

Данный файл представлен исключительно в ознакомительных целях.

Уважаемый читатель!

Если вы скопируете данный файл,
Вы должны незамедлительно удалить его сразу после ознакомления с содержанием.
Копируя и сохраняя его Вы принимаете на себя всю ответственность, согласно действующему международному законодательству .
Все авторские права на данный файл сохраняются за правообладателем.
Любое коммерческое и иное использование кроме предварительного ознакомления запрещено.

Публикация данного документа не преследует никакой коммерческой выгоды. Но такие документы способствуют быстрейшему профессиональному и духовному росту читателей и являются рекламой бумажных изданий таких документов.

Алтайский государственный технический университет
им. И.И. Ползунова

Л.Ф. Комарова
М.А. Полетаева

Использование воды на предприятиях и очистка сточных вод в различных отраслях промышленности

Учебное пособие

Рекомендовано Сибирским региональным учебно-методическим центром
высшего профессионального образования для межвузовского
использования в качестве учебного пособия для студентов, обучающихся
по специальности «Охрана окружающей среды и рациональное
использование природных ресурсов»

Барнаул 2010

ББК 26.220+38.761
УДК 351.79+628.394

Комарова, Л. Ф. Использование воды на предприятиях и очистка сточных вод в различных отраслях промышленности: учебное пособие / Л. Ф. Комарова, М. А. Полетаева. – Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2010. – 174 с.

В учебном пособии рассмотрены принципы организации водного хозяйства и создания замкнутых водооборотных систем на промышленных предприятиях, схемы использования воды. Изложены вопросы очистки сточных вод от различных загрязнений органического и минерального происхождения – растворенных газов, нефтепродуктов, солей тяжелых металлов, фенолов и других. Рассмотрены методы и способы очистки сточных вод в различных отраслях промышленности – теплоэнергетике, машиностроении, предприятиях химического волокна, коксохимических производств, черной металлургии, производстве синтетических полимеров и пластмасс, термической переработки горючих сланцев, производстве минеральных кислот и удобрений и др.

Пособие предназначено для студентов специальности 280201 «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов» очной и заочной формы обучения.

Рассмотрено и одобрено
на заседании кафедры ХТИЭ
протокол № 4 от 03.12.2009

Рецензенты:

Кормаков В. И. - начальник Отдела водных ресурсов по Алтайскому краю Верх-Обского бассейнового водного управления
Бахтина И. А. - к.т.н., доцент кафедры «Теплотехника, гидравлика и водоснабжение, водоотведение».

ISBN

© Комарова Л. Ф., Полетаева М. А.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	5
1 Водные системы промышленных предприятий.....	7
1.1 Системы водоснабжения и водоотведения.....	7
1.2 Схемы использования воды на предприятиях.....	11
1.3 Основные принципы создания замкнутых водооборотных систем.....	16
2 Очистка сточных вод от различных загрязнений.....	20
2.1 Обработка осадков сточных вод.....	20
2.2 Удаление из воды растворенных газов. Дегазация и дезодорация сточных вод.....	28
2.3 Очистка сточных вод от ПАВ.....	34
2.4 Очистка сточных вод от минеральных масел.....	41
2.5 Очистка сточных вод от нефтепродуктов.....	47
2.6 Удаление из воды биогенных элементов.....	57
2.7 Обесфеоливание сточных вод.....	70
2.8 Удаление из воды солей тяжелых металлов.....	75
2.9 Очистка сточных вод от цианидов и мышьяка.....	87
2.10 Рекуперация отработанных минеральных кислот.....	92
2.11 Основы очистки от радиоактивных загрязнений.....	97
3 Очистка сточных вод в различных отраслях промышленности.....	102
3.1 Очистка сточных вод в теплоэнергетике.....	102
3.2 Очистка сточных вод коксохимических производств.....	110
3.3 Очистка сточных вод машиностроительных предприятий.....	118
3.4 Очистка сточных вод предприятий химических волокон.....	124
3.5 Очистка сточных вод предприятий целлюлозно-бумажной промышленности.....	132

3.6	<i>Очистка сточных вод в черной металлургии.....</i>	<i>138</i>
3.7	<i>Очистка сточных вод в производстве синтетических полимеров и пластмасс.....</i>	<i>143</i>
3.8	<i>Очистка сточных вод гидролизных заводов.....</i>	<i>146</i>
3.9	<i>Очистка сточных вод термической переработки горючих сланцев.....</i>	<i>150</i>
3.10	<i>Очистка сточных вод производства экстракционной фосфорной кислоты и фосфорных удобрений.....</i>	<i>154</i>
3.11	<i>Очистка сточных вод производства карбамида.....</i>	<i>158</i>
3.12	<i>Очистка и использование сточных вод производства синтетических жирных кислот.....</i>	<i>161</i>
3.13	<i>Очистка и утилизация сточных вод сельскохозяйственных предприятий.....</i>	<i>166</i>
3.14	<i>Совместная очистка производственных и бытовых сточных вод.....</i>	<i>168</i>
	Литература.....	173

ВВЕДЕНИЕ

Значение пресной воды как природного сырья постоянно возрастает в связи с ростом населения на Земле и развитием промышленного производства.

В процессе использования воды человеком необходимо осуществлять ее подготовку в зависимости от назначения, а отработанную воду подвергать очистке до требований, предъявляемых к воде в оборотных циклах промышленных предприятий или санитарных норм при спуске в водные объекты.

Водные системы промышленных предприятий представляют собой сложные комплексы, включающие подачу свежей, очистку, обезвреживание и отвод отработанной воды, использование образующихся осадков. Создание и эксплуатация таких комплексов представляет собой сложную задачу, при решении которой должны использоваться наилучшие существующие технологии.

Единая система водоснабжения, водоотведения и очистки сточных вод, является предпосылкой для организации замкнутых систем водного хозяйства промышленных предприятий. Создание таких систем зависит от особенностей технологии, технической оснащенности, требований к качеству получаемой продукции, потребляемой воды, и базируется на использовании различных очистных сооружений.

Применение тех или иных методов очистки воды основывается на специфике конкретного производства, требованиях к воде для различных технологических процессов, возможности сокращения сточных вод, их очистки и повторного использования. Выбор схемы водоотведения является сложной задачей, которая должна решаться с учетом технологической возможности и экономической целесообразности.

Для успешного решения задач функционирования водных систем предприятий в различных отраслях промышленности необходимы разработки, выполняемые высококвалифицированными специалистами, использующими новейшие достижения науки и техники, позволяющие свести к минимуму негативное воздействие на окружающую среду.

Изучение дисциплины «Использование воды на предприятиях и очистка сточных вод в различных отраслях промышленности» осуществляется в цикле дисциплин специализации учебного

плана специальности 280201 «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов».

Материал учебного пособия позволяет расширить знания, полученные в цикле специальных дисциплин по вопросам технологии водоподготовки и очистке сточных вод, подготовить будущих инженеров-экологов к дипломному проектированию и дальнейшей научной, производственной. Проектной природоохранной деятельности.

1 ВОДНЫЕ СИСТЕМЫ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ

1.1 Системы водоснабжения и водоотведения

Системы водоснабжения представляют собой комплекс сооружений, предназначенных для снабжения потребителей водой. В зависимости от вида объекта системы подразделяются на городские, поселковые и промышленные и могут обеспечивать водой как один объект, так и группу однородных (локальные) и разнородных объектов (районная или групповая система водоснабжения).

Последовательность расположения отдельных объектов системы водоснабжения (водоприемные сооружения, насосные станции, аккумулирующие емкости, сооружения для обработки воды и др.) и их состав могут быть различными в зависимости от назначения, местных природных условий, требований водопотребителя, экономических соображений.

Все многообразие встречающихся на практике систем водоснабжения можно *классифицировать* по следующим основным признакам:

- по виду использования природных источников – водопроводы, получающие воду из поверхностных источников (речные, озерные и т.д.), подземных источников (артезианские, родниковые и т.д.) и смешанного питания (различные виды водоисточников);

- по назначению - коммунальные (городов и поселков), железнодорожные, сельскохозяйственные, производственные (подразделяются по отраслям промышленности);

- по территориальному признаку - локальные (одного объекта) и групповые (или районные);

- по способу подачи воды - самотечные (гравитационные) и с механической подачей воды (с помощью насосов);

- по кратности использования потребляемой воды – системы прямоточные, последовательные, с оборотом воды.

Вода различными потребителями расходуется на разные цели, которые могут быть подразделены на три основные категории: хозяйственно-питьевые нужды; производственные цели на промышленных предприятиях; пожаротушение.

В зависимости от назначения объекта и требований, предъявляемых к воде, а также по экономическим соображениям для всех указанных целей вода может подаваться одним водопроводом (цен-

трализованная система) или для отдельных категорий водопотребителей могут быть устроены самостоятельные водопроводы.

