где:  $n$  – число биореакторов ;  $h$  – высота биореактора;  
Диаметр биореактора определяем по формуле:

$$D = \sqrt{\frac{4F}{\pi}}, \text{ м};$$

Объем нижней части резервуара (зона накопления осадка) принимается конструктивно. Зона накопления осадка устраивается с наклонными стенками с углом конусности между ними  $50^\circ$  для создания благоприятных условий сползания выпавшего



осадка. Высота зоны накопления осадка:  $H_{з.н.} = \frac{D - 5}{2 \operatorname{tg} 50^{\circ}}$ , м.

Объем зоны осветления -  $V_{от} = \frac{\pi H_{з.н.}}{3} (R_n^2 + R_g^2 + R_n \cdot R_g)$ , м<sup>3</sup>. Об-

щий объем реактора -  $V_{общ} = V_a + V_{от}$ , м<sup>3</sup>. Общая высота биореактора:  $H_6 = h + H_{з.н.} + h_{стр}$ , м.

Где:  $h_{стр}$  - высота борта биореактора (возвышение внешней стенки биореактора над кромкой сборной водосливной стенки) – 0,5 м.

**БИОЛОГИЧЕСКИЕ ФИЛЬТРЫ.** СОГЛАСНО ЛИТЕРАТУРНЫМ ДАННЫМ ИНТЕНСИВНОСТЬ ДЕСТРУКЦИИ ТРУДНООКИСЛЯЕМЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В БИОФИЛЬТРАХ НЕ ТОЛЬКО НЕ НИЖЕ, НО В ОТДЕЛЬНЫХ СЛУЧАЯХ ДАЖЕ ВЫШЕ, ЧЕМ В АЭРОТЕНКАХ (ТАБЛ. 7.8). БИОФИЛЬТРЫ ПРИМЕНЯЮТСЯ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД САМЫХ РАЗНЫХ ПРОИЗВОДСТВ.

Таблица 7.8.

**Длительность процесса окисления производственных сточных вод**

Вещество	Продолжительность полного окисления, сут, в со- оружении		
	Капельном биофильтре	Высоконагружаемом биофильтре	Аэротенке- смесителя
Алканы	8	4	8
Арены	12	7	10
Спирты	10	5	10
Фенолы	10	5	10
Альдегиды	8	6	10
Жирные кислоты	6	4	10

В обычном биофильтре могут осуществляться наряду с биодеградацией органических веществ процессы нитрификации и денитрификации. На биоценоз верхней части биофильтра приходятся высокие нагрузки по органическим веществам, поэтому в этой части формируется биопленка, состоящая из гетеротрофов, интенсивно окисляющих органические вещества. По мере продвижения сточных вод по загрузке, на которой сорбируются органические вещества, нагрузка на биопленку по органическим веществам понижается, и появляются условия для формирования автотрофов – нитрификаторов, трансформирующих азот ам-

монийный в азот нитритов и нитратов. Если толщина биопленки превышает 4-5 мм, то внутренний слой биопленки обеднен кислородом и в анаэробных условиях развиваются анаэробные гетеротрофы, в том числе денитрификаторы, осуществляющие трансформацию азота нитратов в азот молекулярный или другие летучие формы азота. По данным исследований Ростовского РНИИ АКХ в биофильтре с плоскостной загрузкой возможно осуществление денитрификации на 12 – 20%.

Согласно данным справочника по современным технологиям очистки природных и сточных вод и оборудованию (Отдел по Датскому Сотрудничеству в Области Окружающей Среды в Восточной Европе) в настоящее время наиболее часто используют капельные биофильтры; вращающиеся биодиски и аэрируемые биофильтры (затопленные).

Исследования ЛИСИ (Санкт-Петербургский архитектурно-строительный университет) показали, что на сточных водах мясокомбината и молочного завода работа биофильтров более стабильна, чем работа аэротенков. Указанные сточные воды содержат высокие концентрации легкоразлагаемой органики, например лактозы, которая приводит к развитию нитчатых бактерий, вызывающих «вспухание» ила, и препятствующих стабильной работе вторичного отстойника. В биофильтрах развитие нитчатых бактерий и колоний низших грибов в верхней части загрузки может привести к заиливанию загрузки, однако этого можно избежать при повышении гидравлической нагрузки за счет увеличения коэффициента рециркуляции и снижении БПК смеси (в этом случае, как показал опыт работы, развитие колоний низших грибов прекращалось). Интересны так же исследования в области определения влияния pH сточных вод на стабильность работы биофильтров. С.М. Шифрин с сотрудниками (1981 г.) показал, что сточные воды молкомбината имеют pH 4,6 – 9,4, что обусловлено поступлением сыворотки и отработавших моющих растворов. Поступление кислых и щелочных сточных вод влияло на состав биопленки, в частности приводило к интенсивному росту нитчатых бактерий. Однако ухудшения работы биологических фильтров при этом не наблюдалось. Предварительная нейтрализация исходных сточных вод до pH 7 не повышала эффекта очистки. Также не наблюдалось ухудшения работы биологических фильтров при подаче неосветленных сточных вод с концентрацией взвешенных веществ до 450 мг/л. При этом вынос избыточной биопленки увеличивался на 2 – 3% по сравнению с очисткой осветленных сточных вод.

На капельных биофильтрах с высотой слоя загрузки 1,5 м и естественной аэрацией очищались сточные воды канифольно-экстракционного завода, термической переработки сланцев, производств диметилтерефталата, окиси этилена, хлоропренового каучука, при этом концентрация загрязнений в исходных сточных водах составляла от 320 до 580 мг/л, а в очищенных сточных водах не превышала 25 мг/л. Окислительная мощность капельных биофильтров колебалась от 400 до 580 г БПК<sub>полн</sub> на 1 м<sup>3</sup> сооружения в сутки. При высоте биофильтра 4 м и степени очистки с 250 до 25 мг/л по БПК<sub>полн</sub> окислительная мощность составляла 7 – 9 г БПК<sub>полн</sub> на 1 м<sup>3</sup> /сут.

### 7.3. Методы интенсификации процессов очистки в аэротенках

Считается, что чем выше адаптация активного ила к данному виду загрязнений, тем успешнее происходит процесс биохимической очистки. Идея культивирования на очистных сооружениях активных илов, адаптированных к трансформации отдельных групп загрязняющих веществ реализуется в схемах двух- и многоступенчатой биохимической очистки сточных вод. При двухступенчатой схеме активный ил циркулирует только в пределах своей ступени, не смешиваясь с активным илом другой степени. При очистке производственных сточных вод, характеризующихся высокими концентрациями органических веществ и отличающихся неравномерностью потребления кислорода при их очистке, в качестве 1 ступени многоступенчатых сооружений необходимо применять аэротенки-смесители. Для второй ступени, на которую подаются сточные воды, прошедшие первую ступень и отличающиеся небольшой неравномерностью скоростей потребления кислорода, следует использовать аэротенки-вытеснители, которые позволяют полнее очистить сточные воды от оставшихся трудноокисляемых веществ и осуществить процесс нитрификации. Недостатком многоступенчатой очистки является необходимость устройства промежуточных вторичных отстойников и связанной с ними системы распределительных лотков, что может повлечь за собой увеличение общего объема сооружений и повышение гидравлических потерь напора при прохождении жидкости по сооружениям. Последнее, в свою очередь, вызывает увеличение необходимого напора при транспортировке циркулирующего ила. Однако, практика показывает, что в случае применения двухступенчатой очистки эти недостатки могут быть компенсированы более высоким качеством очистки сточных вод (эффект

очистки по БПК<sub>полн</sub> на 10 – 20% выше, а по содержанию нефтепродуктов и СПАВ – соответственно на 20 и 30% выше, чем при использовании одноступенчатой системы), сокращением расхода воздуха и аэрационного объема.

В монографии «Очистка производственных сточных вод в аэротенках» (Я.А. Карелин и др.) показаны основные модификации двухступенчатых схем с аэротенками. Первая схема очистки: в качестве первой ступени аэротенки–смесители, в качестве второй ступени – аэротенки–вытеснители, для каждой ступени существуют вторичные отстойники, самостоятельная циркуляционная система ила, избыточный ил отводится от каждой ступени отдельно. При этом высоконагруженный ил первой ступени требует наряду с обезвоживанием и стабилизации, а ил второй ступени нуждается только в обезвоживании. По второй схеме двухступенчатой очистки избыточный ил второй ступени направляется в аэротенк-смеситель первой ступени, улучшая тем самым окислительную работу системы в целом. Однако общее количество избыточного ила, удаляемого из системы после 1 ступени очистки и требующего дальнейшей обработки, в данном случае несколько больше. Третья двухступенчатая схема предусматривает отвод избыточного активного ила только после второй ступени очистки. Аэротенк-смеситель первой ступени работает с максимально возможными дозами ила, избыток которого вместе с очищенной сточной жидкостью поступает на вторую ступень. К достоинствам такой схемы следует отнести высокую окислительную мощность первой ступени очистки и сильную минерализацию избыточного активного ила, удаляемого из второй ступени очистки, что сокращает затраты на его дальнейшую обработку. К недостаткам, не позволяющим рекомендовать указанную схему для очистки смеси легко- и трудноокисляемых сточных вод, относится сильная засоренность культуры активного ила второй ступени илом первой ступени, в результате чего нарушается эффект адаптации. Каждая из трех схем может работать с перепуском (байпасом) части сырой сточной жидкости на вторую ступень, минуя 1 ступень очистки.

Диапазоны нагрузок на активный ил для аэрационных сооружений по данным отечественных и зарубежных исследователей приведены в таблице 7.7

Таблица 7.7.  
**Диапазоны нагрузок на активный ил для аэрационных сооружений**

Сооружения и технологические процессы	Продолжительность аэрации, ч	Объемная нагрузка, БПК <sub>полн</sub> /М <sup>3</sup> сут	Доза ила, г/л	Нагрузка на ил, кг БПК <sub>5</sub> на 1 кг ила в сутки	Возраст ила, сут/Иловый индекс, см <sup>3</sup> /г
<b>Низкие нагрузки по загрязнению</b>					
Аэротенки продленной аэрации	10-30	0,3-1,2	3-12	0,05-0,12	25-30
Циркуляционные окислительные каналы	48-60	0,1	1-2	0,04-0,08	25-50/40-80
Аэрируемые пруды	180-250	0,025	0,5	0,05	-/-
<b>Средние нагрузки по загрязнению</b>					
Аэротенки обычные	6-8	0,6	2-4	0,12-0,3	2-5/-
Аэротенки с регенераторами	5-6	1,5	2-4	0,5	
Аэротенки высокопроизводительные	3-5	2,5	3,5-8	0,3-0,5	-/-
<b>Высокие нагрузки по загрязнению</b>					
Скоростная аэрация	3,2-4	1,5	1,5-3,5	2-5	-/-
Модифицированная аэрация	3,4-4	1,5	1,5-3,5	2-5	0,5-2/80-200
Супер-активация	0,8-1	6	1,5-2	3,5-5	-/-

В Ростовском НИИ АКХ им. К.Д. Памфилова разработаны комбинированные сооружения (КС). Основная особенность КС заключается в конструктивном объединении в один блок биофильтра с плоскостной загрузкой и аэротенка-отстойника, а также в использовании для насыщения аэротенка кислородом воздуха системы водоструйной аэрации. КС могут состоять из одной или нескольких секций. Каждая секция КС представляет собой биофильтр, расположенный над аэротенком-отстойником. Для обеспечения биохимического процесса деградации органических и биотрансформации неорганических загрязнений кислородом и поддержания ила в аэрационной зоне аэротенка-отстойника во взвешенном состоянии применена водоструйная аэрация. КС разрабатываются в блоке с камерами-смешения, помещением циркуляционной насосной станции, установками по обеззараживанию, установками для механической очистки, венткамерами, поме-

щениями электротехнического оборудования, приемной камерой. Сточные воды после механической очистки поступают в камеру смешения, где они подвергаются смешению с иловой жидкостью, подаваемой из аэротенка-отстойника. Смесь сточных вод и иловой жидкости насосом направляют в водораспределительный лоток системы орошения биофильтра. Очищенная в биофилтре с загрузкой из асбестоцементного шифера вода поступает в сборный поддон, откуда по системе аэрационных колонн попадает в аэрационную зону аэротенка-отстойника. Иловая жидкость вытесняется из зоны аэрации и поступает в зону отстаивания, где иловая смесь уплотняется и частично через циркуляционную щель возвращается в зону аэрации, другая часть смеси вместе с транзитным расходом поднимается и образует взвешенный фильтр, задерживающие мелкие частицы ила.

Конструктивная особенность КС способствует возможности поддерживать в зоне аэрации аэротенка-отстойника концентрацию ила  $4 - 6 \text{ г/дм}^3$  и более при его высоком возрасте, не характерную для аэротенков и позволяет производить глубокую очистку сточных вод при достаточно высокой нагрузке на ил по органическому субстрату. Очищенная вода отводится через сборные лотки и направляется на дальнейшую обработку. Аэрационные колонны эжектируют воздух при транспортировке сточной воды из поддона биофильтра в аэрационную зону аэротенка-отстойника. Количество колонн, их диаметр, заглубление под уровень воды в сборном поддоне назначается исходя из условия обеспечения кислородом аэробных микроорганизмов активного ила аэротенка. Система водоструйной аэрации КС состоит нескольких пучков смонтированных специальным образом аэрационных колонн, связывающих поддон биофильтра и аэротенк-отстойник.

