

Ю.Л. Морева, Ю.М. Чернобережский, А.В. Лоренцон

ТЕХНОЛОГИЯ ЗАЩИТЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Часть 1

Учебное пособие

**Санкт-Петербург
2018**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
**«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ПРОМЫШЛЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ДИЗАЙНА»**

ВЫСШАЯ ШКОЛА ТЕХНОЛОГИИ И ЭНЕРГЕТИКИ

Ю.Л. Морева, Ю.М. Чернобережский, А.В. Лоренцон

ТЕХНОЛОГИЯ ЗАЩИТЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Часть 1

Учебное пособие

**Санкт-Петербург
2018**

УДК 502.7 (075)

ББК 51.21я7

Т 384

Технология защиты окружающей среды: учебное пособие/ сост.
Ю.Л. Морева, Ю.М.Чернобережский, А.В. Лоренцсон; ВШТЭ СПбГУПТД. -
СПб., 2018. Часть 1. - 90 с. – ISBN 978-5-91646-153-4.

В учебном пособии изложены основные технологии процессов химической и биологической очистки природных и сточных вод в соответствии с рабочей программой дисциплины «Технология защиты окружающей среды».

Учебное пособие предназначено для студентов всех форм обучения по направлениям: 20.03.01 «Техносферная безопасность» и 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии», а также для самостоятельной работы студентов.

Рецензенты:

зав. кафедрой охраны окружающей среды и рационального использования природных ресурсов ВШТЭ СПбГУПТД, канд. техн. наук О.А.Шанова;

исполнительный директор ООО «Электроэкология», канд. хим. наук Д.Ю. Батуренко.

Рекомендовано к изданию Редакционно-издательским советом ВШТЭ СПбГУПТД в качестве учебного пособия.

ISBN 978-5-91646-153-4

© Высшая школа технологии
и энергетики СПбГУПТД, 2018

© Морева Ю.Л., Чернобережский Ю.М.,
Лоренцсон А.В., 2018

Редактор и корректор Т.А. Смирнова

Техн. редактор Л.Я. Титова

Темплан 2018 г., поз. 43

Подп. к печати 04.05.18. Формат 60 x 84/16. Бумага тип. № 1.

Печать офсетная. Объем 5,75 п.л.; 5,75 уч.-изд. л. Тираж 100 экз.

Изд. № 43 . Цена «С».

Ризограф Высшей школы технологии и энергетики СПбГУПТД, 198095,
Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4

1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ ПО ОХРАНЕ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ

Природа представляет собой целостную систему с множеством сбалансированных связей. Стабильное состояние биосферы, включая атмосферу, гидросферу и литосферу, достигается за счет непрерывного круговорота веществ и энергии. Однако рост населения, развитие промышленности и сельского хозяйства привели к резкому увеличению антропогенной нагрузки и серьезным нарушениям природного круговорота, особенно в водоемах. Проблема сохранения водоемов стала одной из важнейших задач.

Вода играет большую роль в жизни общества. Она используется для питья, городского, промышленного и сельскохозяйственного водоснабжения, без нее немыслима жизнь обитающих в воде живых организмов, а также отдых людей.

Во многих случаях возможность использования воды для тех или иных целей ограничивается её качеством. Все возрастающее загрязнение водоемов обусловлено сбросом неочищенных или недостаточно очищенных сточных вод, а также поступлением в водные объекты поверхностных стоков.

Для охраны водных объектов используется комплекс организационных и технических мер, включающий классификацию водных источников по назначению, установление стандартов на воду и нормативов на сброс сточных вод, контроль качества воды и ее использования, очистку сточных вод и воды водоемов, разработку технологий, предотвращающих сброс сточных вод и др.

В качестве экономических стимулов сокращения сброса стоков используются лимиты и нормативы платы за забор свежей воды, нормы допустимого сброса и нормативы платы за сброс сточных вод в водные объекты. За загрязнение водоемов действующим законодательством предусмотрена административная и уголовная ответственность, а также приостановка и закрытие предприятий.

Однако для решения существующих проблем по охране и восстановлению водных объектов потребуется длительный период времени и значительные объемы финансирования. В перспективе разработка и реализация безотходных и малоотходных технологических процессов позволит не только снизить до приемлемого уровня нагрузку на водные объекты, но и получить экономический выигрыш за счет рационального использования водных ресурсов и утилизации уловленных из сточных вод продуктов. При этом очистка сточных вод может стать составной частью производственного цикла, а удаляемые из воды примеси - сырьём для производства различных товаров.

В настоящее время очистка сточных вод является основной мерой снижения загрязнения водных объектов и остаётся, в большинстве случаев, затратной технологией (затраты на очистку стоков достигают 20% себестоимости продукции промышленного предприятия). Эффективность большинства существующих очистных сооружений недостаточна. Процессы деградации водоемов продолжаются и могут стать практически необратимыми.

Все это требует применения новых более эффективных и экономически оправданных технологий очистки сточных вод и методов восстановления водоемов, разработка которых невозможна без знания теорий процессов, позволяющих удалять из воды вредные примеси.

2. ТЕХНОЛОГИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ВОДЫ

2.1. Общая характеристика методов химической очистки воды

К химическим методам очистки воды относят нейтрализацию, окисление, восстановление, а также реагентные методы выделения загрязняющих веществ в виде малорастворимых и нерастворимых соединений.

В технологии очистки воды химическая очистка может применяться как самостоятельный метод перед подачей воды в водопровод, в систему оборотного водоснабжения, а также перед спуском ее в водоем или канализационную сеть. Применение химической очистки в ряде случаев целесообразно в качестве предварительной перед биологической или физико-химической очисткой. Химическая обработка находит применение также и как метод доочистки сточных вод (третичная очистка) с целью их дезинфекции, обесцвечивания или извлечения из них различных компонентов. При локальной очистке производственных сточных вод в большинстве случаев предпочтение отдается химическим методам.

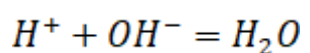
2.2. Нейтрализационные методы очистки воды

Производственные сточные воды (ПСВ) от технологических процессов многих отраслей промышленности содержат щелочи и кислоты. Концентрация кислот в ПСВ обычно не превышает 3 %, но иногда достигает значительно большей величины. Так, например, в отдельных производствах органического синтеза концентрация H_2SO_4 в стоке составляет 40 % и более. Наиболее часто ПСВ загрязнены минеральными кислотами: H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , а также их смесями. Значительно реже в ПСВ встречаются азотистая HNO_2 , фосфорная H_3PO_4 , сернистая H_2SO_3 , сероводородная

H_2S , плавиковая HF кислоты, а также органические кислоты: уксусная CH_3COOH , угольная H_2CO_3 , салициловая и др. В большинстве кислых стоков содержатся соли тяжелых металлов.

С целью предупреждения коррозии материалов канализационных очистных сооружений, нарушения биохимических процессов в биологических очистных системах и в естественных водоёмах, а также осаждения из СВ солей тяжелых металлов, кислые стоки подвергаются нейтрализации.

Реакция нейтрализации:



В результате реакции концентрация каждого из этих типов становится равной той, которая свойственна чистой воде (10^{-7} г-ион/л), $pH = 7$. При спуске ПСВ в водоем или городскую канализационную сеть, практически нейтральными считают воду с pH 6,5-8,5. Следовательно, подвергать нейтрализации следует сточную воды (СВ) с $pH < 6,5$ и $pH > 8,5$.

Если отработанные ПСВ вновь подаются в систему оборотного водоснабжения, то требования к pH зависят от специфики технологических процессов.

Различают следующие способы нейтрализации сточных вод:

1. Взаимная нейтрализация кислых (КСВ) и щелочных сточных вод (ЩСВ).
2. Реагентная нейтрализация.
3. Фильтрование воды через нейтрализующие материалы.
4. Нейтрализация щелочных сточных вод дымовыми газами.

2.2.1. Взаимная нейтрализация кислых и щелочных стоков

При наличии в производстве кислых и щелочных стоков, является рациональным нейтрализовать их путем смешения. Если кислотность кислого стока равна «а» г-экв/м³ и суточный расход его составляет «т»

м³/сут, а щелочность щелочного стока составляет «b» г-экв/м³ и суточный расход его «n» м³/сут, то для полной взаимной нейтрализации необходимо выполнения равенства:

$$a \cdot m = b \cdot n.$$

При $a \cdot m > b \cdot n$ в объединенном стоке будет наблюдаться избыточная кислотность, а при $a \cdot m < b \cdot n$ - избыточная щелочность. В этих случаях должна проводиться дополнительная реагентная нейтрализация, которую мы будем рассматривать далее. При переменной концентрации сточных вод в схеме предусматривают усреднители или обеспечивают автоматное регулирование подачи стоков в камеру смешения. Взаимную нейтрализацию кислых и щелочных сточных вод осуществляют в устройстве, называемом нейтрализатор смешения. Нейтрализатор представляет собой емкость, снабженную мешалкой для перемешивания кислых и щелочных стоков. Перемешивание указанных стоков в нейтрализаторе возможно путем барботирования воздуха (рис. 1).

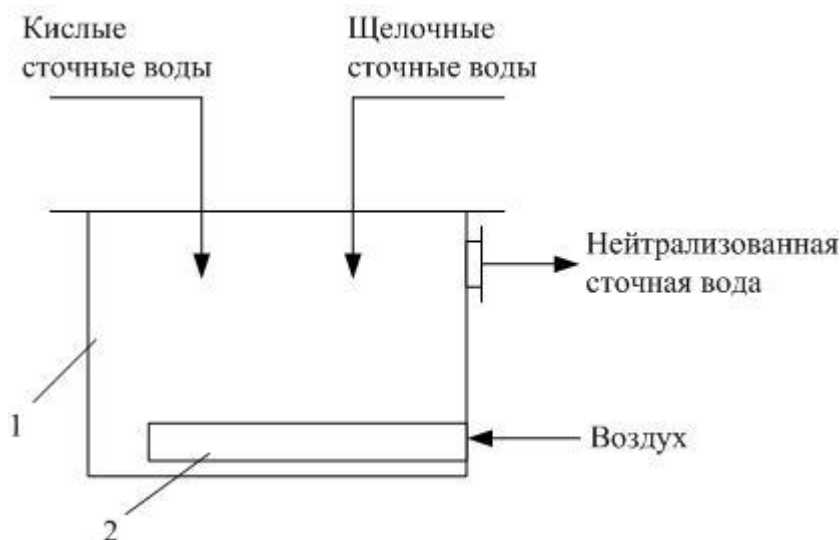


Рис. 1. Нейтрализатор смешения:

1 – нейтрализатор смешения, 2 – барботер

Режимы сброса СВ, содержащих кислоту и обработанную щелочь, как правило различны. Кислые воды (КСВ) обычно сбрасываются в канализацию равномерно в течение суток и имеют обычно постоянную концентрацию. Щелочные воды (ЩСВ) сбрасываются периодически один или два раза в

смену, по мере того как сбрасывается щелочной раствор. В связи с этим для щелочных вод часто необходимо устраивать регулирующий резервуар, объем которого должен быть достаточным, чтобы принять суточное количество щелочных вод. Из резервуара щелочные воды равномерно выпускают в камеру реакции, где в результате смешения их с кислыми водами происходит взаимная нейтрализация (рис. 2).

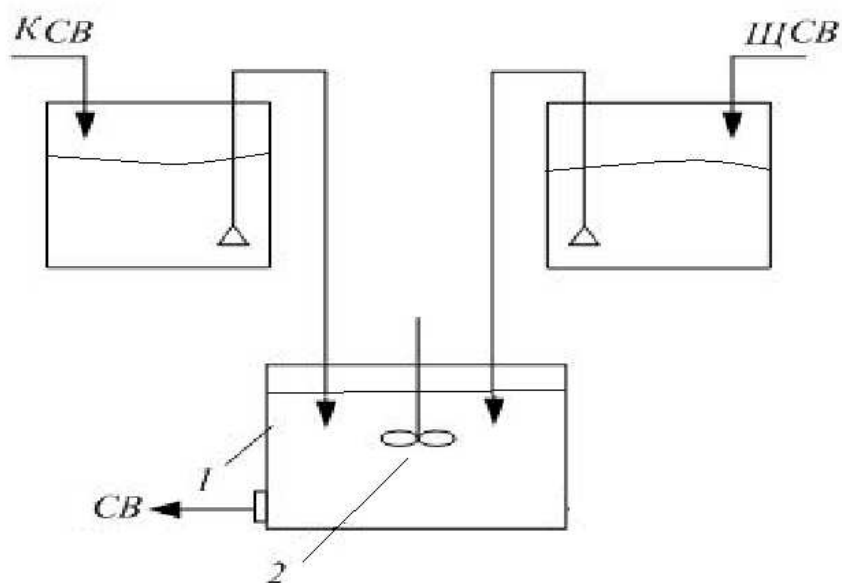
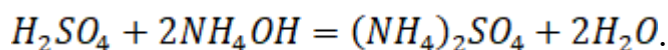
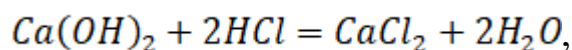


Рис. 2. Схема взаимной нейтрализации кислых и щелочных сточных вод:
1 – нейтрализатор смешения, 2 – мешалка

При взаимной нейтрализации проходят реакции:



Следует отметить, что, как правило, очистка концентрированных стоков обходится дешевле, чем очистка разбавленных стоков с тем же суммарным количеством загрязнений. Поэтому решение вопроса о целесообразности объединения различных стоков требует учета в каждом конкретном случае аналитических данных, характеризующих состав стоков.

Схема нейтрализации производственных стоков с последующей реагентной очисткой представлена на рис. 3.

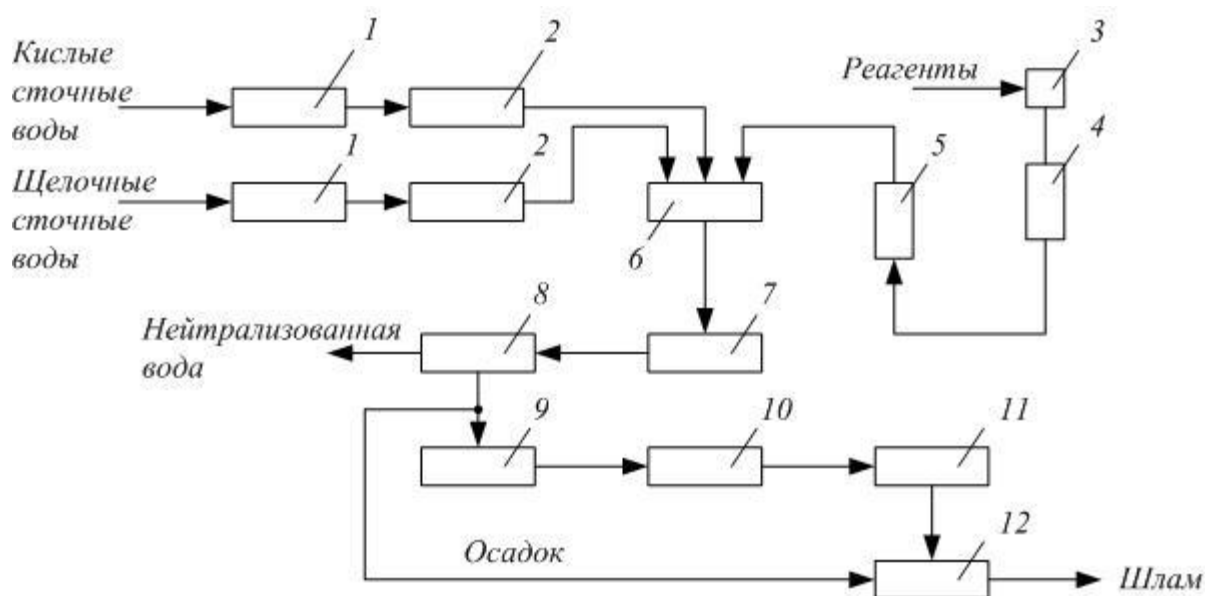


Рис. 3. Схема нейтрализации производственных стоков: 1- песколовка; 2 – усреднители; 3 – склад реагентов; 4 – растворный бак; 5 – дозатор; 6 – смеситель; 7 – нейтрализатор; 8 – отстойник; 9- осадкоуплотнитель; 10- вакуумфильтр; 11- накопитель обезвоженного осадка; 12 – шламовая площадка

При нейтрализации стоков взаимным смешением нужно учитывать возможность выделения вредных газов и образование осадков. В случае выделения газов они должны обезвреживаться до норм, не превышающих ПДК в воздухе рабочей зоны, а при выпадении осадков в схеме установки нужно предусматривать отстойники.

2.2.2. Нейтрализация кислых сточных вод фильтрацией через нейтрализующие материалы

Фильтры применяются для нейтрализации кислых сточных вод (рис. 4). В качестве загрузки фильтров используют следующие нейтрализующие материалы: доломит ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$), известняк ($CaCO_3$), магнезит ($MgCO_3$), мел, мрамор и др.

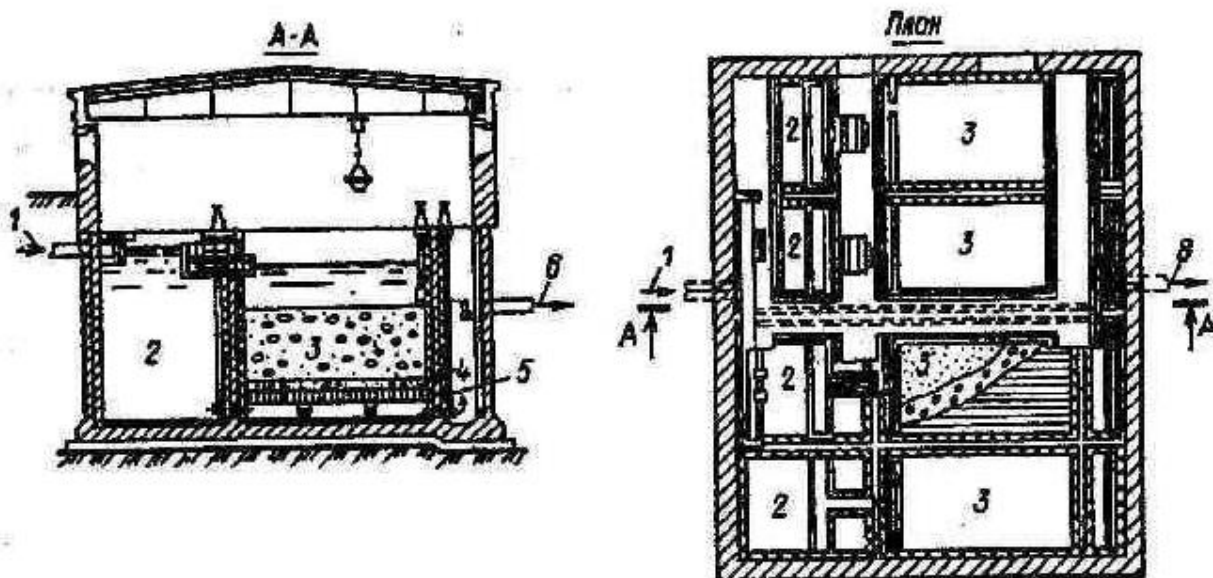


Рис. 4. Вертикальный доломитовый фильтр-нейтрализатор:

1 - подача кислых сточных вод; 2- приемная камера; 3- доломитовый фильтр; 4 – гравий; 5 – дренаж; 6- выпуск нейтрализованных сточных вод

В очищаемы сточных водах концентрация кислот не должна превышать 1,5 г/л (только для сернокислых сточных вод) и должны отсутствовать соли тяжелых металлов. При рН больше 7 соли металлов будут выпадать в осадок в виде труднорастворимых соединений, которые полностью забьют поры фильтра. В случае с нейтрализацией сернокислых сточных вод ограничения связаны с образованием сульфата кальция, растворимость которого ≈ 2 г/л. Он начинает выпадать в осадок, который покрывая поверхность нейтрализующей загрузки, затрудняет доступ к ней кислоты, в результате нейтрализация прекращается. Это ограничение снимается только при использовании в качестве фильтрующей загрузки магнезита, образующийся сульфат магния имеет растворимость 355 г/л.

Рекомендуемая крупность фракций материала загрузки 30 – 80 мм. Высоту загрузки H для сточных вод, содержащих HCl и HNO_3 , принимают равной 1-1,5 м, а содержащих H_2SO_4 – равной 1,5-2 м. Вода фильтруется сверху вниз или снизу вверх.

Расчетная скорость фильтрования зависит от вида загрузочного материал, но она не должна превышать 5 м/ч. При фильтрации сточных вод, содержащих HCl и HNO_3 , через известняк скорость фильтрования принимают $v = 0,5-1,0$ м/ч. При фильтровании сточных вод, содержащих до 0,5 % H_2SO_4 , через доломиты скорость фильтрования равна $v = 0,6-0,9$ м/ч, при содержании до 2 % H_2SO_4 скорость фильтрования $v = 0,35$ м/ч.

Установка состоит из усреднителя, устройств для дробления и классификации загрузки, дозаторов, насосов для перекачки промывных вод и аппаратов для удаления взвешенных веществ из промывных вод.

Площадь фильтрации вертикального фильтра f , м², находят из соотношения:

$$f = \frac{q}{v}, \quad (1)$$

где q – расход нейтразуемых сточных вод, м³/с;

v – скорость фильтрования, м/с.

Продолжительность работы фильтра без перегрузки τ определяется по формуле:

$$\tau = \frac{H \cdot f \cdot \rho}{M \cdot k}, \text{ сут}, \quad (2)$$

где H – высота загрузки материала, м;

ρ – плотность загрузочного нейтрализующего материала (для доломита, известняка и мрамора $\rho = 2800$ кг/м³, магнезита – 3000 кг/м³, мела – 2700 кг/м³);

M – суточный расход реагента, кг/сут;

k – коэффициент, учитывающий неполноту использования загрузочного материала.

Длину горизонтального фильтра-нейтрализатора находят по формуле:

$$L = v \cdot \tau, \text{ м}. \quad (3)$$

Продолжительность контакта сточных вод с загрузочным материалом:

$$(4)$$

$$t = \frac{6 \cdot k_1 \cdot d^{1.5}}{\sqrt{v}} \cdot (3 + \log C), \text{ с.},$$

где k_1 – коэффициент, характеризующий активность материала (для подмосковного доломита $k_1 = 1,87$, уральского – $3,96$);

d – средний диаметр материала загрузки, см;

C – концентрация кислоты в воде, г-экв./л.

Необходимый уклон горизонтального фильтра определяют по формуле:

$$i = \frac{v^2}{d \cdot s^2 \cdot \varepsilon_0^2}, \quad (5)$$

где s – коэффициент, зависящий от d ; $s = 20-14d$;

ε_0 – порозность загрузки, равная $0,35-0,45$.

Суммарные потери напора в фильтре равны:

$$h = i \cdot L, \text{ м.} \quad (6)$$

При нейтрализации сточных вод на вертикальном фильтре высоту слоя загрузочного материала определяют по формуле:

$$H = K \cdot d^n \cdot (3 + \lg b) \cdot \sqrt{v}, \text{ см,} \quad (7)$$

где K – эмпирическая константа, зависит от сорта доломита (щелковский доломит $K = 0,62$, уральский доломит $K = 1,31$);

n – эмпирическая константа, относительно постоянная и принимают равной $1,47$;

d – диаметр зерен загрузочного материала, мм;

b – концентрация кислоты, г-экв/л (если концентрация кислоты выражена в г/л, то для ее пересчета в г-экв/л можно использовать следующие переводные коэффициенты: для серной кислоты – $0,0204$, для соляной – $0,0277$, азотной – $0,0159$, уксусной – $0,0167$);

v – скорость фильтрования, м/ч.

Затем определяют суточный расход реагента, т/сут:

$$M = \frac{a \cdot A \cdot Q}{1000}, \quad (8)$$

где a – расход щелочного реагента на нейтрализацию (см. табл. 1.);

A – концентрация кислоты, кг/м³;

Q – расход нейтрализуемых сточных вод, м³/с.

Таблица 1.

Теоретический расход реагентов для нейтрализации кислот

Реагенты	Удельный расход реагентов для нейтрализации кислот, кг/кг					
	серная	соляная	азотная	фосфорная	уксусная	плавиковая
CaO	0,57	0,77	0,44	0,86	0,47	1,70
Ca(OH) ₂	0,75	1,01	0,59	1,13	0,62	1,85
NaOH	0,82	1,09	0,63	1,22	0,67	2,00
KOH	1,14	1,53	0,89	1,71	0,94	2,80
CaCO ₃	1,02	1,37	0,80	1,53	0,83	2,50
MgCO ₃	0,86	1,15	0,67	1,21	0,70	2,10
Na ₂ CO ₃	1,09	1,45	0,84	1,62	0,89	2,63

Поскольку полное (100 %-ное) использование активной части загрузочного материала фильтра-нейтрализатора практически невозможно, вводится коэффициент фактического расхода материала k (например, для доломита $k = 1,5$).

Масса загруженного в фильтр нейтрализующего материала:

$$P = H \cdot f \cdot \rho, \quad (9)$$

где ρ – плотность загрузочного нейтрализующего материала (для доломита, известняка и мрамора $\rho = 2800$ кг/м³, магнезита – 3000 кг/м³, мела – 2700 кг/м³).

В зависимости от высоты слоя загрузочного материала, площади фильтрования и местных условий назначается число фильтров и определяются их конструктивные размеры в плане.

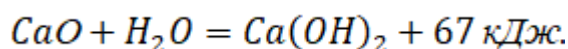
При проектировании установок по нейтрализации кислых сточных вод все резервуары, трубопроводы, насосы, лотки и другая аппаратура изготавливают из кислотоупорных материалов. При выборе материала в качестве загрузки фильтра необходимо учитывать характер кислот, содержащихся в сточных водах, чтобы обеспечить достаточную скорость процесса и не допустить образования осадка на поверхности гранул фильтра.

2.2.3. Реагентная нейтрализация кислых и щелочных стоков

Если на промышленных предприятиях имеются только кислые или только щелочные стоки, либо если невозможно осуществить их взаимную нейтрализацию, применяют реагентный способ нейтрализации. Этот метод наиболее широко используется для нейтрализации кислых СВ.

В качестве нейтрализующих реагентов, применяемых для нейтрализации кислых стоков, наиболее часто используется негашеная известь в виде пушонки или известковое молоко. Схема приготовления известкового молока приведена на рис. 5. Карбонаты *Ca* и *Mg* в виде суспензии. Эти реагенты сравнительно дешевы и общедоступны.