Централизованная система водоснабжения населенного пункта или промышленного предприятия должна обеспечивать прием воды из источника, ее кондиционирование (если это необходимо), транспортирование и подачу ко всем потребителям под необходимым давлением.

Обычно в городах предусматривают единый хозяйственно-противопожарный водопровод, который подает воду для хозяйственно-питьевых нужд промышленных предприятий, а иногда и технических нужд, где требуется вода питьевого качества. В остальных случаях на предприятиях целесообразно устраивать самостоятельные производственные водопроводы с подачей технической воды.

Система водоснабжения в процессе работы должна удовлетворять требованиям надежности и экономичности. Под этим следует понимать подачу воды в заданных количествах, требуемого качества и под требуемым напором с наименьшими затратами без нарушений работы систем водоснабжения.

Водоотводящие системы (схемы канализации) представляют собой комплекс инженерных сооружений для приема, транспортирования, очистки сточных вод и выпуска их в водоемы или для последующего использования в каких-либо целях. *Анализационная сеть* состоит из следующих *основных элементов*:

- внутренние домовые или цеховые канализационные устройства;
- наружная внутриквартальная или дворовая канализационная сеть;
- наружная уличная канализационная сеть;
- насосные станции и напорные водоводы;
- сооружения для очистки сточной воды;
- устройство для выпуска воды в водоем.

В зависимости от условий поступления сточных вод в сеть и транспортирования по ней вод различных категорий принимают общесплавную, раздельную и комбинированную системы канализации.

Если в канализационную сеть поступают сточные воды всех трех категорий (бытовые, производственные и атмосферные), то система называется общесплавной.

Общесплавную систему водоотведения целесообразно применять для промышленных предприятий с малым расходом воды, если производственные стоки близки по составу к бытовым. Общесплавная система водоотведения имеет одну водоотводящую сеть, по которой объединенный поток сточных вод отводится на единые очистные сооружения. К ее недостаткам можно отнести проблемы утилизации осадков различного происхождения, нетехнологичность из-за разного эффекта очистки смеси загрязнителей сточных вод, затруднения при сбросе стока в водоем во время сильных ливней.

Раздельные системы водоотведения могут быть различными и зависеть от вида сточных вод, образующихся на предприятии. Они могут иметь несколько водоотводящих сетей. Производственные сети служат для отвода производственных сточных вод от отдельных цехов. Бытовые и дождевые стоки также могут отводиться по самостоятельным сетям. Такая система называется *полной раздельной*.

В раздельных системах возможен совместный отвод нескольких видов сточных вод, например, производственно-бытовой или производственно-дождевой сетями. Такая система будет *неполной раздельной*. При *полураздельной системе* строят две сети одну для отведения бытовых и производственных вод, другую - для атмосферных.

Раздельные системы водоотведения могут быть с локальными очистными сооружениями, с частичным и полным оборотом производственных вод, когда оборотная вода подвергается очистке или охлаждению, с полным оборотом производственных и бытовых, в также всех сточных вод.

Раздельная система водоотведения с полным оборотом всех сточных вод называется *бессточной системой водопользования* или *замкнутой системой водного хозяйства* промышленного предприятия. Создание таких систем водопользования должно обеспечить рациональное использование воды во всех технологических процессах, максимальную утилизацию компонентов сточных вод, исключение загрязнения окружающей среды, сокращение капитальных и эксплуатационных затрат. Рациональные системы использования воды должны разрабатываться на основе научно-обоснованных требований к качеству воды, используемой в каждом технологическом процессе. Раздельные системы водоотведения

наиболее совершенны, т.к. обеспечивают рациональное использование воды и осадков, надежно защищают окружающую среду от загрязнения.

Комбинированная система канализации представляет собой сочетание общесплавной и раздельной систем.

Выбор системы канализации должен быть комплексным с учетом всех местных условий, определяющих выгодность ее применения в санитарном и экономическом отношениях.

Система и схема канализации промышленного предприятия зависят от расхода и состава сточных вод, специфики предприятия, а также от геологических и других условий. Выбор рациональной схемы водоотведения промышленного предприятия является важной и ответственной задачей. Эта система должна предусматривать повторное или последовательное использование технической воды в технологических операциях с предварительной очисткой или без нее, а также оборот охлаждающей воды.

Большинство промышленных предприятий имеет самостоятельные сети производственных, бытовых и атмосферных вод, т.е. водоотведение осуществляется по полной раздельной схеме. В этом случае производственные и бытовые воды направляются в водоем или возвращаются в производство после специальной очистки.

Производственные сточные воды, в зависимости от вида загрязняющих веществ и их концентрации, а также от количества сточных вод и мест их образования, отводятся несколькими самостоятельными потоками.

Очистные сооружения промышленных предприятий должны, как правило, размещаться на их территории. *При выборе системы и схемы водоотведения* предприятий необходимо учитывать:

- требования к качеству и количеству воды для различных технологических процессов;
- количество, состав и свойства сточных вод и режим их отведения;
- возможность сокращения сточных вод предприятия путем совершенствования технологических процессов и оборудования;
- применение воздушных методов охлаждения;
- возможность повторного использования производственных и очищенных бытовых сточных вод;
- целесообразность извлечения и использования ценных веществ, содержащихся в сточных водах;

- самоочищающую способность водоема, условия спуска сточных вод в него и необходимую степень очистки этих вод;
- целесообразность применения каждого метода очистки и др.

1.2 Схемы использования воды на предприятиях

По характеру использования воды системы производственного водоснабжения подразделяются на *прямоточные*, в которых воду после однократного использования очищают и сбрасывают в водоемы; *оборотные*, когда загрязненную воду очищают и охлаждают, а затем многократно потребляют на том же объекте; с *последовательным* (повторным) *использованием воды*, в которых воду, отработавшую в одном технологическом процессе, направляют для вторичного использования в другом производстве, после чего спускают в водоем. Схемы могут быть также *комбинированными* (смешанными), включающими вышеперечисленные.

При *прямоточном* и *последовательном* водоснабжении количество сточных вод, отводимых в водоем, определяется объемом воды, подаваемым предприятию $Q_{\text{п}}$, за исключением безвозвратного расхода и потерь ее в одном или нескольких производствах $Q_{\text{пп}}$ и при очистке $Q_{\text{оч}}$:

$$Q_{\text{ст}} = Q_{\text{п}} - (Q_{\text{пп}} + Q_{\text{оч}}).$$

Наиболее перспективны системы оборотного водоснабжения. Они исключают сброс сточных вод в водоем $Q_{\text{ст}}$ и являются в настоящее время обязательными для промышленности.

Необходимость создания *замкнутых систем* производственного водоснабжения определяется тремя основными факторами: дефицитом воды; исчерпанием ассимилирующей способности водных объектов, предназначенных для приема сточных вод; экономическими преимуществами по сравнению с прямоточными системами водоснабжения и очисткой сточных вод перед сбросом их в водные объекты до требований, предъявляемых водоохраным контролем.

Под замкнутой системой водного хозяйства промышленного предприятия понимается система, в которой вода используется в производстве многократно без очистки или после соответствующей обработки, исключая образование каких-либо отходов и сброс сточных вод в водоём.

В замкнутых схемах водоснабжения на предприятиях вместо свежей воды используют охлаждённую незагрязнённую либо очищенную сточную воду. Подпитка замкнутых систем свежей водой допускается в случае, если очищенных сточных вод недостаточно для восполнения потерь воды в этих системах; допускается её расход в технологических операциях, когда очищенные стоки не могут быть использованы по условиям технологии. Свежая вода расходуется только для питьевых и хозяйственно-бытовых целей.

Под замкнутой системой водного хозяйства территориально - производственного комплекса или района понимается система, включающая использование поверхностных вод, очищенных производственных и городских сточных вод на промышленных предприятиях, на сельскохозяйственных полях орошения, для поддержания уровня воды в водоёмах и т.п., исключающих образование каких либо отходов и сброс сточных вод в водоём.

Оборотное водоснабжение можно осуществлять в виде единой схемы для всего промышленного предприятия (централизованная схема), либо в виде отдельных циклов для единого цеха или группы цехов (децентрализованная схема).

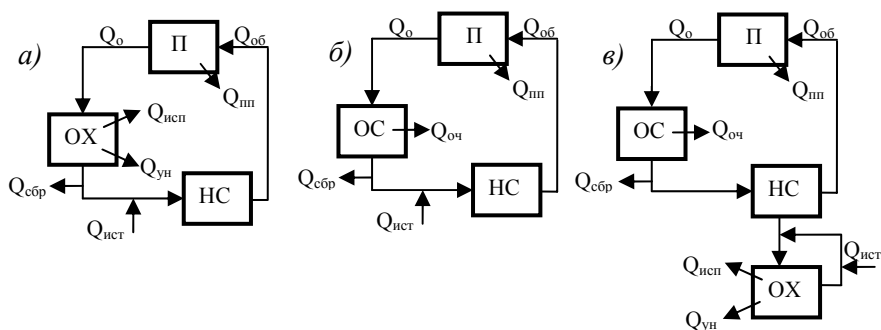
На промышленных предприятиях применяют *три основные схемы оборотного водоснабжения* (рисунок 1):

В схеме с охлаждением воды (а) она является теплоносителем и в процессе использования не загрязняется, а только нагревается; перед повторным использованием её охлаждают в прудах-охладителях, брызгальных бассейнах, башенных и вентиляторных градирнях.