Результаты исследований позволили также установить, что при очистке сточных вод с содержанием органических загрязняющих веществ  $180 - 300 \text{ мг БПК}_5/\text{дм}^3$ , достаточная кратность рециркуляции сточных вод, позволяющая насытить их кислородом воздуха и поддерживать активный ил в аэрационной зоне аэротенка-отстойника во взвешенном состоянии составляет не более 7. Проектирование элементов водоструйной аэрации начинают с определения количества аэрационных колонн  $Z$ , при принятой кратности циркуляции иловой жидкости ( $n$ ) и рекомендуемой пропускной способности аэрационных колонн, ( $q_k, \text{ м}^3/\text{ч}$ ) и обеспечивающей эффект воздухововлечения.  $Z = Qn/24q_k t$ , Кислородный баланс в системе проверяют согласно уравнению:  $b(1-$

Эб)  $Q(\text{Len-Lex}) < OC_{\text{ок}} (K_6-K_7)24Z - (C_1q_0+C_2q_0(n-1))$ . Для создания вращательного движения иловой жидкости в аэрационной зоне часть колонн снабжена тангенциально направленными отводами. Расчет биофильтров и аэротенков-отстойников производится с учетом конструктивных особенностей компоновки КС, а также на основании данных кинетики процесса биодegradации органических веществ, протекающих в данных сооружениях. В целях оптимизации монтажных работ и обеспечения высокой технологичности процесса очистки, биофильтры рассчитывают на 50 – 70% - ный эффект очистки. Для определения окислительной мощности биофильтров были использованы следующие расчетные параметры: -  $\Omega = 0,007 \text{ (г/см}^2\text{)}$  - среднее количество биомассы, образующееся на  $1 \text{ см}^2$  поверхности шифера по сухому веществу; -  $\rho_6 = 0,19 - 0,22 \text{ гБПК}_5\text{/(г сут)}$  – средняя скорость окисления органических веществ в г БПК<sub>5</sub> 1 г биопленки (по сухому веществу) в сутки для принятой расчетной температуры исходных сточных вод в зимнее время  $T=10 \text{ }^\circ\text{C}$ . Если по местным условиям среднезимняя температура сточных вод будет превышать  $10 \text{ }^\circ\text{C}$ , то для уточнения скорости окисления вводят поправочный коэффициент; - расстояние между листами шифера по осям, 25 – 30 мм (расстояние, принято исходя из условия незаиливания загрузки); - высота биофильтра – 1150 мм; - гидравлическая нагрузка на  $1 \text{ м}^2$  поверхности загрузки биофильтра с учетом циркуляционного расхода –  $70 - 150 \text{ м}^3\text{/(м}^2 \text{ сут)}$ . продолжительность пребывания иловой жидкости в аэрационной зоне,

$t = (1 - \text{Эб})(\text{Len-Lex})/a\rho$ , ч;  $a$  – доза ила, г/л, для бытовых и близких к ним по составу сточных вод рекомендуется применять 4-5г/л по беззольному веществу;  $\rho$  - средняя скорость полного окисления органических загрязнений в мг БПК<sub>5</sub> на 1 г сухого вещества ила в час, при принятой расчетной температуре сточных вод  $10 \text{ }^\circ\text{C}$ , при работе КС на полное окисление,  $\rho = 6 \text{ мг/гч}$ .

Определение рациональной технологической схемы биологической очистки производственных сточных вод производится путем сравнения вариантов технологических схем.

В качестве примера рассмотрим определение технологической схемы биологической очистки сточных вод табачной фабрики. Литературный обзор свидетельствует об отсутствии наработок по полной биологической очистке сточных вод подобного состава. Близкие по составу сточные воды – текстильной промышленности (ХПК 700-850 мг О/ дм<sup>3</sup>, БПК 300-365 мгО<sub>2</sub>/ дм<sup>3</sup>) не подвергаются полной биологической очистке, как правило, используют реа-

гентный метод с последующей очисткой сточных вод на городских очистных сооружениях совместно с хозяйственно-бытовыми сточными водами, другими близкими по составу сточными водами целлюлозно-бумажной промышленности. В данном случае наряду с реагентным методом очистки предлагается еще и двухступенчатая биологическая очистка в аэротенках.

Несмотря на невысокое значение БПК, очистка сточных вод табачной промышленности является достаточно сложной, т.к. в состав сточных вод входят трудноокисляемые органические соединения, придающие специфическую окраску и запах сточным водам, поэтому достигнуть нормативных показателей по сбросу загрязняющих веществ в водоем возможно только при двухступенчатой биологической очистке.

В общем случае сточные воды должны подвергаться механической очистки для удаления части взвешенных веществ, биологической очистки, которая может протекать как в аэробных, так и в анаэробных условиях и обязательным должна быть доочистка сточных вод в адсорберах для удаления остаточных трудноокисляемых органических соединений. Первая схема очистки включает: биологическую очистку в анаэробных условиях (метановое брожение) и доочистку в адсорберах. Вторая схема включает: биологическую двухступенчатую очистку (в качестве первой ступени - анаэробный реактор (фаза кислого брожения), в качестве второй - аэробный реактор (аэротенк, работающий в режиме продленной аэрации) и доочистку в адсорберах. Третья схема включает: двухступенчатую биологическую очистку и доочистку (в качестве первой ступени предлагается использовать аэротенк-смеситель, а второй - аэротенк, работающий в режиме продленной аэрации), доочистку также осуществлять в адсорберах. Четвертая схема включает: механическую очистку с использованием реагентов, затем биологическую очистку (аэротенк, работающий в режиме продленной аэрации) и доочистку в адсорберах. Для выбора наиболее рациональной, экономически выгодной технологической схемы очистки сточных вод необходимо оценить эффективность и надежность работы сооружений, а также произвести расчеты по определению наименьших объемов этих сооружений всех четырех схем.

Схема 1: в настоящее время в практике водоочистки сложных органических соединений применяют анаэробные биореакторы, в которых осуществляется две фазы брожения. Кислое брожение органических веществ, с образованием низкомолекулярных жирных кислот, спиртов, альдегидов, аммиака, сероводорода и



воды. Эта фаза длится около 5-7 часов. Щелочное брожение субстратом для микроорганизмов, осуществляющих эту фазу, являются продукты метаболизма кислой фазы. Сбраживание происходит до  $\text{NH}_4$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и воды. Продолжительность этой фазы около 7 суток. Согласно исследованиям, произведенным при деградации сточных вод в анаэробных условиях, сложные углеводороды разлагаются на 70% по ХПК и БПК<sub>п</sub>.

С учетом этого объем анаэробного биореактора составит:  
 $W_p = q_w \cdot t, \text{ м}^3$ .

где  $q_w$  – часовой расход сточных вод,  $\text{м}^3/\text{час}$ ,  
 $q_w = \frac{Q_{\text{сут}}}{16} \cdot K_n, \text{ м}^3/\text{ч}$ ;  $t$  – период нахождения сточных вод в биоре-

акторе, ч;  $Q_{\text{сут}}$  – суточный расход сточных вод, равный  $400 \text{ м}^3/\text{сут}$ ;  $K_n$  – коэффициент неравномерности, равный  $24:16=1,5$ ; (за расчетный принят среднесуточный расход сточных вод –  $400 \text{ м}^3/\text{сут}$ ,

режим работы предприятия – 2 смены);  $q_w = \frac{400}{16} \cdot 1,5 = 37,5 \text{ м}^3/\text{ч}$ ;

$W_p = 37,5 \cdot 7 \cdot 24 = 6300 \text{ м}^3$ ;

Определим необходимость биогенных добавок. В соответствии с требованием СНиП 2.04.03-85 содержание биогенных элементов в сточных водах при биологической очистке зависит от БПК, т.е. должно выполняться соотношение БПК:N:P=100:5:1. В сточных водах табачной фабрики азот представляется в форме аммония ( $\text{NH}_4$ ), а фосфор в форме фосфатов ( $\text{PO}_4$ ). Концентрация азота аммонийного (согласно заданию на проектирование) составляет  $8,01 \text{ мг/л}$ . Согласно литературным данным по исследованию сточных вод табачных фабрик, установлено, что содержание белка в сточных водах составит в среднем 15% по БПК<sub>п</sub>, известно также, что содержание азота в белке 14%, следовательно, при значении БПК<sub>п</sub> в исходных сточных водах  $400 \text{ мгO}_2/\text{л}$  концентрация азота органических соединений составит:  $N_{\text{орг}} = 400 \cdot 0,15 \cdot 0,14 = 8,4 \text{ мг/л}$ . Концентрация общего азота, поступающего на биологическую очистку составит:  $N_{\text{общ}} = 8,01 + 8,4 = 16,41 \text{ мг/л}$ . Концентрация фосфора согласно заданию на проектирование составляет  $0,8 \text{ мг/л}$ . Проверяем соотношение: БПК:N:P=100:5:1 ( $375:16,41:0,8 = 100:4,4:0,2$ ). Установлена необходимость биогенной подпитки – потребность в азоте составляет  $2,24 \text{ мг/дм}^3$ , а фосфора –  $3,2 \text{ мг/дм}^3$ . В качестве биогенной подпитки следует принимать диамоний технический  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , в котором содержание по  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 51% и  $\text{NH}_4$  – 23%.

Схема 2: согласно технологической схеме 2, в качестве

первой ступени выбран анаэробный метод (кислая фаза брожения). Расчет выполнен по литературным данным Продолжительность пребывания сточных вод, равна 6 часам (по данным исследований). За этот промежуток времени выделяется 70-75% суточного объема газа, что допустимо считать на 70-75% снижения органических веществ по ХПК – 206,5 мгО/ дм<sup>3</sup> и 60% по БПК (120 мгО<sub>2</sub>/л).  $W_p = 37,5 \cdot 6 = 225 \text{ м}^3$ . Анаэробный биореактор работает в пределах рН = 5,7-6,5, следовательно, необходимо предусматривать устройства для поддержания рН (в диапазоне значений, приемлемых для анаэробной очистки).

Проверяем соотношение: БПК:N:P=100:5:1; 280:16,41:8,4=100:5,9:3. Необходимо снизить концентрацию азота (2,5 мг/ дм<sup>3</sup>) и фосфора (5,6 мг/ дм<sup>3</sup>). Вторая ступень очистки представлена аэротенком с продленной аэрацией. Определяем объем этого сооружения:

$$t_a = \frac{L_{en} - L_{ex}}{f(1-s)p}, \text{ ч}; \quad \rho = \rho_{\max} \frac{L_{ex} C_o}{L_{ex} C_o + K_l C_o + K_o L_{ex}} \cdot \frac{1}{1 + \varphi a_i}$$

где  $L_{en}$  - БПК поступающей в аэротенк сточной воды с учетом снижения концентрации после первой ступени, равная 120 мгО<sub>2</sub>/л;  $L_{ex}$  - БПК очищенной воды, равная 15 мгО<sub>2</sub>/ дм<sup>3</sup>;  $a_i$  - доза ила в аэротенке, принимаем 2 г/ дм<sup>3</sup>;  $s$  - зольность ила 30%;  $p$  - удельная скорость окисления, согласно п. 6.167, СНиП 2.04.03 - 85 равна 6 мг/г·ч.

$$t = \frac{120 - 15}{2(1 - 0,3)6} = 12,5 \text{ ч. Объем аэротенка: } W_a = q_w \cdot t, \text{ м}^3; W_a =$$

$$37,5 \cdot 12,5 = 468,75 \text{ м}^3.$$

Объем отстойной зоны:  $W_{от} = q_w \cdot t_{от}$ ;  $W_{от} = 37,5 \cdot 1,5 = 56,25 \text{ м}^3$ ; Общий объем сооружения:  $W_{общ} = W_a + W_{от}$ ;  $W_{общ} = 468,75 + 56,25 = 525 \text{ м}^3$ . Проверяем соотношение

БПК:N:P=100:5:1. После первой ступени биологической очистки в анаэробных условиях наблюдается снижение азота на 70%, фосфора на 5%, таким образом концентрация азота  $C_N = 0,3 \cdot 16,41 = 4,9 \text{ мг/ дм}^3$ , фосфора  $C_P = 0,95 \cdot 0,8 = 0,76 \text{ мг/ дм}^3$ . 105:4,9:0,76=100:4,7:0,7. В систему следует внести 0,3 мг/ дм<sup>3</sup> азота и 0,33 мг/ дм<sup>3</sup> фосфора.

Схема 3: используется двухступенчатая схема очистки сточных вод в аэротенках первой и второй ступеней. В качестве первой ступени применяем аэротенк-смеситель, в качестве второй аэротенк, работающий в режиме продленной аэрации. В этой схеме часть аэротенка-смесителя выделяют под регенераторы

активного ила, которые обеспечивают более устойчивую работу. В них поддерживают более высокую концентрацию активного ила, чем в самом аэротенке, что позволяет увеличить скорость потребления кислорода и уменьшить период аэрации. Во второй ступени регенераторы не предусматриваются, т.к. концентрация БПК<sub>н</sub> после первой ступени – 100 мгО<sub>2</sub>/л. Эффект после двухступенчатой очистки составляет по взвешенным веществам на 94,7% (10 мг/ дм<sup>3</sup>), по БПК на 95,6% (15 мгО<sub>2</sub>/ дм<sup>3</sup>). Расчет аэротенка-смесителя. При проектировании аэротенка с регенератором продолжительность окисления органических загрязняющих веществ

надлежит определить по формуле:  $t_o = \frac{L_{en} - L_{ex}}{R_i a_r (1 - S) \rho}$ , ч

Где:  $L_{en} = 340$  мгО<sub>2</sub>/л;  $L_{ex} = 100$  мгО<sub>2</sub>/л;  $S = 0,16$ ;  $R_i$  – степень рециркуляции активного ила в аэротенке следует рассчитывать по формуле:  $R_i = \frac{a_i}{\frac{1000}{J_i} - a_i}$  ( $a_i$  – доза ила в аэротенке, 2 г/

дм<sup>3</sup>);  $J_i$  – иловый индекс, 220 см<sup>3</sup>/г;  $R_i = \frac{2}{\frac{1000}{220} - 2} = 0,78$ ;  $a_r$  – доза

ила в регенераторе, г/ дм<sup>3</sup>, определяется по формуле:  $a_r = a_i \left( \frac{1}{2R_i} + 1 \right)$ , г/л;  $a_r = 2 \left( \frac{1}{2 \cdot 0,78} + 1 \right) = 3,3$  г/ дм<sup>3</sup>;

$\rho$  – удельная скорость окисления для аэротенка, определяемая по формуле при дозе ила

$a_r$ :  $\rho = \rho_{\max} \frac{L_{ex} C_o}{L_{ex} C_o + K_i C_o + K_o L_{ex}} \cdot \frac{1}{1 + \varphi_{ar}}$ , мг/г·ч;

Где:  $\rho_{\max} = 650$  мг/г·ч;  $C_o = 1,4$  мг /л;  $K_i = 100$  мг БПК<sub>н</sub>/л;  $K_o = 1,5$  мгО<sub>2</sub>/л;  $\varphi = 2$

дм<sup>3</sup>/г;  $\rho = 650 \frac{100 \cdot 1,4}{100 \cdot 1,4 + 100 \cdot 1,4 + 1,5 \cdot 100} \cdot \frac{1}{1 + 2 \cdot 3,3} = 27,8$  мг/г·ч;

$t_o = \frac{340 - 100}{0,78 \cdot 3,3(1 - 0,16) \cdot 27,8} = 4$  ч. Продолжительность обработки во-

ды в аэротенке необходимо определить по формуле:  $t_{at} = \frac{2,5}{\sqrt{a_i}} \lg \frac{L_{en}}{L_{ex}}$ ,

ч;  $t_{at} = \frac{2,5}{\sqrt{2}} \lg \frac{340}{100} = 0,95$  ч;

Продолжительность регенерации надлежит определять по формуле СНиП 2.04.03 - 85:  $t_r = t_0 - t_{at}$ , ч;  $t_r = 4 - 0,95 = 3,05$  ч; Вместимость аэротенка следует определять по формуле:  $W_{at} = t_{at}(1 + Ri)q_w$ , м<sup>3</sup>;

Где:  $q_w$  – расчетный расход сточных вод, равный 14,4 м<sup>3</sup>/ч;  $W_{at} = 0,95(1 + 0,78) \cdot 37,5 = 63,41$  м<sup>3</sup>; Вместимость регенератора следует определять по формуле:  $W_r = t_r \cdot Ri \cdot q_w$ , м<sup>3</sup>;  $W_r = 3,05 \cdot 0,78 \cdot 37,5 = 89,2$  м<sup>3</sup>.