Часто гашение извести, так называемый комовой извести кипелки совместно с её потоком производят в шаровых мельницах мокрого помола. При этом, помимо измельчения происходит химическая реакция:



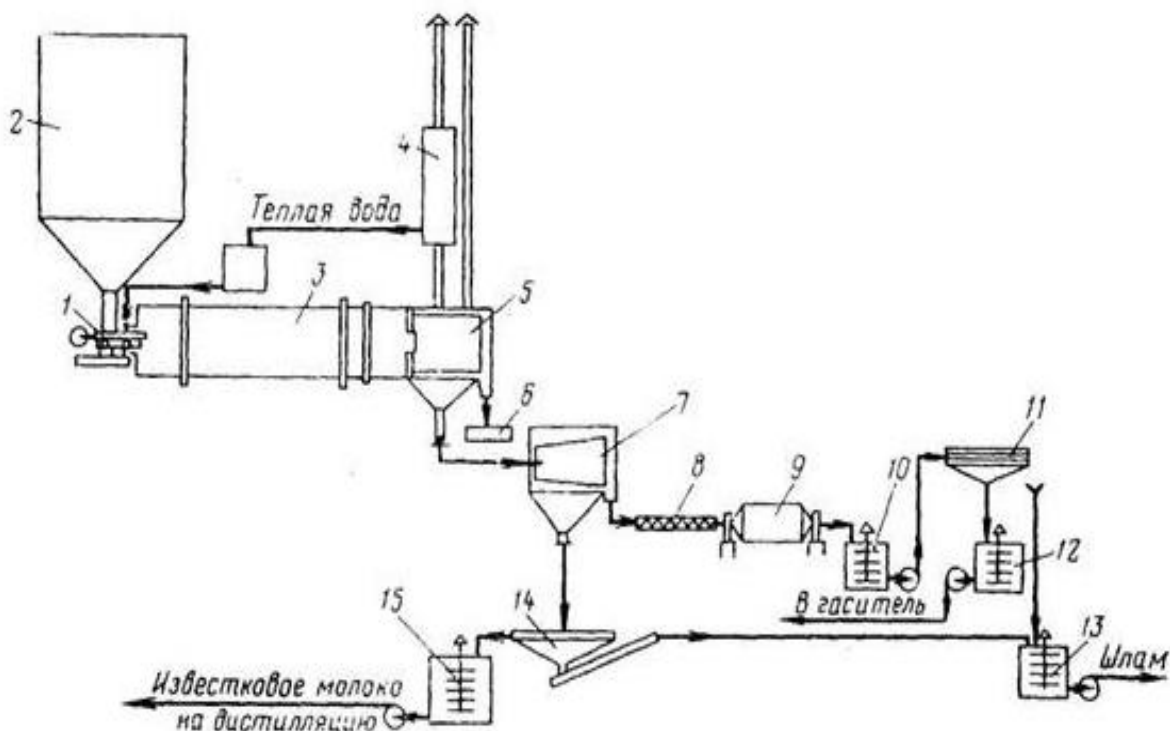


Рис. 5. Схема приготовления известкового молока

1 - лотковый питатель; 2 - рабочий бункер; 3 - барабан-гаситель; 4 – конденсатор; 5- сортировочный барабан для крупного недопала; 6 - транспортер; 7 -сортировочный барабан для мелкого недопала; 8 - шнек; 9 - шаровая мельница мокрого помола; 10 - мешалка неочищенного слабого известкового молока; 11 - виброгрохот; 12 — мешалка очищенного слабого известкового молока; 13 - мешалка отбросного шлама - 14 -классификатор; 15 - мешалка концентрированного известкового молока

Принципиальная схема реагентной нейтрализации сточных вод приведена на рис. 6.

Для нейтрализации кислых стоков могут так же быть использованы кальцинированная сода и каустиковая сода, конечно, если они являются необходимыми данному производству. Иногда для нейтрализации применяют и другие отходы производства, такие как шлаки сталеплавильного и доменного производства.

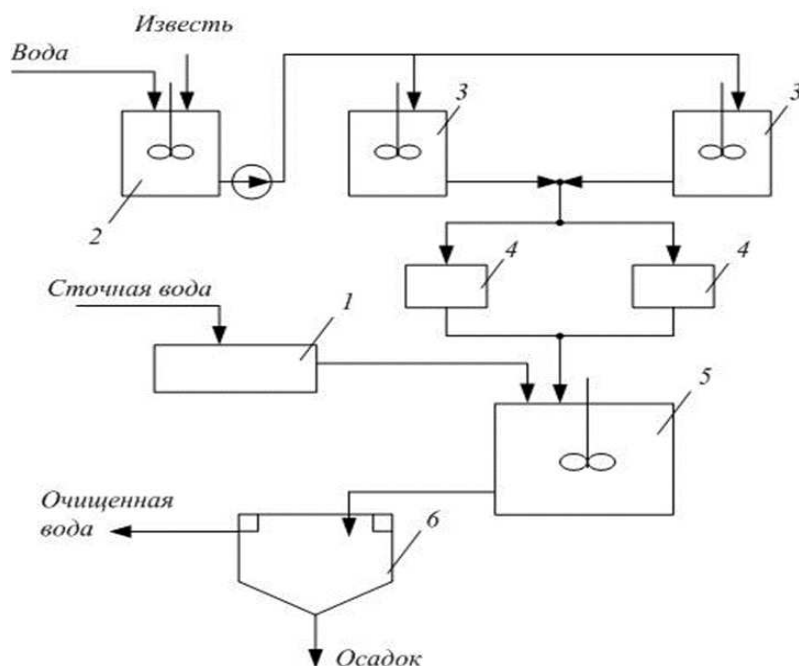
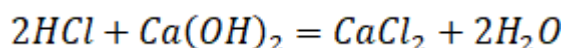
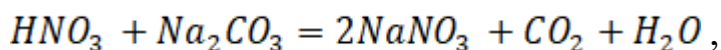
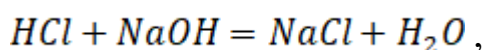
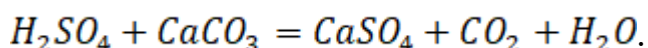
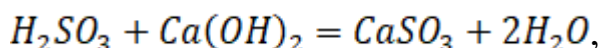


Рис. 6. Схема установки нейтрализации кислых сточных вод известковым молоком: 1 – усреднитель; 2- аппарат для гашения извести; 3 – растворные баки; 4 – дозатор; 5 – нейтрализаторы; 6 – отстойник

Выбор реагента для нейтрализации кислых стоков зависит от вида кислот и их концентрации, а также от растворимости солей, образующихся в результате химической реакции. В случае присутствия в воде HCl , HNO_3 , CH_3COOH может быть использован любой названный выше реагент, т.к. образующиеся при этом соли хорошо растворимы в воде.



Ситуация значительно осложняется, когда в сточной воде содержатся H_2SO_4 , H_2SO_3 , кальциевые соли которых малорастворимы в воде. Протекающие при этом реакции имеют вид:



Образующийся $CaSO_4$ (гипс) кристаллизуется из разбавленных растворов в виде $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, растворимость которого ≈ 2 г/л. При более высокой концентрации $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ выпадает в осадок, поэтому необходимо устраивать отстойники-шламонакопители.

Существенным недостатком метода нейтрализации H_2SO_4 является также образование пересыщенного раствора гипса (коэффициент пересыщения может достигать 4-6), выделение которого из воды может продолжаться несколько суток, что приводит к загрязнению трубопроводов и аппаратуры. Присутствие в СВ многих химических производств высокомолекулярных органических соединений усиливает устойчивость пересыщенных растворов гипса, так как поначалу эти соединения сорбируются на мельчайших частицах гипса и препятствуют их дальнейшему росту.

Для уменьшения коэффициента пересыщения используются методы рециркуляции образующегося осадка гипса. Они основаны на том, что в общем случае растворимость вещества зависит от размера его частиц (рис. 7). Из формулы (10) следует, что чем меньше r , тем больше растворимость.

$$\ln \frac{L_m}{L_{кр}} = \frac{2BV}{RT\chi} \quad , \quad (10)$$

где L_m , $L_{кр}$ – растворимость мелких и крупных частиц соответственно;

B – поверхностное натяжение частица-вода;

V – молярный объем частицы;

R – универсальная газовая постоянная;

T – температура воды, К;

χ – размер частиц.

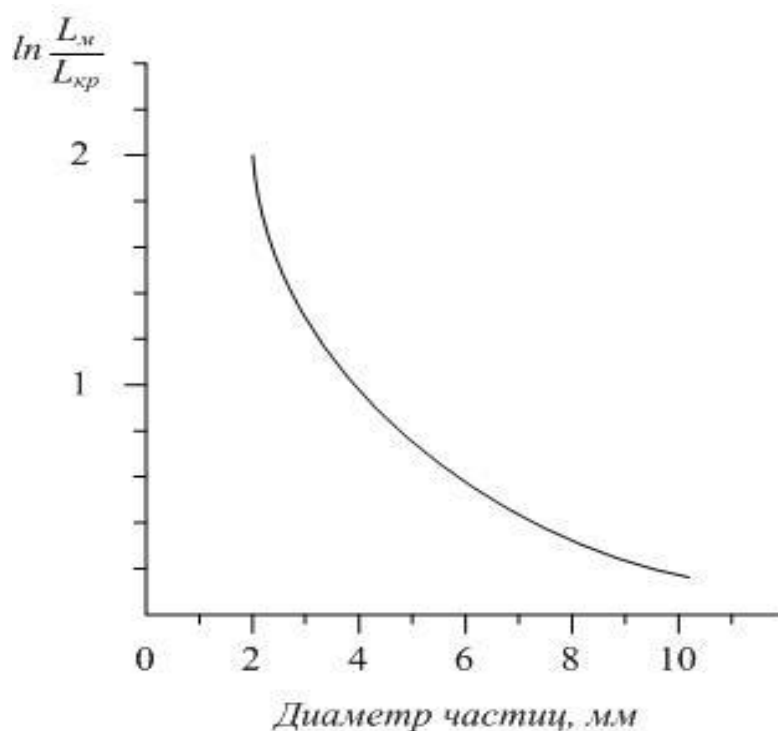


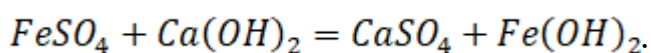
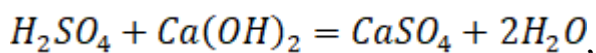
Рис. 7. Зависимость степени пересыщения от диаметра частиц

Таким образом, введение рециркулирующего осадка гипса ускоряет процесс кристаллизации выделяющейся среды $CaSO_4$ и снимает степень пересыщенности раствора.

Для уменьшения зарастания трубопроводов, по которым транспортируются нейтрализованные известко-сернокислые стоки, применяют методы промывки, увеличивают скорость транспортирования СВ, а также заменяют металлические трубопроводы на пластмассовые.

Поскольку в кислых СВ практически всегда присутствуют ионы тяжелых металлов, то дозу реагентов следует определять с учетом выделения в осадок гидроксидов (солей) этих металлов.

Протекают при этом реакции:



Обычно доза реагента для обработки СВ определяется из условий полной нейтрализации содержащихся в них кислот или щелочей и принимается на 10% больше расчетной.

Типичными примерами нейтрализации стоков являются: нейтрализация кислого стока после регенерации катионитового фильтра, нейтрализации щелочного стока после регенерации анионитового фильтра, а также нейтрализации кислого стока, образующегося в травильных процессах.

Расход реагентов (кг/ч) для нейтрализации сточных вод Q (м³/ч) находится из зависимости:

$$G = k_3 \cdot (100/B) \cdot Q \cdot a \cdot C, \quad (11)$$

количество реагентов для нейтрализации кислых стоков, содержащих соли тяжелых металлов, определяют из соотношения:

$$G = k_3 \cdot (100/B) \cdot Q \cdot (a \cdot C + v_1 \cdot C_1 + v_2 \cdot C_2 + \dots + v_n \cdot C_n), \quad (12)$$

где k_3 – коэффициент запаса расхода реагента по сравнению с теоретическим, равный для известкового молока 1,1, для известкового теста и сухой извести 1,5;

B – количество активной части в товарном продукте, %;

Q – количество сточных вод, подлежащих нейтрализации, м³;

a – расход реагента для нейтрализации, кг/кг (см. табл. 2);

C – концентрация кислоты или щелочи, кг/м³;

C_1, C_2, \dots, C_n – концентрация металлов кг/м³;

v_1, v_2, \dots, v_n – удельный расход реагента, кг/кг (см. табл. 3).

Таблица 2

Теоретический расход реагентов для нейтрализации кислот

Реагент	Удельный расход реагентов для нейтрализации кислот, a , кг/кг					
	серная	соляная	азотная	фосфорная	уксусная	плавиковая
CaO	0,57	0,77	0,44	0,86	0,47	1,70
$Ca(OH)_2$	0,75	1,01	0,59	1,13	0,62	1,85
$NaOH$	0,82	1,09	0,63	1,22	0,67	2,00
KOH	1,14	1,53	0,89	1,71	0,94	2,80
$CaCO_3$	1,02	1,37	0,80	1,53	0,83	2,50
$MgCO_3$	0,86	1,15	0,67	1,21	0,70	2,10
Na_2CO_3	1,09	1,45	0,84	1,62	0,89	2,63

Таблица 3

Удельный расход реагентов, необходимый для удаления металлов

Металл	Удельный расход реагентов, <i>v</i> , кг/кг			
	<i>CaO</i>	<i>Ca(OH)₂</i>	<i>Na₂CO₃</i>	<i>NaOH</i>
Цинк	0,85	1,13	1,60	1,22
Никель	0,95	1,26	1,80	1,36
Медь	0,88	1,16	1,66	1,26
Железо	1,00	1,32	1,90	1,43
Свинец	0,27	0,36	0,51	0,38

2.2.4. Нейтрализация щелочных производственных СВ кислыми дымовыми газами

Для нейтрализации щелочных СВ применяют отходящие кислые дымовые газы, содержащие CO_2 , SO_2 , NO_2 , N_2O_3 и др. Это позволяет не только нейтрализовать СВ, но и одновременно производить высокоэффективную очистку самих газов от токсичных компонентов.

Процесс нейтрализации протекает в реакторах с мешалкой (рис. 8), в распылительных, пленочных и тарельчатых колоннах. Дымовые газы вентилятором подают в кольцевое пространство вокруг вала мешалки и распределяют мешалкой в виде пузырьков и струй в сточной воде, поступающей в реактор. Благодаря большой поверхности контакта между водой и газами проходит быстрая нейтрализация сточной воды. При проведении процесса в тарельчатых колоннах (рис. 9) степень нейтрализации увеличивается с ростом скорости газов и уменьшением плотности орошения.

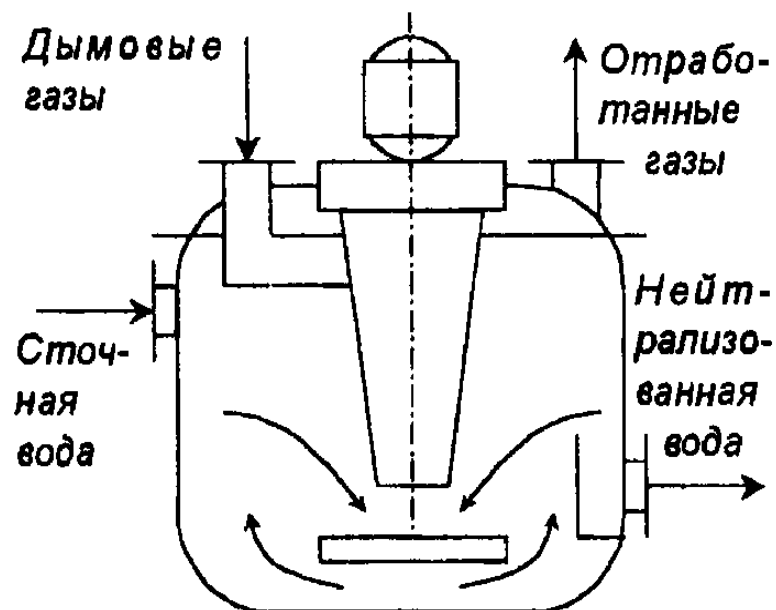


Рис. 8 Нейтрализатор щелочных вод дымовыми газами

Количество кислого газа, необходимого для нейтрализации, можно определить по уравнению массоотдачи:

$$M = \mu \cdot V_{ж} \cdot F \cdot \Delta C, \quad (13)$$

где M – количество кислого газа, необходимого для нейтрализации;
 μ - фактор ускорения; $V_{ж}$ - коэффициент массоотдачи в жидкой фазе; F - поверхность контакта фаз; ΔC - движущая сила процесса.

Использование для нейтрализации щелочных СВ углекислого газа имеет ряд преимуществ по сравнению с применением H_2SO_4 и HCl , т.к. позволяет резко снизить стоимость процесса нейтрализации. Кроме того, вследствие плохой растворимости CO_2 уменьшается опасность переподкисления нейтрализованных СВ. Образующиеся карбонаты находят большое применение по сравнению с сульфатами и хлоридами. Коррозионные и токсичные воздействия карбонат CO_3^{2-} ионов в воде меньше, чем ионов сульфат SO_4^{2-} и хлорид Cl^- .

Нейтрализация щелочных вод дымовыми газами используется в ряде производств, в частности, в асбестоцементном производстве, сточные воды

которого имеют $pH=12-13$ или щелочность около 80 мг-экв/л (рис.9). Нейтрализация идет в абсорбере с крупнодырчатыми провальными тарелками углекислыми газами (5-6 % CO_2).

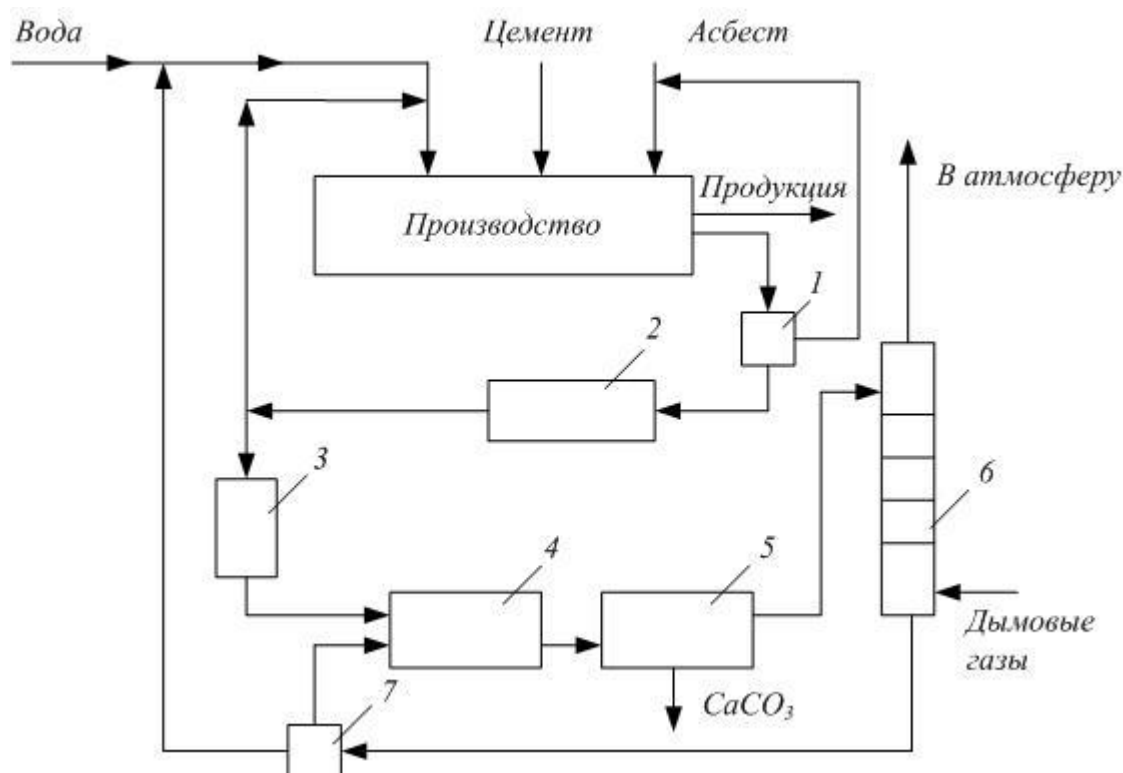
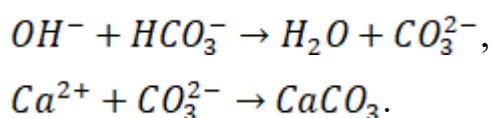


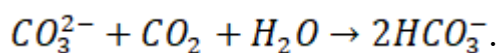
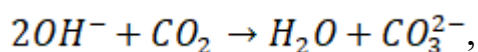
Рис. 9. Бессточная схема водопотребления асбестоцементного завода:
1 – фильтр; 2,5 – отстойники; 3 – усреднитель; 4 – смеситель; 6 – абсорбционная колонна; 7 – делитель потока

По схеме, представленной на рис. 9, в процессе нейтрализации образуются карбонаты кальция, которые в состоянии пересыщения могут откладываться на внутренней поверхности оборудования. Для предотвращения карбонатных отложений процесс нейтрализации идет по циркуляционной схеме. Сточная вода из усреднителя поступет в смеситель, где предварительно нейтрализуется водой из абсорбера до таких значения pH , при которых в воде в конце абсорбера нет карбонатных отложений. В смесителе протекают следующие реакции:



Осадок карбоната кальция осаждается в отстойнике.

После предварительной нейтрализации в абсорбере протекают следующие реакции:



Отношение объемных расходов циркулирующей и сточной воды зависит от состава сточной воды и составляет от 2,5 до 4.

Были попытки использования дымовых газов сульфат-целлюлозного производства для очистки щелочосодержащих СВ. Однако, они встретились с различными трудностями из-за отдувки из СВ серосодержащих соединений (сероводород, метилмеркаптан).

В целом, нейтрализация щелочных вод кислыми газами является примером ресурсосберегающей технологии, позволяющей исключить использование реагентов (кислот), и очистить дымовые газы от кислых компонентов.

Нейтрализация ПСВ кислыми дымовыми газами CO_2 , SO_2 , NO_2 и др. имеет следующие преимущества:

- 1) нейтрализация воды
- 2) очистка газов
- 3) охлаждение выбросов
- 4) углекислый газ (CO_2 - основной компонент дымовых газов) по сравнению с кислотами H_2SO_4 и HCl имеет меньшую коррозионную активность
- 5) CO_2 не приводит к переподкислению воды
- 6) карбонаты (Na_2CO_3) находят широкое применение и могут быть утилизированы
- 7) карбонаты менее токсичны, чем сульфаты и хлориды
- 8) более дешевый метод нейтрализации, так как не нужно реагентное хозяйство.

2.3. Окислительные методы

Использование окислительно-восстановительных процессов лежит в основе многих методов очистки природных и сточных вод. Практические задачи, решаемые с помощью окислительно-восстановительных процессов различны. В водоподготовке эти методы обычно применяются для удаления из воды запахов, привкусов и для обеззараживания воды, то есть уничтожения болезнетворных микроорганизмов.

При очистке СВ важное значение имеет окисление содержащихся в них органических веществ и других восстановителей, так как эти вещества, поступая в водоем, подвергаются в нём химическому и биохимическому окислению за счёт растворенного в воде кислорода, жизненно необходимого для водной фауны и флоры. Поэтому лучше провести процесс окисления восстановителей до сброса СВ в водоем.

Хорошо известно, что при прохождении окислительно-восстановительной реакции, один из компонентов системы окисляется (сам он является восстановителем), а другой восстанавливается (являясь окислителем). Однако, для удобства рассмотрения мы разделим эти методы на два вида, принимая во внимание (беря за основу) процесс, который протекает с удаляемыми из СВ загрязняющими веществами. Таким образом рассмотрим отдельно окислительные и восстановительные методы очистки воды.

Окислительные методы очистки используются для обезвреживания производственных сточных вод от цианидов, сероводорода, сульфидов и других. Сточные воды, включающие перечисленные соединения, встречаются в машиностроительной (цех гальванических покрытий), горнодобывающей (обоганительные фабрики свинцово - цинковых и медных руд), нефтехимической (нефтеперерабатывающие и нефтехимические

заводы), целлюлозно-бумажной (цех варки целлюлозы) и других отраслях промышленности. используют этот метод очистки.

Мерой эффективности окислителя служит его электрохимический (окислительный) потенциал, выраженный в вольтах. Ниже приведены значения электрохимического потенциала различных окислителей в сравнении с озоном (табл. 4).

Таблица 4

Электрохимический потенциал окислителей

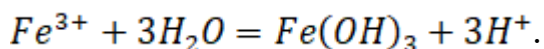
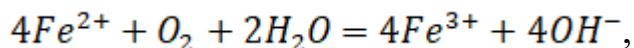
Окислитель	Потенциал, В
Фтор (F_2)	2,87
Озон (O_3)	2,07
Перекись водорода (H_2O_2)	1,78
Перманганат калия ($KMnO_4$)	1,7
Гипобромовая кислота ($HOBr$)	1,59
Гипохлоровая кислота ($HOCl$)	1,49
Хлор (Cl_2)	1,36
Диоксид хлора (ClO_2)	1,27
Кислород (O_2)	1,23
Хромовая кислота (H_2CrO_2)	1,21
Бром (Br_2)	1,09
Азотная кислота (HNO_3)	0,94
Йод (I_2)	0,54

В процессе окисления сточных вод токсичные загрязняющие вещества переходят в менее токсичные, которые удаляют из воды.

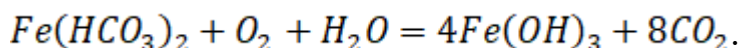
Наиболее часто практике очистки сточных вод используют гипохлориты натрия и кальция, хлорную известь, озон, технический кислород и кислород воздуха. Реже используют пероксид водорода, оксиды марганца, перманганат и бихромат калия.

2.3.1. Окисление кислородом воздуха (аэрация)

В практике очистки СВ широко используется процесс аэрации без повышения температуры и давления, при этом происходит окисление производящих в воде веществ кислородом воздуха, а также перевод летучих компонентов в газовую фазу. Одним из примеров окисления кислородом воздуха является удаление из воды растворенного железа Fe (+2) путём её аэрирования воздухом. При этом протекает следующая реакция:



Если железо в воде присутствует в виде бикарбоната, то реакция окисления и гидролиза протекает в соответствии со следующим уравнением:



Схемы установок очистки воды от железа приведены на рис. 10 и 11.