В схеме с очисткой воды (б) она в производстве не нагревается, но загрязняется, перед возвращением в технологический процесс подвергается очистке. В зависимости от характера содержащихся в воде примесей и требований к качеству оборотной воды могут применяться различные методы очистки и их комбинации.

Третья схема с очисткой и охлаждением (в) оборотной воды, при возвращении в производство подвергается очистке и охлаждению.

Во всех случаях свежая вода добавляется лишь на восполнение потерь.



а - с охлаждением воды; б - с очисткой воды; в - с очисткой и охлаждением воды

П - производство; НС - насосная станция; ОХ - охлаждение воды; ОС - очистка сточной воды

$Q_{об}$ – расход воды в обороте; Q_o – отработавшая вода; $Q_{сбр}$ – сбрасываемая вода (продувка); $Q_{ист}$ – добавочная вода из источника; $Q_{пп}$ – потери воды в производстве; $Q_{исп}$ – потери воды на испарение при охлаждении; $Q_{ун}$ – унос воды при охлаждении; $Q_{оч}$ – потери воды при очистке

Рисунок 1 - Схемы оборотного водоснабжения

Потери воды на испарение $Q_{исп}$ в среднем составляют 2,5 %, от капельного уноса $Q_{ун}$ от 0,3 % до 0,5 % от объёма оборотной воды. Потери воды на очистке $Q_{оч}$ колеблются в значительных пределах в зависимости от способа ее очистки. Для предотвращения накопления солей в оборотной воде часть её, в количестве от 5 % до 10% сбрасывается в водоём (продувка или сброс $Q_{сбр}$).

Все системы, использующие воду в обороте, целесообразно подразделять на *локальные, централизованные и смешанные*. В локальных системах вода используется в обороте после применения её в одном или последовательно в нескольких технологических процессах. При централизованном водоснабжении вода после различных операций проходит обработку единым потоком, после чего возвращается в производство. При смешанном водоснабжении воды одной оборотной системы используются в другой. Обратные системы, работающие без сброса продувочной воды, являются замкнутыми. Свежая вода или вода из других систем используется в них только для восполнения потерь.

Общезаводская схема системы оборотного водоснабжения на примере предприятий алюминиевой отрасли представлена на рисунке 2.

Применение оборотного водоснабжения позволяет в 10-50 раз уменьшить потребление природной воды, снижает капитальные и эксплуатационные затраты.

Для оценки системы использования воды в производстве целесообразно применять следующие показатели:

– коэффициент использованной оборотной воды $K_{об}$

$$K_{об} = \frac{Q_{об}}{Q_{об} + Q_{ист}},$$

– коэффициент использования свежей воды $K_{св}$

$$K_{св} = \frac{Q_{ист} - Q_{сбр}}{Q_{ист}} \leq 1.$$

Применение оборотного водоснабжения позволяет в 10-50 раз уменьшить потребление природной воды, снижает капитальные и эксплуатационные затраты.

В последние годы наблюдается заметное увеличение оборота воды в промышленности. Коэффициент использования оборотной воды составляет: в черной и цветной металлургии – 0,8, на предприятиях химической промышленности – 0,83, целлюлозно-бумажной – около 0,65.

Организация замкнутой системы целесообразна, когда затраты на очистку воды и рекуперацию веществ ниже суммарных затрат на водоподготовку и очистку сточной воды до нормативных показателей, позволяющих сбрасывать её в водные объекты, т.е. без загрязнения последних.

В зависимости от конкретных условий на предприятиях возможно создание нескольких *вариантов систем очистки*:

- локальные оборотные (замкнутые) системы;
- централизованные замкнутые системы;
- охлаждающие локальные (централизованные) системы;
- системы последовательного использования воды.

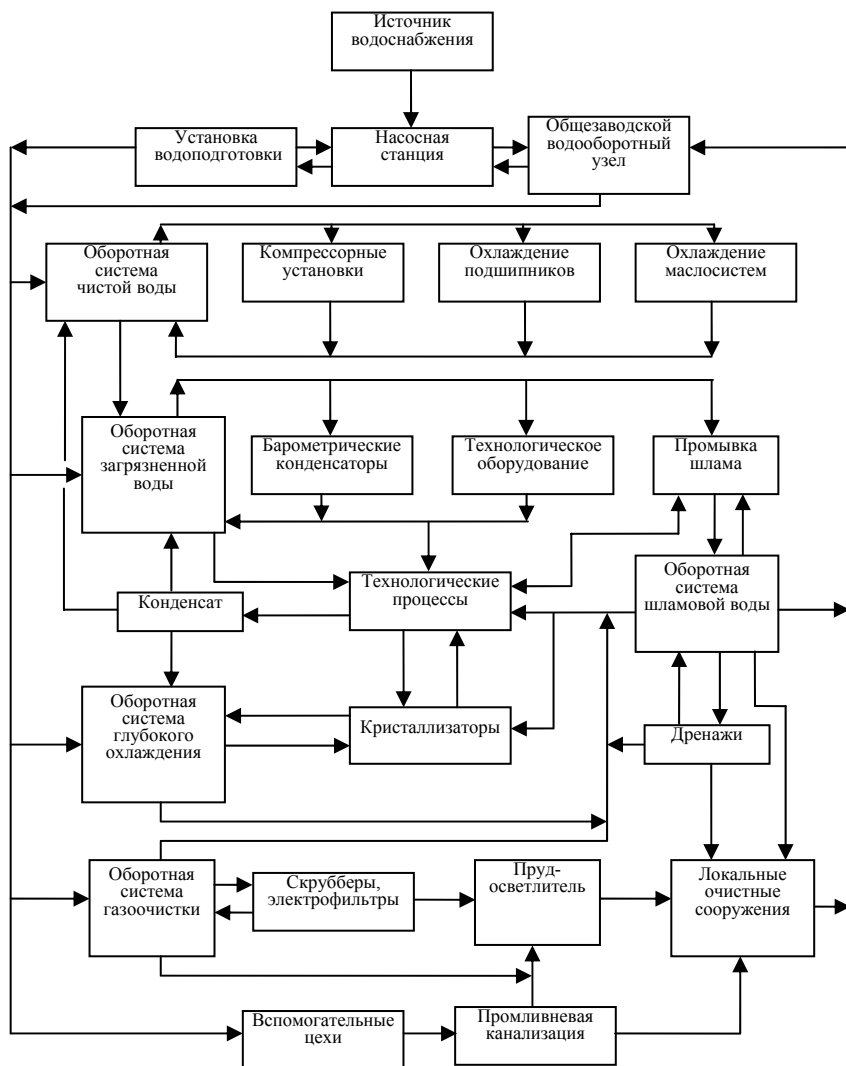


Рисунок 2 – Блок-схема замкнутого оборотного водоснабжения

Выбор схемы водоотведения представляет собой сложную задачу, которая должна решаться на основе оценки технической возможности и экономической целесообразности с учетом вариантов самостоятельной очистки или вариантов объединения различных видов сточных вод.

Создание замкнутых систем водного хозяйства промышленных предприятий возможно при коренном изменении существующих принципов в водоснабжении, канализации и очистке сточных вод.

1.3 Основные принципы создания замкнутых водооборотных систем

Замкнутые системы водопотребления (ЗСВ) сегодня – единственное рациональное решение проблемы использования воды в промышленности.

Применение замкнутых водооборотных систем при проектировании предприятий позволяет размещать эти объекты в районах с ограниченными водными ресурсами, но обладающими благоприятными экономико-географическими условиями. Такое инженерно-экологическое направление является наиболее прогрессивным и перспективным, позволяя одновременно решать проблемы водобеспечения и охраны окружающей среды.

Организация замкнутой системы целесообразна, когда затраты на очистку воды и рекуперацию веществ ниже суммарных затрат на водоподготовку и очистку сточной воды до нормативных показателей, позволяющих сбрасывать её в водные объекты, т.е. без загрязнения последних.

Замкнутые системы водного хозяйства следует вводить на вновь строящихся, действующих и подлежащих реконструкции предприятиях. В последнем случае внедрение замкнутых систем идёт поэтапно, с постоянным увеличением оборотного водоснабжения по мере усовершенствования технологии.