Определение необходимости биогенных добавок: данная схема предусматривает наличие первичных отстойников, в которых происходит снижение концентрации органических загрязнений на 15% (БПК=340 мгО<sub>2</sub>/ дм<sup>3</sup>), следовательно концентрация органического азота составит 7,14 мг/л, тогда концентрация общего азота, поступающего на биологическую очистку составит:  $N_{общ} = 8,01 + 7,14 = 15,15$  мг/ дм<sup>3</sup>; после механической очистки наблюдается снижение концентрации фосфора на 3%, таким образом концентрация фосфора, поступающего на биологическую очистку составит:  $P = 0,8 - 0,97 = 0,78$  мг/ дм<sup>3</sup>. Проверяем соотношение: БПК:N:P = 100:5:1,  $240:15,15:0,78 = 100:6,3:0,33$ . Из полученного соотношения следует необходимость добавления фосфора (1,52 мг/ дм<sup>3</sup>) и удаление азота (3,13 мг/ дм<sup>3</sup>).

Расчет аэротенка с продленной аэрацией: продолжительность аэрации в аэротенках на полное окисление следует определить по формуле:  $t = \frac{L_{en} - L_{ex}}{a_i(1 - S)\rho}$ , ч;

$$\text{при } \rho = 6 \text{ мг/г}\cdot\text{ч}; a = 2 \text{ г/л}; S = 0,3; t = \frac{100 - 15}{2(1 - 0,3) \cdot 6} = 10,1 \text{ ч.}$$

Вместимость аэротенка следует определить по формуле:  $W = t \cdot q_w$ , м<sup>3</sup>;  $W = 10,1 \cdot 37,5 = 378,75$  м<sup>3</sup>.

Продолжительность пребывания суточных вод в зоне отстаивания составляет 1,5 часа. Вместимость зоны отстаивания:  $W_{от} = 37,5 \cdot 1,5 = 56,25$  м<sup>3</sup>.

**Схема 4:** в схеме 4 применяются физико-химический и биологический методы. Физико-химический метод носит вспомогательный характер и используется в качестве первого этапа до направления вод на биологическую очистку. В результате применения метода коагуляции, возможно, интенсифицировать процесс осаждения грубодисперсных примесей, что повлечет за собой уменьшение цветности сточных вод. Очистка сточных вод методом коагуляции включает процессы приготовления водных растворов коагулянтов, их дозирование в обрабатываемую сточную

воду, смешение со всем объемом воды, хлопьеобразование, выделение хлопьев из воды. В качестве коагулянта применяем хлорид железа  $\text{FeCl}_3$ . При введении в сточную воду  $\text{FeCl}_3$  в результате реакции гидролиза образуется малорастворимый в воде гидроксид железа, который сорбируется на развитой хлопьевидной поверхности. Взвешенные, мелкодисперсные и коллоидные вещества и при благоприятных гидродинамических условиях оседают на дно отстойника, образуя осадок:  $\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl}$ .

Осветление сточной воды производится в вертикальном отстойнике, который совмещен с камерой хлопьеобразования. При этом эффективность снижения концентрации по БПК и ХПК достигается порядка 70% по взвешенным веществам до 80%, окраска снижается до 70%. При исходной концентрации ХПК 826 мгО/л концентрация на выходе после камеры хлопьеобразования – 247,8 мгО/л, по БПК – 120 мгО<sub>2</sub>/л, концентрация взвешенных веществ – 63 мг/л. Далее сточные воды подаются на биологическую очистку – аэротенк с продленной аэрацией. Расчет аэротенка с продленной аэрацией: продолжительность аэрации на частичное

окисление:  $t = \frac{L_{en} - L_{ex}}{a_i(1 - S)\rho}$ , ч;  $t = \frac{120 - 15}{2(1 - 0,3)6} = 12,5$  ч. Объем аэро-

тенка:  $V_a = q_w \cdot t$ , м<sup>3</sup>;

$V_a = 37,5 \cdot 12,5 = 468,75$  м<sup>3</sup>. Продолжительность отстаивания 1,5 часа.  $V_{от} = 37,5 \cdot 1,5 = 56,25$  м<sup>3</sup>.

Анализ результатов позволяет сделать вывод, что наиболее рациональной технологией очистки сточных вод является схема 4, так как она наиболее компактна и требует меньших площадей по сравнению со схемами №1,2,3 и достигает эффекта снижения концентрации ХПК на 92% при биологической очистке, а применение доочистки позволяет снизить концентрацию ХПК еще на 60%, вследствие чего общий эффект очистки по ХПК составляет 96,4%.

Выбор схемы станции водоочистки проводим на основании таблицы 7.8.

Таблица 7.8

**Сравнение вариантов схем очистки**

№ схемы	Достоинства схемы	Недостатки схемы
№1	-отсутствие первичных отстойников; -одна ступень биологической очистки	-большой объем сооружения; -выделение $H_2S$ и устройство газгольдеров; -требуется производить корректировку pH; -незначительное снижение цветности; -в анаэробных условиях эффективность снижения ХПК на 70%
№2	-отсутствие первичных отстойников; -при биологической очистке в анаэробных и аэробных условиях наблюдается снижение ХПК на 92%.	-устройство газгольдеров; -корректировка pH; -незначительное снижение цветности; -выделение $H_2S$ , токсичного для аэробов при концентрации 1 мг/л, поэтому необходимо предусматривать дополнительные сооружения для перевода $HS^-$ в $SO_4^{2-}$
№3	-при биологической очистке эффективность снижения ХПК – 92%	-необходимость в первичном отстаивании сточных вод; -объем сооружения биологической очистки первой ступени – 152,61 м <sup>3</sup> , второй – 435 м <sup>3</sup> .
№4	-одна ступень биологической очистки; -при биологической очистке эффективность снижения ХПК – 92%	-объем сооружения биологической очистки 525 м <sup>3</sup> ; -применение реагента;

Для интенсификации процессов биоокисления органических веществ используют *ферменты*, в этом случае как правило ферменты применяются без активного ила. Вариант использования ферментов разработали Хофман и Пелони в 1978 г. Для разложения трудноокисляемой целлюлозы они культивировали микроорганизмы, имеющие в составе ферментов амилазу и протеазу, способные расщеплять целлюлозу. Выращенные клетки затем раз-

рушаются ультразвуком, в результате чего образуется концентрат, содержащий свободные ферменты. Этот концентрат подают в первую ступень аэротенка, куда поступает и исходная сточная вода. Трудноокисляемые вещества разрушаются, затем смесь перетекает во вторую ступень с активным илом, где заканчивается обычная очистка. Первую и вторую ступень можно поменять местами. Отмечено, что эффект можно повысить, если концентрат со свободными ферментами и сточную воду пропускать через колонку с наполнителем.

Способ иммобилизации ферментов на носителе и очистку с помощью биологических мембран разработали М.Н. Ротмистров, П.И. Гвоздяк, С.С. Ставская в Институте коллоидной химии и химии воды АН УССР (1978). Иммобилизация ферментов осуществлялась с помощью электрического поля на разных носителях. При отключении поля ферменты вымываются из наполнителя потоком воды, но не теряют полезных свойств и могут быть иммобилизованы повторно. На одном и том же носителе можно поочередно закреплять разные ферменты. Этот способ может оказаться особенно целесообразным при локальной очистке сточных вод токсичных для микроорганизмов.

Определенный интерес представляет *метод «чистых культур»* или «микробный» метод, заключающийся в том, что в производственные сточные воды, содержащие высокие концентрации специфических загрязнений вносят культуру микроорганизмов, адаптированных к данному виду субстрата. Преимуществами этого метода является относительная быстрота «зарядки» и пуска аэротенков, а также возможность очистки высококонцентрированных сточных вод без предварительного разбавления. Основным недостатком этого метода является отсутствие активного ила, в результате чего микроорганизмы, производившие очистку сточных вод, поступают в водоем. Ввиду сказанного выше «микробный» метод может быть рекомендован только в отдельных случаях в качестве первой ступени очистки предшествующей обычным аэротенкам, работающими с активным илом. При использовании этого метода отпадает необходимость в устройстве вторичного отстойника после первой ступени, а также отпадает необходимость в рециркуляции ила. Имеются данные, согласно которым «микробным» методом очищались сточные воды, образующиеся в процессе коксования бурых углей. При интенсивном аэрировании сточных вод на первой ступени происходило снижение ХПК с 12–30 до 1,5–4 гО/дм<sup>3</sup>, БПК<sub>5</sub> с 4–20 до 0,8–2 гО<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>. В сооружении второй ступени очистки, представляющей со-

бой аэротенк–вытеснитель, происходили доочистка сточных вод и перевод не оседающей микробной культуры первой ступени в хорошо оседающую форму обычного активного ила, положение усугубляется тем, что рН сточных вод также лежит не в оптимальной области.

Во ВНИИВОДГЕО проводились исследования по двухступенчатому способу очистки сточных вод спиртзаводов с использованием микробного метода. Суть метода заключается в подсеве специфических микроорганизмов в иловые системы. Было установлено, что микроорганизмы быстро адаптируются и оказывают влияние на качество очистки и выход биомассы. Кроме этого при подсеве микроорганизмов нет необходимости нейтрализовать сточные воды, улучшается азотное и фосфатное питание микрофлоры, нет необходимости добавления биогенных элементов, применения флокулянтов. В качестве таких микроорганизмов рекомендуются *Azotobacter chroococcum* и *Bacillus megaterium*. Существуют также рекомендации по очистке сточных вод спиртзаводов грибами. Осуществляется процесс в типовых ферментерах, используемых для выращивания кормовых дрожжей. В качестве основной культуры для засева использован плесневый гриб *Spicaria* sp. В проточных условиях образовывалась устойчивая трудно идентифицируемая ассоциация грибов. Наблюдаемый эффект утилизации составлял 70 – 75% с образованием биомассы мицелия гриба. Культивирование дрожжей *Candida* ведут при 48<sup>o</sup>C и рН среды 4 – 4,5. Удельная скорость роста составляет 0,12 – 0,35 ч<sup>-1</sup>. Окислительная мощность при этом достигает до 30 кг БПК<sub>полн</sub>/м<sup>3</sup>. На второй ступени при тех же параметрах роста культивируют грибы, при этом окислительная мощность достигает до 15 кг БПК<sub>полн</sub>.

К методам интенсификации процесса очистки сточных вод можно отнести и *адсорбционно-биологическую очистку с добавкой в аэротенки активного угля (АУ)*. Этот комбинированный метод получил название биосорбция. Для биосорбции применяют ГАУ и ПАУ, активный ил и био пленку. В длительных процессах биосорбции (0,3 – 3) года достигается: либо более глубокая, чем на традиционных сооружениях БХО, очистка сточных вод, либо окисление трудноокисляемой органики, либо замена дорогостоящей термической регенерации АУ при удовлетворительном качестве воды, очищенной на сорбенте. Количество загрязнений изъятых АУ в процессе биосорбции, часто в 2 – 10 раз выше максимальной сорбционной емкости АУ в статических условиях, вне биологического процесса. При контакте АУ с субстратом процесс



биосорбции как и большинство биохимических процессов, претерпевает некоторый период развития, а затем стабилизируется. В начальный период, длящийся от 15 до 40 часов начинается развитие микрофлоры на АУ. В этот период изъятие из воды загрязнений обусловлено их адсорбцией на углеродной поверхности АУ. Со временем адсорбционная активность понижается. При продолжительности периода от 15 до 100 часов увеличивается вклад в биосорбционный процесс биохимического окисления растущей биопленкой, и после 50 – 150 часов вызревания скорость биохимического окисления достигает максимального своего значения и стабилизируется. Толщина иммобилизованной биопленки колеблется, например, в процессе биосорбции и окисления глюкозы ГАУ-400, толщина биопленки составила от 25 до 70 мкм. Увеличение биопленки свыше 20 нм не привело к заметному росту окисления, что, по-видимому, связано с лимитированным переносом кислорода в биопленку. Наименьшая толщина биопленки составляет 30т – 50нм (что обусловлено размерами бактериальных клеток). Сложность биосорбционного процесса обуславливает многочисленные теории этого явления. В исследованиях регистрируются лишь изменения концентрации загрязнений, сведения о развитии биопленки получают лишь косвенным путем. Общая картина явления усложняется одновременным протеканием трех процессов: сорбции и окисления растворенных соединений; задержании и окислении коллоидных и грубодисперсных примесей; удалении части биопленки, что сопровождается некоторым открытием поверхности сорбента. Коллоидные частицы и растущая биопленка закупоривают входы в микропоры и часть переходных пор, не проникая в них, но препятствуя адсорбции растворенных соединений. Не полностью окисленные вещества накапливаются в биопленке и удаляются вместе с ней, происходит как бы непрерывная регенерация углеродной поверхности. Существуют гипотезы о сорбции и диффузии примесей из раствора через биопленку к поверхности ГАУ по порам с эквивалентным диаметром около 10 нм на границе раздела соседних бактериальных клеток и о продуцировании клетками в эти поры и в микропоры ГАУ энзимов (размеры молекул около 1 нм), что приводит к окислению субстрата вне клеток. Отмечается также каталитическое действие АУ за счет сорбции растворенного кислорода из воды поверхностью сорбента и ускорения в связи с этим процессом деструкции органических соединений. В общем случае в процессе биосорбционной очистки воды можно выделить четыре основные фазы: - сорбция из раствора органических примесей; диффузия адсорба-

та в биопленке; окисление адсорбата; развитие биопленки.