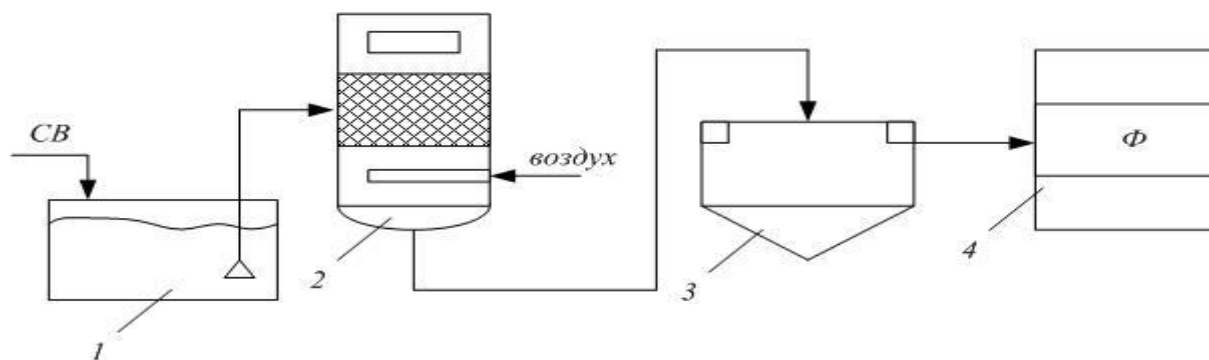


Рис. 10. Схема абсорбционной установки окисления Fe^{2+} кислородом воздуха:

1 – накопитель сточных вод; 2 – абсорбер с хордовой насадкой; 3 – отстойник; 4 – фильтр

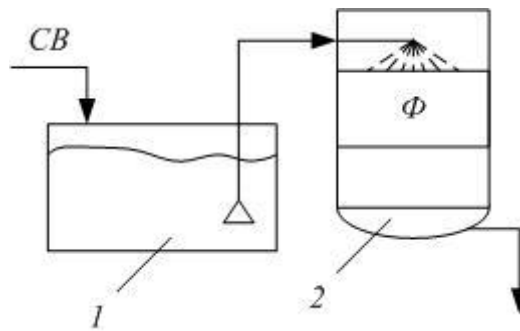


Рис. 11. Схема фильтрационной установки окисления Fe^{2+} кислородом воздуха: 1 – накопитель сточных вод; 2 – фильтр

Кислородом воздуха могут быть окислены сульфидные стоки целлюлозных, нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводов. Процесс протекает через ряд последующих стадий:

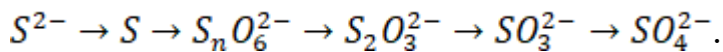


Схема установки для окисления сульфидов представлена на рис. 12.

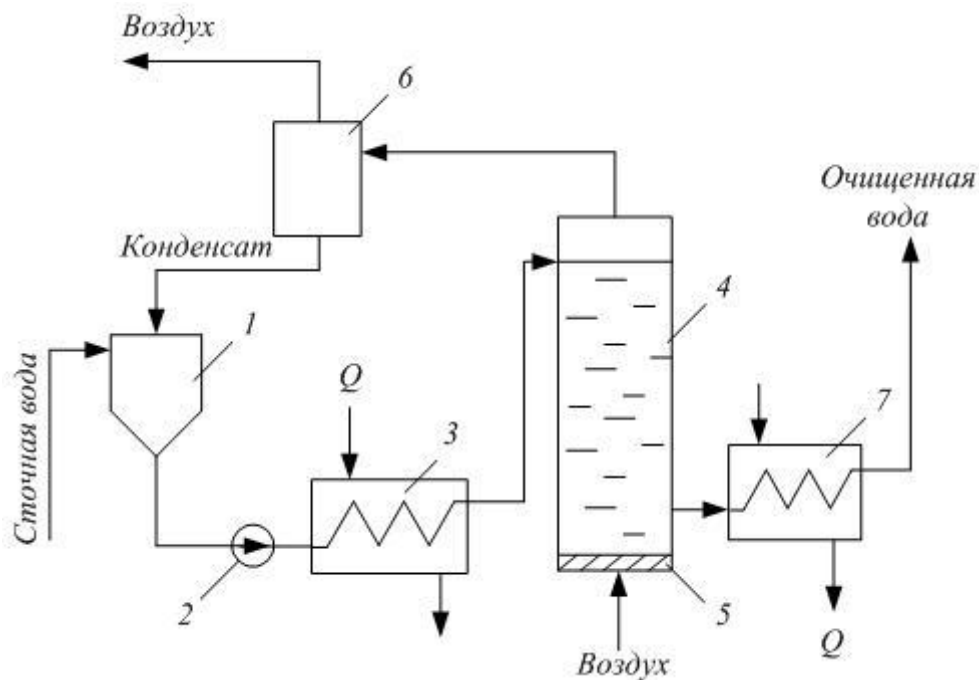


Рис. 12. Схема установки окисления сульфидов кислородом воздуха: 1 – приемный резервуар; 2 – насос; 3 – теплообменник; 4 – окислительная колонна; 5 – воздухораспределительное устройство; 6 – сепаратор; 7 – холодильник

Сточная вода и конденсат поступают в приемный, затем вода насосом подается на теплообменный аппарат и подогревается. После вода подается в

начало абсорбционной колонны с хордовой насадкой. Воздух подается через воздухораспределительное устройство. Очищенная вода охлаждается в теплообменном аппарате, а воздух с каплями воды поступает на сепаратор. Очищенный воздух выбрасывается, а конденсат уходит в накопительный отстойник. Теоретически на окисление 1 г сульфидной серы уходит 1 г кислорода.

2.3.2. Окисление озоном (озонирование)

Озон O_3 - голубоватый газ с характерным резким запахом, молекулярная масса 48 г/моль, плотность относительно воздуха 1,657 (озон тяжелее воздуха); плотность при 0°C и давлении 0,1 МПа 2,143 кг/м³. Озон является сильным окислителем. В настоящее время широкое распространение получили 2 способа получения озона:

- * ультрафиолетовым (УФ) - облучением

- * под воздействием тихого (т.е. рассеянного без образования искр) разряда коронного типа.

На практике второй способ получил наибольшее распространение.

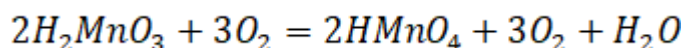
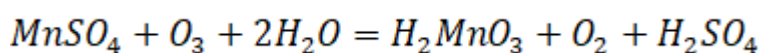
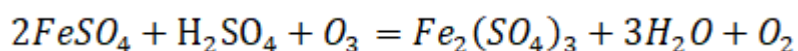
Окисление озоном позволяет одновременно обеспечить обесцвечивание воды, устранение привкусов и запахов, обеззараживание. Бактерии погибают в несколько тысяч раз быстрее, чем при обработке СВ хлором.

Озонирование можно очищать СВ от фенолов, нефтепродуктов, H_2S , соединений мышьяка, ПАВ, красителей, цианидов, роданидов, канцерогенных ароматических углеводородов, пестицидов.

К фенолам озон проявляет высокую активность в широком диапазоне концентраций (от 0 до 100 мг/л). С увеличением рН скорость распада фенола увеличивается. Высокой реакционной способностью к O_3 обладают и производные фенола: орто- и мета-крезолы. По сравнению с фенолом м-крезол окисляется быстрее, а о-крезол труднее.

Процесс очистки СВ значительно ускоряется при совместном использовании O_3 с ультразвуком. Ультрафиолетовое облучение совместно с O_3 ускоряет окисление в 100 - 10⁴ раз.

Соединения металлов (Fe^{2+} , Mn^{2+}) окисляются озоном до соединений высших валентностей:



Технологическая схема удаления металлов приведена на рис.13.

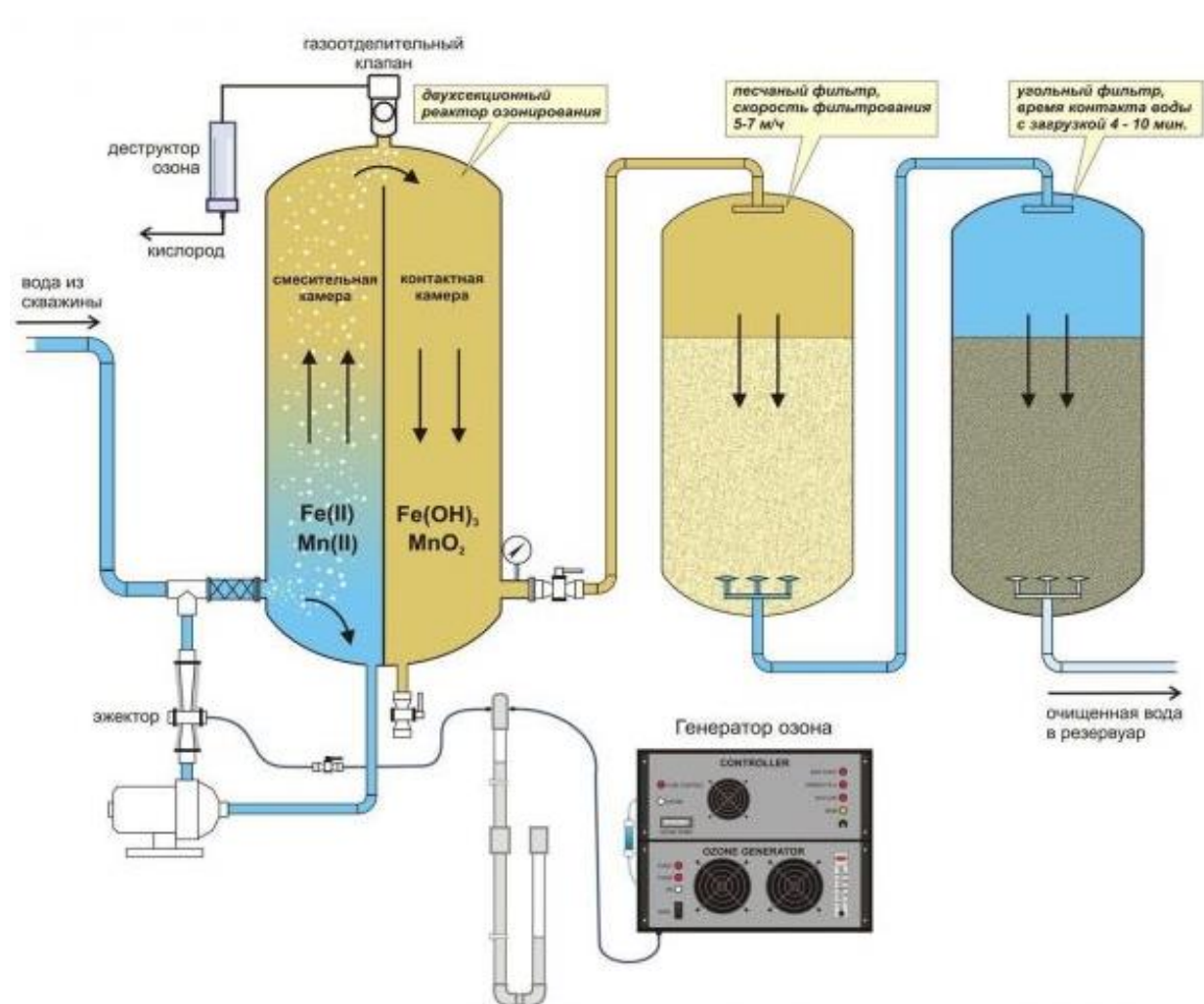
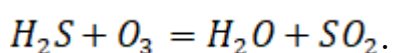
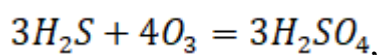
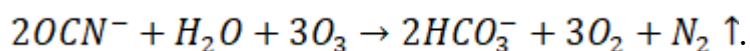
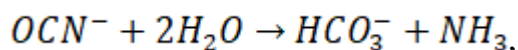
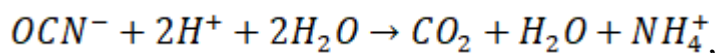
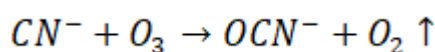


Рис. 13 Технологическая схема удаления железа и марганца

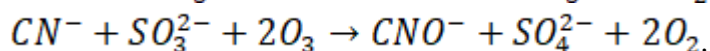
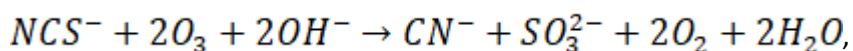
Сульфиды легко переводятся в сульфаты:



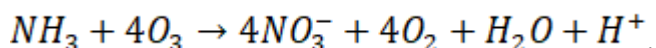
Озон реагирует с цианидами в слабощелочной среде быстро и полностью. В общем виде реакции окисления цианидов озоном представляют следующие уравнения:



Роданид-ионы реагируют с озоном по схеме:



Аммиак окисляется озоном в щелочной среде до азотной кислоты и воды:



Принципиальная технологическая схема озонирования сточных вод состоит из двух основных блоков - получения озона и очистки сточных вод. Блок получения озона (рис. 14) включает четыре ступени: забор и охлаждение воздуха; осушка воздуха; фильтрация воздуха; генерация озона.

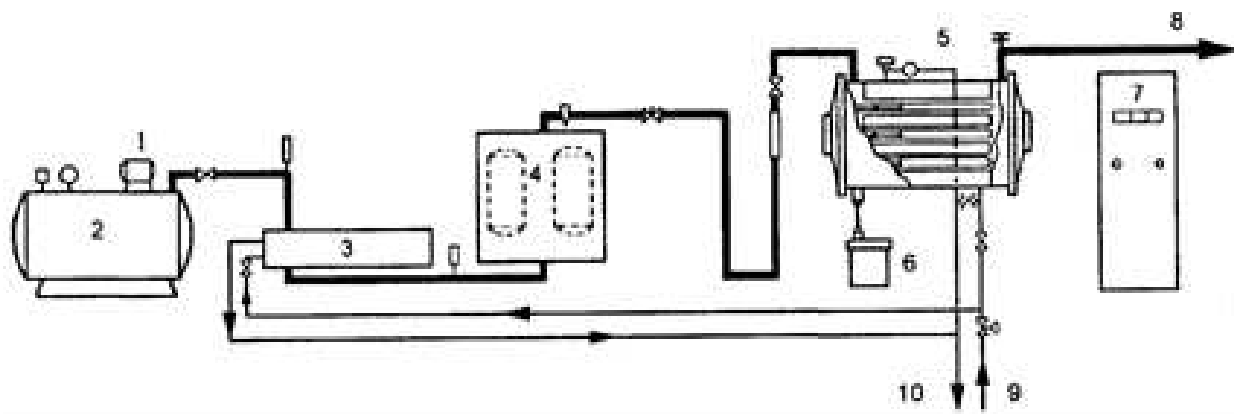


Рис. 14. Схема установки получения озона: 1 - компрессор; 2 - ресивер; 3 - охладитель воздуха; 4 - сушилка; 5 - генератор озона; 6 - трансформатор; 7 - электрический щит; 8 - подача озono-воздушной смеси; 9, 10 - подача и отведение охлаждающей воды

Схемы установок озонирования воды и контактных камер приведены на рис. 15 и 16 соответственно.

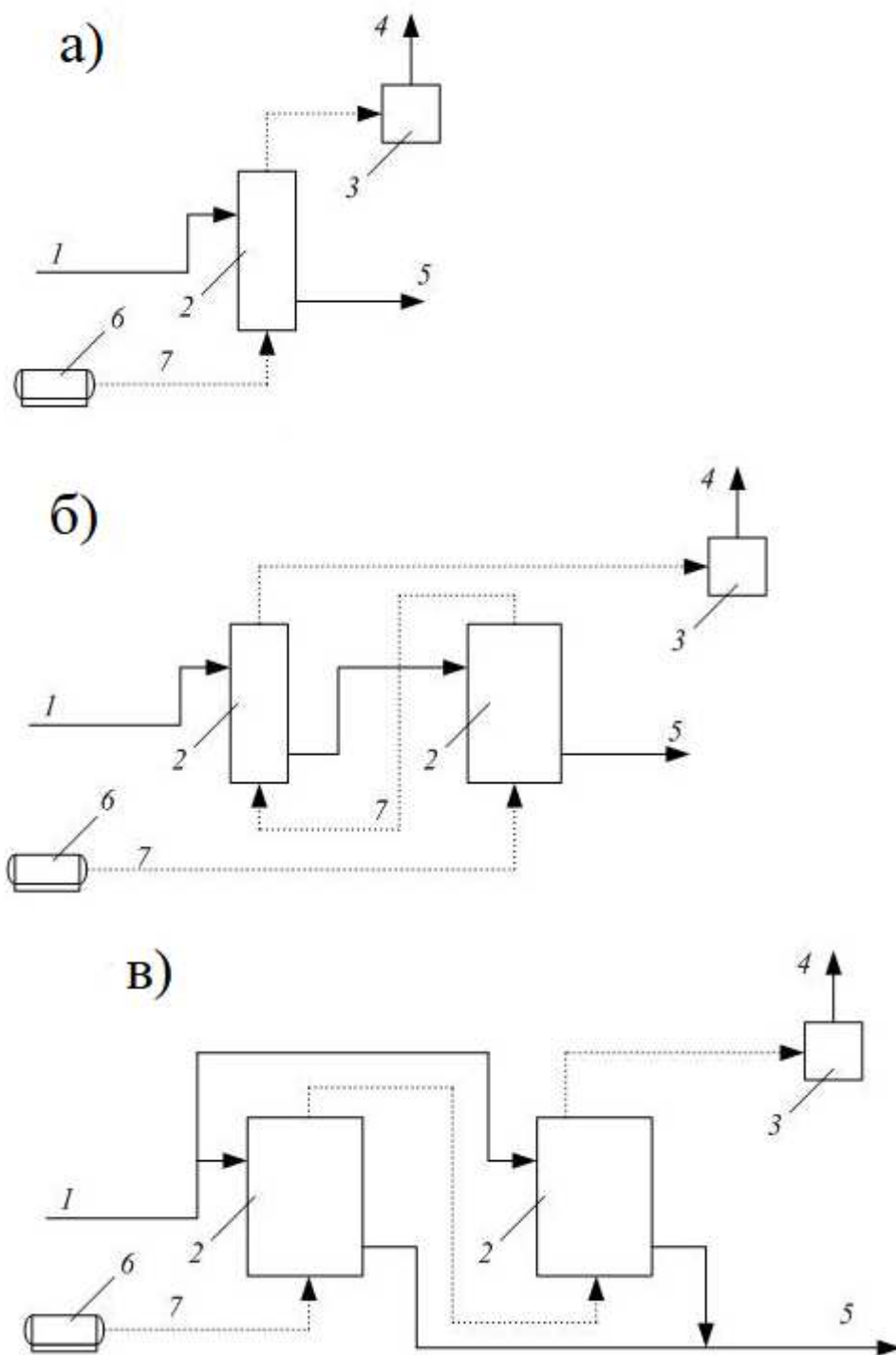


Рис. 15. Схемы установок озонирования воды:

а-одноступенчатая; б-двухступенчатая противоточная; в-двухступенчатая с делением потока; 1,5 - подача сточных вод и отведение очищенной воды; 2- контактная камера; 3 - нейтрализатор отходящих газов; 4- выпуск газов в атмосферу; 6- установка получения озона; 7 - подача озона

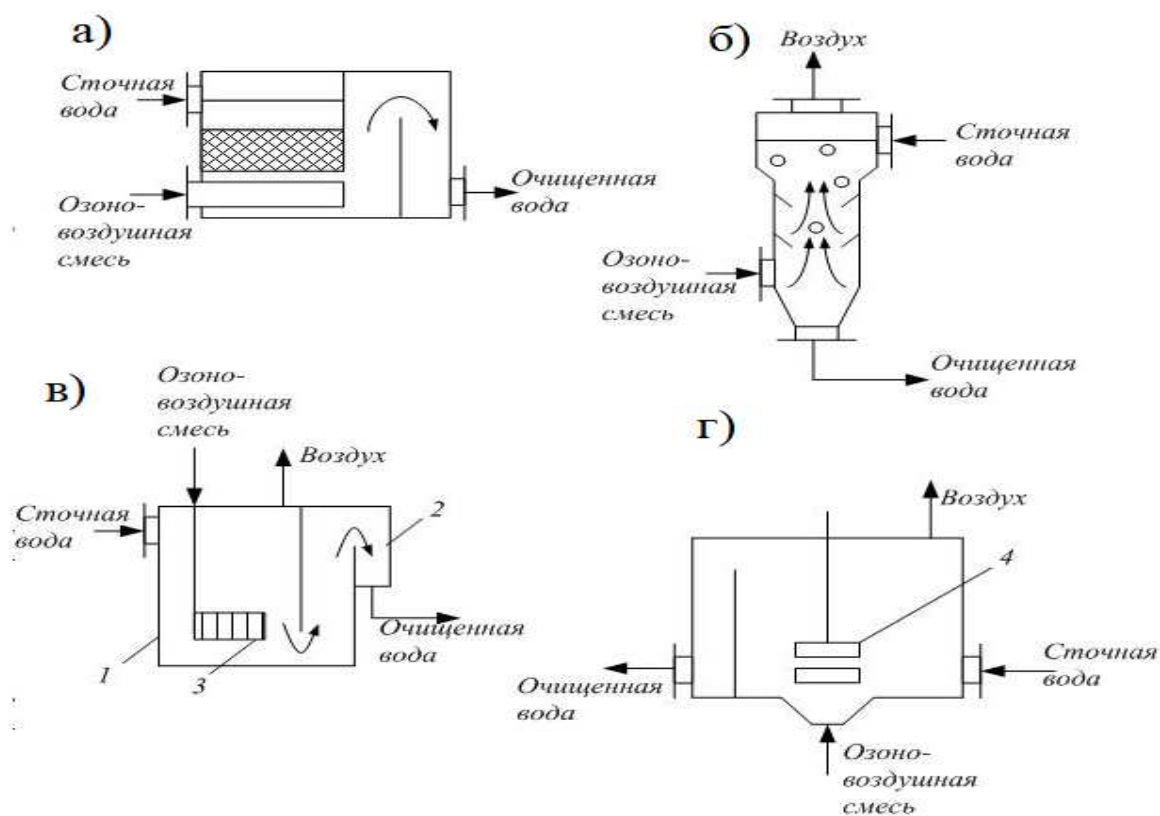


Рис. 16. Контактные аппараты для озонирования: а – с насадкой; б – барботажная колонна с тарелками; в – барботажная колонна с пористой пластиной; г – колонна с механическим смесителем турбинного типа:

1- контактная камера; 2 – сборная камера; 3– диффузор; 4 - турбина

Расчет сооружений и оборудования для осуществления метода озонирования включает два основных этапа:

- определение требуемого количества озона, расчет системы диспергирования его в воду и подбор озонаторного и вспомогательного оборудования;
- определение геометрических размеров и гидравлических показателей контактных камер.

Величина расхода озона, теоретически достаточного для проведения процесса окисления загрязнений $G_{O_3,m}$, кг/ч, равна:

$$G_{O_3,m} = a_{O_3} \cdot C_0 \cdot \Delta \cdot Q_w \cdot 10^{-5}, \quad (14)$$

где a_{O_3} - удельная доза озона, необходимая для окисления единицы массы удаляемого загрязнения, мг/мг;

C_o - концентрация удаляемого загрязнения в поступающих сточных водах, мг/л; \mathcal{E} - эффективность очистки сточных вод, %; Q_w - максимальный часовой расход сточных вод, м³/ч.

Необходимая производительность озонаторов с учетом коэффициента использования озона G_{O_3} , кг/ч:

$$G_{O_3} = \frac{G_{O_3m}}{k_{O_3}}, \quad (15)$$

где k_{O_3} - коэффициент использования озона, равный отношению массы прореагировавшего озона к массе поданного.

Число одновременно работающих генераторов озона находят исходя из производительности серийно выпускаемых озонаторов:

$$N_{\Gamma} = \frac{G_{O_3}}{q_{O_3}}, \quad (16)$$

где q_{O_3} - производительность одного озонатора, кг/ч (табл.5).

Таблица 5

Технические характеристики озонаторов с элементами трубчатого типа

Марка озонатора*	Производительность по озону, кг/ч	Концентрация озона в озono-воздушной смеси, г/м ³	Потребляемая мощность, кВт	Расход воздуха, м ³ /ч	Расход охлаждающей воды, м ³ /ч
TM-300	0,3	до 25	6	20	1,5
TM-600	0,6	до 25	12	40	3
TC-1,2	1,2	до 25	25	80	6
П-60	1,5	20	15	75	7
П-90	2,6	20	35	130	18
TC-3,5	3,5	до 25	70	190	20
П-160	4,8	20	64	315	25
TC-5,0	5,0	до 25	120	250	40
П-379	11,5	20	151	745	64
П-647	19,6	20	258	1275	97

*Озонаторы марки "П" производятся ОАО "Курганхиммаш", а озонаторы марок "TM" и "TC" - НПО "Техозон" г. Дзержинск.

При расчете системы диспергирования газовой фазы в барботажных контактных камерах определяют площадь поверхности фильтросных элементов $f_{общ}$, м, которые размещают у дна камеры для равномерного распределения озono-воздушной смеси в воде:

$$f_{\text{общ}} = \frac{G_{\text{оз}}}{(C_{\text{оз}} \cdot v)}, \quad (17)$$

где $C_{\text{оз}}$ - концентрация озона в озono-воздушной смеси, кг/м³; v - скорость потока газа через поверхность фильтросного элемента, м³/(м²·ч), принимается по техническим характеристикам конкретных изделий. Количество фильтросных элементов, шт:

$$K_3 = \frac{f_{\text{общ}}}{f_3}, \quad (18)$$

где f_3 - площадь одного фильтросного элемента, м².

Металлокерамические фильтросные трубы следует располагать по дну контактных камер на расстоянии 0,4 м, а керамические - на расстоянии 0,5 м между осями. При таком расположении труб барботажные факелы объединяются на высоте 2 м.

Вместимость контактной камеры W_K , м³, определяют с учетом объемного газонаполнения воды:

$$W_K = \frac{Q_w(1 + \varphi)}{t}, \quad (19)$$

где φ - объемное газонаполнение, для барботажного диспергирования принимают 0,05 - 0,15; t - продолжительность пребывания сточной воды в контактных камерах, ч.

Величины $a_{\text{оз}}$ и t определяют экспериментально для каждого вида сточных вод. Высота слоя воды в барботажных контактных камерах обычно 4,5-5 м. В двухступенчатых камерах высота слоя воды в каждой ступени составляет 2,5-2,8 м. Контактные камеры могут быть прямоугольными и круглыми в плане, число их принимается не менее двух.