В целом малоотходное производство с оборотным водоснабжением можно представить в виде схемы, изображенной на рисунке 3.

Создание замкнутых систем водного хозяйства промышленных предприятий возможно при коренном изменении существующих принципов в водоснабжении, канализации и очистке сточных вод. *К основным принципам* создания таких систем можно отнести следующие.

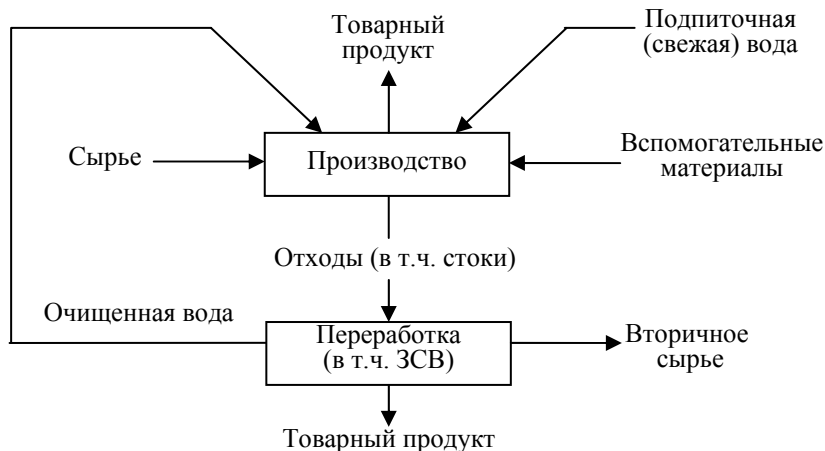


Рисунок 3 – Схема безотходного производства товарного продукта

1. *Водоснабжение и канализация должны рассматриваться в совокупности*, когда на предприятии создаётся единая система водного хозяйства, включающая водоснабжение, водоотведение и очистку сточных вод, как подготовку для их повторного использования. При этом необходимо установить научно обоснованные требования к качеству потребляемой в производстве и отводимой воды.

2. *Создание замкнутых систем водообеспечения должно сочетаться с организацией малоотходного производства*, технология которого ориентирована на максимальное извлечение из сырья основных продуктов с одновременной регенерацией ценных компонентов и доведением образующихся отходов до товарного продукта или вторичного сырья при минимальных материальных и энергетических затратах.

3. *Потоки сточных вод следует различать* по видовому, фазовому, концентрационному, энтальпийному признакам для разработки соответствующих способов локальной очистки каждого потока, вплоть до потоков отдельных стадий технологического процесса.

4. *При замкнутых системах следует объединить цехи водоподготовки и локальной очистки* предприятия, а также использовать ливневой сток с промышленной площадки в системе оборот-

ного водоснабжения. Основными для водоснабжения должны являться очищенные производственные и городские сточные воды, а также поверхностный сток. Свежая вода в производстве должна использоваться только для особых целей и восполнения воды в системах.

5. Регенерации должны подвергаться локальные потоки отработавших технологических растворов и сточных вод, при этом должны создаваться локальные замкнутые системы водоснабжения, которые являются основным звеном замкнутых систем водного хозяйства промышленных предприятий.

Для достижения наилучших технико-экономических показателей при создании замкнутых систем водоснабжения на предприятиях должны прорабатываться следующие вопросы:

- максимальное внедрение воздушного охлаждения вместо водяного;

- многократное (каскадное) использование воды в технологических процессах, в т.ч. и с целью получения наименьшего объема загрязнённых сточных вод, для обезвреживания которых можно подобрать эффективные локальные методы очистки;

- регенерация отработанных кислот, щелочей и солевых технологических растворов с использованием извлекаемых продуктов в качестве вторичного сырья;

- рекуперация и утилизация теплоты технологических жидкостей и растворов путём теплообмена между их горячими и холодными потоками или получением энергетического или технологического пара;

- внедрение стабилизационной обработки воды, позволяющей предотвратить образование минеральных отложений и биообрастания, ингибирование процессов коррозии, обеспечить оптимальный экономичный режим работы за счет снижения количества подпиточных и продувочных вод.

Разработку замкнутых систем водного хозяйства промышленных предприятий желательно осуществлять постадийно, с постепенным увеличением доли воды, используемой в обороте. Начальным этапом в создании таких систем является определение научно-обоснованных требований к качеству воды, используемой во всех технологических процессах. В большинстве случаев нет необходимости использовать более дорогую питьевую воду. Для обеспечения санитарно - гигиенической и токсикологической безопасности

на предприятиях целесообразно проводить комплексные исследования для разработки оптимальных схем очистки оборотных вод.

Анализ существующих решений и проектных материалов показывает, что создание экономически рациональных замкнутых систем водного хозяйства на предприятиях является достаточно трудной, но вполне разрешимой задачей. Сложный физико-химический состав сточных вод, разнообразие содержащихся в них соединений и их взаимодействие делают невозможным подбор универсальной структуры замкнутых схем. Создание таких систем на предприятиях зависит от особенностей технологии, технической оснащённости, требований к качеству получаемой продукции и используемой воды и т.д.

При создании замкнутых систем водного хозяйства проектирование систем водоснабжения и канализации промышленных предприятий должно проводиться одновременно с проектированием основного производства.

Контрольные вопросы

1. Виды систем водоснабжения.
2. Классификация систем водоснабжения.
3. Основные элементы водоотводящих систем.
4. Классификация систем водоотведения в зависимости от условий поступления сточных вод.
5. Замкнутая система водного хозяйства предприятия.
6. Что необходимо учитывать при выборе системы и схемы водоотведения предприятий.
7. Классификация систем производственного водоснабжения.
8. Факторы, определяющие необходимость создания замкнутых систем производственного водоснабжения.
9. Основные схемы оборотного водоснабжения.
10. Показатели, применяемые для оценки системы использования воды в производстве.
11. Схема безотходного производства товарного продукта.
12. Основные принципы создания замкнутых систем водного хозяйства промышленных предприятий.
13. Техничко-экономические показатели при создании замкнутых систем водоснабжения на предприятиях.

2 ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ОТ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

2.1 Обработка осадков сточных вод

В процессах механической, химической, биологической и физико-химической очистки сточных вод на очистных сооружениях образуются различного вида осадки, содержащие органические и минеральные компоненты.

В зависимости от условий формирования и особенностей отделения различают осадки первичные и вторичные.

К *первичным* осадкам относятся грубодисперсные примеси, которые находятся в твердой фазе и выделены из воды такими методами механической очистки, как процеживание, седиментация, фильтрация, флотация, осаждение в центробежном поле.

Вторичные осадки составляют примеси, первоначально находящиеся в воде в виде коллоидов, молекул и ионов, но в процессах химической, биологической или физико-химической очистки воды, а также при обработке первичных осадков образуют твердую фазу.

Составы осадков по размеру частиц отличаются большой неоднородностью. Их размеры колеблются от 10 мм и более до частиц коллоидной и молекулярной дисперсности.

Первичные осадки подразделяются на:

- грубые (отбросы), преимущественно органического происхождения, задерживаемые решетками;
- тяжелые, состоящие из песка, обломков минералов, стекла, кирпича и т.п., оседающие в песколовках;
- плавающие, задерживаются жироловками, нефтеловушками, отстойниками;
- сырые (от 75 % до 80 % органических веществ), выделяющиеся в первичных отстойниках.

Ко вторичным осадкам относятся:

- активный ил из вторичных отстойников, представляющий собой тонкую суспензию, состоящую в основном из частиц менее 1 мм, с влажностью от 99,2 % до 99,7 %;
- шламы, выделяемые в результате локальной очистки или доочистки промышленных сточных вод физико-химическим методами и задерживаемые отстойниками;
- сброженные в анаэробных условиях осадки мелкой и однородной структуры;

– осадки из аэробных стабилизаторов, которые уплотняются в отстойниках за 5-15 ч до влажности от 96 % до 98 %, нуждающиеся в обеззараживании.

В общем случае *обработка осадков* производственных сточных вод *состоит из следующих стадий*: уплотнение или сгущение, стабилизация, кондиционирование, обезвоживание, термическая сушка, обеззараживание, ликвидация, утилизация. Типовые процессы, применяемые для обработки осадков сточных вод, приведены на рисунке 4.

Осадки можно подразделить на *три группы*: в основном минерального состава, в основном органического состава и смешанные.

Осадки характеризуются: содержанием сухого вещества (г/л или %); содержанием беззольного вещества (% от массы сухого вещества); элементарным составом; гранулометрическим составом; кажущейся вязкостью и текучестью.

Как правило, осадки сточных вод представляют собой трудно-фильтруемые суспензии. Во вторичных отстойниках в осадке находится в основном избыточный активный ил, объем которого в 1,5-2 раза больше, чем объем осадка из первичных отстойников.