Пневматическое перемешивание и аэрация в процессе биосорбции обычно эффективнее, так как создаются лучшие условия для контакта биомассы на поверхности АУ с воздухом. В биосорбционном процессе может применяться ПАУ, использованный предварительно для доочистки этих же сточных вод. Введение ГАУ в аэротенк также интенсифицирует БХО.

Опыт работы в Западной Германии показывает, что рациональными дозами введения ПАУ являются 50 – 320 мг/л при дозе активного ила 2,5 – 12 г/л в зависимости от его возраста и степени загрязнения воды. Введение большого количества (до 10 – 20 г/л) ПАУ позволяет очищать высококонцентрированные промышленные сточные воды, которые в противном случае либо сжигаются, либо после разбавления в 20 – 40 раз обрабатываются по традиционной схеме БХО. Высокие дозы ПАУ, снижая иловый индекс, позволяют устойчиво поддерживать дозу ила на уровне 10 – 15 г/дм<sup>3</sup>. Обработка сточных вод в аэротенке с ПАУ позволила снизить их ХПК и БПК<sub>5</sub> от 1300 и 1000 до 130 и 4 мг/л против 412 и 26 при традиционной схеме биохимической очистки. При очистке сточных вод нефтехимических производств с ХПК 14800 и БПК<sub>5</sub> –7470 мг/л после биосорбции вода имела ХПК и БПК<sub>20</sub> 55 и 11 мг/л против 540 и 280 мг/л после обычной очистки. При биосорбционной очистке легкоокисляемых органических соединений сорбционная и окислительная способность ПАУ может достигать 3,29 г/г ПАУ. При доочистке бытовых и близких к ним по составу производственных сточных вод в условиях биосорбции 1гПАУ удаляет свыше 1 г органических веществ по БПК<sub>20</sub>. Успешное применение АУ описано Бэттенсом еще в 1979 г. Уголь в количестве 100 – 500 мг/л добавляли при очистке сточных вод производства ковров. Достигнута высокая степень очистки – по БПК<sub>5</sub> на 90,2%. Очищенные воды не требуют доочистки и могут быть сброшены в водоем или использованы в технологическом цикле. Отмечены снижение пенообразования и более высокая степень удаления азота.

Компанией «Катализ» г. Ангарск (Иркутская область) разработан процесс биокаталитической очистки сточных вод, который на международном конкурсе технологий «Москва-94» вошел в число призеров и был рекомендован для широкого промышленного внедрения как оригинальная, отвечающая глобальным экологическим требованиям технология очистки сточных вод. В основу биокаталитического процесса положен окислительно-восстановительный процесс, осуществляемый при подаче кисло-

рода воздуха в присутствии активного ила и гетерогенных катализаторов серии «Катан» на стадии биологической очистки сточных вод.

Гетерогенные металлокомплексные катализаторы серии «Катан» выпускаются на полимерном носителе и имеют срок службы от 3 до 7 лет в условиях высоких температур, давлений и при интенсивном перемешивании. Предлагаемая технология универсальна и может быть использована как для очистки хозяйственно-бытовых сточных вод, так и на существующих сооружениях нефтеперерабатывающей, нефтехимической, целлюлозно-бумажной, химической и других отраслей промышленности. Использование процесса биокаталитической очистки сточных вод позволяет значительно увеличить глубину очистки по всем основным показателям, сократить продолжительность обработки сточных вод на биологических очистных сооружениях (продолжительность аэрации сокращается в 1,5 – 2 раза), совместить процессы нитрификации и денитрификации в одном аэротенке. Энергоемкость биокаталитического процесса значительно ниже, чем на типовых сооружениях (расход воздуха для аэрации в 3 – 4 раза ниже, затраты на электроэнергию сокращаются на 40%).

## 8. ОЧИСТКА ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД ОТ СОЕДИНЕНИЙ АЗОТА

В неочищенных сточных водах промпредприятий азот может входить в состав как органических, так и минеральных веществ. В сточных водах пищевых производств основная масса азота (60 – 70%) находится в виде азота аммонийного. Допустимое содержание азота в очищенных сточных водах регламентируется и зависит от вида соединения, включающего азот. Допустимая концентрация азота аммонийного в сточных водах, направляемых в пресные поверхностные водоемы, составляет 0,35 мг/л, азота нитритов – 0,08 мг/л, азота нитратов – 9,1. Поступление азота в водоемы в концентрациях выше указанных способствует эвтрофикации водоемов. В процессе биодеструкции органических веществ на очистных сооружениях происходит трансформация форм азота, а также его ассимиляция микроорганизмами, однако, если не прибегать к специальным методам удаления форм азота, то в очищенной сточной воде может находиться до 20 – 25 мг/л азота общего и 15 – 20 мг/л азота аммонийного. Удаление соединений азота может быть осуществлено как физико-химическими или биологическими методами. В таблице 8.1 приведены методы воздействия на те или иные формы азота, направленные на снижение концентрации азота в очищенных водах.

Таблица 8.1  
**Методы удаления форм азота**

Наименование метода	Удаление форм азота, %			
	Органического	Аммонийного	Нитратного	Общего
Аэрация (отдувка воздухом).	Не удаляется	60-98 (pH > 11)	Не удаляется	50-90
Хлорирование	Не удаляется	80-100	Не удаляется	80-95
Адсорбция активированным углем	50-90	Не удаляется	Не удаляется	80-95
То же с предварительным хлорированием	50-90	80-100	Не удаляется	80-95
Ионный обмен с помощью: синтетических смол цеолитов	80-95 Не значит-но	85-98 85-98	75-90% Не удаляется	70-95 80-95
Электролиз	Не значит-но	70-95	Не удаляется	80-95
Озонирование	Не значит-но	80-95	Не удаляется	80-95
Химическое восстановление	Не значит-но	-	50-90	80-95

Окончание таблицы 8.1

Коагуляция	30-70	5-15(известью)	Не удаляется	20-30
Электродиализ	100	40	40	35-40
Обратный осмос	60-100	60-85	50-85	80-90
Ассимиляция водорослями	Частичная аммонификация	Частичное усвоение клетками		50-80
Ассимиляция бактериями	То же	40-70%	Лимитирующий эффект	30-70
Нитрификация	Лимитирующий эффект	Окисление до нитратов	-	- до 70
Денитрификация	-	-	80-98%	70-95
Почвенная фильтрация	Окисление до аммонийного азота	Окисление до нитратов	денитрификация	40-90
Окислительные пруды	Аммонификация	Частичная нитрификация	денитрификация	20-40%

### *ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ СОЕДИНЕНИЙ АЗОТА*

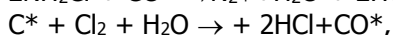
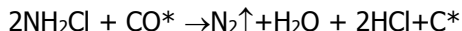
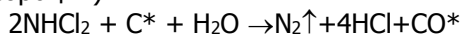
*Отдувка аммиака воздухом* представляет собой модификацию процесса аэрации, используемого для удаления из воды газов. Ионы аммония в сточной воде находятся в равновесном состоянии с аммиаком (летучее соединение) при повышении значения pH до 11,5 равновесие смещается в сторону образования аммиака:  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ , который на станции очистки воды отдувается воздухом при температуре более 15<sup>0</sup>С. Технологически этот способ реализуется следующим образом: в сточную воду добавляют известь, в количестве при котором pH сточных вод составит 10,5 – 11,5, далее воду подают в башенные градирни, куда направляют и воздух. Аммиак переходит в воздух и поступает в атмосферу. Эффект удаления азота может составить 95%. Этот способ прост и надежен, однако он имеет высокую стоимость, эффект понижается при низких температурах, возможны отложения карбоната кальция в трубопроводах, необходимо последующее снижение pH, есть опасность загрязнения атмосферы.

***Хлорирование. При хлорировании воды, содержащей аммонийный азот, в зависимости от значения pH системы, концентрации Cl<sub>2</sub> и азота аммонийного, образуется смесь монохлорамина, дихлорамина, треххлористого и***

**молекулярного азота. Наиболее полное удаление азота аммонийного достигается при соотношении  $Cl:NH_{4(N)} = 7,6:1$  и  $10:1$  при  $pH 5 - 8$  (продукты реакции – свободный азот и дихлорамин). При  $Cl:NH_{4(N)} = (4-5):1$  и высоком  $pH$  образуются в основном монохлорамины, при  $pH$  менее 4 и больших дозах хлора образуется токсичный треххлористый азот. Однако, так как все соединения хлора с азотом в той или иной степени токсичны, то процесс хлорирования доводят до образования молекул  $N_2$ . Избыточный хлор удаляют через гранулированный активированный уголь.**

### **Адсорбция активированным углем с предварительным хлорированием.**

Активированный уголь используют для удаления органических веществ, в том числе и содержащих азот. Активированный уголь не сорбирует аммиак и соли аммония, однако он проявляет достаточно высокую сорбционную способность по отношению к хлораминам (следует отметить, что в данном случае речь идет о хемосорбции):



где  $C^*$  - активированный уголь;  $CO^*$  - поверхностные оксиды на угле.

Хлор следует вводить в воду непосредственно перед поступлением на загрузку, что способствует образованию  $CO^*$  и адсорбции хлорамин. Согласно приведенным уравнениям реакции, видно, что в среду поступает кислота,  $pH$  обрабатываемой воды понижается, следовательно, перед выпуском воды ее необходимо подщелачивать и доводить значение  $pH$  до минимально допустимого значения – 6,5. В процессе хлорирования-адсорбции удаляется в среднем 85 – 91% аммонийного азота со снижением его концентрации в воде с 12 до 0,7 – 1,8 мг/л. При этом удаляется свободный хлор и все хлорамины. Максимальная скорость фильтрования – 15 м/ч. Необходимое время контакта с хлором – 25 минут. Ориентировочная доза хлора – 110 – 150 мг/л.

Преимуществом этого метода является полное превращение аммиака в летучие формы азота, довольно низкие капитальные затраты, одновременное обеззараживание воды. Однако в очищенной воде наблюдается повышение концентрации хлоридов.

Ионный обмен *Использование ионитов позволяет осуществлять непосредственную очистку сточных вод от соединений*

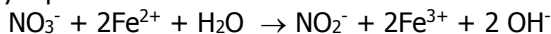
азота. Нитраты удаляются с помощью синтетических анионообменных смол, например дуалита АЛО2-Д, амберлита ИР-45, АВ-17, Эдэ-10П в ОН и Сt -формах. Присутствие в сточных водах хлорид и сульфат-ионов снижает избирательность ионитов в отношении к нитрат-ионам. Для указанных анионитов в Сt -форме при сорбции из нейтральных растворов ряд селективности имеет следующий вид:  $Cl^- < NO_2^- < NO_3^- < SO_4^{2-}$ . Таким образом, селективное извлечение нитрат-ионов возможно на сульфатной форме анионитов. При наличии органических веществ в сточных водах происходит их сорбция, и концентрация (по ХПК) снижается с 33 – 40 мгО/л до 18 – 25 мгО/л. Рабочая емкость анионита, достигаемая при пропускании  $360 \text{ м}^3/\text{м}^3$  (до проскока нитрат-иона в фильтрат в концентрации ПД) составляет  $580 \text{ экв}/\text{м}^3$ , содержание нитрат-ионов в очищенной воде 5 – 10 мг/л. В реальных условиях возможно подвергать очистке от нитратов не все сточные воды, а только их часть. В этом случае продолжительность фильтрационного цикла возрастает. Скорость фильтрования может быть достаточно высокой и составлять 50 – 70 м/ч при продолжительности фильтрационного цикла 12 часов. Аниониты легко регенерируются растворами сульфата натрия, калия или аммония. Регенерационный раствор, насыщенный при рециркуляции нитратом калия или аммония является ценным удобрением. Эффективность метода достаточно высока, например ионный обмен позволяет снизить концентрацию нитратов с 30 – 70 мг/л до 0,1 – 0,5 мг/л. Для извлечения нитрата аммония из сточных вод используют последовательное фильтрование через сильнокислотный катионит и анионит. Для очистки сточных вод от аммонийного азота применяют синтетические органические катионообменные смолы. Многочисленные исследования в области обогащения пищевых добавок для животных биогенными элементами, показали, что для азот аммонийный хорошо сорбируется цеолитами., Кристаллическая решетка матрицы обладает остаточным отрицательным зарядом, который компенсируется катионами с большим ионным радиусом и низким зарядом ( натрий, калий, кальций, барий, рубидий, цезий). Эти катионы располагаются внутри кристаллической решетки и обуславливают ионообменные свойства цеолитов. Для удаления азота аммонийного перспективно использование цеолита, содержащего до 80% кремнезема, например клиноптилолита, в этом случае оптимальное значение рН сточных вод составляет 4 – 8. Наличие органических соединений в сточных водах снижают адсорбционную емкость цеолитов на 25%, поэтому ионный обмен производится после предварительного осветления, фильтро-

вания, биологической очистки. Ионный обмен осуществляется путем фильтрования через ионообменный материал. Скорость фильтрования подбирают из расчета взаимодействия загрузочного материала со сточными водами в течение 6 – 10 мин, обычно скорость фильтрования составляет 5 – 10 м/ч. Регенерацию клинотилолита осуществляют 8% раствором поваренной соли в сочетании с известью.

Электролиз. Для удаления азота аммонийного электролизом сточная вода, прошедшая предварительную очистку от взвешенных веществ, смешивается с морской водой и подвергается электролизу в ячейке с графитовыми электродами. В результате на катоде образуется  $H_2$  и в растворе  $Mg(OH)_2$ , который используется для коагулирования примесей и связывания азота и фосфора в двойную соль  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ , образующейся на аноде  $Cl_2$  обеззараживает воду.

Осаждение аммонийного азота в виде металламмонийфосфата может быть осуществлено и при введении в обрабатываемую воду солей магния, кальция, меди, железа, марганца. Этот метод целесообразно использовать при наличии в воде фосфатов. При использовании солей магния полезно помнить, что наименьшая растворимость  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$  при pH 10,7.

Химическое восстановление применяют для удаления нитритов и нитратов, в качестве восстановителя используют железный купорос:



$NO_2^- + 6Fe^{2+} + 5H_2O \rightarrow NH_3 + 6Fe^{3+} + 7OH^-$ , в качестве катализатора используют медь.