Преимущества озонирования

- Озон уничтожает все известные микроорганизмы: вирусы, бактерии, грибки, водоросли, их споры, цисты простейших и т. д.
- Озон действует очень быстро — в течение секунд. Озон уничтожает микроорганизмы в 300-3000 раз быстрее, чем любые другие дезинфекторы.
- Озон удаляет неприятные запахи и привкус.

- Озонирование не изменяет кислотность воды и не удаляет из неё необходимые человеку вещества.
- Остаточный озон быстро превращается в воде в кислород.
- Озон вырабатывается на месте, не требуя хранения и перевозки.

Недостатки озонирования

- Высокие капитальные и эксплуатационные затраты.
- Необходимость специальной подготовки воздуха (осушка) или работа на техническом кислороде.
- Все оборудование и газовые магистрали должны быть выполнены из озоностойких материалов таких, как нержавеющая сталь и фторопласт.
- Необходимость длительного контакта озона с загрязнителем в случае комплексных соединений.
- Озон является очень сильным окислителем и чрезвычайно ядовит даже в низких концентрациях.

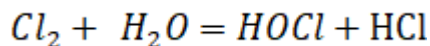
Озон относится к самому высокому классу опасности вредных веществ. Для обеспечения надежного контроля содержания озона в производственном помещении должны быть установлены газоанализаторы, позволяющие осуществлять мониторинг концентрации озона и в случае превышения ПДК принять своевременные меры по ее снижению до безопасного уровня. Любая технологическая схема, содержащая озоновое оборудование, должна быть оснащена газоотделителем, с помощью которого избыточный (не растворившийся) озон поступает в каталитический деструктор, где разлагается до кислорода. Подобная система дыхания позволяет исключить поступление озона в воздух производственного помещения.

2.3.3. Окисление хлором и его соединениями

Вещества, содержащие «активный хлор» (ClO_2 , хлорат кальция (хлорная известь) - $CaOCl_2$, гипохлориты Na и Ca – $NaClO$ и $Ca(ClO)_2$, являются наиболее распространенными окислителями. Их широко

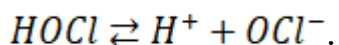
используют для обеззараживания воды, очистки сточных вод от H_2S , сульфидов, метилсернистых соединений, цианидов, фенолов и др.

При введении Cl_2 в воду образуются хлорноватистая кислота и хлороводород:



При $pH > 4$ молекулярный Cl_2 практически отсутствует.

Диссоциация $HOCl$ зависит от pH среды:



При $pH \approx 10$ $HOCl$ диссоциирует на 100 % (OCl^- и H^+).

Сумма $Cl_2 + HOCl + OCl^-$ называется свободным «активным» хлором.

В присутствии аммонийных соединений в воде образуется хлорноватистая кислота, хлорамин NH_2Cl и дихлорамин $NHCl_2$. Хлор в виде хлораминов называется связанным «активным» хлором.

В последние годы хлорсодержащие агенты вырабатываются на самом предприятии в электролизных установках (рис. 17).

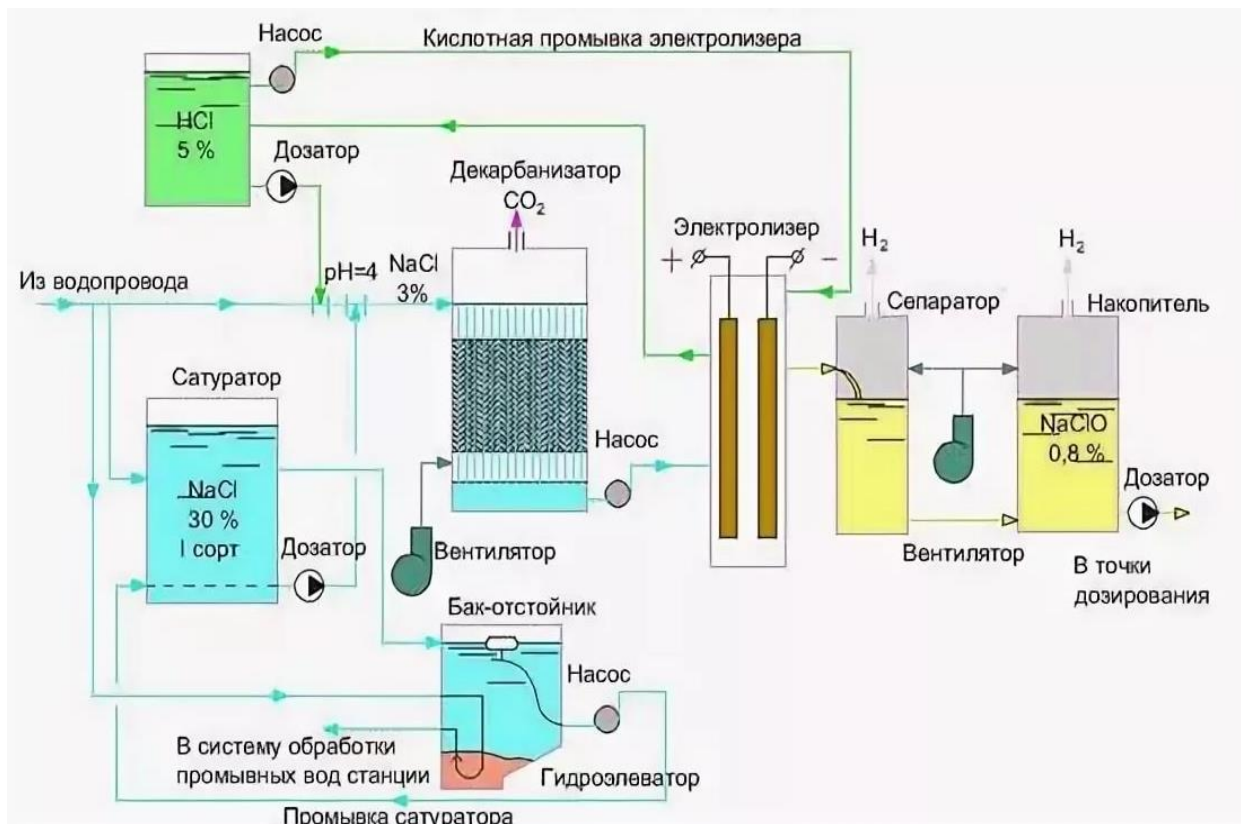
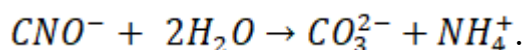
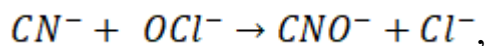


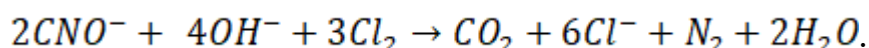
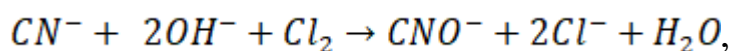
Рис. 17. Принципиальная схема получения гипохлорита натрия на установке «Хлорэфс»

Цианиды могут быть легко окислены «активным» хлором.

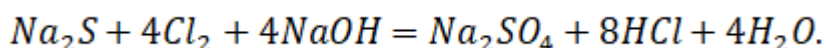
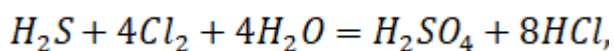


Окисление проводится в щелочной среде.

Окисление может быть проведено и до элементарного азота и CO_2 :



Сероводород и сульфиды могут быть окислены до сульфатов:



В связи с этим хлорирование применяется для дезодорации СВ, образующихся при варке сульфатной целлюлозы и при выпаривании черного щелока ЦБП. Метилмеркаптан (CH_3SH) окисляется хлором медленнее, чем H_2S .

Схема хлорирования воды представлена на рис. 18.

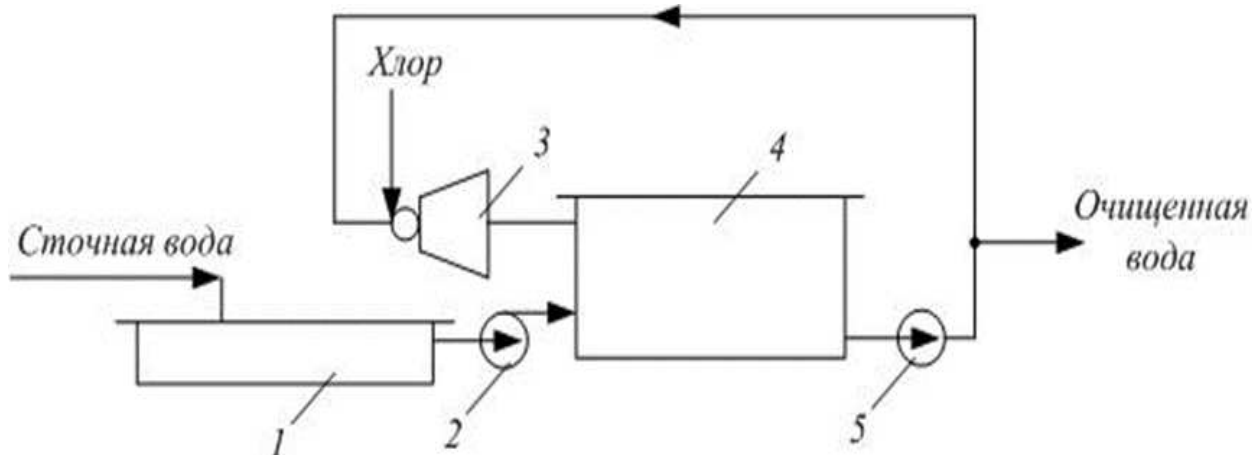


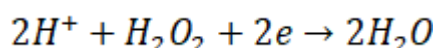
Рис. 18. Схема установки для очистки воды хлорированием: 1 – усреднитель; 2,5 – насосы; 3 – инжектор; 4 – емкость

Хлорирование является наиболее распространенным способом обеззараживания воды благодаря эффекту последействия (сохраняет во времени свою бактерицидную активность).

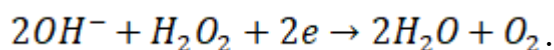
2.3.4. Окисление пероксидом водорода (H₂O₂)

Пероксид водорода (H₂O₂) является бесцветной жидкостью, в любых соотношениях смешивается с водой. Он токсичен и его ПДК в воде составляет 0,1 мг/л. Пероксид водорода выпускается в виде 85-95 % и 30 % растворов. H₂O₂ в зависимости от кислотности среды может вести себя, как окислитель или как восстановитель.

В кислой среде ведет себя как окислитель:

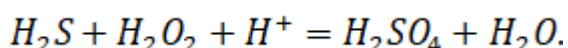
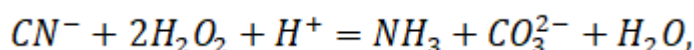
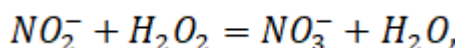
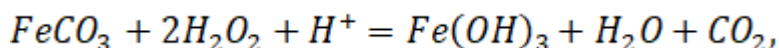


В щелочной среде – как восстановитель:



H₂O₂ может быть использован для окисления нитритов, альдегидов, фенолов, цианидов, серосодержащих СВ, красителей.

В кислой среде H₂O₂ переводит соли двухвалентного Fe (+2) в трехвалентное Fe (+3), азотистую кислоту в азотную, сульфиды - в сульфаты:



В разбавленных растворах процесс окисления органических веществ протекает медленно. Для его ускорения используют катализаторы, которыми в данном случае являются ионы металлов переменной валентности (Fe²⁺, Cu²⁺, Mn²⁺, Co²⁺, Cr²⁺, Ar⁺).

2.3.5. Электрохимическое окисление

Электрохимические методы очистки основаны на электролизе производственных сточных вод. Они применяются на предприятиях машиностроительной, приборостроительной, химической и др., сточные

воды которых содержат фенолы, цианиды, нитросоединения, сульфиды, амины, альдегиды, кетоны, спирты.

Электрохимические методы целесообразно применять при очистке концентрированных по органическим и неорганическим загрязнениям и небольшим расходам производственных СВ.

Рассмотрим электродную ячейку (рис. 19):

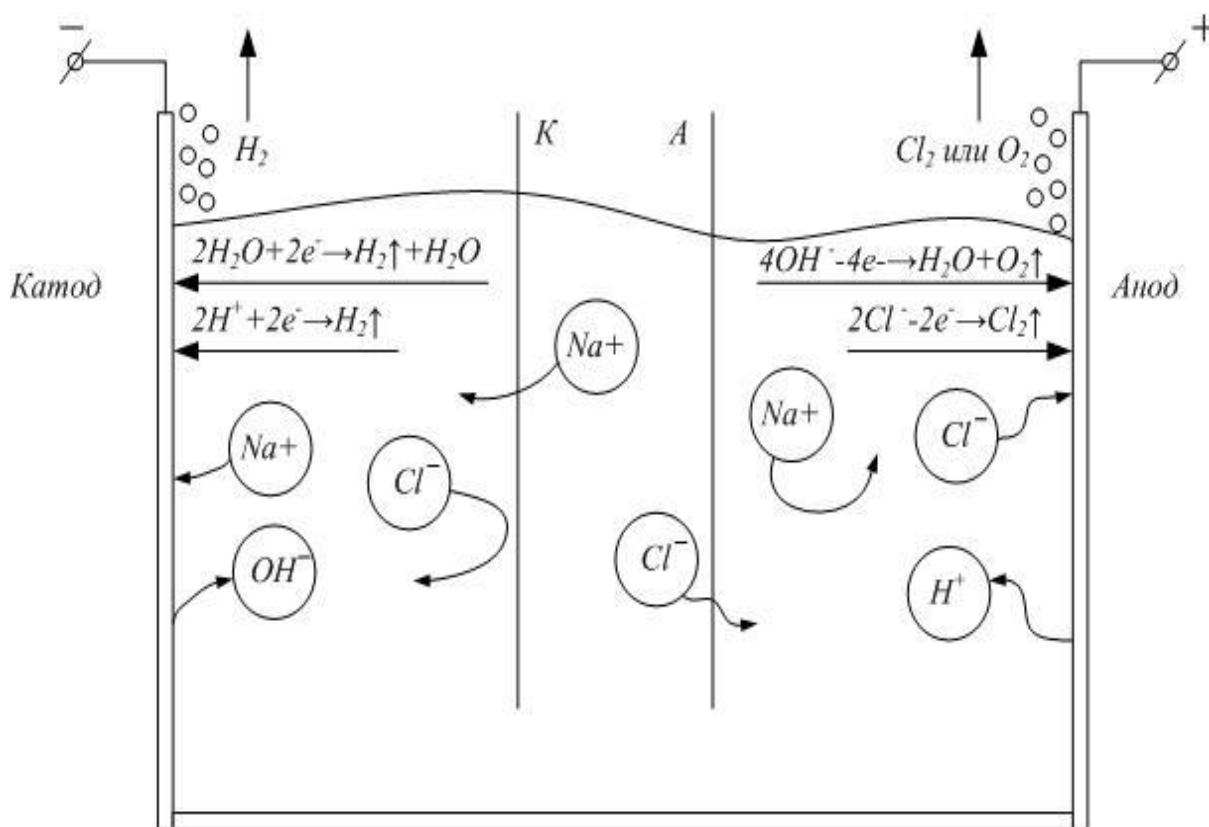


Рис. 19. Схема электродной ячейки:

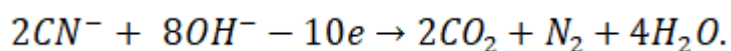
K – катионообменная мембрана; *A* – анионообменная мембрана

На аноде, выполненном из материала, не подвергающегося электролитическому растворению (платина, уголь, графит, титан) в зависимости от состава СВ и условий электролиза выделяются кислород и галогены (Cl_2), окисляются присутствующие в сточной воде вещества до промежуточных или конечных продуктов (CO_2 , H_2O).

На катоде, выполненном из свинца легированной стали, происходит выделение H_2 и восстановление некоторых органических соединений.

Для избегания смешения продуктов электролиза (особенно H_2 и O_2) применяют керамические, асбестовые, стеклянные диафрагмы, разделяющие катодные и анодные пространства.

При электролизе щелочных СВ, содержащих цианиды, на аноде происходит окисление CN^- - ионов до цианат CNO^- -ионов и их дальнейшее окисление до CO_2 и N_2 :



Для повышения электропроводности сточных вод, снижения расхода электроэнергии и интенсификации окисления, в СВ вводят минеральные соли. Наиболее эффективным является введение $NaCl$ (минимальное солесодержание 300 мг/л), которое разлагается с выделением на аноде Cl_2 , действующий в процессе окисления (рис. 19).

Растворённый хлор Cl_2 , реагируя с водой и гидроксид ионом, образует хлорноватистую кислоту $HOCl$: $Cl_2 + H_2O = HOCl + HCl$.

Схема очистки воды в электролизере приведена на рис.20.

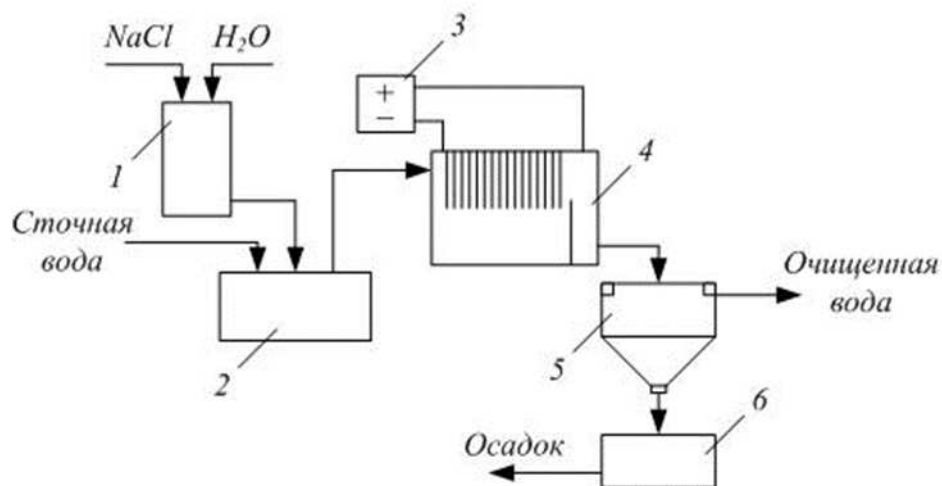


Рис. 20. Схема очистки воды в электролизере:

1 – бак для приготовления раствора; 2 – усреднитель; 3 – источник тока; 4 – электролизер; 5 – отстойник; 6 – аппарат для обезвоживания осадка

Преимущества

- Не требует предварительного разбавления СВ
- Не вызывает увеличения их солевого состава

- Позволяет утилизировать ценные продукты
- Улучшает технологическую схему очистки и эксплуатацию сооружений
- Облегчает их автоматизацию(сооружений)
- Сокращает площади, занимаемые под очистные сооружения

Недостатки:

- Значительные энергетические затраты и расход металла
- Необходимость периодической очистки поверхности электродов от механических примесей

Часто существующие преимущества значительно перевешивают существующие недостатки. Так, при электролизе отработанных травильных растворов, содержащих $FeSO_4$ и H_2SO_4 регенерируется до 80-90 % H_2SO_4 и получается пероксообразное металлическое железо.

2.4. Восстановительные методы

Восстановительные методы применяются на практике при очистке СВ менее широко, хотя в ряде случаев они имеют большое практическое значение.

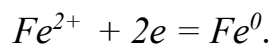
2.4.1. Электрохимическое восстановление

Ранее рассматривали процесс электролиза СВ. Кроме окисления на аноде протекает процесс восстановления на катоде, где выделяется H_2 . Как мы отмечали ранее при электролизе сточной воды, содержащей H_2SO_4 и $FeSO_4$, на катоде может быть выделено чистое железо за счет реакции его восстановления.

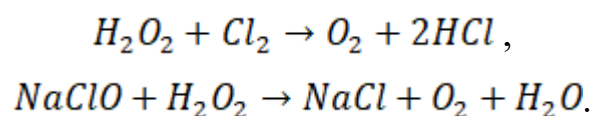
На катоде: $Fe^{2+} + 2e = Fe^0$.

2.4.2. Восстановление пероксидом водорода

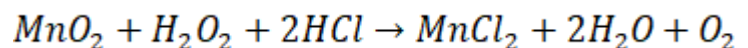
В зависимости от pH среды H_2O_2 может быть как окислителем (в кислой среде), так и восстановителем (в щелочной).



Пероксид водорода используют для дехлорирования воды, удаления остаточного хлора после хлорирования воды. В нейтральной и слабощелочной среде H_2O_2 легко взаимодействует с Cl_2 и гипохлоритами, переводя их в хлориды:

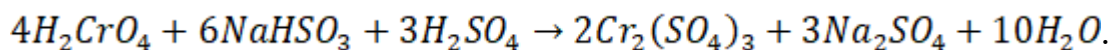


Также избыток пероксида водорода можно удалить оксидом марганца $Mn(+4)$:



2.4.3. Восстановление гидросульфитом натрия

Восстановление $Cr(+6)$ в $Cr(+3)$. В сточных водах цехов гальванических покрытий в кислом стоке присутствует высокотоксичный $Cr(+6)$. При использовании для восстановления хроматов сульфита натрия реакция протекает согласно уравнению:



Полнота процесса восстановления определяется концентрациями $Cr(+6)$ и $NaHSO_3$, их соотношением и pH реакционной среды.

Для осаждения $Cr(OH)_3$ может быть использована реакция с гидроксидом натрия:

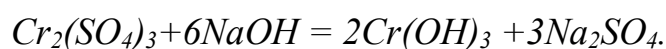


Схема установки для восстановления хрома представлена на рис.21.

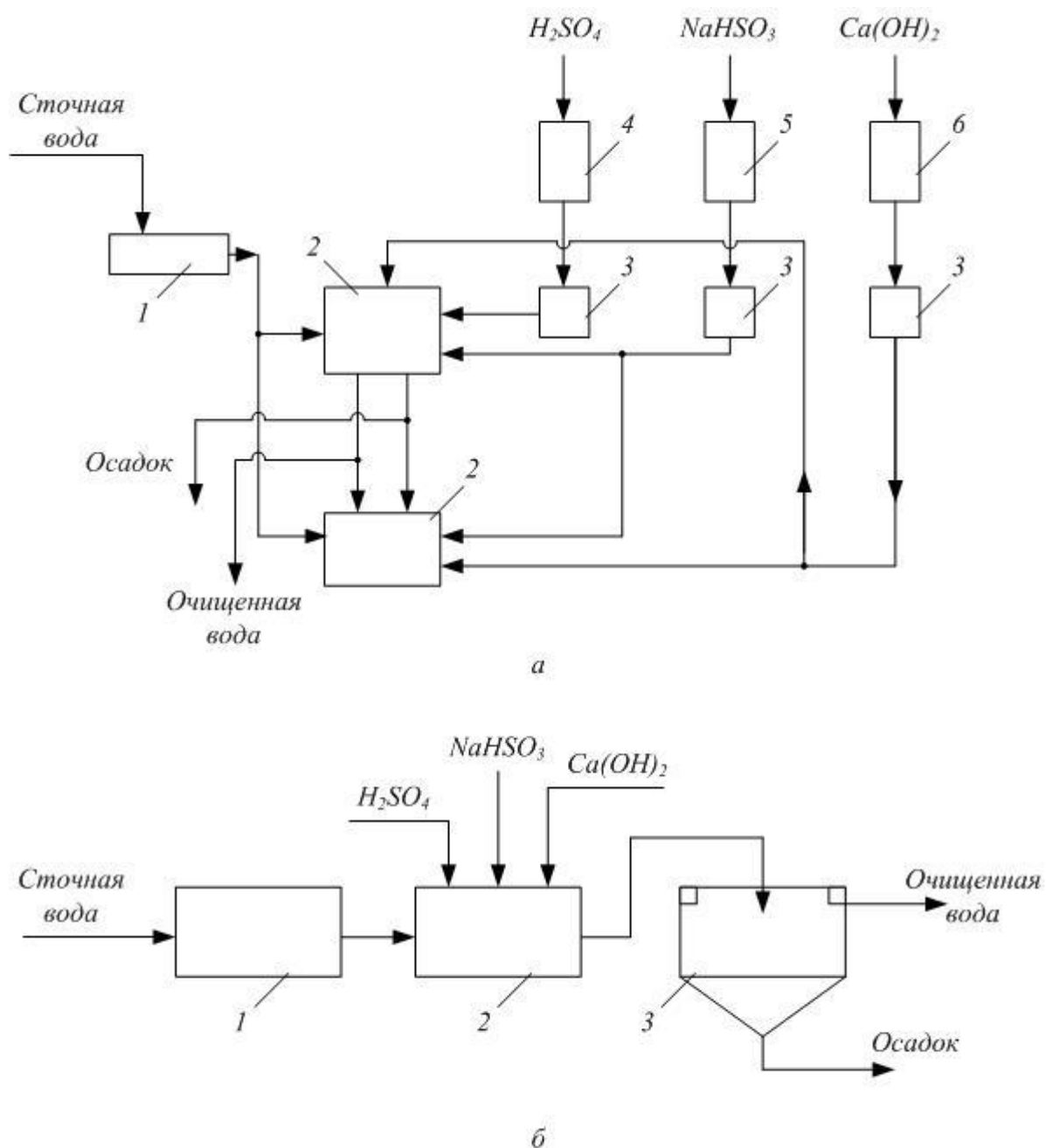


Рис. 21. Схема установок для восстановления хрома: а – периодического действия: 1- сборник; 2 – реакторы; 3 – дозаторы; 4-6 – промежуточные емкости; б – непрерывного действия: 1 – усреднитель; 2 – смеситель; 3 – емкость для нейтрализации и отстаивания

С помощью гидросульфита натрия Hg^{2+} может быть переведен в металлическую ртуть, которая далее удаляется из СВ отстаиванием, фильтрованием, флотацией.

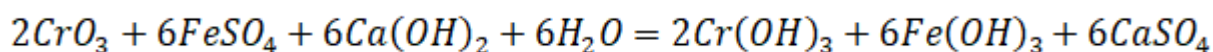
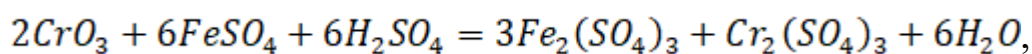
Следует отметить, что часто ртуть находится в форме металлоорганических соединений. Их применяют при консервировании древесины, при синтезе металлоорганических соединений, как ядохимикаты

органические соединения ртути очень токсичны и не показывают обычных реакций на ионы Hg^{2+} .