В осадках содержатся свободная (от 60 % до 65 %) и связанная (от 35 % до 40 %) влага.

Свободная влага имеет наименьшую энергию связи со структурой осадка и удаляется из него легко.

Связанная влага может быть физико-механической, физико-химической и химической. Физико-механически связанная влага – это капиллярная вода, вода смачивания и структурная влага (коллоидно-связанная и гигроскопическая). Физико-химической связью удерживается адсорбционная и осмотическая влага. Химическая влага входит в состав веществ и не выделяется даже при термической сушке осадков.

Коллоидно-связанная влага обволакивает твердые частицы гидратной оболочкой и препятствует их соединению в крупные агрегаты. Некоторое количество этой влаги удаляется после коагуляции в процессе фильтрования. Коагулянты положительно заряженными ионами нейтрализуют отрицательный заряд частицы осадка. После этого отдельные твердые частицы освобождаются от гидратной оболочки и соединяются вместе в хлопья. Вода при этом легче фильтруется.

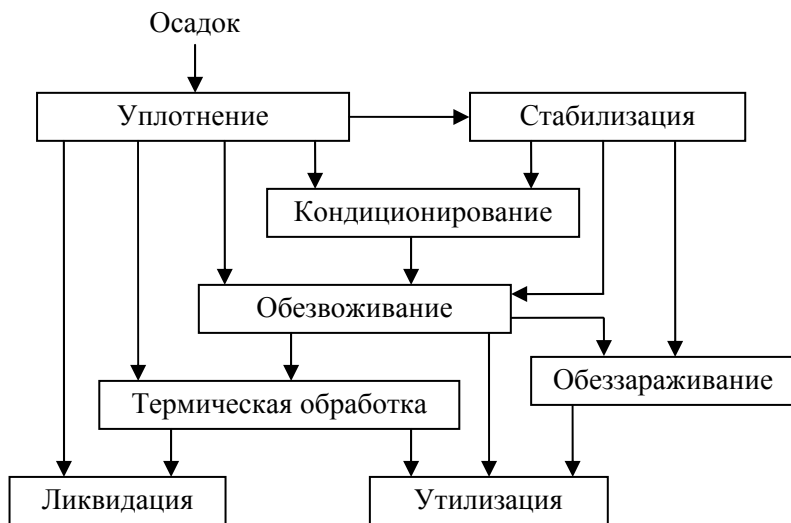


Рисунок 4 – Схема процессов обработки осадков сточных вод

Разрушить гидратную оболочку можно кратковременной термической обработкой. Полное удаление влаги достигается в процессе высокотемпературной сушки.

Области эффективного применения методов обезвоживания осадков приведены в таблице 1.

Переработка осадка начинается со стадии *уплотнения* (сгущения), которая связана с удалением свободной влаги и является необходимой стадией всех технологических схем обработки осадков. При уплотнении в среднем удаляется 60 % свободной влаги и масса осадка сокращается в 2,5 раза. Для уплотнения осадка используют гравитационный, флотационный, центробежный и вибрационный методы, а также фильтрование или комбинации перечисленных методов.

Таблица 1 – Области эффективного применения методов обезвоживания осадков

Методы выделения влаги из осадков	Формы влаги в осадках				
	свободная	связанная			
		физико-механически	физико-химически	химически	
Гравитационное уплотнение					
Естественная сушка					
Вакуум-фильтрование					
Фильтр-прессование					
Центрифугирование					
Термосушка					
Сжигание					

Гравитационное уплотнение является наиболее распространенным методом и применяется для избыточного активного ила и сброженных осадков, оно отличается простотой и экономичностью. В качестве илоуплотнителей используют вертикальные или радиальные отстойники. Последние получили большее распространение из-за меньшей длительности процесса. Продолжительность уплотнения зависит от свойств осадка и составляет от 4 до 24 ч. Уплотненные осадки имеют влажность от 85 % до 97 %. Для интенсификации процесса используют коагулирование с хлорным железом, перемешивание стержневыми мешалками, совместное уплотнение различных видов осадков, нагревание до температуры от 80°C до 90°C (термогравитация).

Флотационный метод основан на прилипании частиц активного ила к пузырькам воздуха и всплывании вместе с ними на поверхность. Продолжительность процесса меньше, чем при гравитационном уплотнении, возможно регулировать процесс, изменяя подачу воздуха. Наибольшее распространение для уплотнения полу-

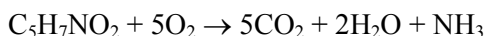
чила напорная флотация. Продолжительность процесса 3-4 ч, влажность уплотненного ила от 94,5 % до 95 %. Остальные методы уплотнения применяются значительно реже.

Стабилизация осадков проводится для разрушения биологически разрушаемой части органического вещества на диоксид углерода, метан и воду. Процесс ведут при помощи микроорганизмов в аэробных или анаэробных условиях. В анаэробных условиях сбраживание проводится в септиках, двухъярусных отстойниках, осветлителях-перегнивателях и метантенках. Септики и отстойники применяются только при небольших производительностях. Наиболее широкое распространение получили метантенки.

При анаэробном сбраживании высокая влажность и большое содержание белка в активном иле приводят к низкому выходу газа, поэтому в метантенках лучше сбраживать один сырой осадок из первичных отстойников, а активный ил подвергать аэробной стабилизации

Аэробная стабилизация заключается в продолжительном аэрировании ила в аэрационных сооружениях типа аэротенков-стабилизаторов. Этот процесс проще анаэробного сбраживания, отличается устойчивостью, взрывобезопасностью, малыми капитальными затратами. Недостаток - высокие энергетические затраты на аэрирование. В результате аэробной стабилизации происходит распад (окисление) основной части биоразлагаемых органических веществ до CO_2 , H_2O и NH_3 . Оставшиеся органические вещества теряют склонность к загниванию, т.е. стабилизируются.

Аэробную стабилизацию проводят как для избыточного активного ила, так и для смеси его с осадком из первичных отстойников. Процесс длится от 7-10 суток (для неуплотненного ила) до 10-12 суток (смесь сырого осадка). Процесс протекает в одну стадию:



с последующим окислением NH_3 до NO_2^- (NO_3^-).

Кондиционирование осадков заключается в изменении структуры и формы связи воды, благодаря чему осадок лучше обезвоживается или утилизируется. Кондиционирование проводят реагентными и безреагентными методами.

При *реагентной обработке* осадков происходит коагуляция - процесс агрегации тонкодисперсных и коллоидных частиц. При этом образуются крупные хлопья с разрывом сольватных оболочек.

чек, изменяется форма связи влаги с осадком и улучшаются его водоотдающие свойства. В качестве коагулянтов используют соли железа и алюминия, известь в виде 10 %-х водных растворов, а также отходы производства, содержащие эти соединения. Наиболее эффективно применение FeCl_3 с известью.

Вместо коагулянтов применяют и флокулянты, на практике широко используют полиакриламид. Для осадков с высоким содержанием органических веществ (от 25 % до 50 %) целесообразно использовать только катионные флокулянты; для осадков с зольностью от 55 % до 65 % следует комбинировать катионные и анионные; при зольности осадка от 65 % до 70 % рекомендуются анионные флокулянты.

Недостатком реагентной обработки является высокая стоимость, коррозия материалов, сложность транспортирования и применение реагентов.

К безреагентным методам относится тепловая обработка, замораживание с последующим оттаиванием, жидкофазное окисление, электрокоагуляция и радиационное облучение. Более широко применяется тепловая обработка, проводимая в герметическом резервуаре типа автоклава. Процесс ведут при температуре от 170°C до 200°C в течение 1 ч, при этом разрушается коллоидная структура осадка, часть его переходит в раствор. Осадок после тепловой обработки быстро уплотняется, приобретает хорошие водоотдающие свойства, легче обезвоживается на вакуум-фильтрах.

Обезвоживание осадков осуществляется на иловых площадках и механическим способом.

Иловые площадки (карты) представляют собой участки земли, окруженные земляными валами на естественном или искусственном основании. Рабочая глубина площадок 0,7-1 м. Они занимают большие территории, процесс обезвоживания продолжителен, но прост, имеет малые эксплуатационные затраты.

Иловые площадки - уплотнители сооружают глубиной до 2 м с водонепроницаемыми стенами и дном. В них происходит расслоение осадка при отстаивании, жидкость периодически отводится из сооружения.

Механическое обезвоживание осадков производится на вакуум-фильтрах (барабанных, дисковых, ленточных), фильтр-прессах, центрифугах, виброфильтрах. Чаще всего применяют фильтры различных конструкций и центрифуги.

Из фильтров наибольшее распространение нашли вакуум-фильтры, на них можно обрабатывать практически любые виды осадков, при этом удаляется от 80 % до 98 % общего количества механически связанной воды. Для эффективного обезвоживания осадков их предварительно обрабатывают реагентами (CaO , FeCl_3). Достоинством центрифугирования является простота, экономичность и управляемость процессом.