*Биологические методы очистки сточных вод от соединений азота.* Для всех биологических процессов требуется азот в той или иной форме для синтеза клеточных протеинов и нуклеиновых кислот, процесс биотрансформации форм азота подробно рассмотрен в учебном пособии «Теоретические основы очистки природных и сточных вод» (Вильсон Е.В., 2000)

При осуществлении процесса биодеградации органических веществ и нитрификации следует проводить расчет сооружений в следующей последовательности:

1. Определить возможность совместной реализации процесса биодеградации органических веществ и нитрификации в аэротенке, исходя из условия, что при полной нитрификации нагрузка на ил по органическому веществу, не должна превышать 0,1г БПКп/г<sub>ила</sub> сут., и в наиболее благоприятном варианте - 0,05 г БПКп/г<sub>ила</sub> сут. Соответствующее неравенство имеет вид:



$LenQ/a_iV < 0,1$ . Если  $LenQ/a_iV > 0,1$ , предусматривают двухступенчатую биологическую очистку или физико-химическую предочистку.

2. Определить скорость роста нитрифицирующих микроорганизмов с учетом влияющих на процесс факторов – температуры обрабатываемой воды, pH системы, концентрации растворенного кислорода. Определить возраст ила. Особые требования к возрасту ила в системе, где одновременно осуществляются процессы нитрификации и биодегradации органических веществ связаны и с тем, что нитрифицирующий ил является медленно растущим. Экспериментально определено, что при окислении  $1\text{мг/дм}^3$  азота аммонийного прирост для *Nitrosomonas* составляет  $0,13 - 0,04$  мг/л ила, а для *Nitrobacter* –  $0,02-0,07$  мг/л. Для того чтобы не происходил вынос нитрифицирующего ила из системы, его возраст должен быть достаточно высоким, не менее 5 суток (иногда необходимый возраст ила составляет  $15 - 30$  сут). Возраст ила принимают по необходимому возрасту нитрифицирующей – автоτροφной составляющей.

3. Определить продолжительности аэрации для процесса биодегradации органических загрязнений. Скорость биодегradации органических веществ ( $\rho$ ) с учетом возраста ила по формуле:  $\rho = K\epsilon + 0,0417K\rho/\Theta$ , мг/(г·ч), где  $K\epsilon$  – энергетический физиологический коэффициент, мг БПК<sub>полн</sub>/(г·ч) вод;  $K\rho$  – физиологический коэффициент роста микроорганизмов активного ила, мгБПКп/г., для городских сточных и производственных близких к ним по составу,  $K\epsilon = 3,7$  мгБПКп/(г·ч),  $K\rho = 864$  мгБПКп/г.

4. Определить при известной продолжительности аэрации остаточную концентрацию азота аммонийного в очищенной воде:  $C^0_{N-NH_4^+} = (C^i_{N-NH_4^+} + C^e_{N-NH_4^+}) - t_{aэp} a_{iN} \rho_N$ , где:  $a_{iN}$  – рабочая доза нитрифицирующего ила, определяется с учетом скорости его отмирания-  $\beta_N = 0,12 \text{ сут}^{-1}$  и скорости прироста нитрифицирующего ила  $-U_N$ ,

$a_i = U_N / \beta_N ((C^i_{N-NH_4^+} + C^e_{N-NH_4^+}) - C^0_{N-NH_4^+})$ . Если выражение во внутренних скобках обозначить через  $C^{общ}_{N-NH_4^+}$ , и с учетом того, что  $U_N = 1/\Theta\rho$ , то соответственно, необходимое время аэрации для осуществления процесса нитрификации ( $t_{aэpN}$ ) определяется аналогичным образом:  $t_{aэpN} = (N_{en} - N_{ex})\Theta U_N / a_{iN}, \text{ч}$ .

где  $N_{en}$  и  $N_{ex}$  – концентрация азота аммонийного соответственно в исходной и очищенной воде, г/л;  $U_N$  – прирост ила Г<sub>ила</sub>/Г<sub>л·ч</sub>;  $a_{iN}$  – доза нитрифицирующего ила по беззольному веществу, г/дм<sup>3</sup>.

5. Сравнить полученные значения  $L_{ex}$  и  $C^0_{N-NH_4^+}$  с ПДК

для сброса в водоем, если остаточные концентрации по азоту аммонийному и БПК будут превышать установленные нормы предусмотреть сооружения доочистки или увеличить продолжительность аэрации относительно рассчитанной в п. 3..

6. Сравнить концентрацию азота нитратного в очищенной воде с соответствующим нормативным показателем. Если концентрация азота нитратного превышает ПДК, следует осуществить денитрификацию.

Удаление азота нитратов осуществляют в процессе диссимиляционного восстановления – денитрификации.

Последовательность расчетных операций для определения объема денитрификатора может быть принята следующая:

1. Определяют минимальный возраст ила, при котором реализуется процесс денитрификации в оптимальных условиях, при которых скорость денитрификации максимальная:  $1/\Theta_m^d = Y^d \rho_{\max}^d - K^d$ , сут<sup>-1</sup>;

2. Определяют минимальный возраст ила -  $\Theta_m^d$  и расчетный возраст ила -  $\Theta_c^d = SF \Theta_m^d$  сут<sup>-1</sup>; SF = 2 – фактор надежности

3. Рассчитывают удельную скорость денитрификации:  $\rho^d = (1/\Theta_m^d + K^d) / Y^d$  мгN-NO<sub>3</sub>/(г·ч); Для инженерных расчетов рекомендуется использовать величину константы полунасыщения – 0,15 мг/дм<sup>3</sup> N-NO<sub>3</sub>; Y<sup>d</sup> – удельный прирост биомассы, г ила/г N-NO<sub>3</sub>; K<sup>d</sup> – коэффициент отмирания биомассы, сут<sup>-1</sup>, при 20°C: Y<sup>d</sup> = 0,9 г ила/г N-NO<sub>3</sub>; K<sup>d</sup> = 0,04

В справочном пособии к СНиП 2.03.04-85, приводятся значения максимальной скорости денитрификации при применении метанола или этанола, которые соответственно равны 58,8 и 44,9 мгN-NO<sub>3</sub>/(г·ч). Так как максимальные скорости денитрификации относятся к оптимальному режиму процесса (температура около 30°C, pH = 7,0 – 7,5), который в реальных условиях, как правило, не воспроизводится, то скорость денитрификации понижается и изменяется для указанных видов субстратов в основном в диапазоне 6,0 – 11 мгN-NO<sub>3</sub>/(г·ч). Установлено, что скорость денитрификации составила 9,16 – 10,4 мгN-NO<sub>3</sub>/г·ч, при использовании в качестве углеродного субстрата сточных вод пивзавода и 7,5 мгN-NO<sub>3</sub>/г·ч, при использовании метанола. Christensen (штат Калифорния) установил, что в качестве альтернативного метанолу углеродного питания могут быть использованы органические кислоты, в частности очень эффективным для денитрификации является смесь летучих кислот в сточных водах фабрики промежуточных нейлонов. Скорость денитрификации достигала 15 мгN-NO<sub>3</sub>/г·ч при 20°C и 4,17 мгN-NO<sub>3</sub>/г·ч при 10 °C. Скорость процесса

денитрификации при использовании в качестве углеродного питания исходных сточных вод при температуре сточных вод 21 °С, в среднем составила 2,9 мг N-NO<sub>3</sub>/г<sub>ила</sub>·ч

4. Определяют остаточную концентрацию азота нитратов (C<sub>N-NO<sub>3</sub></sub>), которая может быть достигнута в данных условиях, по уравнению Михаэлиса-Ментен:

$$\rho^d = \rho_{\max}^d (C_{N-NO_3} / (K^d + C_{N-NO_3})) \text{ мгN-NO}_3/(\text{г}\cdot\text{ч}), \text{ откуда}$$

$$C_{N-NO_3} = (\rho^d K^d / \rho_{\max}^d) / (1 - (\rho^d / \rho_{\max}^d)), \text{ мг/дм}^3;$$

5. Продолжительность процесса денитрификации (t, ч) рассчитывают по уравнению:  $t = \Delta C_{N-NO_3} / \rho^d a^d$ , ч,

где:  $\Delta C_{N-NO_3}$  – разность концентрации азота нитратного до и после процесса денитрификации;  $a^d$  – доза денитрифицирующего ила по беззольной части, г/дм<sup>3</sup>. Доза денитрифицирующего ила должна быть определена с учетом баланса скоростей прироста и отмирания ила. В справочном пособии к СНиП 2.04.03.-85, в табл. 22 приведены рекомендуемые значения дозы денитрифицирующего ила. Средние значения денитрифицируемого ила, принимаемые для расчета при исходной концентрации нитратов 50 – 100 мг/дм<sup>3</sup>, составляют 1,0 – 2,0 г/дм<sup>3</sup>.

6. Объем сооружения (V, м<sup>3</sup>) определяют по формуле:  $V = Qt$ , м<sup>3</sup>,

где: Q – производительность сооружений по сточным водам, м<sup>3</sup>/сут; t – продолжительность денитрификации, сут.

Процесс денитрификации может быть осуществлен в результате чередования режимов (аэробного и анаэробного) в одном и том же сооружении (например, по типу сооружений Bio-Denitro) или параллельно с нитрификацией (симультанная денитрификация). Осуществление денитрификации возможно как при использовании систем с активным илом, так и с прикрепленной микрофлорой. Данные по схемам денитрификации приведены по данным «Справочника по современным технологиям очистки природных и сточных вод и оборудованию», выпущенному Отделом по Датскому Сотрудничеству в Области Окружающей Среды в Восточной Европе.

### Симультанная денитрификация

Симультанная денитрификация обычно осуществляется в сооружениях с внутренней циркуляцией (окислительные каналы и пр.), причем нитрификация так же как и денитрификация, протекает в одном и том же резервуаре, одновременно или с переменной фаз аэрирования/перемешивания. Схема процесса показана на рис. 8.1.

### Аэрация + Денитрификация

### Отстаивание

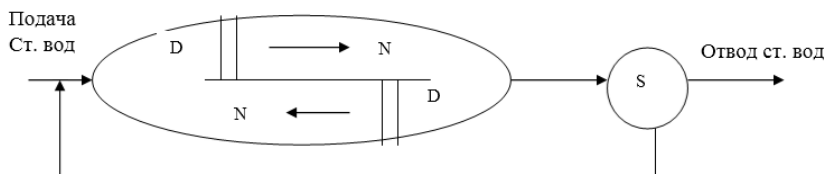


Рис. 8.1. Удаление соединений азота методом симультанной денитрификации: S –отстойник; D – денитрификатор; N- зона нитрификации (аэрации)

Определенные зоны аэротенка эксплуатируются при низких концентрациях растворенного кислорода ( $0,1 - 0,3 \text{ мг/дм}^3$ ). При использовании поверхностных аэраторов нитрификация осуществляется в аэробных зонах (после аэраторов), в то время как денитрификация – в анаэробных зонах (до аэраторов). Существенным недостатком этих сооружений являются ощутимые колебания эффективности процесса нитри-денитрификации при значительной неравномерности поступления сточных вод. В подобных случаях в аэробных или анаэробных условиях может находиться весь объем резервуара, а не его определенная часть, что влечет за собой снижение эффективности удаления соединений азота. Возможным решением данной проблемы является регулирование интенсивности аэрирования окислительных каналов (аэротенков и пр.) в зависимости от концентрации соединений азота в иловой смеси, которая определяется соответствующей аналитической аппаратурой. В основе расчета сооружения лежит расчет объема нитрификатора с учетом необходимого возраста ила для полной нитрификации при минимально возможной температуре. При расчете объема денитрификатора учитывают скорость процесса при данном источнике органического углерода, требуемой степени удаления азота нитратов и температуры процесса. Эффективность удаления БПК более чем на 95%, содержание общего азота может быть снижено до  $5 - 10 \text{ мгN/л}$ . Эти сооружения могут быть укомплектованы оборудованием по химическому удалению фосфора, концентрация которого может быть в этом случае доведена до  $1 \text{ мгP/л}$  (и менее).

Пост-денитрификация в системах с активным илом. *В этом процессе сточные воды сначала поступают в аэротенк, где происходит снижение БПК и азота аммонийного. Затем вода поступает в резервуар, работающий в анаэробных условиях, где нитраты*

образовавшиеся в предыдущем сооружении, восстанавливаются в процессе денитрификации (рис. 8.2). Для предотвращения сброса очищенной сточной воды с высокой концентрацией азота аммонийного после денитрификатора, может возникнуть необходимость установки дополнительного аэрируемого резервуара.

Согласно опыту эксплуатации эта схема используется много лет в западной Европе (особенно в Швеции). Эффективность удаления азота зависит от количества подаваемой органики. На удаление одного кг азота необходимо добавить от 4 до 6 кг ХПК. Удаление органических веществ составляет около 95% по БПК<sub>полн.</sub>. В комбинации с химическим осаждением этот способ дает возможность добиться высокого качества очистки воды. В качестве недостатка следует отметить, что необходимость в дополнительном органическом субстрате и функционировании новой иловой системы приводит к увеличению прироста ила. 1 кг ХПК обуславливает прирост 0,25 кг биомассы (трудноокисляемая органика); 0,4 – 0,5 кг биомассы (легкоокисляемая органика). В качестве оборудования необходимы системы с активным илом, аэротенк, система аэрации, система перемешивания, отстойник, насосы возврата активного ила, насосы отвода избыточного активного ила, устройство дозирования реагента

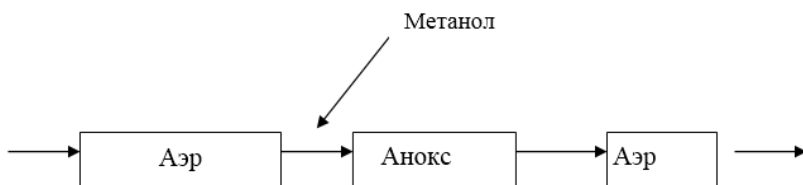


Рис. 8.2 Удаление соединений азота методом пост-денитрификации

Предварительная денитрификация – рециркуляционный метод. По данной технологии денитрификация происходит в первом резервуаре с аноксичными условиями, куда и подается исходная сточная вода и возвратный ил (рис. 8.3). Нитрификация происходит в следующем резервуаре, в котором поддерживаются аэробные условия. Для удаления азота нитратного, последний должен быть возвращен из нитрификатора (B + N) в денитрифицирующий резервуар (DN). При работе в данном режиме, концентрация нитратов в потоке, поступающем в DN невелика и равна концентрации данного вещества в очищенной сточной воде.