Для их удаления сначала проводится окисление органических соединений ртути, а далее восстановление Hg^{2+} до Hg^0 .

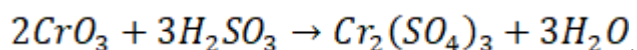
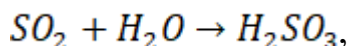
2.4.4. Восстановление диоксидом серы и сульфатом Fe (2+)

Хорошие результаты получаются при использовании в качестве восстановителя сульфата железа $FeSO_4$. Процесс очистки воды можно проводить как в кислой, так и в щелочной среде:



Расход $FeSO_4$ зависит от pH среды и концентрации хрома. Наиболее благоприятные условия проведения процесса: температура 20 С, pH = 7 и расход $FeSO_4$ в 1,3 раза больше стехиометрического.

Восстановление хрома диоксидом серы происходит по схеме:



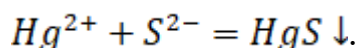
Время, необходимое для полного восстановления хрома (6+), зависит от его содержания в воде. Например, при pH = 3 для уменьшения концентрации хрома (6+) в растворе от 30 до 5 мг/л требуется 1 мин, от 5 до 0,1 мг/л - 35 мин.

2.5. Удаление ионов тяжелых металлов в виде сульфидов, карбонатов, гидроксикарбонатов и гидроксидов

В сточных водах может быть значительное количество ионов тяжелых металлов, многие из которых являются высокотоксичными даже при очень малых концентрациях ($Hg(+2)$, $Zn(+2)$, $Cd(+2)$, $Pb(+2)$, $Cr(+6)$ и др. Поэтому перед сбросом они должны быть удалены из СВ и если, возможно, утилизированы.

При удалении этих металлов обычно пользуются реagentными методами, осажая их в виде сульфидов, карбонатов, гидроксикарбонатов и гидроксидов.

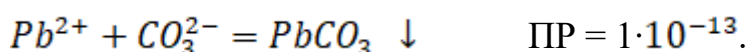
Типичным примером выделения металлов в виде сульфидов является удаление ртути $Hg(+2)$ с помощью сульфида натрия (Hg^{2+}):



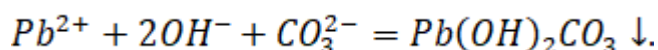
Произведение растворимости [ПР] HgS чрезвычайно низко ПР = $1,6 \cdot 10^{-52}$.

Образующиеся мелкие частицы HgS реагируют с $Mg_2(SO_4)_3$, а образовавшийся осадок отделяют на вакуумных фильтрах или фильтр-прессах.

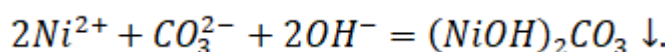
Примером выделения металлов в виде карбонатов является удаление из СВ свинца Pb:



Повышение pH > 7 увеличивает эффект очистки за счет образования гидроксикарбонатов Pb:



Аналогична реакция протекает с Ni^{2+} :



Растворимость $(NiOH)_2CO_3$ практически равна нулю, поэтому для наиболее полного удаления Ni (также как Cu и Pb) применяют известь второго сорта (с неполным разложением $CaCO_3$ до CaO).

Очень часто металлы осаждаются в виде гидроксидов, так как растворимость последних мала (табл. 6).

Зависимость эффективности выделения гидроксидов металлов от pH

Катион	pH	
	начало осаждения* 10^{-2} М	полное осаждение** 10^{-5} М
сурьма Sb^{3+}	0,5-0,75	2,2
железо Fe^{2+}	7,5	9,7
железо Fe^{3+}	2,3	4,1
цинк Zn^{2+}	6,4	8,0
хром Cr^{3+}	4,9	6,8
никель Ni^{2+}	7,7	9,5
алюминий Al^{3+}	4,0	5,2
кадмий Cd^{2+}	8,2	9,7

* Исходная концентрация осаждаемого иона 10^{-2} моль/л

**Значение pH соответствует остаточной концентрации Me 10^{-5} моль/л

В сточной воде обычно присутствует несколько видов Me. Это значительно облегчает их выделение за счет прохождения процесса взаимной коагуляции (гетерокоагуляции) образующихся продуктов гидролиза. После удаления осадка СВ с небольшим содержанием ионов Me может быть возвращена в систему оборотного водоснабжения.

Обработка СВ щелочными реагентами (CaO , $Ca(OH)_2$, Na_2CO_3) позволяет снизить содержание металла до величины ПДК для водоемов культурно- бытового назначения. Однако, когда требуется более глубокая очистка при непосредственном сбросе в рыбохозяйственные водоемы, очистка щелочными реагентами может не дать необходимого эффекта. В этом случае производится более глубокая очистка – обработка Na_2S , в результате которой образуются нерастворимые сульфиды металлов (табл.7).

Осаждение сульфидов происходит при более низких pH, чем гидроксидов и карбонатов.

Произведение растворимости гидроксидов и сульфидов металлов

вещество	ПР	
	гидроксида	сульфида
$Cu(OH)_2, CuS$	$5,1 \cdot 10^{-20}$	$8,5 \cdot 10^{-45}$
$Ni(OH)_2, NiS$	$2,0 \cdot 10^{-15}$	$1,4 \cdot 10^{-24}$
$Zn(OH)_2, ZnS$	$7,1 \cdot 10^{-18}$	$1,6 \cdot 10^{-24}$
$Pb(OH)_2, PbS$	$1,1 \cdot 10^{-20}$	$3,4 \cdot 10^{-28}$

Схема реагентной очистки производственных СВ то тяжелых металлов приведена на рис.22.

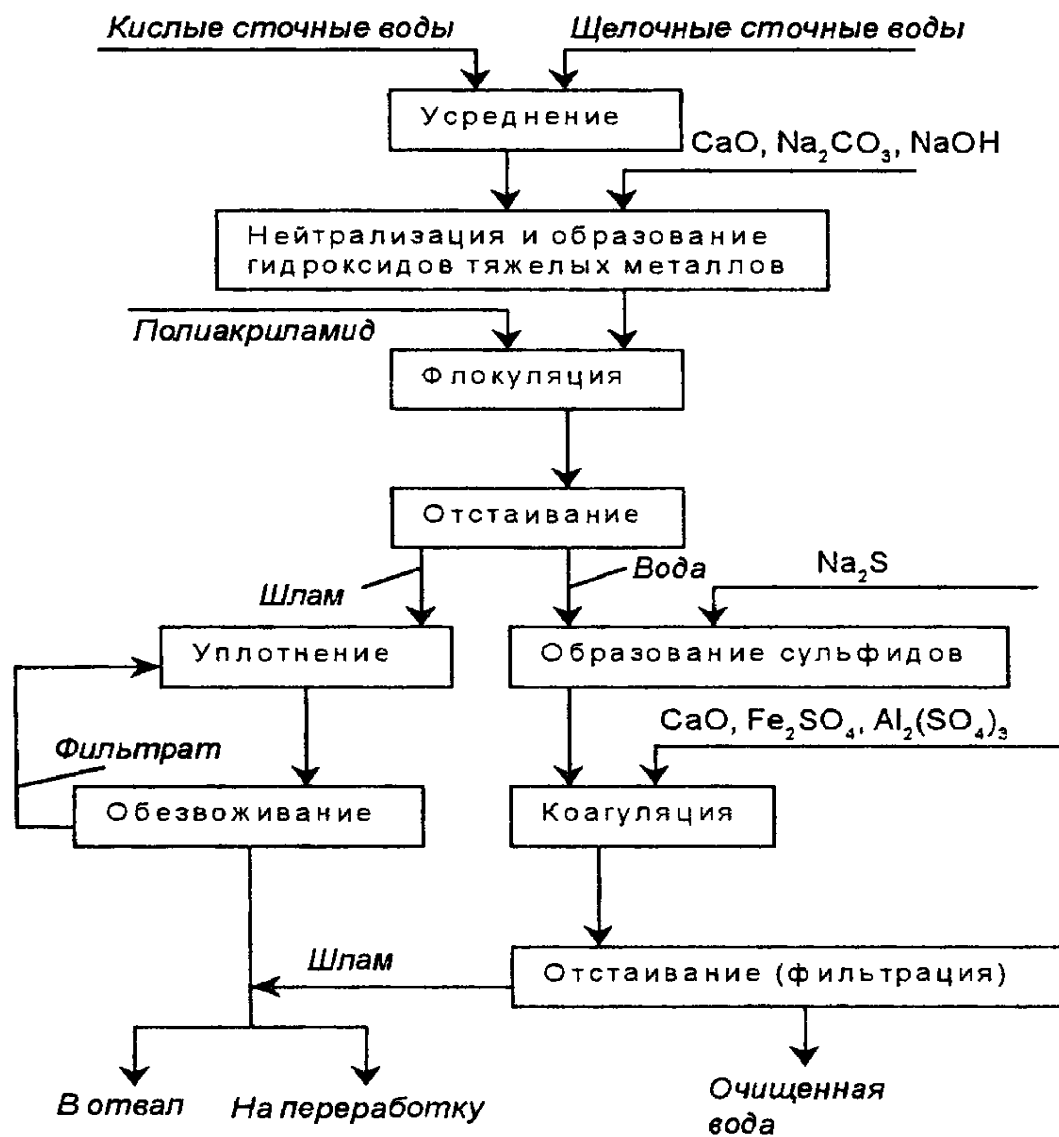


Рис. 22. Схема реагентной очистки воды от тяжелых металлов

3 ТЕХНОЛОГИЯ БИОЛОГИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ВОДЫ

Биологическая очистка (БО) применяется для удаления из воды молекулярнорастворенных органических веществ (ОВ), а также неорганических кислородсодержащих анионов (НКСА: PO_4^{3-} , NO_2^- , NO_3^-).

В основе биологической очистки лежат два свойства микроорганизмов:

- способность превращать примеси воды в биомассу клеток и внеклеточные продукты;
- способность синтезировать биофлокулянты и с их помощью образовывать многоклеточные агрегаты, легко отделяемые от воды.

По кислородному режиму БО делится на

- аэробные (концентрация кислорода в воде более 1 мг/л);
- аноксидные (концентрация кислорода от 1 до 0,05 мг/л);
- аэробно-аноксидные (в сооружениях чередуются аэробные и аноксидные условия);
- аэробно-аноксидно-анаэробные (в сооружениях чередуются аэробные, аноксидные и анаэробные условия)
- анаэробные (кислорода в воде нет, окисление идет за счет НКСА).

По состоянию микроорганизмов:

- с активным илом (аэротенки, окситенки, биопруды);
- с иммобилизованными микроорганизмами (био пленка: биофильтры, биодиски, поля фильтрации).

По организации процесса БО:

- очистка в естественных условиях (поля фильтрации);
- очистка в искусственных условиях (аэротенки).

По характеру очищаемых сточных вод – любые м³/сут.:

- Q более 50,000 – крупные;
- Q менее 50,000 – средние;
- Q менее 5,000 – малые;
- Q около 100 – модульные.

По концентрации ОВ-БПК – любые:

- при БПК 50-1000 мг/л - аэротенки;
- при БПК более 1000 мг/л – биофильтры;
- при БПК менее 50 мг/л – аэротенки, но их работа не стабильна, так как прирост ила (Δx) равен концентрации субстрата (ОВ - В);
- при БПК более 1,500 мг/л применяют многоступенчатую схему очистки, и первая стадия идет в анаэробных условиях. На этой стадии идет выделение биогаза – метана, температура 15-35 °С.

Нужно контролировать в очищаемой воде следующие показатели:

- тяжелые металлы, т.е. они ингибируют рост микроорганизмов;
- нефтепродукты;
- неионогенные ПАВ.

Не должно быть в воде, поступающей на БО:

- ртути; хлорорганических соединений, так как они накапливаются в трофических цепях;
- взвешенных веществ в аэротенке (не более 0,5БПК).

Оптимальными являются условия по рН 6,5-7,5 и подпитка биогенными солями для соблюдения соотношения БПК₅:N:P = 100:5:1.

Например, при аэробной очистке от ОВ, укрупненная схема микробиологических превращений имеет вид (рис. 23).

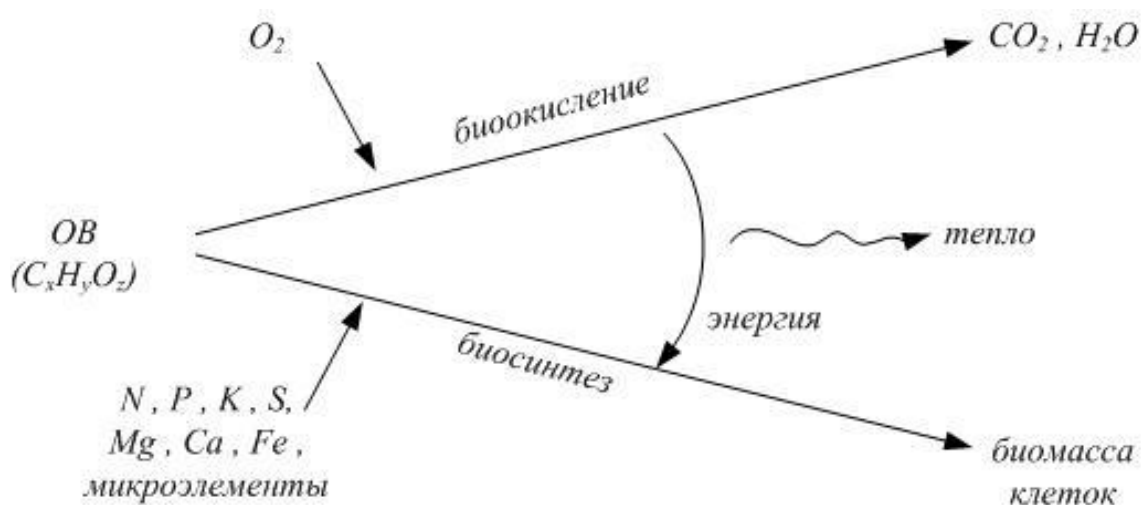


Рис. 23 Схема аэробной очистки воды от органических веществ

Как видно из схемы, кислород, углерод и водород расходуются и на энергетический и на конструктивный обмен, а остальные элементы - только на конструктивный обмен.

Важную роль в процессе биологической очистки играет активный ил и его развитие в аэротенке (рис.24).

3.1. Стадии развития активного ила в аэротенке

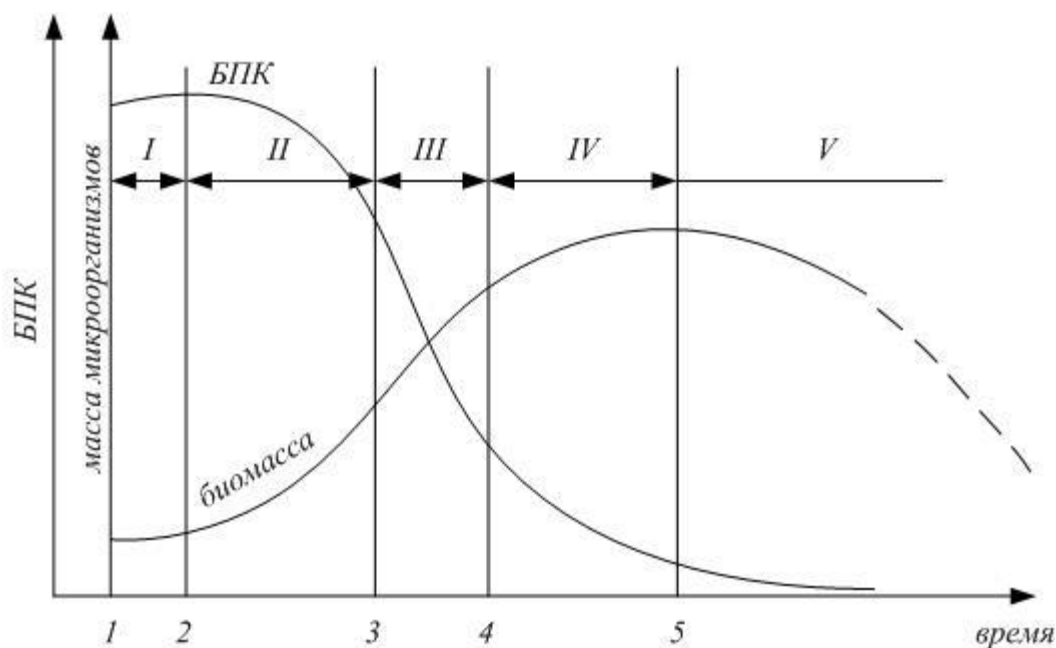


Рис.24. Стадии развития активного ила в аэротенке

I - лаг-фаза, или фаза адаптации;

II - фаза экспоненциального роста (фаза ускоренного роста) микроорганизмов, в которой избыток питательных веществ и отсутствие (или весьма незначительное присутствие) продуктов обмена веществ способствуют поддержанию максимально возможной в данных условиях скорости размножения клеток;

III - фаза замедленного роста, в которой скорость роста биомассы начинает все более сдерживаться по мере истощения питательных веществ и накопления продуктов метаболизма;

IV- фаза нулевого роста (или прекращения роста), в которой наблюдается практически стационарное состояние в количестве биомассы,

свидетельствующее о равновесии между наличием питательных веществ и накопленной биологической массой;

V - фаза эндогенного дыхания (или фаза самоокисления), в которой из-за недостатка питания начинаются отмирание и распад клеток, ведущие к снижению концентрации ила.

В аэротенках активный ил находится в фазах III и IV.

3.2. Основные параметры работы аэротенка

Концентрацию активного ила, поддерживаемую в аэротенке, называют «дозой активного ила» a_i , или "рабочей дозой". Это концентрация ила в иловой смеси в граммах сухого вещества ила в 1 л или в 1 м³ иловой смеси.

Удельная скорость окисления загрязнений из очищаемой воды, т.е. скорость очистки. Ее выражают в мг или г БПК_{ПОЛН} на 1 г беззольного вещества ила в 1 ч

$$\rho_i = \frac{L_{en} - L_{ex}}{a_i(1 - S) \cdot t_{at}}, \text{ г/кг} \cdot \text{ч}, \quad (20)$$

где L_{en} , L_{ex} - БПК на входе и выходе из аэрационного сооружения сточной жидкости, мг/л или г/м³;

s - зольность ила, доли единицы, например для городских СВ 0,3;

a_i - доза ила, выражаемая в г/л, если БПК выражена в мг/л, и в г/м³, если БПК выражена в г/м³;

t_{at} - период аэрации или длительность пребывания воды в аэрационном сооружении.

$$\rho = f(\rho_{max}, L_{ex}, C_{O_2}, K_L, K_O, \varphi), \text{ г/кг} \cdot \text{ч}, \quad (21)$$

где C_{O_2} - концентрация кислорода, обычно 2-3 мг/м³;

K_L , K_O - константы, характеризующие влияние БПК и растворенного кислорода на скорость окисления;

φ - коэффициент ингибирования.

Прирост активного ила

$$\Delta x = 0,8B + K \cdot L_{en}, \text{ г/м}^3, \quad (22)$$

где B – концентрация взвешенных веществ;

K – коэффициент прироста, для городской СВ 0,3.

Возраст ила

Это среднее время пребывания ила в системе аэротенк-отстойник

$$\tau_x = \frac{V_a \cdot x + V_0 \cdot x_0}{Q \cdot \Delta x}, \quad (23)$$

где x – концентрация ила в аэротенке;

V_0 – объем отстойника;

x_0 – средняя концентрация ила в отстойнике;

V_a – объем аэротенка;

Δx – прирост активного ила;

Q – расход сточных вод.

3.3. Классификация аэротенков по нагрузке. Управление нагрузкой на активный ил

Нагрузка на активный ил

$$q_i = \frac{24 \cdot L_{en}}{a_i(1 - S) \cdot t_{at}}, \text{ г/кг} \cdot \text{ч}, \quad (24)$$

где L_{en} – БПК поступающей в аэрационное сооружение сточной жидкости, мг/л или г/м³;

s – зольность ила, доли единицы;

a_i – доза ила, выражаемая в г/л, если БПК выражена в мг/л, и в г/м³, если БПК выражена в г/м³;

t_{at} – длительность пребывания жидкости в аэрационном сооружении.

Нагрузка на активный ил – количество органического вещества в пересчете на БПК, приходящееся на ед. массы а.с.в. беззольного активного ила в ед. времени.

От нагрузки зависит иловый индекс (рис. 25).

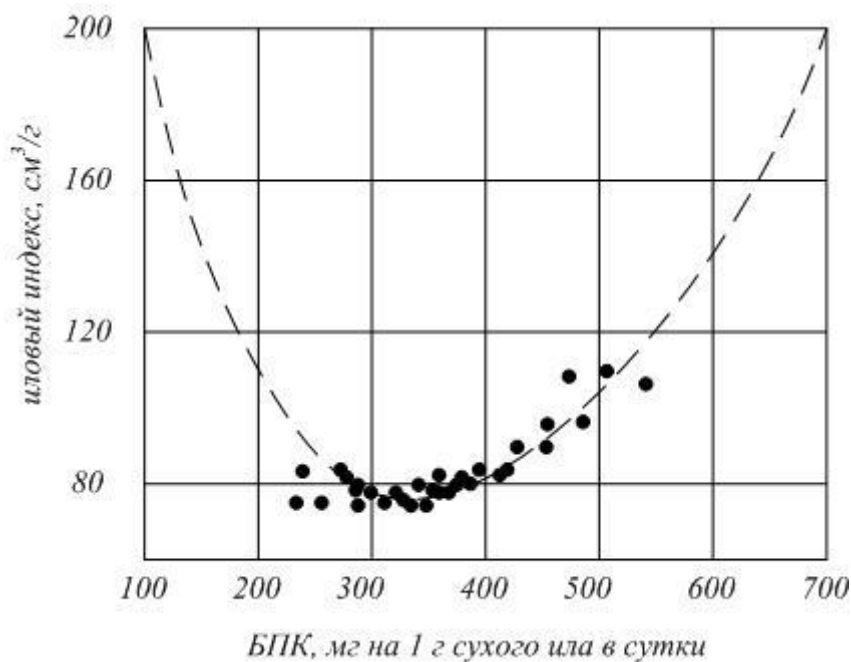


Рис.25. Зависимость илового индекса от нагрузки на активный ил

Иловый индекс i , $\text{см}^3/\text{г}$ – это объем занимаемый 1 г. а.с.в. активного ила после 30 мин отстаивания в цилиндре объемом 1 л. Иловый индекс используется в расчетах очистных сооружений, в частности, вторичных отстойников. Оптимальный иловый индекс 100-150 $\text{см}^3/\text{г}$. Он является индикатором их работы, характеризует стабильность биоценозов и вынос ила из отстойников, характеризует способность ила к осаждению, при проектировании принимают по табл. 8.

Таблица 8

Значения илового индекса

Сточные воды	Иловый индекс i , $\text{см}^3/\text{г}$, при нагрузке на ил q , $\text{мг}/(\text{г}\cdot\text{сут})$					
	100	200	300	400	500	600
Городские	130	100	70	80	95	130
Производственные:						
нефтеперерабатывающих заводов	–	110	70	80	120	160
заводов синтетического каучука	–	100	40	70	100	130
комбинатов искусственного волокна	–	300	200	250	280	400
целлюлозно-бумажных комбинатов	–	220	150	170	200	220
химкомбинатов азотной промышленности	–	90	60	75	90	120

Иловый индекс определяет концентрацию возвратного ила a_v

$$a_v = \frac{1000}{i}, \text{ г/л.} \quad (25)$$

Причины вспухания ила:

- увеличение нагрузки на ил;
- резкое изменение параметров сточных вод;
- попадание токсичных для ила веществ;
- недостаточно питательных веществ.

По нагрузке на ил выделяют 3 вида аэротенков:

- **слабонагружаемые**, 50-250 г/кг·сут. Характеризуются длительным периодом аэрации 10-20 ч. Возраст ила – 10-40 сут. Иловый индекс 150-250. Эффективность очистки 85-95 %;
- **средненагружаемые** (наиболее распространенные), 200-500 г/кг·сут. Период аэрации 4-8 ч. Возраст ила – 4-7 сут. Иловый индекс 100-150. Эффективность очистки 98-98,5 %;
- **высоконагружаемые**, 500-1500 г/кг·сут. Период аэрации 1,5-4 ч. Возраст ила – 1-2 сут. Иловый индекс 100-250. Эффективность очистки 70-85 %.

Управление нагрузкой

Рассмотрим две основные схемы очистки воды в аэротенках с регенератором и без.

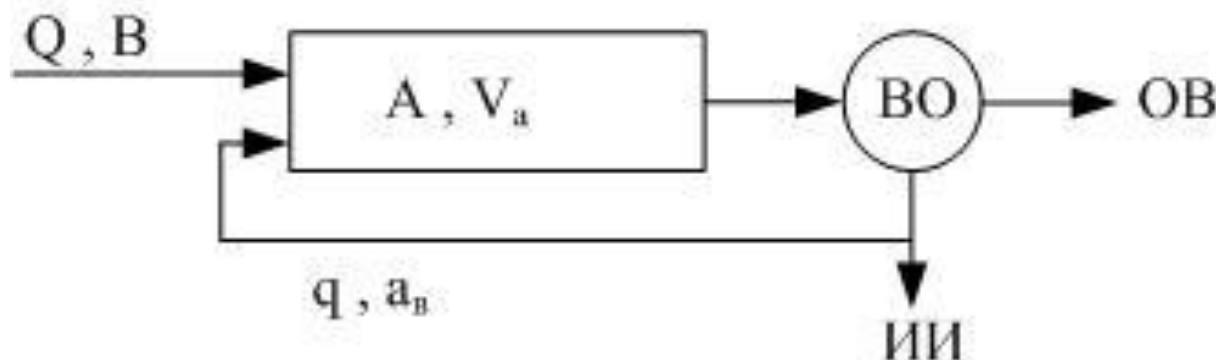


Рис.26. Схема биологической очистки в аэротенке:

Q – расход сточных вод, $\text{м}^3/\text{ч}$; B – содержание взвешенных веществ, $\text{кг}/\text{м}^3$;

A – аэротенк; BO – вторичный отстойник; $ОВ$ – очищенная вода;

$ИИ$ – избыточный активный ил; V_a – объем аэротенка, м^3 ;

q – количество возвратного ила, $\text{м}^3/\text{ч}$; a_v - концентрация возвратного ила, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Нагрузку можно регулировать с помощью дозы активного ила:

$$q_i = \frac{24 \cdot L_{en}}{a_i(1 - S) \cdot t_{at}}, \text{Г}/\text{КГ} \cdot \text{Ч},$$

По первой схеме доза ила будет иметь вид:

$$a_i = \frac{Q \cdot B + q \cdot a_v}{Q + q}$$

$B \ll a_v$ ($100 \text{ мг}/\text{л}$ много меньше $2\text{-}3 \text{ г}/\text{л}$) и формула преобразуется.

$$a_i \approx \frac{q \cdot a_v}{Q + q}$$

Принимаем, что коэффициент рециркуляции $r = q/Q$, то уравнение приобретает конечный вид:

$$a_i = \frac{r}{1 + r} a_v$$

Изменяя коэффициент рециркуляции, можно изменять дозу активного ила. По первой схеме дозу ила можно менять от 1 до $3 \text{ г}/\text{л}$.