Термическая обработка осадков заключается в их сушке. Процесс предназначен для обеззараживания и уменьшения массы осадков сточных вод, предварительно обезвоженных на вакуум-фильтрах, центрифугах или фильтр-прессах. Этот прием упрощает задачу удаления осадков с территорий очистных станций и их дальнейшей утилизации.

Осадок после термической сушки представляет собой назагнивающий, свободный от гельминтов и патогенных микроорганизмов, внешне сухой (влажностью от 10 % до 50 %) сыпучий материал.

Известны различные способы термической сушки: конвективный, радиационно-конвективный, кондуктивный, сублимационный в электромагнитном поле. Наиболее распространен конвективный способ сушки, при котором необходимая для испарения влаги тепловая энергия непосредственно передается высушиваему материалу теплоносителем – сушильным агентом. В качестве сушильного агента могут использоваться топочные газы, перегретый пар или горячий воздух.

Применение топочных газов предпочтительно, так как процесс сушки осадков производится при относительно высоких температурах (от 500°C до 800°C) и это позволяет уменьшить габариты сушильных установок и расход энергии на транспортирование отходящих газов.

Используют сушилки различных конструкций: барабанные, многоподовые, ленточные, с кипящим слоем, распылительные и др. Влажность осадка при сушке снижается с 80 % до 35 %.

Первичные и сброженные в мезофильных условиях осадки могут содержать большое количество гельминтов и патогенных микроорганизмов. Попадая в благоприятные условия они способны заражать людей и животных.

Обеззараживание осадков сточных вод достигается разными методами:

– термическими – прогревание, сушка, сжигание;

- химическими – обработка химическими реагентами;
- биотермическими – компостирование;
- биологическими – уничтожение микроорганизмов простейшими, грибами и растениями почвы;
- физическими воздействиями – радиация, токи высокой частоты, ультразвуковые колебания, ультрафиолетовое излучение и т.п.

Во многих случаях задача обеззараживания осадков решается в основных процессах их обработки, например при термофильной стабилизации, тепловой обработке, термосушке и сжигании. Как самостоятельная, она становится в случае дальнейшего их использования в сельском хозяйстве в качестве органического удобрения. Широкое применение для этих целей получили термические и химические методы обеззараживания осадков.

Термические методы обеззараживания заключаются в нагревании осадков до температуры от 52°C до 100°C в различных режимах.

Химическое обеззараживание осуществляют с использованием реагентов (известь, аммиак, формальдегид и др.)

Ликвидация: сжигание (объем осадка уменьшается в 80-100 раз). Стадии: нагревание, сушка, отгонка летучих веществ, сжигание органической части, прокаливание для выгорания остатков углерода.

Утилизация (рекуперация). Из активного ила получают белково-витаминные препараты (на корм), кормовые дрожжи, белок (экстракционным способом), технический витамин В₁₂ для комбикормовой промышленности (уплотнение, подкисление, нагрев в реакторе, центрифугирование), активный уголь (пиролиз без доступа воздуха при температуре от 700°C до 800°C).

Технологическая схема переработки осадков состоит из комбинации различных методов переработки. Выбор технологической схемы является сложной инженерно-экономической и экологической задачей.

Контрольные вопросы

1. Виды осадков сточных вод и процессы в которых они выделяются.
2. Схема процессов обработки осадков сточных вод.
3. Формы связи влаги с материалом и методы ее выделения из осадков.
4. Методы уплотнения осадков.
5. Способы стабилизации осадков.
6. Методы кондиционирования осадков.
7. Обезвоживание осадков.
8. Термическая обработка осадков.
9. Обеззараживание, ликвидация, утилизация осадков.

2.2 Удаление из воды растворенных газов.

Дегазация и дезодорация сточных вод

Сточные воды многих производств загрязнены летучими неорганическими и органическим примесями, такими как сероводород H_2S , сероуглерод CS_2 , диоксид серы SO_2 , аммиак NH_3 , диоксид углерода CO_2 , метан CH_4 , а также меркаптанами, аминами, углеводородами, альдегидами и др. Содержание их в сточных водах составляет обычно 0,1-1,0 г/л, многие из них являются ценными химическим продуктами. Эти соединения относятся к агрессивным, они обуславливают либо усиливают коррозию металлов. Комплекс мероприятий, связанных с удалением из воды растворенных в ней газов, называют дегазацией, а очистку от дурнопахнущих веществ – дезодорацией.

Дегазацию сточных вод осуществляют химическими (с применением реагентов), физико-химическими (десорбция, дистилляция, экстракция, адсорбция) и термическими (жидкофазное окисление, паровфазное окисление) методами.

Наиболее распространенным физико-химическим методом удаления растворенных газов является десорбция, осуществляемая аэрацией, в токе инертного газа, нагреванием воды, понижением давления.

Процесс *десорбции* – выделение растворенного газа из раствора – обусловлен более высоким парциальным давлением газа над сточной водой, чем в окружающей среде. Равновесное парциальное

давление удаляемого газа P_a по закону Генри пропорционально содержанию растворенного газа в растворе X_a :

$$P_a = \varphi X_a,$$

где φ – коэффициент пропорциональности (константа Генри).

Количество вещества, перешедшее из жидкой фазы в газовую, определяется из основного уравнения массопередачи:

$$M = K_y F \Delta C_{cp},$$

где K_y – коэффициент массопередачи; F – поверхность контакта фаз; ΔC_{cp} – средняя движущая сила десорбции.

При пропускании инертного газа через сточную воду летучий компонент диффундирует в газовую фазу. Этот процесс на практике осуществляется путем естественной или искусственной дегазации (десорбции). Первая происходит через открытую водную поверхность, вторая – в специальных дегазаторах.

Естественная десорбция осуществляется обычно в открытых отстойниках или прудах при длительном пребывании в них сточных вод. Эффективность такой десорбции составляет от 50 % до 60 %, она зависит от температуры и влажности воздуха, скорости ветра, площади зеркала воды, глубины. Летом при повышении температуры воздуха эффективность возрастает, зимой, при низкой температуре падает. Метод не нашел широкого применения из-за загрязнения воздуха, потери ценных веществ, низкой эффективности.

Десорбция летучих веществ в искусственных условиях проводится в токе инертного газа, выпариванием раствора или десорбцией под вакуумом. Часто эти методы комбинируют. Процесс проводят в пленочных, насадочных, барботажных и вакуумных дегазаторах. Дегазаторы представляют собой колонные аппараты, как правило, насадочного типа, работающие в условиях противотока дегазируемой воды и воздуха, подаваемого вентилятором, а также под вакуумом при одновременном подогреве воды. Могут использоваться градирни струйно-пленочного типа или барботажные пенные аппараты.

Десорбцию в токе инертного газа (азот, диоксид углерода, топочные дымовые газы и др.) широко применяют для удаления летучих примесей из сточных вод химических производств. Чаще всего десорбцию проводят в токе воздуха (аэрация) в колоннах на-

садового, распылительного, барботажного типа с различными тарелками – колпачковыми, ситчатыми, каскадными, клапанными. Наиболее интенсивно процесс протекает на тарельчатых колоннах в пенном режиме, на насадочных – в режиме эмульгирования. Степень десорбции зависит от конструкции аппарата, условий проведения процесса и колеблется от 80 % до 99 %. Степень удаления примесей из сточных вод увеличивается с ростом температуры газожидкостной смеси и поверхности контакта фаз.

При десорбции нагреванием раствора в нижнюю часть десорбера (кипятильник) подается «глухой» пар. Вода при этом частично испаряется, пары движутся снизу вверх навстречу жидкости. Достоинством метода является получение летучих компонентов в концентрированном виде.

Для удаления растворенных газов из сточных вод может быть использована установка мгновенного вскипания, которая состоит из подогревателя воды и испарительной камеры. В закрытом подогревателе сточные воды нагреваются до 120°C, а затем через редукционный клапан подаются в испарительную камеру, в которой происходит и мгновенное вскипание и дегазация. Образующаяся парогазовая смесь выводится из камеры. Десорбируемое из воды вещество можно регенерировать, направив его на адсорбцию.

В случае невозможности утилизации летучих компонентов, извлеченных из сточных вод, из-за малого количества продукта, наличия трудно отделяемых примесей, отсутствия надежного метода удаления из газовой фазы, целесообразно отработанный газ после скруббера отправить на установку каталитического окисления. Процесс происходит при температуре от 280°C до 350°C с использованием в качестве катализатора пиролюзита, оксида хрома и др. Большинство органических соединений в этом случае окисляется до CO₂ и H₂O.