Уравнение материального баланса аноксичного и анаэроб-

ного реактора показывает, что процент изъятия азота может быть подсчитан как функция рециркуляции R (коэффициент рециркуляции определяется как отношение объема сточной воды, поданной из нитрификатора в денитрификатор к объему поступающей сточной воды). Эффективность работы сооружения может быть определена по формуле:

$$\% \text{снижения} = 100(N_N - N_{\text{выход}})/N_N = 100N_{DN}/N_N = 100R/(R+1),$$

где  $N_N$  – количество азота, которое нитрифицировано в нитрификаторе, мг/л;  $N_{\text{выход}}$  – количество азота нитратного на выходе из сооружения, мг/л;  $N_{DN}$  – количество азота подлежащего денитрификации. Данное уравнение показывает, что при  $R=6$  азот может быть удален на 85%. Однако на практике степень рециркуляции может быть и меньше, так как часть азота удаляется одновременно при аэробных условиях в нитрификаторе и во вторичном отстойнике. Эта схема может быть более гибкой, если установить промежуточный резервуар, способный работать как в аэробном, так и в анаэробном режиме. На практике установлено, что коэффициент рециркуляции зависит от требуемой степени очистки по нитратам. 100% рециркуляция обеспечивает 50% денитрификацию, 200% рециркуляция – 67%. При соотношении ХПК/N на входе в денитрификатор более 7 – 8, можно достичь содержания общего азота в очищенной воде – 4 – 8 мг/л. При осуществлении этого процесса БПК снижается более чем на 95%. Показано, что при объединении биологического метода с химическим осаждением можно добиться полного удаления фосфора. Недостатком этого метода является необходимость обеспечения большой степени рециркуляции, что влечет за собой увеличение эксплуатационных затрат.

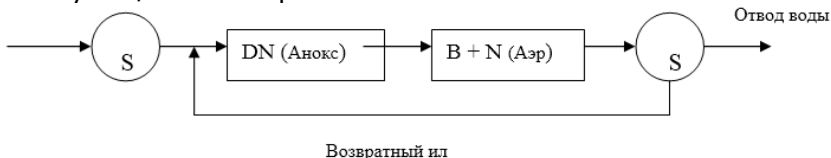


Рис. 8.3. Удаление соединений азота методом рециркуляции S – отстойник, DN- денитрификатор, B + N – зона аэрации

Альтернативная нитри-денитрификация – метод Био-Денитри. При осуществлении данного метода в работе находятся два резервуара периодического действия: денитрификатор (резервуар работает в анаэробных условиях, осуществляя прием сточной воды) и нитрификатор (аэробный реактор, куда поступа-

ет сток из денитрификатора). Два резервуара, в которые может подаваться сточная вода, связаны между собой (трубопровод, водослив и пр.) и оснащены механическими водосливами, которые совместно с системой подачи воды определяют направление потока внутренней циркуляции. На рис. 8.4 схематично показаны фазы работы нитри-денитрификатора по этой схеме.

Рабочий цикл состоит из четырех (шести) фаз, продолжительностью от 2 до 4 часов каждая, в течение которых направление внутрициркуляционного потока, как и режим резервуаров (аэробный-аноксичный) регулируется автоматически. В фазе А сточная вода поступает в резервуар 1 (аноксичный режим), где азот нитратный накопленный за предыдущие аэробные фазы работы восстанавливается до молекулярного азота. В фазе А иловая смесь поступает из резервуара 1 в резервуар 2, при этом возможны «проскоки» потоков как исходной сточной воды, так и возвратного ила. Резервуар 2 работает в аэробном режиме, то есть происходит окисление азота аммонийного и деструкция органических веществ, оставшихся от предыдущей (аноксичной фазы работы). Во время фазы А концентрация азотанитратного снижается в резервуаре 1 и увеличивается в резервуаре 2. Продолжительность данной фазы определяется скоростью денитрификации в резервуаре 1 и допустимой остаточной концентрацией нитратов. Так как сточная вода подается в резервуар 1, то концентрация азота аммонийного в этом сооружении увеличивается, таким образом возникает необходимость в окислении азота аммонийного, что и происходит в фазе В, во время которой оба сооружения работают как нитрификаторы, а сточная вода подается в резервуар 2. Продолжительность фазы В определяется скоростью нитрификации и концентрацией азота аммонийного в резервуаре 1. Фаза С – вторая основная фаза цикла. Направление внутрициркуляционного потока – из резервуара 2, работающего в режиме денитрификатора, в резервуар 1, работающего в режиме нитрификатора. Фаза D – вторая промежуточная фаза цикла, аналогична фазе В. Суммарная продолжительность описанных работ: 3 – 6 часов. Процесс Bio-Denitro легко управляем относительно распределения объемов между нитри-денитрификаторами. Варьируя продолжительность фаз А и В, можно достичь 50 – 100% удаления азота. Если фазы В и D протекают в анаоксичных условиях, то объем денитрификатора может достигать 60% от всего объема. При расчете объемов сооружений учитывают возраст ила при минимальной температуре, рассчитанный на полную нитрификацию. При расчете объема денитрификатора учитывают источник органиче-

ского углерода, требуемую степень удаления азота нитратного. Данный метод получил широкое распространение с начала 70 г. 20 в. В мире работает большое количество установок, производительностью, соответствующей 500 – 1000 000 условных жителей. Работа сооружений может быть автоматизирована путем установки контролирующего «on line» оборудования, что дает возможность добиться очень высокого качества очистки. При реализации этой схемы удаление азота общего доводится до достижения концентрации 3 – 5 мг/л. удаление БПК более, чем на 95%.

*Денитрификация в реакторах периодического действия.* При использовании реакторов SBR биоокисление и отстаивание активного ила осуществляется в одном и том же резервуаре, например, сначала резервуар эксплуатируется в режиме аэротенка, а затем отстойника. Схематично процесс представлен на рис. 8.5. При расчете объема резервуара определяется объем необходимый для протекания процесса нитрификации (с учетом необходимого возраста ила, обеспечивающего нитрификацию при наиболее низких температурах) и объем, необходимый для осуществления денитрификации (с учетом скорости процесса при данном виде органического субстрата, необходимой степени удаления азота нитратного и температуры процесса). Удаление органических загрязнений по БПК может быть осуществлено более чем на 95%, содержание общего азота может быть снижено до 3 – мг/л. Следует отметить, что для работы данных установок в режиме трансформации и удаления форм азота, требуется устройство усреднителя по расходу или, по крайней мере, два реактора SBR.

Реактор работает следующим образом: заполнение – 2,5 ч, сточная вода закачивается в резервуар, эксплуатируемый нитриденитрификации (попеременно); аэрация – 0,5 ч – деструкция органических соединений; отстаивание 0,5 – 1,5 ч, активный ил отстаивается и избыточный ил при необходимости может быть удален; опорожнение – 0,5 – 1,5 ч, очищенная вода отводится из сооружения; состояние покоя – 0,5 ч, эта фаза используется в случае значительного колебания в притоке сточных вод.



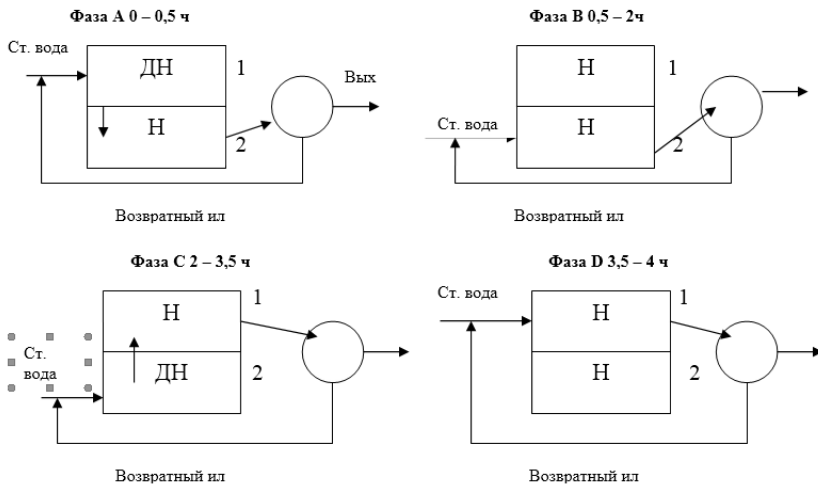


Рис. 8.4. Удаление азота методом Bio-Denitro

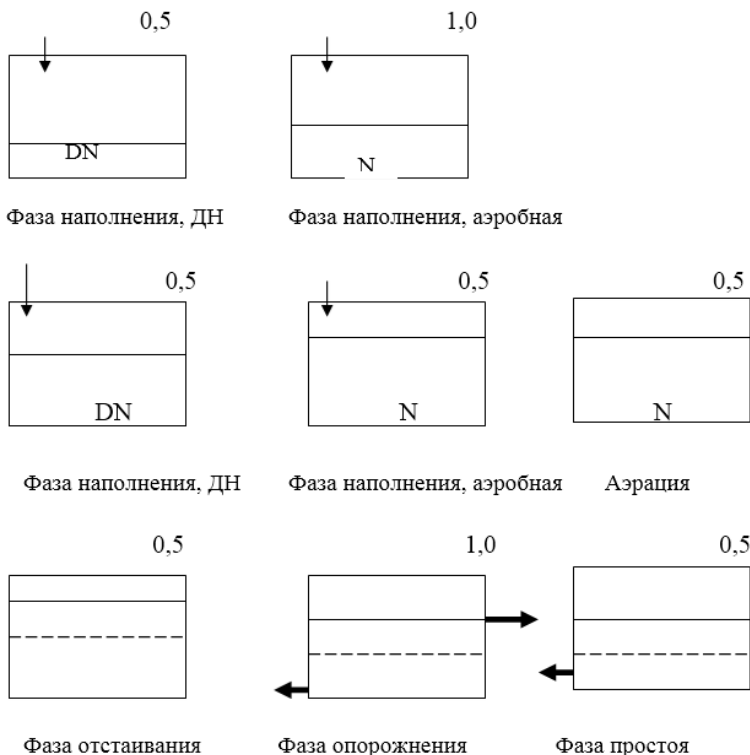


Рис. 8.5. Фазы работы сооружения типа SBR в режиме нитри-денитрификации

Предварительная денитрификация в биофильтрах. *Предварительная денитрификация в биофильтрах может быть совмещена с любым типом сооружений, работающим как нитрификатор, откуда нитратный поток (отстоянный или фильтрованный) подается на вход в биофильтры, где будет происходить процесс денитрификации. В качестве углеродного субстрата могут быть использованы исходные сточные воды. Как и для любой рециркуляционной системы эффективность процесса зависит от степени рециркуляции.*

Разновидностью процесса предварительной денитрификации с использованием биофильтров является система BIOSTYR, в которой система аэрации расположена в центре загрузки (движение воды снизу вверх). Таким образом, сооружение разделено на аноксичную (нижнюю) и аэробную (верхнюю) части. В подобном сооружении устраивается только внутренняя рециркуляция (за счет аэрации), и, при наличии достаточного количества легкоокисляемых органических соединений, азот может быть удален полностью. В качестве загрузки этого биофильтра используют керамзит или гранулы полистирола. Принцип работы биофильтра представлен на рис. 8.5.

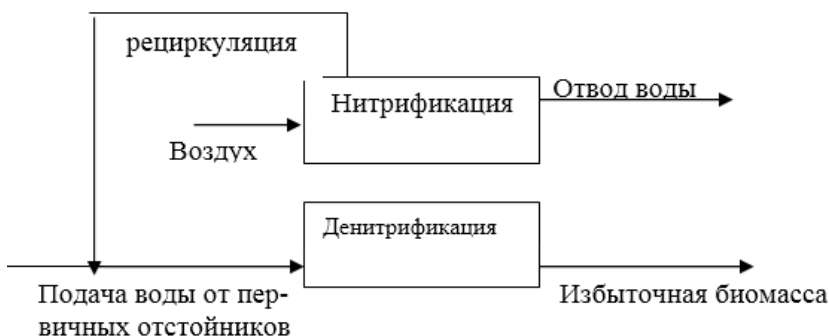


Рис.8.5. Принцип денитрификации в биофильтрах BIOSTYR системы

Общие принципы проектирования этих сооружений не разработаны. Обычно используют следующие параметры: нагрузка по нитратам ( $0,3 - 1,0 \text{ кг/м}^3$  в сутки) и гидравлическая нагрузка ( $3 - 15 \text{ м}^3/\text{м}^2$  в час). Подобные установки появились в конце 1980 –х годов, на сегодняшний день работает более 1000 установок, очищающих сточные воды, образующиеся от 500 до 1 500 000 условных жителей. Глубина очистки зависит от степени рециркуляции

(100% рециркуляции обеспечивает максимум 50% денитрификацию; 200% - 67% ). При соотношении ХПК/N более 8 может быть достигнуто и более эффективное удаление азота. Затраты на электроэнергию в данном случае сопоставимы или немного выше по сравнению с затратами системы с активным илом.

## 9. ДЕФОСФОТИЗАЦИЯ

Фосфор входит в состав органических и неорганических соединений, формирующих состав сточных вод. Он является незаменимым элементом в метаболизме микроорганизмов, так как в процессах окислительного или субстратного фосфорилирования включается в состав молекулы АТФ, аккумулирующей значительное количество биологически используемой энергии. Кроме этого фосфор включается микроорганизмами в процессе метаболизма в состав клеточной ткани. Однако потребление фосфора клетками в обычном (классическом) для очистки сточных вод режиме весьма ограничено ( в сухом веществе клеток содержится  $P_2O_5$ - 4%): В биологически очищенных сточных водах остаточная концентрация фосфора зависит от глубины очистки и выноса активного ила или биопленки из вторичных отстойников, в большинстве случаев концентрация фосфора в очищенной сточной воде составляет 1 - 5 мг/дм<sup>3</sup>, если в исходных сточных водах концентрация общего фосфора более 15 мг/дм<sup>3</sup>, на выходе из сооружений концентрация фосфора может быть более 8 мг/дм<sup>3</sup>.

Автором была определена степень удаления фосфора в процессе биологической очистки хозяйственно-бытовых сточных вод, а также производственных сточных вод сырзавода (ст. Крыловская, Краснодарский край) и мясокомбината (г. Ростов-на-Дону). Результаты исследований представлены в таблице 9.1.