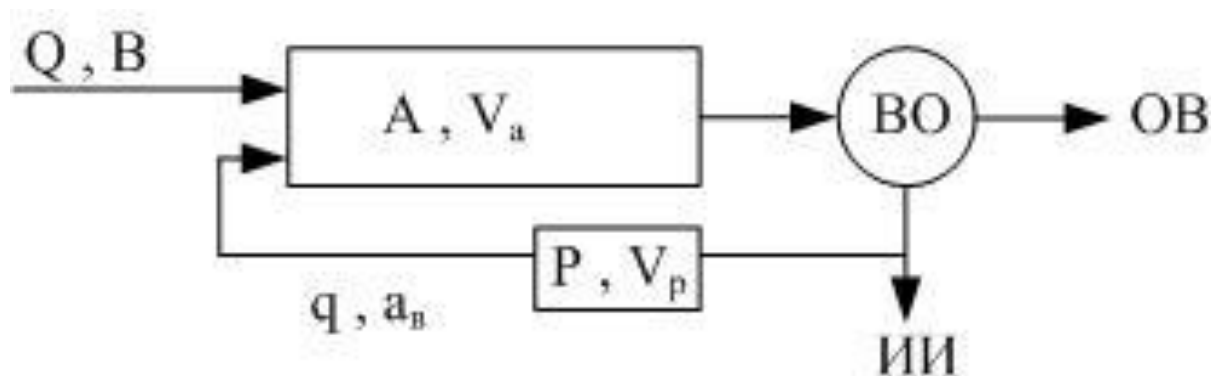


Рис.27. Схема биологической очистки в аэротенке с регенератором: Q – расход сточных вод; B – содержание взвешенных веществ; A – аэротенк; $ВО$ – вторичный отстойник; $ОВ$ – очищенная вода; $ИИ$ – избыточный активный ил; V_a – объем аэротенка; q – количество возвратного ила; a_v - концентрация возвратного ила; P – регенератор; V_p – объем регенератора.

По второй схеме доза ила:

$$a_i = \frac{a_a \cdot V_a + a_p \cdot V_p}{V_a + V_p}$$

Принимаем:

$$V = V_a + V_p,$$

$\varphi = V_p/V$ – коэффициент регенерации (% , на практике 0-0,75),

$$a_a = \frac{r}{1+r} a_s, \text{ тогда выражение примет вид:}$$

$$a_i = \frac{r}{1+r} a_s \cdot \left(1 + \frac{\varphi}{r}\right).$$

По данной схеме можно изменять дозу ила от 1 до 6 г/л. Коэффициент рециркуляции r изменяется в пределах от 0,3 до 1. Установка регенератора активного ила позволяет сократить объем очистных сооружений на 10-20 %.

Регенератор бывает отдельно вынесенный и совмещенный с аэротенком. В нем проходят два процесса: доокисление сорбированных илом органических веществ и восстановление его сорбционной емкости. Регенератор позволяет стабилизировать процесс биологической очистки, защищает активный ил от отравления токсичными веществами.

3.4. Расчет объема аэротенка-смесителя

1. Задают дозу активного ила a_i (2-3 г/л).
2. Определяют удельную скорость окисления по формуле:

$$\rho = \rho_{max} = \frac{L_{ex} \cdot C_o}{L_{ex} \cdot C_o + K_i \cdot C_o + L_{ex} \cdot K_o} \cdot \frac{1}{1 + \varphi \cdot a_i},$$

ρ_{max} - максимальная скорость окисления, мг БПК/(г·ч), принимаемая по табл. 9;

C_o - концентрация растворенного кислорода, мг/дм³;

K_i - константа, характеризующая свойства органических загрязняющих веществ, мг БПК_{полн}/дм³ и принимаемая по табл. 9;

K_o - константа, характеризующая влияние концентрации кислорода $\text{мгO}_2/\text{дм}^3$ и принимаемая по табл.9;

φ - коэффициент ингибирования продуктами распада активного ила, л/г принимаемая по табл. 9.

Таблица 9

Коэффициенты и константы, характеризующие биологическую очистку
сточных вод

Сточные воды	ρ_{max} мг БПК/(г·ч)	K_i мг БПК _{полн} /дм ³	K_o мгO ₂ /дм ³	φ л/г	S доли единицы
Городские	85	33	0,625	0,07	0,3
Производственные:					
1. Нефтеперерабатывающие заводы:					
- 1 система	33	3	1,81	0,17	-
- 2 система	59	24	1,66	0,158	-
2. Азотной промышленности	140	6	2,4	1,11	-
3. Заводов синтетического каучука	80	30	0,6	0,06	0,15
4. Целлюлозно-бумажной промышленности:					
- сульфатно-целлюлозное	650	100	1,5	2	0,16
- сульфитно-целлюлозное	700	90	1,6	2	0,17
5. Заводов искусственного волокна (вискозы)	90	35	0,7	0,27	-
6. Фабрик первичной обработки шерсти:					
- 1 ступень	32	156	-	0,23	-
- 2 ступень	6	33	-	0,2	-
7. Дрожжевых заводов	232	90	1,66	0,16	0,35
8. Заводов органического синтеза	83	200	1,7	0,27	-
9. Микробиологической промышленности:					
- производство лизина	280	28	1,67	0,17	0,15
- производство биовита и витаминина	1720	167	1,5	0,98	0,12
10. Свинооткормочных комплексов:					
- 1 ступень	454	55	1,65	0,176	0,25
- 2 ступень	15	72	1,68	0,171	0,3

Примечание. Для других производств указанные параметры следует принимать по данным научно-исследовательских организаций

3. Определяют период аэрации, выраженный из формулы удельной скорости окисления:

$$t_{at} = \frac{L_{en} - L_{ex}}{a_i(1 - S) \cdot \rho'}$$

где L_{en} , L_{ex} , - БПК в воде до и после аэротенка, мг/л или г/м³;

s - зольность ила, доли единицы, принимаем по табл. 9;

a_i - доза ила, выражаемая в г/л, если БПК выражена в мг/л, и в г/м³, если БПК выражена в г/м³;

ρ - скорость окисления, мг/(г·ч).

4. Затем проводят расчёт нагрузки на ил

$$q_i = \frac{24 \cdot L_{en}}{a_i(1 - S) \cdot t_{at}}, \text{ г/кг} \cdot \text{ч}$$

где L_{en} - БПК поступающей в аэрационное сооружение сточной жидкости, мг/л или г/м³;

s - зольность ила, доли единицы;

a_i - доза ила, выражаемая в г/л, если БПК выражена в мг/л, и в г/м³, если БПК выражена в г/м³;

t_{at} - длительность пребывания жидкости в аэрационном сооружении.

Нагрузка на ил должна быть в пределах 200-500 г/кг·сут. Если она не попадает в диапазон, то принимают другую дозу ила и повторяют расчет.

5. Определяют объем аэротенка:

$$W_{at} = Q \cdot t_{at}, \text{ м}^3.$$

Подбирают типовой проект аэротенка, подбирается число секций n_{at} (не менее двух, при суточном расходе до 50 000 м³/сут - 4÷6, при большем расходе - 6÷8).

6. Длину аэротенка L_{at} определяют по формуле:

$$L_{at} = \frac{W_{at}}{(n_{at} \cdot n_{cor} \cdot b_{cor} \cdot H_{at})}, \text{ м}$$

где n_{at} - число секции; n_{cor} - число коридоров в одной секции; b_{cor} - ширина коридора, м; H_{at} - рабочая глубина аэротенка, м.

7. Определяют прирост ила

$$\Delta x = 0,8B + K \cdot L_{en}, \text{ г/м}^3,$$

где B – концентрация взвешенных веществ;

K – коэффициент прироста, для городской СВ 0,3.

8. Рассчитывают систему аэрации.

Для определения необходимого количества воздуха для подачи в аэротенки производится расчет удельного расхода воздуха q_{air} на 1 м³ очищаемой воды, м³/м³, т. е.:

$$q_{air} = \frac{q_0 \cdot (L_{en} - L_{ex})}{K_1 \cdot K_2 \cdot K_m \cdot K_3 \cdot (C_a - C_o) \cdot t_{at}}, \text{ м}^3/\text{м}^3,$$

где q_0 - удельный расход кислорода, мг на 1 мг снятой БПК_{полн}, принимаемый при очистке до БПК_{полн} = 15-20 мг/л равным 1,1, а до БПК_{полн} более 20 мг/л - 0,9;

K_1 - коэффициент, учитывающий тип аэратора, т.е. размер пузырьков воздуха, образующихся при выходе из аэратора. Для среднепузырчатой и низконапорной аэрации $K_1 = 0,75$. При мелкопузырчатой аэрации этот коэффициент будет зависеть от плотности расположения аэраторов, выражаемой через отношение суммарной площади аэраторов f_{ar} к площади днища аэротенков f_{at} . Чем ниже соотношение f_{ar}/f_{at} , тем лучше будет использоваться подаваемый воздух и тем меньше будет его требоваться для подачи в аэротенк. Значение K_1 для мелкопузырчатых аэротенков приведены в табл. 10.

Таблица 10

Зависимость коэффициента K_1 от типа и производительности аэратора

f_{ar}/f_{at}	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,75	1
K_1	1,34	1,47	1,68	1,89	1,94	2	2,13	2,3
$J_{a,max}$ м ³ /м ² · ч	5	10	20	30	40	50	75	100

K_2 - коэффициент, зависящий от глубины погружения аэратора, h_a : чем

глубже погружен аэратор, тем дальше пузырек воздуха будет находиться в воде и тем большее количество кислорода успеет перейти из него в окружающую жидкость за время его подъема к поверхности и выхода из жидкости. Значение коэффициента K_2 приведены в табл. 11.

Таблица 11

Зависимость коэффициента K_2 от типа и производительности аэратора

$h_a, \text{ м}$	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1	3	4	5	6
K_2	0,4	0,46	0,6	0,8	0,9	1	2,08	2,52	2,92	3,3
$J_{a,max}, \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$	48	42	38	32	28	24	4	3,5	3	2,5

K_m - коэффициент, учитывающий температуру сточных вод и принимаемый равным 1 при $t_w = 20^\circ\text{C}$. Для температуры воды, отличной от 20°C :

$$K_m = 1 + 0,02 \cdot (t_w - 20),$$

где t_w - среднемесячная температура воды за летний период, $^\circ\text{C}$;

K_3 - коэффициент качества воды, принимаемый для городских сточных вод 0,85; для других видов сточных вод определяется экспериментальным путем, а при их отсутствие допускается принимать 0,7. При наличии в сточных водах СПАВ коэффициент K_3 в значительной степени зависит f_{ar}/f_{at} и принимаю по данным в табл. 12;

Таблица 12

Зависимость коэффициента K_3 от типа аэратора

f_{ar}/f_{at}	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,75	1
K_3	0,59	0,59	0,64	0,66	0,72	0,77	0,88	0,99

C_a - растворимость кислорода воздуха в воде, мг/л, определяемая как

$$C_a = C_T \cdot (1 + h_a/20,6),$$

здесь C_T - растворимость кислорода в воде в зависимости от температуры

воды T и атмосферного давления, табл. 13;

h_a - глубины погружения аэратора,

Таблица 13

Зависимость концентрации растворенного воздуха от температуры воды

$T, ^\circ\text{C}$	10	15	20	25	30
C_T	11,3	10	9	8,2	7,4

C_o — средняя концентрация растворенного кислорода в иловой смеси в аэротенке, мг/л; может приниматься от 0,5 в головной части аэротенка до 2 мг/л в хвостовой части.

3.5. Классификация аэротенков по гидродинамическому режиму

По гидродинамическому режиму различают аэротенк-вытеснитель, аэротенк-смеситель и аэротенк с рассредоточенной подачей очищаемой воды.

1. Аэротенк-вытеснитель

Аэротенк-вытеснитель – коридорное сооружение, в котором сточная вода проходит последовательную очистку без полного смешения со всем объемом жидкости в резервуаре (рис. 28). Аэротенки-вытеснители komponуются в виде параллельно работающих секций, бывают 2-, 3- и 4-х коридорными.

Особенности работы аэротенков-вытеснителей:

1) более ранняя порция иловой смеси вытесняется вновь поступившей, благодаря чему такие аэротенки получили название аэротенков-вытеснителей;

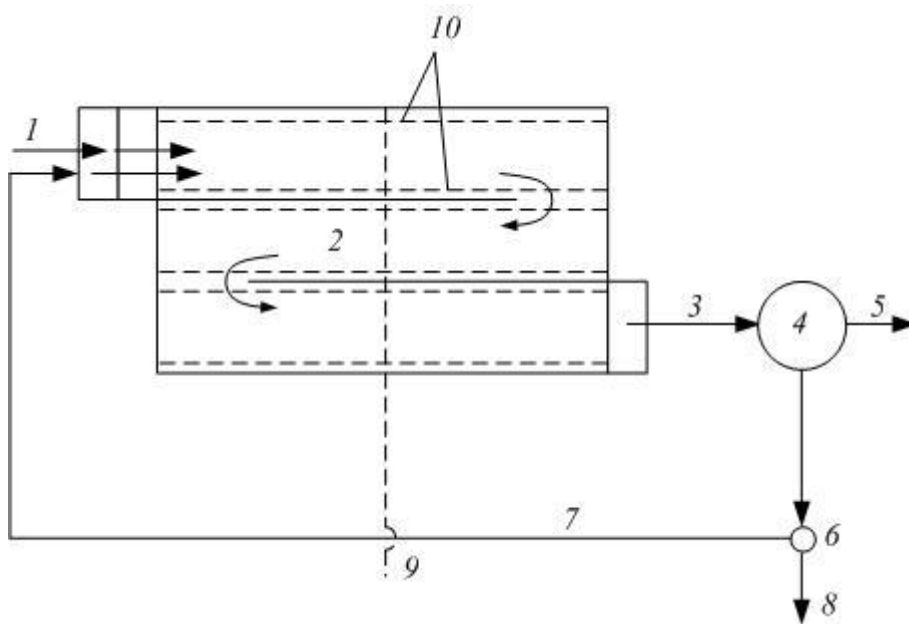


Рис.28. Аэротенк-вытеснитель:

1 - сточная вода после первичных отстойников; 2 - аэротенк; 3 - иловая смесь из аэротенков; 4 - вторичный отстойник; 5 - очищенная вода; 6 - иловая камера; 7,8- циркуляционный и избыточный активный ил соответственно; 9 - воздух из воздуходувок; 10 - аэрационная система для подачи и распределения воздуха в аэротенке

2) нагрузка загрязнений на активный ил с максимальной у входа в аэротенк постепенно снижается до практически нулевого ее значения на выходе из аэротенка (рис. 29).

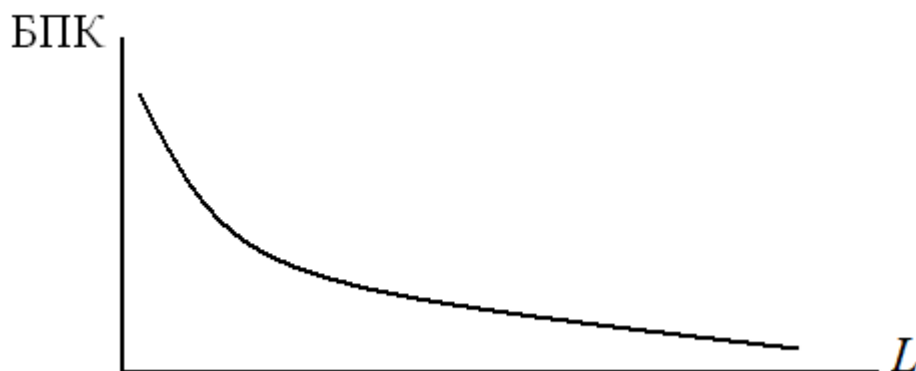


Рис.29. Зависимость БПК от длины аэротенка

Глубина очистки воды является функцией расстояния, пройденного жидкостью от точки впуска. Но такой режим осуществляется только при

соотношении общей длины аэротенка к ширине более 30 – 40. Гидродинамический режим движения жидкости приближается к режиму вытеснения в резервуаре, разделенном перегородками на 6 – 8 последовательно работающих секций.;

3) в соответствии с нагрузкой на ил снижается и потребность активного ила в кислороде, значение которой у входа в аэротенк существенно выше, чем на выходе из него. Потребность в кислороде по длине аэротенка падает также в связи с возрастанием удельного веса трудноокисляемых органических веществ либо в сточной жидкости за счет более быстрого устранения легкоокисляемых веществ в начале аэротенка, либо в самом активном иле в процессе изъятия и накопления в нем определенного запаса питательных веществ;

4) из-за колебаний расхода сточной жидкости, поступающей на очистку, сравнительно медленной скорости продольного движения иловой смеси и достаточно высокой интенсивности аэрации иловой смеси в аэротенке происходит продольное перемешивание ранее поступивших порций жидкости с более поздними, в результате чего нарушается сходство с режимом идеального вытеснения. Это нарушение будет тем существеннее, чем ниже скорость продольного движения жидкости в аэротенке, т.е. чем шире аэротенк и, следовательно, чем он короче;

5) изымаемые из сточной жидкости загрязнения проходят полный цикл метаболических превращений в одном и том же сооружении с момента изъятия их активным илом до момента введения ила в очередной контакт с загрязнениями после возврата его в аэротенк из вторичного отстойника;

6) в случае присутствия в сточной воде токсичных или других ингибирующих биологические процессы веществ активный ил циклически подвергается их шоковому воздействию при очередном возврате его в аэротенк;

7) потребность в перемешивании иловой смеси для поддержания ила во взвешенном состоянии остается практически постоянной по всей длине

аэротенка, что не позволяет полностью использовать окислительную способность подаваемого в аэротенк воздуха и отрицательно сказывается на энергетических показателях работы аэротенка.

2. Аэротенк-смеситель

Аэротенк-смеситель – это сооружение, в котором поступающая сточная вода и активный ил перемешиваются со всей массой иловой смеси резервуара (рис. 30).

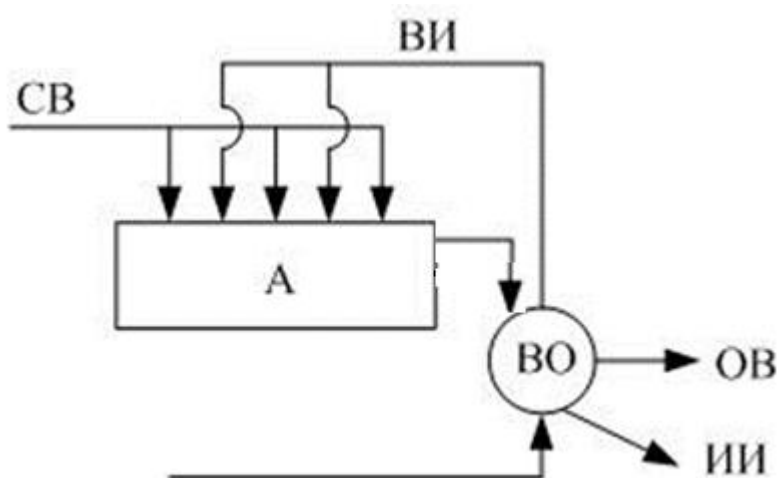


Рис.30. Аэротенк-смеситель с рассредоточенным подводом воды и ила вдоль сооружения

Особенности работы аэротенк-смесителей:

- аэротенк-смесители - сооружения с одинаковой нагрузкой на ил по всему объему сооружения. Схема впуска воды и ила в него (сосредоточенная или рассредоточенная) определяется конструктивными особенностями сооружения, обеспечивающими оптимальные условия для полного и возможно более быстрого смешения очищаемой воды, растворенного кислорода и активного ила. Во всех точках объема аэротенка устанавливается одинаковая концентрация органических веществ (рис. 31).

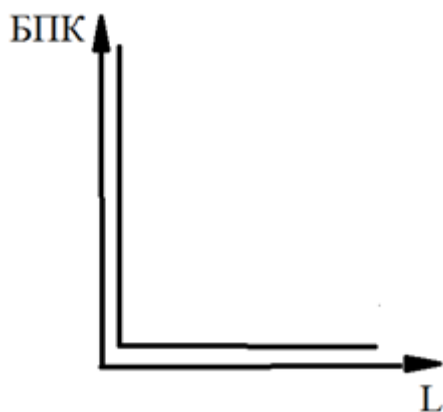


Рис.31. Зависимость БПК от длины аэротенка

Поскольку поступающие сточные воды разбавляются существенно очищенной водой, содержащейся в аэротенке, то можно подавать в него сточную воду с относительно высокой концентрацией загрязнений.

Аэротенки-смесители используют для очистки концентрированных сточных вод, обычно при БПК не выше 1000 мг/л, хотя допускается и до 3000 мг/л.

В начальный момент времени аэротенки смесители и вытеснители работают одинаково. Аэротенк-смеситель более устойчив к колебаниям расхода и концентраций сточных вод.

К недостаткам аэротенка-смесителя относятся:

- а) сложная система впуска и выпуска жидкости;
- б) сравнительно низкая средняя удельная скорость окисления (поскольку концентрация загрязнений в иловой смеси находится на уровне значений, предъявляемых к очищенной воде). Окислительная мощность аэротенка-смесителя меньше, чем аэротенка-вытеснителя.

3. Аэротенки с рассредоточенной подачей воды

Промежуточное положение между двумя предыдущими имеют аэротенки с рассредоточенной вдоль сооружения подачей очищаемой воды (рис. 32). Нагрузка на ил меняется циклически по длине сооружения.

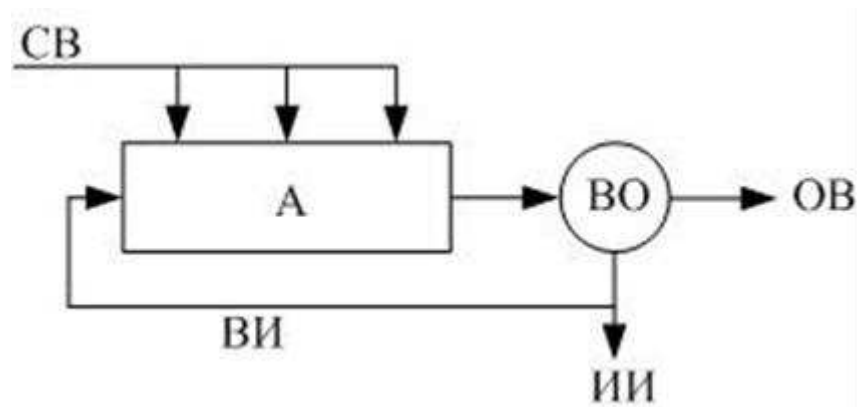


Рис. 32. Аэротенк с рассредоточенной подачей воды

Вода на выходе содержит частицы практически неокисленных органических веществ. Однако при достаточном перемешивании и объеме сооружения (расстояние от выхода иловой смеси до ввода сточной воды должно быть достаточным) проскок ОВ может быть минимальным. Данные сооружения устойчивы к колебаниям расходов сточных вод и концентрации ОВ; обеспечивают высокое качество очистки воды; усредняют нагрузку на ил.

3.6. Схемы очистки воды в аэротенках

1. Одноступенчатая без регенерации

Традиционная одноступенчатая схема очистки воды представлена на рис. 26. Она применяется для очистки воды с БПК 150-200 мг/л и дозой ила 2-4 мг/л.

2. Одноступенчатая с регенерацией

Одноступенчатая схема биологической очистки воды представлена на рис. 27. Регенерацию активного ила следует предусматривать при БПКполн свыше 200 мг/л, а также при наличии в воде вредных производственных примесей.

При регенерации происходят два процесса: окисление

адсорбированных органических веществ; на ил сорбируются органические вещества и он становится рабочим. В регенераторе происходит аэрация возвратного ила.

3. Двухступенчатая схема

Схема очистки воды состоит из двух ступеней (рис. 33):

1-я ступень высоконагружаемый аэротенк;

2-я ступень средненагружаемый аэротенк (доочистка).

Данную схему биологической очистки можно применять при БПК более 450 мг/л.

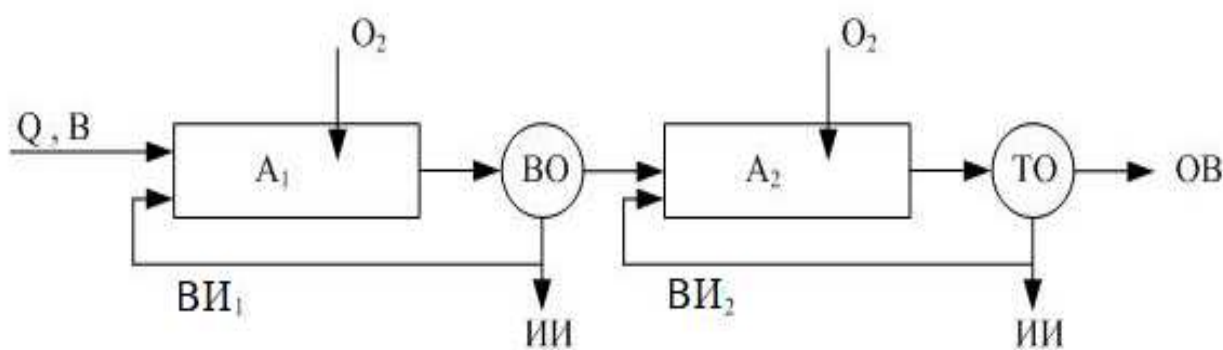


Рис.33. Схема биологической очистки в двух аэротенках: Q – расход сточных вод; B – содержание взвешенных веществ; A₁ и A₂ – первичный и вторичный аэротенк; ВО – вторичный отстойник; ОВ – очищенная вода; ИИ – избыточный активный ил; ВИ – возвратный ил

Учитывая свойственную сточным водам промышленных предприятий большую неравномерность состава и расхода, в качестве первой ступени двухступенчатых сооружений целесообразно применять аэротенки-смесители (при этом также снижается концентрация токсичных для микроорганизмов веществ).