Для очистки от дурнопахнущих веществ, в том числе и некоторых газов (меркаптаны, амины, аммиак, сероводород, альдегиды, углеводороды) используют различные способы их *дезодорации*: аэрацию, хлорирование, ректификацию, дистилляцию, обработку дымовыми газами, окисление кислородом воздуха под давлением, продувку острым водяным паром, озонирование, экстракцию, адсорбцию, микробиологическое окисление.

Наиболее простым и эффективным методом удаления дурнопахнущих веществ считается *десорбция* (аэрация) при пропускании

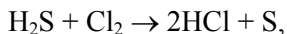
воздуха через сточную воду. Процесс, как и при обычной десорбции в токе инертного газа, происходит в колонных аппаратах различного типа. Удельный расход воздуха 12-15 м³/м³ сточной воды позволяет достичь эффекта очистки от 85 % до 90 %, при этом одновременно может происходить окисление загрязнений. Однако не все примеси удаляются методом аэрации и остаются в сточной воде.

Очистку от дурнопахнущих веществ можно осуществлять *продувкой острым водяным паром*, например, в целлюлозно-бумажной промышленности для удаления серосодержащих соединений, а также метанола и скипидара. Процесс проводят в колонных аппаратах, эффект очистки от 90 % до 100 %.

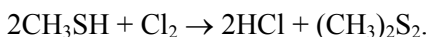
Таким же способом удаляют аммиак из сточных вод, сначала повышая рН воды до 10,8-11,5, а затем подавая в десорбер на отдувку при T=100°C.

Для разрушения дурнопахнущих веществ используют *химические методы*, которые применяют, как правило, при низкой концентрации газов в воде, невозможности или нецелесообразности их утилизации. Если растворенные газы являются окислителями, в качестве реагентов используют известковое молоко, соду, едкие щелочи, аммиак, а также различные кислоты. В тех случаях, когда растворенные газы являются восстановителями (H₂S, NH₃), дегазацию осуществляют сильными окислителями (хлор, озон) или электрохимическими методами. Дегазацию жидкими реагентами проводят в емкостных аппаратах с мешалками, а газообразные реагенты продувают через сточные воды под избыточным давлением в колоннах с насадками.

Промышленное применение имеет *хлорирование* дурнопахнущих веществ сточных вод. Хлором окисляются серосодержащие соединения (сероводород, метилмеркаптан):

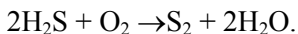


в случае недостатка хлора образуется диметилсульфид с неприятным запахом:



Очистку от сероводорода можно проводить *окислением кислородом воздуха при атмосферном давлении* в присутствии катализатора в аэрационном бассейне, куда подают сжатый воздух. Большая

часть сероводорода при этом окисляется до элементарной серы, а другая часть отдувается воздухом и поступает на очистку в адсорбер с активированным углем:



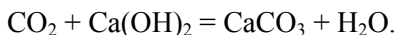
Степень очистки от 95 % до 97 %. Уголь регенерируется сульфатом аммония.

Высокая степень очистки (до 90 %) может быть достигнута *жидкофазным окислением* сернистых веществ *кислородом воздуха под давлением* в щелочной среде. Окисление сероводорода идет до тиосульфата и сульфата натрия:

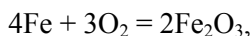


Наиболее эффективно удаление запахов из воды происходит при *озонировании (или хлорировании)* с дальнейшим пропусканием воды через слой *активированного угля*. Степень дезодорации изменяется от 80 % до 100 % и зависит от вида примесей и их концентрации. Доза озона при этом снижается по сравнению с просто озонированием.

Растворенные газы можно *связать химически* с последующим выделением образующегося осадка:

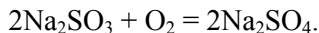


Для удаления кислорода из воды ее фильтруют через легко-окисляющиеся стальные стружки:

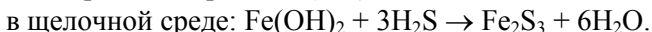


образующиеся оксиды железа удаляют обратной промывкой.

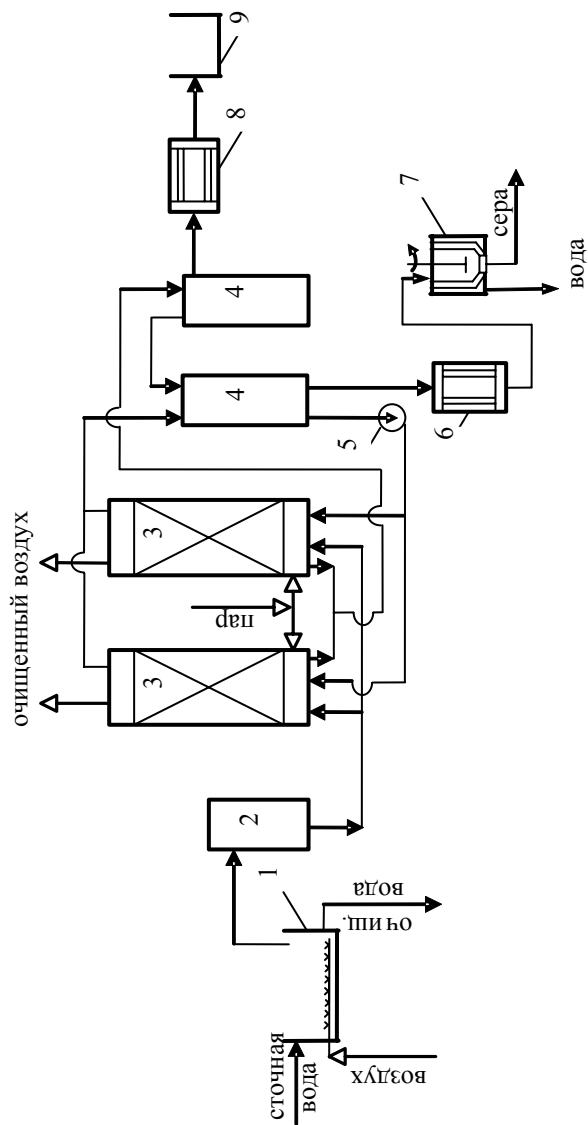
При обработке воды сульфитом натрия образуется сульфат натрия:



Сероводород из воды можно удалить гидроксидом железа:



После отстаивания можно провести регенерацию образующихся сульфидов железа до гидроксидов и вновь использовать их для очистки воды от сероводорода.



1 – аэрационный бассейн; 2 – брызгоуловитель; 3 – адсорберы; 4 – емкости регенерационного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 5 – насос; 6 – кипятильник; 7 – центрифуга; 8 – холодильник; 9 – бак регенерата

Рисунок 5 - Схема установки очистки сточных вод от сероводорода окислением в присутствии катализатора

На рисунке 5 приведена схема очистки сточных вод от сероводорода на примере обработки сернистых щелоков.

Сернистые щелока обрабатывают в аэрационном бассейне 1 продувкой сжатым воздухом в присутствии катализаторов (железные стружки, графитовые материалы и др.). При этом большая часть серосодержащих соединений окисляется до элементарной серы, остающейся в воде, а часть сероводорода отдувается воздухом. Обработанную сточную воду отводят на дополнительную очистку от серы (фильтрование, флотация), а отработавший воздух с сероводородом направляется на дальнейшую очистку через брызгоуловитель 2 на адсорберы 3, загруженные активным углем. Сероуглерод поглощается сорбентом, а очищенный воздух сбрасывается в атмосферу.

Для регенерации угля используют раствор сульфата аммония, подаваемый насосом 5 из емкостей 4. После окончания регенерации адсорбер продувают острым паром. Отработанный раствор сульфата аммония подают в кипятильник 6 на разделение (регенерацию), откуда суспензия серы поступает на центрифугу 7 для выделения серы. Парогазовую смесь (H_2O , NH_3 , H_2S) охлаждают и конденсируют в холодильнике 8 и направляют в сборный бак 9.

Контрольные вопросы

1. Дегазация и дезодорация сточных вод.
2. Методы удаления из воды растворенных газов.
3. Дезодорация физико-химическими методами.
4. Дезодорация химическими методами.
5. Основные стадии очистки сточных вод от сероводорода каталитическим методом.

2.3 Очистка сточных вод от ПАВ

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) или детергенты находят широкое применение в промышленности и в быту в качестве моющих средств, являясь полноценными аналогами естественных жировых мыл. Попадая со сточными водами в водоемы, они вызывают вспенивание, ухудшают органолептические свойства воды, нарушают процессы обмена кислорода, токсически действуя на фауну.

Моющие средства имеют вид порошков, жидкостей или паст и не создают нерастворяющихся осадков в жесткой воде. На две трети детергенты состоят из ПАВ, которые в подавляющем большинстве случаев представляют собой органические высокомолекулярные соединения, синтезированные на основе сульфожирных спиртов. Молекулы их состоят из гидрофильной и гидрофобной частей. Гидрофобная часть молекулы всегда неполярна, обычно она является алкильной или алкиларильной углеводородной группой. Гидрофильная часть молекулы полярна и представляет собой карбоксильную ($-\text{COOH}$), сульфатную ($-\text{SO}_4$), сульфонатную (RSO_3H) группы, а также группы ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$) или содержащие азот, фосфор и др.