Таблица 9.1

### Изменение концентрации фосфатов в процессе биологической очистки

Исследуемый объект	Место отбора проб	Значения показателей				
		ХПК, мгО/ дм <sup>3</sup>	O <sub>2</sub> , мг/ дм <sup>3</sup>	pH	T, °C	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , мг/ дм <sup>3</sup>
Городские сточные воды (г. Ростов-на-Дону)	Исх.	300-400	Отсут.	6,8-7,5	22-23	8-10,3
	Очищ.	66-100	3,8-4,2	7,2-7,7		
Сточные воды сырзавода «Крыловской»	Исх.	900-1600	Отсут.	5,9	22	55-60
	Очищ.	100-200	2	6,25		
Сточные воды мясокомбината (г. Ростов-на-Дону)	Исх.	900	Отсут	7,5	23	25-33
	Очищ	50-60	3,2	7,8		

Снижение концентрации фосфора до ПДК (0,6 мг/дм<sup>3</sup> по ортофосфатам; 0,2 мг/дм<sup>3</sup> по фосфору) требует дополнительных мероприятий. Первые технологии биодефосфотизации были направлены на повышение степени поглощения фосфора илом и выведении его из системы вместе с избыточным илом. В схеме двухступенчатых аэротенков этот метод реализуют следующим образом. Активный ил аэротенков первой ступени ("молодой" ил) содержит 2 - 3 % фосфора, интенсивный прирост ила позволяет осуществить усиленное выведение фосфора с избыточным илом. Глубокое удаление фосфора может быть реализовано модифицированным биологическим методом с использованием аэробных и анаэробных процессов. При такой схеме активный ил из вторичных отстойников подвергают анаэробной обработке в кислой среде в специальных емкостях, после чего возвращают в аэротенк. В этом случае ил приобретает способность повышенной аккумуляции фосфора. Однако данный метод предполагает использование серной или уксусной кислоты (в результате подкисления иловой жидкости скорость высвобождения фосфора из ила повышается), при этом происходит резкое снижения рН обработанной иловой жидкости, для восстановления оптимального для биологической очистки значения рН, иловую смесь предлагается аэрировать.

Основные тенденции развития технологий очистки сточных вод от соединений фосфора заключаются в совершенствовании физико-химических и биологических методов.

Наиболее эффективный способ биологического удаления фосфора, получивший развитие в настоящее время, заключается в культивировании сообщества микроорганизмов *Acinetobacter*, которые способны аккумулировать фосфора больше, чем нужно на прирост (до 10 –30% по сухому веществу клетки). Эти микроорганизмы обычно присутствуют в активном иле, но в незначительных количествах из-за низкой скорости прироста. Суть процесса дефосфатизации состоит в том, что *Acinetobacter* в анаэробных условиях способны потреблять ЛЖК, используя для этого энергию полифосфатных связей, при этом фосфор полифосфатов поступает в среду. В следующей аэробной зоне, запасенные ЛЖК окисляются, участвуя в образовании нового конструктивного материала клеток. Фосфор из среды активно поглощается клеткой с образованием полифосфатов, обладающих высокоэнергетическими связями, которые в свою очередь в последующих анаэробных условиях служат источником энергии для накопления и трансформации ЛЖК (рис.9.1). Цикл повторяется до тех пор, пока накопленные в клетке фосфаты не будут выведены из сооруже-

ния с избыточной биомассой.

Для создания оптимальных условий, *Acinetobacter* следует обеспечить соответствующим субстратом - низкомолекулярными летучими жирными кислотами (ЛЖК). ЛЖК в требуемом количестве могут быть получены в анаэробной зоне, устроенной либо в начале сооружения, либо в специальном анаэробном биореакторе, в который подают активный рециркуляционный ил. В анаэробной зоне происходит гидролиз поступающей сточной воды, возможна также подача осадка из первичных отстойников. Процесс удаления фосфора ингибируют нитраты. Если в анаэробной зоне обрабатываемая вода содержит нитраты, то возможен процесс денитрификации, для бактерий-денитрификаторов предпочтительным органическим субстратом являются ЛЖК, которые в свою очередь необходимы и микроорганизмам *Acinetobacter*, таким образом, возникает конкуренция и *Acinetobacter* начинают поглощать ЛЖК только после удаления нитратов, следовательно, если концентрация ЛЖК была достаточно велика, то денитрификация и высвобождение фосфора могут протекать в одном и том же сооружении.

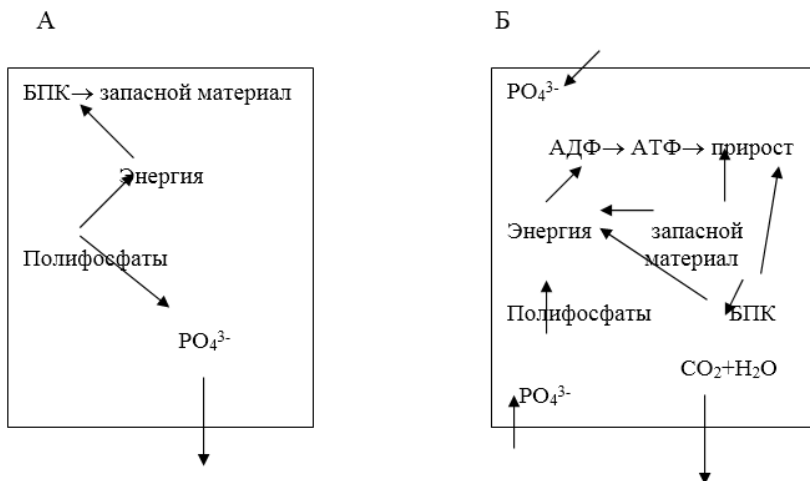


Рис. 9.1 . Принцип биоудаления фосфора : А – анаэробная зона (БПК – ЛЖК); Б – аэробная зона

Сотрудниками МосводоканалНИИпроекта (А.Н. Эпов, Л.С. Савельева, 2000 г.) была разработана технологическая схема биологического удаления фосфора с ацидофикаторами. Схема совмещает получение легкоокисляемой органики и ЛЖК как в процессе ацидофикации воды, так и в процессе ацидофика-

ции осадка (рис. 9.2). Первая ступень очистки работает по принципу высоконагружаемой ступени (А ступень) широко применяемой в А-В технологии. Здесь при времени контакта 5 минут и нагрузке на ил более 2 г БПК/гСВ ила в сутки происходит изъятие основной части взвешенных и коллоидных веществ. Далее иловая смесь поступает в отстойники 1 ступени для илоразделения. Рециркуляционный ил с низким коэффициентом рециркуляции направляется в голову сооружений, чем обеспечивается дополнительное выделение грубодисперсных веществ. Избыточный ил А ступени направляется в уплотнитель-ацидофикатор, где в условиях постоянной внутренней рециркуляции происходит выработка летучих жирных кислот и легкоокисляемой органики. Осветленная надосадочная жидкость, насыщенная ЛЖК смешивается с осветленными сточными водами из первичного отстойника, смесь поступает на вторую ступень очистки. В результате данной обработки происходит оптимизация соотношения субстратов по легкоокисляемой органике, азоту и фосфору. При этом дополнительно выработанное количество ЛЖК интенсифицирует процесс биоудаления фосфора, легкоокисляемая органика повышает скорость денитрификации. Общее снижение БПК и взвешенных веществ позволяет снизить общую нагрузку на ил с меньшими необходимыми объемами аэротенка. Вторая основная ступень очистки построена по принципу МУСТ процесса. В ходе очистки согласно данным исследований из воды в первой ступени и ацидофикации ее избыточного ила удаляется до 70% трудноокисляемой органики и вместо нее поступает 50-70 мг/дм<sup>3</sup> легкоокисляемой органики. В результате происходит процесс, названный предварительной субстратной модификацией органики перед поступлением в МУСТ процесс. В результате удается на 40% увеличить удельное содержание в биомассе микроорганизмов *Acinetobacter* и в 1,5 раза микроорганизмов-нитрификаторов, что очень важно, так как позволяет увеличить скорость нитрификации и сократить время наиболее длительного процесса. Однако, на практике возникает довольно часто ситуация при которой эффективность биодефосфотизации оказывается недостаточной и прежде всего это связано с низким содержанием органических веществ в исходной сточной воде и довольно высоким содержанием фосфора. Тем не менее, даже в этом случае использование процесса биодефосфотизации является рациональным так как позволяет значительно сократить расход реагентов на процесс химического удаления фосфатов.

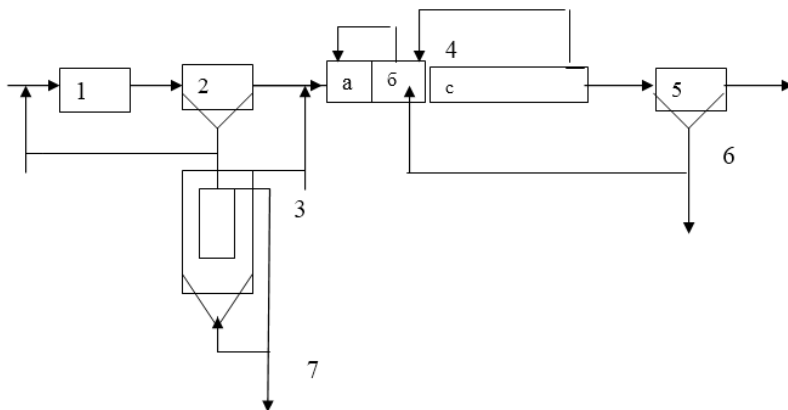


Рис. 9.2. Процесс биодефосфотизации с ацидофикацией осадка: 1 – аэрируемый биофлокулятор; 2 – Отстойник; 3 – Реактор-ацидофикатор; 4 – аэротенк, а – анаэробная зона, б – зона денитрификации, с – зона нитрификации; 5 – вторичный отстойник; 6 – вывод избыточного ила; 7 – вывод осадка

*Физико-химические методы дефосфотизации* основаны, на использовании реагентов (солей алюминия, железа или извести), вводимых в сооружения биологической очистки или в очищенную воду и аккумулярующих (адсорбирующих) на хлопьях образующихся продуктов гидролиза фосфаты. Эффективность изъятия фосфатов обусловлена практически только дозой вводимого реагента. Низкие дозы реагента - до  $1 \text{ мг/дм}^3$ , не приводят к удалению соединений фосфора. Типы сооружений для химического удаления фосфора (по справочнику современные технологии очистки природных и сточных вод и оборудование, 2002г) принимают следующие – стадия предварительной обработки (предварительная коагуляция); стадия биологической очистки (симультанное осаждение); обработка очищенной сточной воды (пост-обработка, контактная коагуляция, коагуляция с последующим отстаиванием), схема приведена на рис. 9.3.





Рис. 9.3. Схема и наименование различных вариантов химического удаления фосфатов

*Предварительная коагуляция* применяется при различных схемах очистки воды с целью снижения нагрузки на стадию биологической очистки. В этом случае коагулянт подается в той точке технологической схемы процесса, где значительная турбулентность потока сможет обеспечить равномерное перемешивание реагента со сточной водой перед подачей последней в первичные отстойники. Схема может быть дополнена камерой хлопьеобразования, что позволит оптимизировать процесс хлопьеобразования. Процесс коагуляции, возможно, также проводить непосредственно в распределительной трубе самого отстойника, целесообразно в этом случае подавать воду под слой взвешенного осадка, в результате можно достигнуть быстрого укрупнения хлопьев и снизить их проскок в осветленную воду. Использование этого способа дефосфотизации на практике, позволило снизить концентрацию фосфатов на 80 – 90% при одновременном снижении БПК на 40 – 65% и взвешенных веществ на 75 – 80%.

Снижение концентрации органических веществ может быть как благоприятным для дальнейшей биологической очистки, так и негативным. Если концентрация органических веществ высокая, например более 1000 мгО<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup> (что характерно для сточных вод мясокомбинатов), то такой способ дефосфотизации можно признать благоприятным, если исходная концентрация органических веществ не велика, то дополнительное снижение может привести к нарушению оптимального соотношения БПК/N, и усложнить процесс денитрификации, а также снизить долю азота аммонийного ассимилирующегося в клетках бактерий. Также отмечено, что высокое содержание взвешенных веществ осложняет

адсорбцию фосфатов. В справочном пособии к СНиП 2.04.03-85 указано, что при введении реагентов на ступени механической очистки сточных вод, одновременно имеет место значительное снижение концентрации органических и других загрязняющих веществ, поэтому предварительное осаждение фосфатов целесообразно применять для очистки производственных и смеси городских и производственных сточных вод с величиной БПКп более 400 мг/л, а также при перегрузки очистных сооружений.

*Симультанное осаждение* - в этом случае удаление фосфора происходит в тех же сооружениях, что и биологическая очистка воды. Образовавшиеся после введения реагента малорастворимые фосфаты металлов входят в состав активного ила, и в дальнейшем выводятся из системы вместе с избыточным активным илом. Подача реагента чаще всего осуществляется в аэротенк. При использовании данного метода значительно возрастает количество образующегося осадка, что, несомненно, должно быть принято во внимание при проектировании сооружений стадии биологической очистки, так как в противном случае произойдет снижение возраста ила. «Химический осадок» составляет 10 – 20% от количества работающей биомассы. Преимуществом этого метода является существенное улучшение седиментационных свойств активного ила, что в свою очередь позволяет увеличить концентрацию биомассы в системе и снизить производительность обезвоживающего оборудования. Практикой использования этого метода, установлено, что ожидаемая концентрация фосфатов на выходе из сооружений составляет менее 1 мг/дм<sup>3</sup>. Отмечено также, что при осуществлении этого способа происходит одновременное снижение щелочности, что обычно не является лимитирующим фактором, однако при очистке сточных вод с пониженной щелочностью, данный факт должен быть принят во внимание. Дозу коагулянта в случае симультанного осаждения более сложно определить, так как хлопья коагулянта сорбируют не только фосфаты, но и взаимодействуют с поверхностью активного ила и доза коагулянта, как правило, повышается. В этом случае доза реагента может быть определена по формуле  $S_{\text{реаг}} = K C_{\text{Ср}_{\text{общ}}}$  (справочное пособие к СНиП 2.04.03-85, 1989г), где  $K$  - коэффициент увеличения стехиометрического соотношения, вычисленный с учетом определения по стандартным методикам содержания общего фосфора ( по  $\text{PO}_4^{3-}$ ) и металлов реагентов (по оксиду металла), величина  $K$  может быть определена по табл. 24 справочного пособия к СНиП 2.04.03-85  $C_{\text{Ср}_{\text{общ}}}$  - концентрация общего фосфора в поступающей воде, мг/дм<sup>3</sup>. При отсутствии данных о concentra-

ции общего фосфора в обрабатываемой воде, ориентировочно можно принять  $C_{\text{робщ}} = (2-3)C_{\text{рО4}^3}$ . С целью эффективного использования реагента и с учетом его влияния на активный ил рекомендуется введение сернокислого железа (П) в начало аэротенка, сернокислого железа (Ш) - перед вторичным отстойником, сернокислого алюминия в конце аэротенка. При использовании сернокислого алюминия для уменьшения концентрации взвешенных веществ в очищенной воде следует добавлять полиакриламид, ориентировочная доза ПАА - 0,2 - 1 мг/дм<sup>3</sup>. Введение ПАА осуществляется в иловую смесь перед вторичным отстойником. Введение реагента на ступени биологической очистки позволяет снизить содержание в воде общего фосфора до 85%, растворимых фосфатов до 95%. Следует учитывать и тот факт, что введение реагентов на ступенях биологической очистки может либо интенсифицировать процесс очистки, либо замедлять его. Степень влияния зависит от дозы реагента, приходящегося на 1 г беззольного вещества ила в аэротенке. Подавление биологического процесса начинается при нагрузках по реагенту более 5 - 9 мг Me<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на 1г беззольного ила. Более глубокое удаление общего фосфора (до 90 - 95%) достигается в процессе доочистки сточных вод фильтрованием.