Поскольку после первой ступени неравномерность в составе воды значительно сглаживается, то для второй ступени целесообразно применение

аэротенков-вытеснителей, которые позволяют полнее очистить сточные воды от оставшихся трудноокисляемых соединений.

Основой для разработки методов двух- и многоступенчатой биологической очистки сточных вод является культивирование на очистных станциях активных илов, приспособленных к окислению отдельных групп органических загрязнений. Чем полнее адаптация активного ила к данному виду загрязнений, тем эффективней процесс биоочистки. Вынос ила с первой ступени должен быть минимальным.

4. Двухступенчатая схема, при БПК более 30000 мгО₂/л.

Схема очистки воды состоит из двух ступеней (рис. 34):

1-я ступень - анаэробная очистка с получением биогаза;

2-я ступень - средненагружаемый аэротенк.

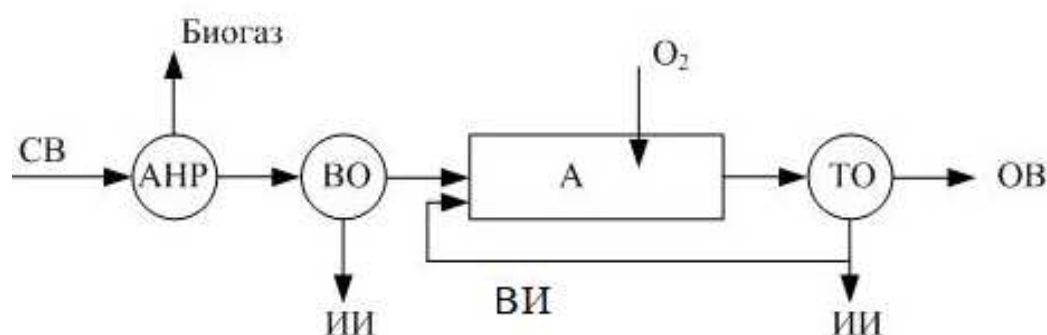


Рис.34. Схема биологической очистки в анаэробном реакторе и аэротенке: СВ – сточная вода; АНР – анаэробный реактор; ВО – вторичный отстойник; А – аэротенк; ОВ – очищенная вода; ТО – третичный отстойник; ИИ – избыточный активный ил; ВИ – возвратный ил;

3.7. Удаление азота из сточных вод

В настоящее время остро стоит проблема удаления из сточных вод избыточного количества азот- и фосфорсодержащих соединений. Она возникла в связи с ухудшением качества воды рек и водохранилищ, вызванным эвтрофикацией, которая обуславливается наличием избыточного

количества питательных элементов в поверхностных слоях воды. Повышенное содержание биогенов вызывает усиленный рост водорослей и макрофитов, что мешает прохождению света вглубь водоема, приводит к потреблению растворенного кислорода.

Для очистки хозяйственно-бытовых сточных вод от соединений азота и фосфора используют различные методы: механические, биологические (или биохимические), химические и физико-химические, электрохимические.

В последние десятилетия предложены и реализуются методы биохимической очистки сточных вод с одновременным удалением углерода, азота и фосфора в процессе нитри- и денитрификации.

Технология нитрификации- денитрификации

Очистка от азота методом нитрификация-денитрификация - осуществляется в несколько стадий согласно схеме (рис. 35):

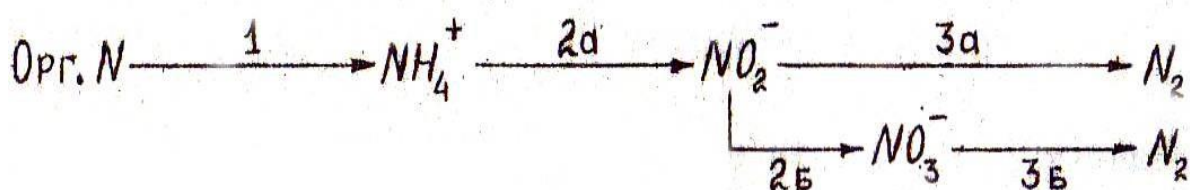


Рис. 35. Схема нитрификации и денитрификации

1-я стадия очистки - аэробный или анаэробный распад органических азотсодержащих веществ, в результате которого образуется аммиак (катионы аммония). На 2-й стадии в результате нитрификации аммонийный азот окисляется молекулярным кислородом до нитритов бактериями рода *Nitrosomonas* (стадия 2а), а нитриты - до нитратов бактериями рода *Nitrobacter* (стадия 2б). На 3-й стадии протекает денитрификация, ведущая к биовосстановлению нитритов (стадия 3а) и нитратов (стадия 3б) до молекулярного азота, который отдувается из сточной воды в атмосферу.

Удаление из сточных вод аммонийного азота происходит в результате процесса нитрификации, которая осуществляется автотрофными бактериями, использующими для питания неорганический углерод (углекислоту,

карбонаты, бикарбонаты). Присутствие в воде органических веществ может тормозить развитие нитрифицирующих бактерий. Это связано с тем, что нитрифицирующие бактерии способны потреблять только тот азот (аммонийный азот, мочевины, мочевую кислоту, гуанин), который не использован гетеротрофными микроорганизмами, развивающимися при наличии органических веществ и потребляющими азот в процессе конструктивного обмена. Кроме того, гетеротрофные бактерии усиленно поглощают кислород, необходимый нитрификаторам.

Бактерии-нитрификаторы относятся к облигатным автотрофам, нуждающимся в достаточно высоких концентрациях молекулярно растворенного кислорода (не менее 2 мг/л). Денитрификаторы - гетеротрофы, большинство из которых при концентрации кислорода свыше 0,5 мг/л, переходят с нитратного дыхания на аэробное дыхание и удаление азота из воды прекращается. Поддерживание ила во взвешенном состоянии обеспечивается перемешивающими устройствами или крупнопузырчатой аэрацией. Для обеспечения соотношения БПК: $N-NO_x$ = 4:1 в зону денитрификации дополнительно подается субстрат (СВ, метанол, этанол, уксусная кислота и другие органические кислоты и спирты) Следовательно, процессы нитрификации и денитрификации требуют различных условий и не могут протекать одновременно (табл. 14).

Таблица 14

Основные условия процессов нитрификации и денитрификации

Процессы биологической очистки воды	ОВ	O_2	CO_2	NH_4^+	NO_2^-	NO_3^-
Нитрификация	-	+	+	+	+	-
Денитрификация	+	-	-	-	+	+

Поэтому при очистке сточных вод от азота нитрификацию и денитрификацию проводят либо в разных биореакторах, либо в различных зонах одного реактора.

*Технологические схемы очистки воды методами
нитрификации-денитрификации:*

Рассмотрим наиболее распространенные схемы очистки воды от азота.

1. Одноиловая схема (рис. 36):

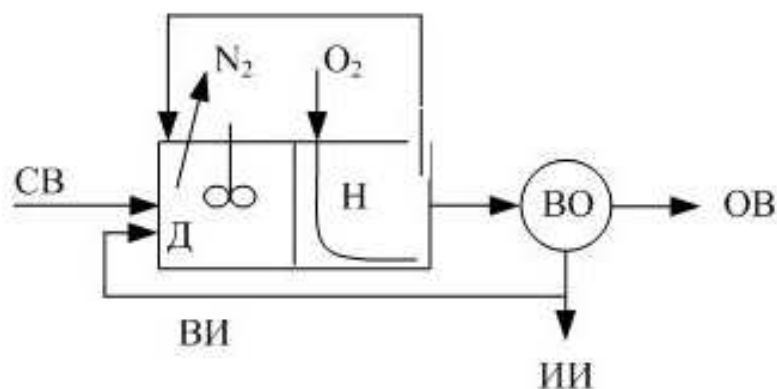


Рис. 36. Одноиловая схема очистки воды методами нитрификации-денитрификации: Д – денитрификация; Н - нитрификация

В одноиловой схеме очистки воды в одном сооружении создаются две зоны денитрификации и нитрификации. Аноксидные условия в зоне денитрификации создаются благодаря высокой концентрации ОВ в поступающей сточной воде, рециркуляции очищаемой воды из зоны нитрификации и увеличении дозы ила в сооружении (рециркуляция возвратного ила может быть от 0,3 до 1,0). Взвешенное состояние ила обеспечивается механическим перемешиванием и при этом достигается экономия электроэнергии на насыщение воды кислородом.

Данная схема очистки не позволяет полностью удалить азот из воды, так как в зоне нитрификации идет постоянное образование нитритов и нитратов. Вынос азота можно сократить увеличением коэффициента рециркуляции очищаемой воды в зону денитрификации.

2. Двухиловая схема:

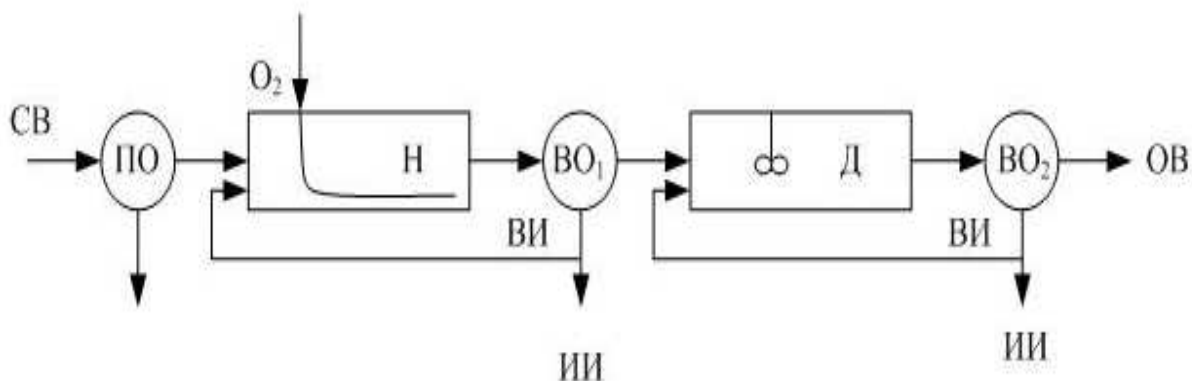


Рис. 37. Двухиловая схема очистки воды методами нитрификации-денитрификации: Д – денитрификация; Н - нитрификация

В двухиловой схеме очистки воды нитрификация и денитрификация осуществляются в двух отдельных сооружениях. Данная схема позволяет полностью удалить азот из воды. Для эффективной работы денитрификатора необходимо после вторичного отстойника $ВО_1$ вводить органический субстрат (спирты, кислоты). Если в двухиловой схеме денитрификатор идет последней стадией, как на рис. 37, то после него необходимо устанавливать аэратор (постаэратор) для удаления газообразного азота, который будет препятствовать осаждению ила в отстойнике $ВО_2$. Большие капитальные затраты на строительство двухиловой схемы является серьезным недостатком.

3. Схема глубокой очистки воды Форедокс:

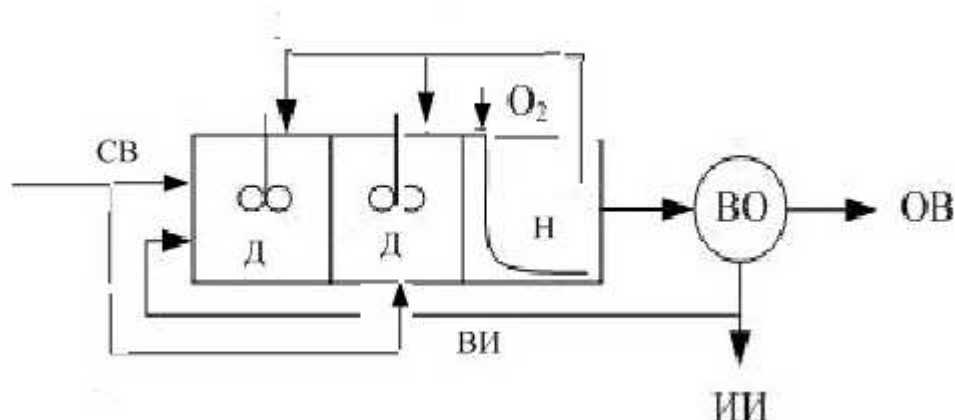


Рис. 38. Схема глубокой очистки от азота Форедокс:

Д – денитрификация; Н - нитрификация

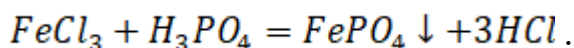
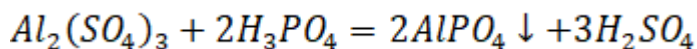
Схема глубокой очистки от азота Форедокс на рис. 38 является одной из множества трехзонных схем очистки воды *анаэробно-аноксидно-оксидной* (АА/О или А²/О). В первой зоне денитрификации создаются анаэробные условия, во второй зоне – аноксидные, в третьей – оксидные (аэробные). Благодаря подаче сточной воды, на первую и вторую ступень денитрификации обеспечивается необходимое количество органического субстрата. Рециркуляция очищаемой воды из зоны нитрификации позволяет полностью удалить азот из воды. Насыщение кислородом только зоны нитрификации делает процесс очистки более экономичным.

3.8. Удаление фосфора из сточных вод

Современные требования к качеству очищенных вод по фосфору неизбежно ведут к необходимости внедрения технологий удаления фосфора из сточных вод. Существует два основных метода, реализация которых позволяет достигать содержания фосфора фосфатов в очищенных сточных водах на уровне 0,2 мг/л, — химический и биологический.

В качестве реагентов, используемых для удаления фосфора, могут быть

использованы традиционные минеральные коагулянты: сульфат железа, сульфат алюминия, а также алюминий или железосодержащие отходы не токсичные для биологического процесса. Осаждение фосфатов при этом идёт в соответствии с реакциями:



Фосфат-ионы переходят в нерастворимые соли и выводятся с избыточным илом (осадок).

Места введения реагентов могут быть разные и приведены на рис. 39.

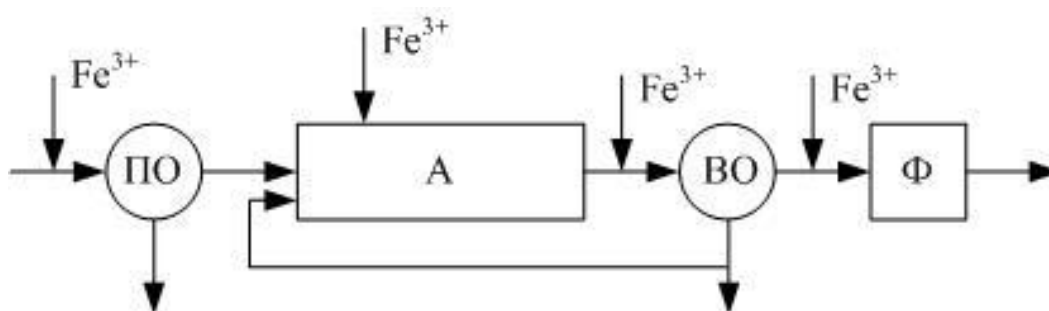


Рис. 39. Схема введения коагулянтов в систему биологической очистки воды

Учитывая возможное угнетение микроорганизмов активного ила при введении реагентов в иловую смесь, не рекомендуется принимать дозы сернокислого железа (II) более 25 мг/л по Fe_2O_3 ; сернокислого железа (III) более 15 мг/л по Fe_2O_3 ; сернокислого алюминия более 18 мг/л по Al_2O_3 .

С целью эффективного использования реагента и с учетом его влияния на активный ил рекомендуется введение сернокислого железа (II) в начало аэротенка либо во флотационную ёмкость, сернокислого железа (III) – перед вторичным отстойником, сернокислого алюминия – в конец аэротенка.

Преимуществами данного метода являются:

- высокая надёжность достижения заданного качества очистки;
- экономия объёма сооружений биологической очистки.

Недостатки метода:

- высокие затраты на реагенты;

-значительное увеличение объёма образующегося осадка и затрат на его обработку и утилизацию;

- необходимость эксплуатации реагентного хозяйства (проблемы химической коррозии, надёжности поставок и т.п.).

В результате экспериментальных исследований в Кейптаунском университете было установлено, что чередование аэробных и анаэробных условий при биологической очистке воды приводит к усиленному потреблению фосфатов (рис. 40).

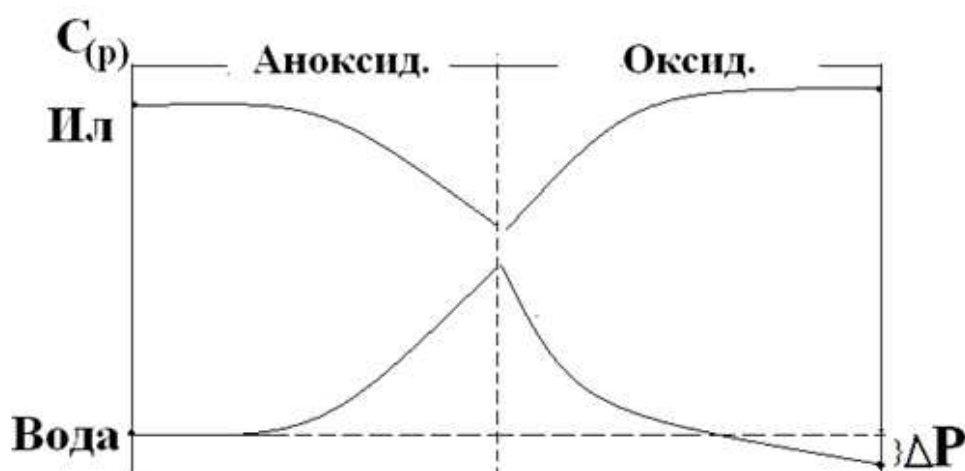


Рис. 40. Зависимость концентрации фосфора в активном иле и воде от чередования аноксидных и оксидных условий биологической очистки

В анаэробных условиях, предусматривающих отсутствие растворенного и химически связанного кислорода (в составе нитратов сульфатов и других соединений), в присутствии избытка органических загрязнений (при подаче сточных вод) происходит кислое брожение в иловой смеси и вытеснение фосфора из клеток ила. Миграция фосфора обусловлена необходимостью поддержания жизнедеятельности ила в условия анаэробнобиоза. Когда затем активный ил вновь оказывается в аэробных (оксидных) условиях, наблюдается интенсивное накопление фосфора в теле клеток, причем содержание фосфора в иле возрастает до 0,025 – 0,035 г/г. Повторение цикла смены анаэробно–аэробных условий приводит к устойчивому повышенному содержанию фосфора в иле, и если выводить его

из аэротенка в таком виде, то содержание фосфора в очищенной воде снизится до 1 – 1,5 мг/л и эффект биологического удаления фосфора возрастет до 60 – 70 % (2,5 – 3 раза). Такой прием часто используется в современных схемах биологической очистки воды от фосфора.

Данный принцип реализуется в технологии биологического удаления азота и фосфора на Юго-Западных очистных сооружениях Санкт-Петербурга:

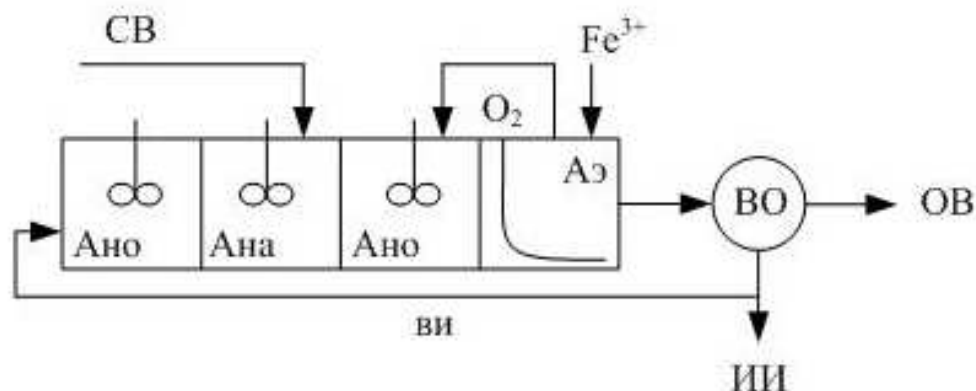


Рис. 41. Схема биологической очистки воды от азота и фосфора

Сточная вода поступает в анаэробную зону, где происходит сбраживание органических соединений до спиртов и кислот, таким образом образуется необходимое количество легкоокисляемых органических веществ для денитрификации. Возвратный ил подается в первую зону, в которой происходит регенерация ила и удаление адсорбированных нитритов и нитратов. Фосфаты выводятся вместе с активным илом в виде фосфатов железа (или алюминия). Рециркуляция очищаемой воды из аэробной зоны в аноксидную повышает эффективность очистки воды от азота.

Однако, процесс биологического удаления фосфатов из сточных вод очень сильно зависит от исходных данных и практических условий проведения очистки. Это обуславливает низкую надежность получения заданной эффективности очистки сточных вод от фосфора и необходимость в сложной системе контроля и управления процессом. Кроме того, существуют чисто технические сложности: применение перемешивающего оборудования

для анаэробной и аноксидной зон, значительное (в 3-5 раз) увеличение рециркуляционных потоков. Поэтому для гарантированного получения необходимого качества очищенной воды необходимо дополнительно предусматривать реагентную обработку.

Наиболее известные схемы для одновременного биологического удаления соединений азота, фосфора

1. «Анаэробно-аноксидно-оксидный процесс» или «A2/O процесс» (anaerobic/anoxic/oxic)

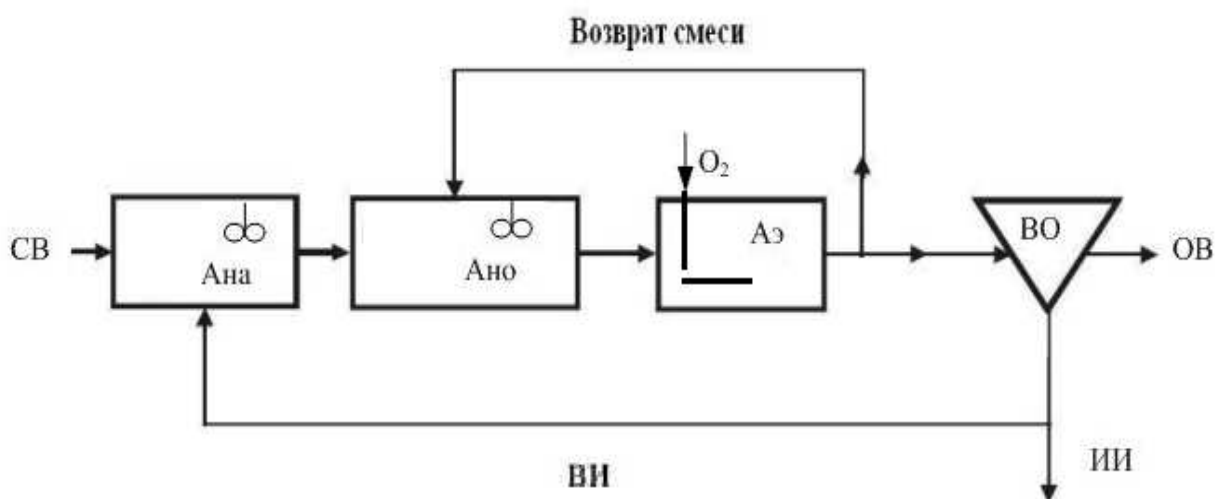


Рис. 42. Схема биологической очистки «Анаэробно-аноксидно-оксидный процесс»

Более глубокое удаление фосфора удастся за счет создания попеременных анаэробно-аэробных условий в ходе биологической очистки. Сточная вода поступает в зону с анаэробными условиями, где происходит денитрификация и вытеснение фосфора из клеток ила. Затем активный ил вновь оказывается в аэробных (оксидных) условиях, наблюдается интенсивное накопление фосфора в теле клеток, причем содержание фосфора в иле возрастает. Рециркуляция очищаемой воды после аэробной зоны увеличивает эффективность очистки воды от азота.

2. Пятисекционный процесс Барденфо

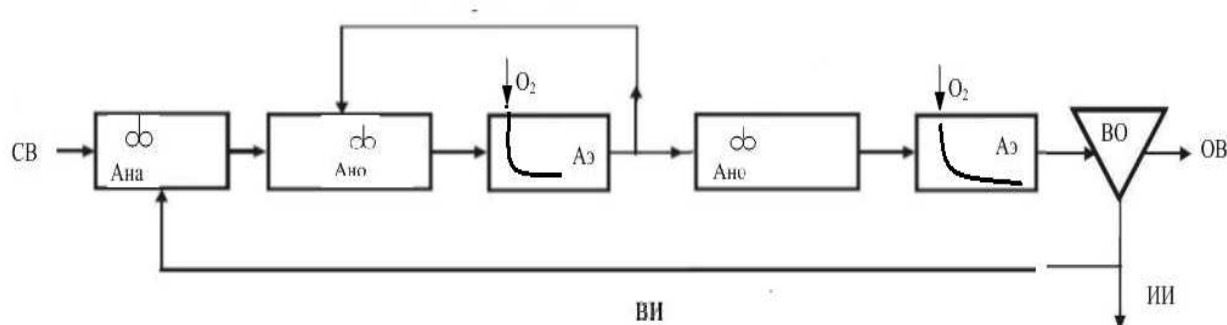


Рис. 43. Схема биологической очистки «Пятисекционный процесс Барденфо»

Пятисекционная схема включает анаэробную, две аноксидные и две аэробные стадии. Вторая аноксидная зона обеспечивает дополнительную денитрификацию с потреблением нитрата в качестве акцептора электронов, продуцированного в аэробной секции и органический углерод в качестве донора для электронов в ходе окислительно-восстановительной реакции. В конечной аэробной стадии газообразный азот уходит в атмосферу. При этой стадии обеспечивается минимальный выход фосфора во вторичный отстойник. Смесь ила и сточной воды циркулирует из первой аэробной зоны в аноксидную зону.