*Пост-коагуляция* – для данного процесса характерна подача реагента в уже очищенную воду перед отдельно стоящим сооружением (предназначенным для выделения в осадок твердой фазы), после стадии биологической очистки воды. Помимо широко известного отстаивания, для удаления образовавшегося осадка могут также применяться фильтрация, флотация и процесс модернизированного отстаивания.

*Пост-коагуляция с последующим отстаиванием.* Коагулянт добавляется либо в «поток» либо в смеситель. Для повышения эффективности процесса могут быть использованы и флокулянты. Процесс разделения фаз происходит в отстойнике. Камеру хлопьеобразования рассчитывают из условия гидравлического времени пребывания 5 – 10 мин в сооружении. Отстойники обычно рассчитывают по нагрузке на поверхность, которая должна обеспечить приемлемое осаждение взвеси. Величина гидравлической нагрузки варьируется в зависимости от состава воды, типа используемого реагента, температуры воды и др. Вертикальный отстойник рассчитывается на нагрузку 0,6 – 0,7 м<sup>3</sup>/м<sup>2</sup> в час, горизонтальный - на 1 – 1,5 м<sup>3</sup>/м<sup>2</sup> в час, глубина отстойника подбирается из расчета гидравлического времени пребывания – 3 – 3,5 часа. Повышение эффективности работы отстойников может быть

достигнуто при использовании тонкослойных модулей. Такая схема позволяет достигать концентрации фосфатов на выходе менее  $0,5 \text{ мг/дм}^3$ .

*Пост-обработка контактной коагуляцией* - добавление реагента на стадии фильтрования позволяет повысить эффективность изъятия фосфора и можно добиться очень низких концентраций фосфора в фильтрате. В фильтрах возможно как нисходящее, так и восходящее движение воды. В качестве реагентов используют известь, соли алюминия и трехвалентного железа. Ориентировочная доза реагента в этом случае составляет два атома металла на одну молекулу ортофосфата. Практика эксплуатации фильтров с нисходящим движением воды показала, что в этом случае необходимо более часто регенерировать загрузку.

*Пост-обработка с применением процесса Actiflo.* Этот процесс включает в себя особенности коагуляции и модифицированного отстаивания. В флокулах осадка содержится фракция песка, что утяжеляет частицы твердой фазы. Схематично процесс показан на рис. 9.4. Подаваемая на данную стадию обработки вода, первоначально проходит через тонкое сито (процеживатель), а затем поступает в первую секцию смесителя, также подается песок, отмытый на гидроциклоне. Коагулянт вводится в поток перед первой секцией смесителя. В этой секции происходит образование микрохлопьев осадка, которые сорбируют как растворенные, так и нерастворенные загрязнения (в том числе и ортофосфат). Во вторую секцию смесителя для интенсификации процесса подается флокулянт. Помимо флокулянта, гидравлическая крупность частиц твердой фазы существенно увеличивается благодаря включениям фракций песка, что выражается в увеличении скорости осаждения хлопьев. Существенным фактором интенсификации процесса является и наличие в сооружении тонкослойных модулей. При осуществлении этого процесса скорость прохождения воды через тонкослойные модули принимается  $80 - 120 \text{ м/час}$ . По сравнению с обычной коагуляцией и последующим отстаиванием скорости потока увеличены ориентировочно в 80 раз, что делает установку чрезвычайно компактной. На этапе пост-обработки эффективность изъятия фосфатов обусловлена практически только дозой вводимого реагента. Низкие дозы реагента - до  $1 \text{ мг/дм}^3$ , не приводят к удалению соединений фосфора.

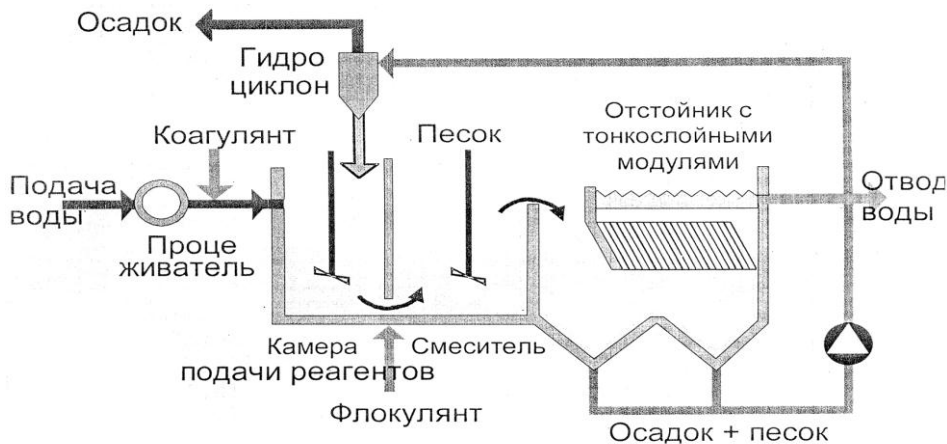


Рис. 9.4. Схема метода дефосфотизации «Пост-обработка с применением процесса Actiflo»

В области совершенствования реагентного удаления фосфора, согласно литературным данным, предлагается использовать псевдооживленный слой реагента, содержащего фосфат кальция, с выводом из воды фосфора в присутствии ионов кальция при этом контролируется величина pH (8,5 -11), влияющая на растворимость фосфатов кальция. Предлагается также обработка воды железосодержащим веществом, представляющим смесь железных и медных стружек. Авторы заявки № 0354 401(EP), предлагают осаждают фосфаты, используя в качестве основного компонента-осадителя соли алюминия или железа, а в качестве дополнительного - компонента катионированный гомо или сополимер. Авторы японской заявки 1-28628 предлагают использовать щелочной и (или) содержащий кальций агент с последующей фильтрацией воды. Способ обработки от известных отличается приемами, позволяющими регенерировать загрузку фильтра. Интересным является способ реагентной обработки воды, (№3-15515, Япония), согласно которого сточную воду при pH более 6 в присутствии ионов кальция обрабатывают инициатором кристаллизации, содержащим фосфат кальция, а затем подвергают многократной обработке ионообменным реагентом катионного типа, чередующейся с процессом регенерации реагента. Согласно заявке № 1699948 (СССР), сточную воду после первичных отстойников подвергают совместной обработке сульфатом алюминия и тетрагидрохлоридом титана в массовом соотношении (2 - 5):1 соответ-

ственно. Способ позволяет снизить остаточную концентрацию фосфатов в сточной воде от 0,12-2,75 мг/дм<sup>3</sup> до 0 - 0,09 мг/дм<sup>3</sup>.

*Сорбционный метод удаления фосфатов.* Анализ литературных источников и собственные исследования позволили установить наиболее перспективный неорганический сорбент - гидроксид алюминия. В этом случае оптимизация процессов хемосорбции протекающей по ионнообменному механизму с образованием малорастворимых соединений, таких как варисцит, связана с регулированием pH системы в диапазоне значений, зависящем от исходной концентрации фосфатов.

На поверхности оксида алюминия возможна хемосорбция, протекающая по ионнообменному механизму, обусловленным обменом фосфат-ионов на молекулы воды:  $[Al - H_2O]^+ + H_2PO_4^- \rightarrow [Al - H_2PO_4] + H_2O$ , или на гидроксидные группы  $[Al - OH] + H_2PO_4^- \rightarrow [Al - H_2PO_4] + OH^-$ ,  $pK_{AlPO_4 \cdot 2H_2O} = 30,5$ . Оптимальные значения pH для образования этого соединения можно рассчитать используя уравнения Линдсея и Морено:  $pH_2PO_4 = 10,7 - pH$ , и для концентрации фосфатов в исходном растворе (по  $PO_4^{3-}$ ) равном 1; 3; 5 и 10 мг/дм<sup>3</sup> pH составляет - 5,72; 6,2; 6,42; 6,7.

Результаты исследований, проведенные на пилотной установке при скорости фильтрования от 1 до 10 м/ч, показали возможность полного удаления фосфат-ионов из очищаемой воды в течение достаточно продолжительного фильтроцикла. При скорости фильтрования 1 м/ч продолжительность работы адсорбента зависит только от исходной концентрации фосфат-ионов и от величины адсорбционной емкости гидроксида алюминия. По мере увеличения скорости фильтрования, именно она становится доминирующим фактором, определяющим продолжительность защитного действия адсорбента. Значение динамической емкости до проскока фильтруемых ионов в фильтрат, в концентрации, превышающей ПДК ( $E_{пр}$ ), можно определить экспериментально, путем пропускания биологически очищенной сточной воды через колонку с известным количеством гидроксида алюминия до тех пор, пока в фильтрате не будет наблюдаться концентрация фосфатов, превышающая ПДК. Величина динамической обменной емкости зависит от исходной концентрации фосфатов и скорости фильтрования. В табл. 9.2 приведены её значения, в экв/м<sup>3</sup>,

определенные при различных условиях процесса. Метод сорбционной дефосфотизации представляется перспективным, однако в практике водоочистки он пока не нашел применения и нуждается в дополнительных исследованиях.

Таблица 9.2

**Вид функциональных зависимостей продолжительности фильтроцикла от факторов, определяющих режим фильтрации и сорбционную емкость сорбента**

$C_0$ , г/дм <sup>3</sup>	$V$ , м/ч	$E_{пр}$ , экв/м <sup>3</sup>
2,0	2,0	110
2,2	10,0	34,2
2,9	5,0	50,9
5,3	5,0	96

## ЛИТЕРАТУРА

1. Водоснабжение и водоотведение. Наружные сети и сооружения. Справочник под ред. Б.Н. Репина. М.: «Высшая школа», 1995. – 431 с.
2. Голубовская Э.К. Микроорганизмы очистных сооружений. - Л.: ЛИСИ, 1985,
3. Гладченко М.А. Разработка биотехнологических способов утилизации отходов виноделия: Дис. Канд. Техн. Наук. – М. , 2001. – 146 с.
4. Заварзин Г.А. Трофические связи в метаногенном сообществе. //Изв. АН СССР, серия Биология, 1986. -№3. С-. 341-360.
5. Карелин Я.А., Жуков Д.Д., Журов В.Н., Репин Б. Н. Очистка производственных сточных вод в аэротенках. М.: Стройиздат. 1978.-222 с.
6. Интенсификация процесса термофильного метанового брожения при производстве кормового концентрата витамина В12// Бабаянц А.В. и др. Прикладная биохимия и микробиология. –1976.-№12 – С. 259 – 264.
7. Карюхина Т.А., Чурбанова И.Н. Контроль качества воды – 2-е издание – М.: Стройиздат , 1986. – 158 с.
8. Калюжный С.В., Данилович Д.А., Ножевникова А.Н. Анаэробная биологическая очистка сточных вод //Итоги науки и техники . Сер. Биотехнология, М.:ВИНИТИ, 1991. Т.29. –155 с.
9. Калюжный С.В., Пузанков А.Г., Варфоломеев С.Д. Биогаз. Проблемы и решения//Итоги науки и техники. Сер. Биотехнология. – М.: ВИНИТИ, 1988. – Т. 21. –176 с.
10. Луценко Г.Н., Цветкова А.И., Свердлов И.Ш. Физико-химическая очистка городских сточных вод. – М.: Стройиздат, 1984. – 88 с.
11. Микробиология/ М.В. Гусев, Л.А. Минеева. - М.: Изд-во Московского ун- та, 1985, - 376 с.
12. Микробиология очистки воды/ М.Н. Ротмистров, П.И. Гвоздяк, С.С. Ставская. - К.: "Наук. Думка", 1978, 298 с.
13. Мкинерни М., Брайант М. Основные принципы анаэробной ферментации с образованием метана //Биомасса как источник энергии. М.: Мир, 1985.
14. Орлов Д.С. Химия почв. – М.: Из-во Моск. ун-та, 1985 – 376 с.
15. Ножевникова А.Н. Рост анаэробных бактерий в метаногенных ассоциациях и смешанных культурах //Итоги науки и техники. Сер. Микробиология.-М.: ВИНИТИ, 1991. – 56 с.



16.Справочник по современным технологиям очистки природных и сточных вод и оборудованию. Отдел по Датскому сотрудничеству в Области Окружающей Среды в Восточной Европе в сотрудничестве с Министерством Природных Ресурсов РФ и Федеральным Экологическим Фондом РФ, 2001. – 254 с.

17.СНиП 2.04.03-85 Строительные нормы и правила. Канализация. Наружные сети и сооружения. М., ЦИТП, 1986. – 72 с.

18.Шлегель г. Общая микробиология. - м.: Изд - во "Мир", 1972, 476 с.

19. Шифрин С.М., Мишуков Б.Г., Феофанов Ю.А. Расчет сооружений биохимической очистки городских и промышленных сточных вод/учебное пособие для студентов специальностей 1217 – «Технология очистки природных и сточных вод» и 1209 – «Водоснабжение и канализация», Л.: ЛИСИ, 1977. – 71 с.

20.Чан Динь Тоай, Хлудова М.С. и др. Биогенезис метана //Итоги науки и техники. Сер. Биотехнология. – 1983. Т. 1. – С151 – 194.

21. Яковлев С.В., Карюхина Т.А. Биологические процессы в очистке сточных вод. М.: Стройиздат, 1981.- 200 с.

22.Проскуряков В.А., Шмидт Л.И. Очистка сточных вод в химической промышленности. Л. «Химия», 1977. – 464 с.

23. Яковлев С.В., Воронов Ю.В. Водоотведение и очистка сточных вод/Учебник для вузов: - М.: АСВ, 2002 – 704 с.

24.Яковлев С.В. Воронов Ю.В. Биологические фильтры. М.: Стройиздат, 1982.