3. Технология Кейптаунского университета или процесс UCT (University of Cape Town)

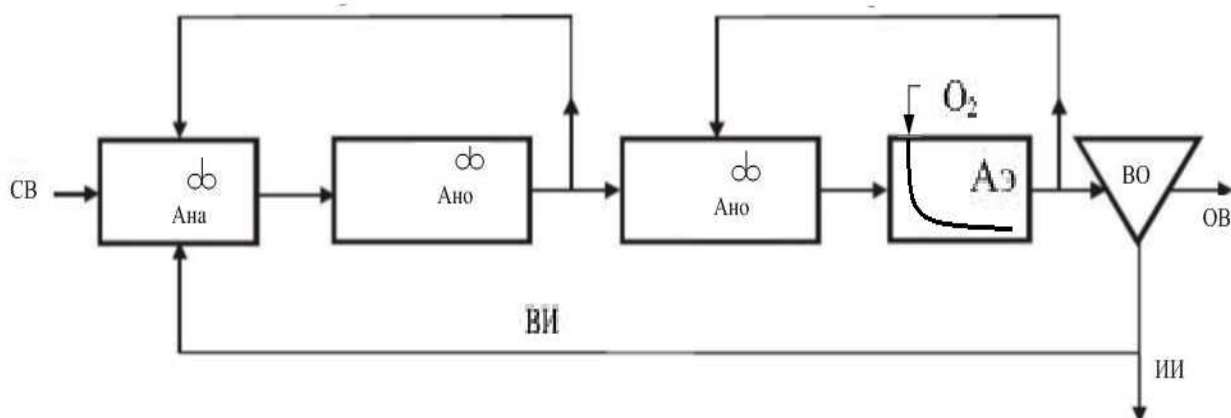


Рис. 44. Схема биологической очистки технология Кейптаунского университета или процесс UCT (University of Cape Town)

Возвратный ил сначала направляется в аноксидную зону для денитрификации, далее подается в анаэробную зону биоблока, где происходит вытеснение фосфатов в иловую смесь, затем потребление фосфора илом в аноксидных и аэробных зонах. Для данной схемы очистки характерно наличие маневренной зоны с мешалками и аэраторами, которая может служить продолжением денитрификатора, либо началом аэробной зоны в зависимости от условий протекания процесса (усиления денитрификации или для глубокой нитрификации). Таким образом, не осуществляется подача нитратов в анаэробную зону, улучшая выделение фосфора в анаэробной зоне. Внутренний рецикл улучшает утилизацию органики в анаэробной стадии. Рецикл из аноксидной зоны обеспечивает оптимальные условия для ферментации.

Исследования показали, что приведенные схемы и их сравнительные характеристики (табл. 15, 16), полученные за рубежом, не могут быть использованы без адаптации на очистных сооружениях городов России. Основной причиной является недостаточное количество биоразлагаемых веществ для реализации одновременно и процесса денитрификации и дефосфотации.

Таблица 15

Преимущества и недостатки сооружений биологической очистки с одновременным удалением соединений углерода, азота и фосфора

Процесс	Преимущества	Недостатки
A2/O	Избыточный ил содержит большое количество фосфора (3-5%) и может быть использован как удобрение	При низких температурах очистка идет плохо
Процесс Барденфо	Количество избыточного ила минимально. Ил имеет высокое содержание фосфора и может использоваться как удобрения. Общий азот снижается до минимального уровня.	Требует большие объемы сооружений и затраты электроэнергии, чем A2/O. Первичный отстойник сокращает удаление азота и фосфора. Идет при высоких отношениях БПК/Р.
УСТ	Имеет несколько меньшие объемы сооружений, чем Барденфо.	Идет при высоких отношениях БПК/Р. Требует больших затрат электроэнергии на внутренние рециклы.

Характерные параметры схем комбинированного удаления соединений углерода, азота и фосфора из сточных вод

Характеристика	Единицы	$A^2/0$	Процесс Барденфо	УСТ
Отношение загрязнений к массе активного ила, (F/M)	кг БПК/кг*сут	0,15 – 0,25	0,1 – 0,2	0,1 – 0,2
Время пребывания активного ила, θ_c	сут	4 – 27	10 – 40	10 – 30
Активный ил	г/дм ³	3 – 5	2 – 4	2 – 4
Время пребывания сточной жидкости, θ	ч			
Анаэробная зона		0,5 – 1,5	1 – 2	1 – 2
Аноксидная зона 1		0,5 – 1,0	2 – 4	2 – 4
Аэробная зона 1		3,5 – 6,0	4 – 12	4 – 12
Аноксидная зона 2			2 – 4	2 – 4
Аэробная зона 1			0,5 – 1,0	
Возврат активного ила	% от входящей жидкости	20 – 50	50 – 100	50 – 100
Внутренний рецикл	% от входящей жидкости	100 – 300	400	100 – 600

3.9. Биофильтры. Классификация, конструкция, принцип действия

Биофильтр – это сооружение, в котором сточная вода фильтруется через загрузочный материал, покрытый биологической пленкой (биопленкой), образованной колониями микроорганизмов. Биофильтр состоит из следующих частей (рис. 45):

- *фильтрующей загрузки*, помещенной в резервуар круглой или прямоугольной формы в плане (тело биофильтра);

- водораспределительного устройства для равномерного орошения сточной водой поверхности загрузки;
- дренажного устройства для удаления профильтрованной жидкости;
- воздухораспределительного устройства для поступления воздуха внутрь биофильтра.

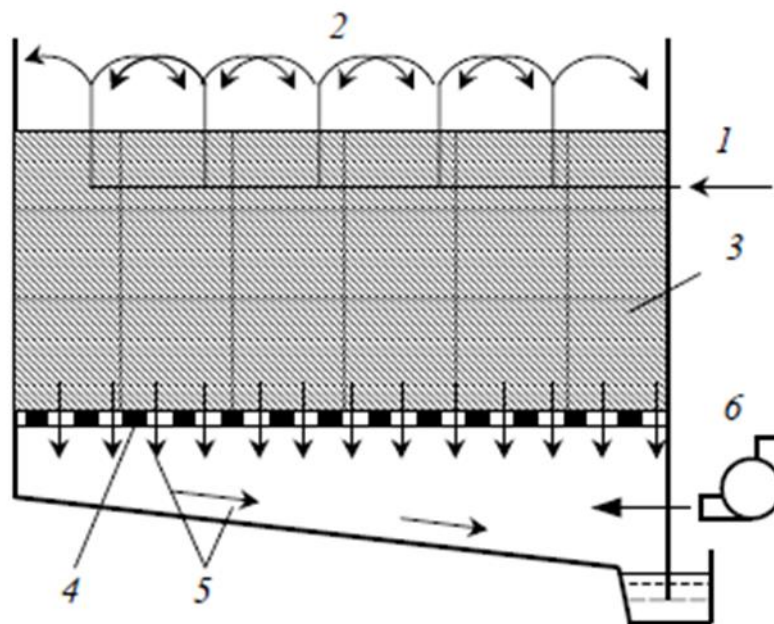


Рис. 45. Разрез биофильтра:

1 – подача сточных вод; 2 – водораспределительное устройство; 3 – фильтрующая загрузка; 4 – дренажное устройство; 5 – очищенная сточная вода; 6 – воздухораспределительное устройство

Структура био пленки представлена на рис.46:

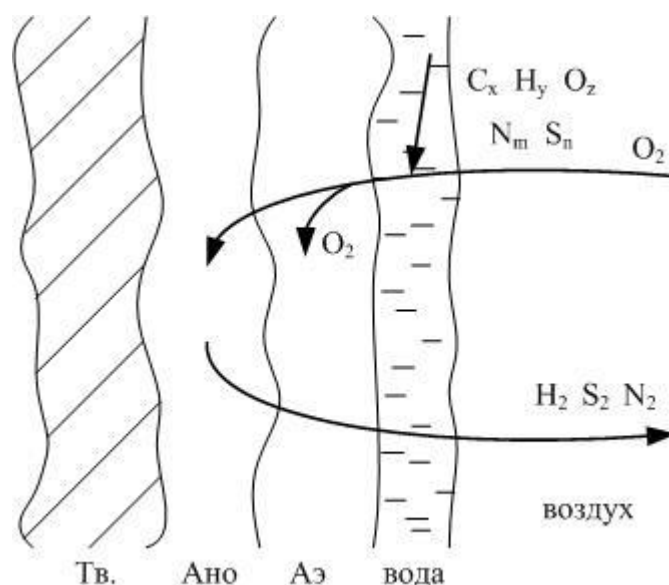


Рис. 46. Биопленка:

Тв. – загрузка биофильтра; Ано – аноксидная зона биопленки; Аэ – аэробная зона биопленки

Проходя через загрузку биофильтра, загрязненная вода оставляет в ней нерастворенные примеси, не осевшие в первичных отстойниках, а также коллоидные и органические вещества, сорбируемые биопленкой.

Часть органики микроорганизмы используют на увеличение своей биомассы, поэтому масса активной пленки все время увеличивается. Отработанная и омертвевшая биопленка смывается сточной водой и выносится из тела биофильтра, после чего отделяется от очищенной воды во вторичных отстойниках. Необходимый кислород может поступать в толщу загрузки естественной и искусственной вентиляцией.

Классификация биофильтров

Биофильтры классифицируются по следующим признакам:

- по степени очистки: на полную и неполную биологическую очистку;
- по способу подачи воздуха: с искусственной аэрацией (*аэрофильтры*) и с естественной подачей воздуха;
- по режиму работы: с рециркуляцией сточной воды (то есть с возвратом части очищенной жидкости в биофильтр) и без нее;

- по *технологической схеме*: одно- и двухступенчатые биофильтры;
- по *пропускной способности*: малой пропускной способности (*капельные* биофильтры) и большой (*высоконагружаемые*);
- по *виду и особенностям загрузочного материала*: биофильтры с объемной (гравий, шлак, керамзит, щебень и др.) и плоскостной (пластмассы, ткани, асбестоцемент, керамика, металл и др.) загрузкой.

Биофильтры с объемной загрузкой различаются по высоте загрузки: капельные имеют высоту 1÷2 м, высоконагружаемые - 2÷4 и башенные высотой 8÷16 м.

Биофильтры с плоскостной загрузкой подразделяются на следующие:

- с *жесткой засыпной загрузкой* (керамические, пластмассовые или металлические насыпные элементы);
- с *жесткой блочной загрузкой* (гофрированные или плоские листы или пространственные элементы);
- с *мягкой или рулонной загрузкой*, выполненной из металлических или пластмассовых сеток, синтетических тканей, которые крепят на каркасах или укладывают в рулонах;
- *погружные биофильтры*, состоящие из пакета дисков, насаженных на горизонтальную ось вращения.

Распределение сточных вод по биофильтрам

Равномерное орошение водой поверхности биофильтра является важным условием его надежной работы. Существуют две основные группы распределительных устройств, осуществляющих орошение:

- неподвижные: дырчатые желоба, трубы и разбрызгиватели (спринклеры);
- подвижные: качающиеся желоба, движущиеся наливные колеса и вращающиеся реактивные оросители.

Наибольшее распространение в нашей стране и за рубежом получили спринклерные (рис. 47) и подвижные оросители.

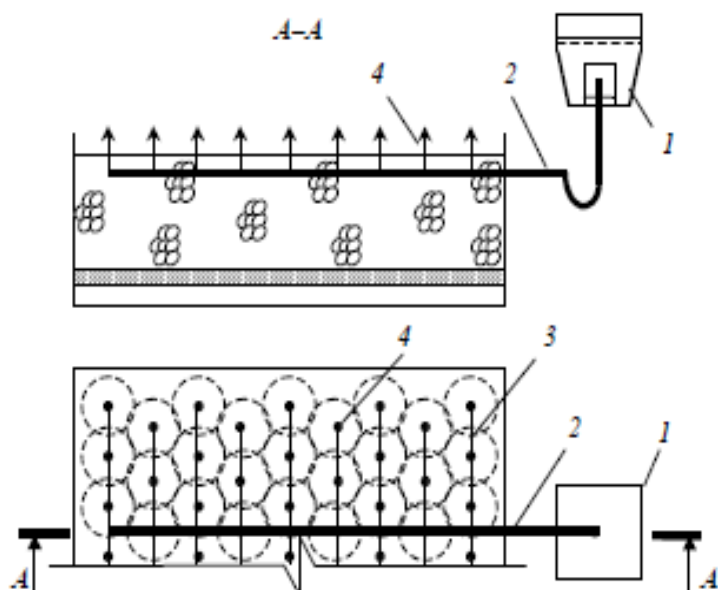


Рис. 47. Схема спринклерной водораспределительной сети:
1 – дозирующий бак; 2, 3 – магистральная и разводящая трубы; 4 – спринклеры

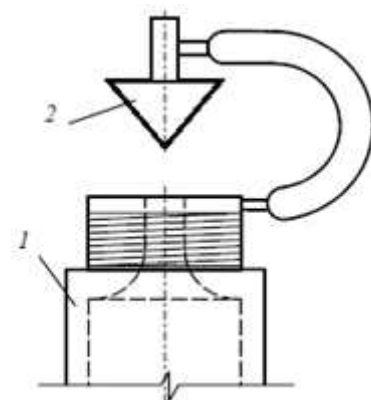


Рис. 48. Спринклерная головка: 1 – корпус; 2 – отражательный зонтик

Спринклерное орошение

Спринклерная система состоит из дозирующего бака, разводящей сети и спринклеров (рис. 47).

Дозирующий бак автоматически подает воду в спринклерную сеть под постоянным напором. Продолжительность наполнения бака зависит от притока сточной воды, а продолжительность его опорожнения всегда одинакова. Наиболее часто применяется дозирующий бак с сифоном.

Спринклеры – специальные насадки для разбрызгивания воды (рис. 48). Спринклерные головки располагают таким образом, чтобы площадь, орошаемая одним разбрызгивателем, частично перекрывала площади соседних разбрызгивателей. Поэтому расстояние между разбрызгивателями равно $1,73R$, а между их рядами – $1,5R$ (R – радиус орошения).

Водораспределительная сеть укладывается с уклоном, чтобы ее можно было опорожнить. Спринклерные головки устанавливаются на $0,15 \div 0,2$ м выше поверхности, диаметр отверстий головки $18 \div 32$ мм. Скорость потока в главной магистральной трубе принимается до 1 м/с, в разводящих трубах – до $0,75$ м/с. Начальный напор у разбрызгивателей принимается около $1,5$ м, конечный – не менее $0,5$ м.

Реактивные вращающиеся оросители

Состоят из двух, четырех или шести дырчатых труб, консольно закрепленных на общем стояке, в который подается вода из распределительной камеры. Стояк может вращаться вокруг своей оси. Вода поступает из стояка в радиальные трубы и через отверстия выливается из них. Под действием реактивной силы истечения воды распределитель вращается (рис.49).

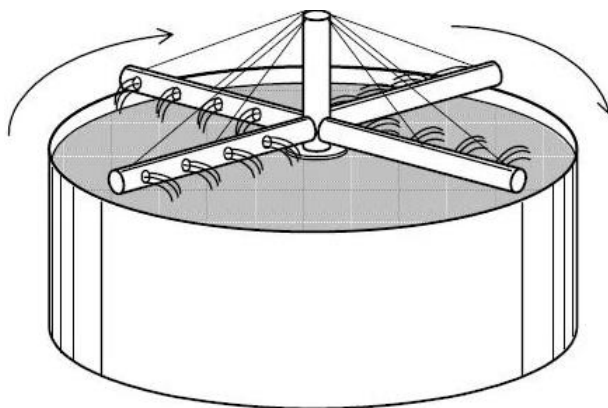


Рис. 49. Реактивный вращающийся ороситель

Расчет реактивного оросителя состоит в определении его размеров, числа распределительных труб, количества отверстий, напора воды, частоты вращения стояка. Скорость истечения из отверстий принимается не менее $0,5$ м/с, диаметр отверстий – не менее 10 мм, напор воды очень небольшой – не менее $0,5 \div 1$ м.

Водоструйная система орошения

Применяется в основном для биофильтров с плоскостной загрузкой. Состоит из магистрального трубопровода, разводящей сети, насадок

диаметром 15÷32 мм, расположенных на днище разводящих труб и водоотбойных розеток. Последние располагаются над поверхностью загрузочного материала. Сточная вода изливается через насадки на трубах и, ударяясь о водоотбойные розетки внизу, разбивается на капли и орошает поверхность биофильтра.

Схемы биологической очистки воды с биофильтрами

Технологические схемы биологической очистки на биофильтрах могут быть без рециркуляции (рис. 50) и с рециркуляцией (0,2-0,5 от очищаемой воды) очищенной воды (рис. 51), если БПК более 300 мг/л.

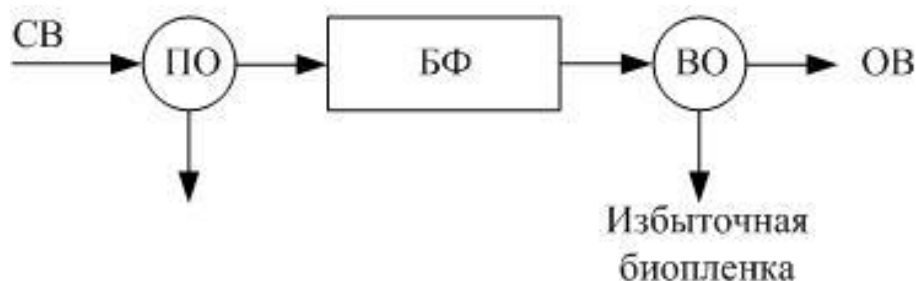


Рис. 50. Схема биологической очистки воды на биофильтрах без рециркуляции

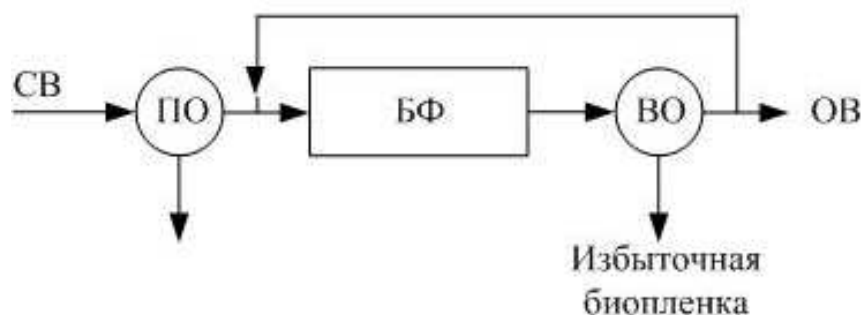


Рис. 51. Схема биологической очистки воды на биофильтрах с рециркуляцией

Если БПК очищаемой воды более 400 мг/л, то применяют многоступенчатые схемы очистки с аэротенками, биопрудами и др.

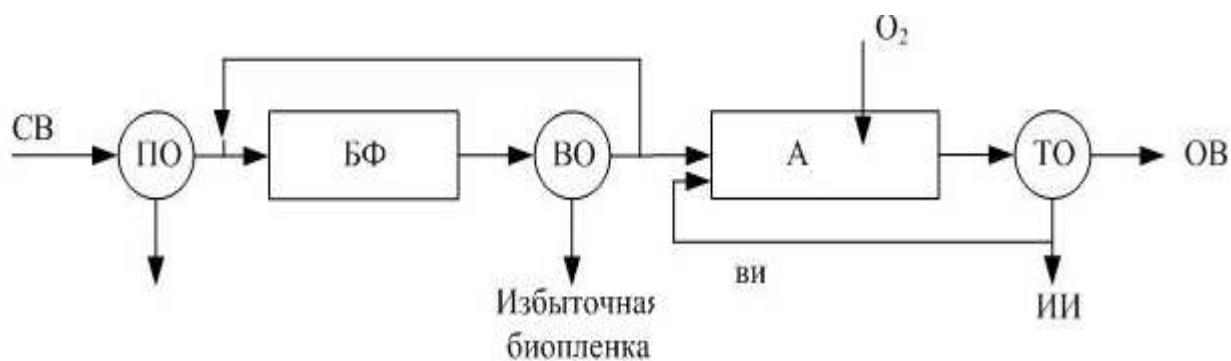


Рис. 52. Двухступенчатая схема биологической очистки воды на биофильтре с аэротенком

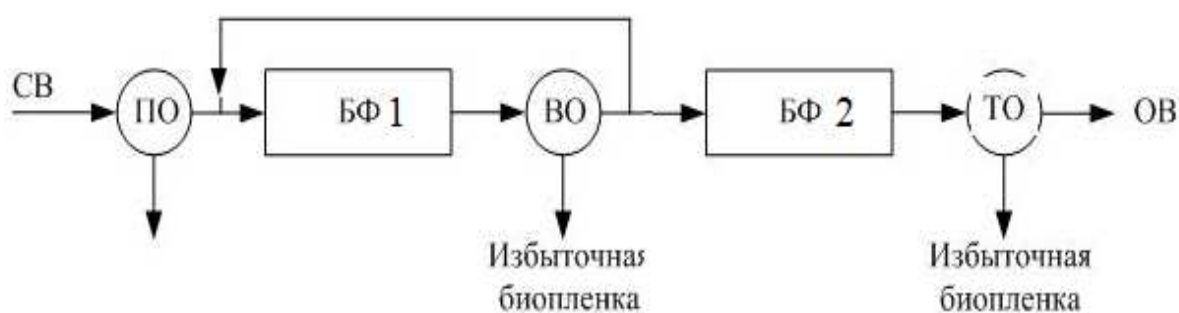


Рис. 53. Двухступенчатая схема биологической очистки воды на биофильтрах с рециркуляцией

3.10. Биопруды, поля фильтрации

Способ очистки сточных вод в естественных условиях известен с древних времен. Он используется в основном для очистки бытовых и городских сточных вод, а не чисто производственных. Для очистки сточных вод применяют поля орошения, поля фильтрации и биологические пруды (биопруды).

1) *Поля орошения* – это специально подготовленные (спланированные) участки земли для приема предварительно очищенных (прошедших механическую очистку) сточных вод с целью их доочистки.

При фильтрации сточных вод через почву в ее верхнем слое задерживаются *взвешенные и коллоидные* вещества, образующие на поверхности густонаселенную микроорганизмами пленку. Пленка адсорбирует на своей поверхности растворенные вещества, находящиеся в

сточных водах. Микроорганизмы минерализуют органические вещества с использованием растворенного кислорода. Затем эти участки используют для сельскохозяйственных целей. На них выращивают сельскохозяйственные культуры, то есть сточные воды используются как удобрение. При использовании метода достигается высокий (до 99%) эффект бактериальной очистки. Однако для полей орошения основной задачей является очистка сточных вод.

2) *Поля фильтрации* – это земельные участки, предназначенные только для очистки сточных вод. Их устраивают на песках, супесях, суглинках. На них производится распределение и фильтрация через почву сточных вод.

3) *Биопруды* – это искусственно созданные неглубокие водоемы глубиной 0,5 – 1 м. Их применяют в случаях, когда при наличии достаточных площадей отсутствуют хорошо фильтрующие почвы. Иногда устраивают биопруды с искусственной аэрацией глубиной до 3 м. Различают пруды с естественной и искусственной аэрацией, низконагружаемые (без рециркуляции активного ила) и высоконагружаемые (с рециркуляцией активного ила).

Пруды с искусственной аэрацией относятся к аэробным очистным системам со взвешенной микрофлорой. Они широко используются во всем мире, так как наиболее просты в эксплуатации и не требуют больших капитальных затрат. Они применяются для доочистки, стабилизации качественных характеристик воды, снижения в них концентрации специфических веществ.

Пруды с естественной аэрацией малоэффективны и практически не используются.

В низконагружаемых аэрируемых прудах процесс биоокисления осуществляется активным илом, поступающим со сточной водой. Продолжительность пребывания стоков в прудах 1-3 суток. Аэрация осуществляется механическими всасывающими аэраторами, установленными на понтонах. Прирост ила очень мал, что обусловлено низкой величиной БПК и самоокислением ила.

В высоконагружаемых биопрудах эффективность очистки достигает 90%. После прудов установлены отстойники, из которых осуществляется рециркуляция активного ила и обеспечивается постоянство концентрации ила в аэрируемом пруду 300 мг/л.

К недостаткам метода очистки сточных вод в естественных условиях относятся: низкая окислительная способность; сезонность работы; потребность в больших территориях.

Библиографический список

- Родионов А.И., Клушин В.Н., Систер В.Г. Технологические процессы экологической безопасности: учеб. для студентов технических и технологических специальностей. - 3-е изд., перераб. и доп. – Калуга: Изд.-во Н. Бочкаревой, 2000.- 800 с.
- Воронов Ю.В., Яковлев С.В. Водоотведение и очистка сточных вод: учебник для вузов. - М.: Изд-во АСВ, 2006. - 704 с.
- Очистка сточных вод при производстве продукции (товаров), выполнении работ и оказании услуг на крупных предприятиях. ИТС 8 - 2015 – М.: Бюро НДТ, 2015. – 129 с.
- Справочник наилучших доступных технологий для очистки сточных вод на предприятиях отраслей промышленности и жилищно-коммунального хозяйства России: - М.: ООО «Деловые Медиа», 2014. – 328 с.

Оглавление

1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ ПО ОХРАНЕ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ.....	3
2. ТЕХНОЛОГИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ВОДЫ.....	5
2.1. Общая характеристика методов химической очистки воды.....	5
2.2. Нейтрализационные методы очистки воды	5
2.2.1. Взаимная нейтрализация кислых и щелочных стоков.....	6
2.2.2. Нейтрализация кислых сточных вод фильтрацией через нейтрализующие материалы.....	9
2.2.3. Реагентная нейтрализация кислых и щелочных стоков	14
2.2.4. Нейтрализация щелочных производственных СВ кислыми дымовыми газами..	20
2.3. Окислительные методы.....	24
2.3.1. Окисление кислородом воздуха (аэрация).....	26
2.3.2. Окисление озоном (озонирование).....	28
2.3.3. Окисление хлором и его соединениями	35
2.3.4. Окисление пероксидом водорода (H ₂ O ₂).....	38
2.3.5. Электрохимическое окисление.....	38
2.4. Восстановительные методы.....	41
2.4.1. Электрохимическое восстановление.....	41
2.4.2. Восстановление пероксидом водорода.....	42
2.4.3. Восстановление гидросульфитом натрия.....	42
2.4.4. Восстановление диоксидом серы и сульфатом Fe (2+).....	44
2.5. Удаление ионов тяжелых металлов в виде сульфидов, карбонатов, гидроксикарбонатов и гидроксидов.....	44
3. ТЕХНОЛОГИЯ БИОЛОГИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ВОДЫ.....	48
3.1. Стадии развития активного ила в аэротенке.....	50
3.2. Основные параметры работы аэротенка.....	51
3.3. Классификация аэротенков по нагрузке. Управление нагрузкой на активный ил	52
3.4. Расчет объема аэротенка-смесителя.....	56
3.5. Классификация аэротенков по гидродинамическому режиму.....	61
3.6. Схемы очистки воды в аэротенках.....	66
3.7. Удаление азота из сточных вод.....	68
3.8. Удаление фосфора из сточных вод.....	73
3.9. Биофильтры. Классификация, конструкция, принцип действия.....	80
3.10. Биопруды, поля фильтрации.....	87
Библиографический список	89