В зависимости от природы и структуры гидрофильной части молекул ПАВ делятся на классы: анионоактивные, катионоактивные, амфотерные (амфолитные) и неионогенные. Принадлежность ПАВ к одному из перечисленных классов определяется зарядом ионизированной части молекул.

Анионоактивные ПАВ представляют собой карбоновые кислоты $-\text{COOH}$ и их соли, которые образуются алкильными (R)- CH_3 , $-\text{C}_2\text{H}_5$ или арильными $-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)$ группами; а также алкилсульфонаты RSO_3Na , алкиларилсульфонаты $\text{RC}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{Na}$, алкилсульфаты RSO_4Na и др. Являясь сильными органическими электролитами, практически полностью диссоциирующими в водных растворах, они мало чувствительны к действию электролитов – солей жесткости воды, и к влиянию pH.

К катионоактивным веществам относятся диссоциирующие в водных растворах соли длинноцепочечных алифатических первичных, вторичных и третичных аминов (например, $\text{RNH}_2\text{H}^+\text{Cl}^-$), четвертичные аммониевые основания ($\text{NH}_2=$, NH_3^- , $\text{NH}\equiv$).

В группе *неионогенных ПАВ*, наибольшее значение имеют продукты оксиэтилирования (эфиры) длинноцепочечных жирных кислот, спиртов, аминов, алкилфенолов. К этим же веществам относятся простые и сложные эфиры многоатомных спиртов и длинноцепочечных жирных кислот. Они не диссоциируют в растворах, их молекулы содержат несколько полярных групп.

Амфотерные ПАВ способны проявлять, в зависимости от условий, как кислотные, так и основные свойства.

Детергенты широко применяются в текстильной промышленности при обработке хлопчатобумажных и шерстяных тканей, в

производстве искусственного волокна. Их используют при обработке мехов, в процессе обезжиривания металлов перед нанесением покрытий (эмалей), для изготовления искусственного каучука, красок и т.д.

ПАВ применяют также в коксохимическом производстве, в технологических процессах нефтяной промышленности, на предприятиях черной и цветной металлургии, при обогащении и флотации цветных и железных руд.

ПАВ обладают резко выраженными поверхностными свойствами на границе раздела с другими фазами, что определяет их технологические свойства и прежде всего способность изменять смачиваемость водой твердых тел и устойчивость дисперсных систем - эмульсий, пен и суспензий и, как следствие, способностью отмыывать загрязнения, т.е. моющим действием.

В присутствии солей молекулы детергентов способны образовывать мицеллы, от этого зависит их моющий эффект. Механические загрязнения, масла и другие примеси, имеющиеся в растворе, вовлекаются внутрь мицеллы, что и определяет моющий эффект ПАВ. Практически все моющие растворы обладают способностью в определенных условиях создавать пену. Практика работы существующих очистных сооружений свидетельствует о неблагоприятном влиянии ПАВ, особенно синтетических, на качество очистки сточных вод. Большинство их практически не окисляются биохимическим путем, снижают окисляемость биологических очистных сооружений, тормозят развитие активного ила, замедляют процессы нитрификации. Пенообразование отрицательно сказывается и на других процессах очистки сточных вод: выпаривании, ионном обмене, электродиализе, коагуляции и др. При осаждении эффект очистки уменьшается от 7 % до 10 %.

Попадая в водоемы, ПАВ нарушает их санитарный режим: истощается запас растворенного в воде кислорода, повышается концентрация нефтепродуктов за счет эмульгирования последних в поверхностных пленках мицелл. ПАВ оказывает токсическое действие на животных и обитателей водоемов. В основу ПДК для детергентов положен не токсический эффект, а пенообразующая способность, изменяющая санитарный режим водоема. Величины ПДК колеблются в очень широком диапазоне от тысячных долей мг/л до нескольких мг/л в зависимости от вида ПАВ и категории водополь-

зования: $\text{ПДК}_{\min} = 0,001$ мг/л, ПДК анионоактивных ПАВ менее 0,5 мг/л, неионогенных – 0,05-0,1 мг/л.

Удаление ПАВ из сточных вод можно производить *различными методами*: механическими, физико-химическими, химическими, тепловыми, электрохимическими и биохимическими.

Механические методы предусматривают ликвидацию пены, образовавшейся из ПАВ и пузырьков воздуха, с помощью брызгальных устройств (душирование), лопасных колес, вращающихся перпендикулярно к течению потока и как бы вминающих, вдавливающих пену в жидкость; специальных масел, покрывающих поверхность воды и препятствующих образованию пены. Но механические методы, подавляя или ликвидируя образовавшуюся пену, не удаляют ПАВ из воды.

Для извлечения ПАВ из воды наиболее подходящими являются *физико-химические методы*. Среди них сорбция активированными углями, различными неорганическими осадками (гидроксидами алюминия и железа), ионообменными смолами; пенное фракционирование (флотация воздухом или другими газами). Для извлечения ПАВ из воды изучались обратный осмос и экстракция. Из физико-химических методов наиболее известны различные виды флотации.

Для катионо- и анионоактивных ПАВ можно использовать ионный обмен с предварительной очисткой коагуляцией и фильтрованием. Рекомендуемая технологическая схема глубокой очистки от ПАВ включает коагулирование сернокислым алюминием, отстаивание, фильтрование на песчаных фильтрах, сорбцию на угольных фильтрах.

Весьма перспективно использование обратного осмоса в сочетании с механическими (отстаивание, центрифугирование, фильтрование), физико-химическими (коагуляция и флокуляция) методами и выпариванием.

Из *термических методов* для извлечения ПАВ применяют упаривание, вымораживание, мокрое сжигание.

Из *электрохимических методов* известна флотация-коагуляция с растворимыми электродами.

Полного разрушения ПАВ можно добиться *химическими методами* - озонированием и радиационно-химическим окислением.

Уменьшение загрязненности водоемов ПАВ может быть достигнуто также за счет производства таких моющих средств, которые легко поддаются биохимическому окислению (биологически

мягкие ПАВ). Для биохимической очистки применяют аэротенки промежуточного типа с механической аэрацией и высокой рабочей дозой активного ила.

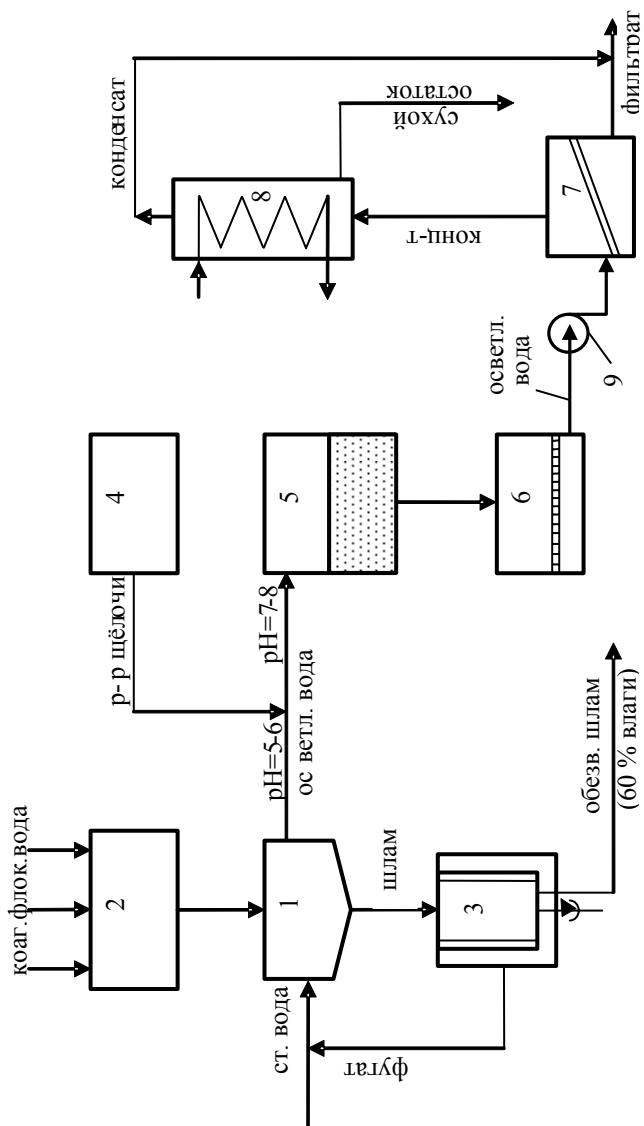
Выбору метода очистки должно предшествовать определение природы ПАВ и их состояние в водной фазе (ионное, молекулярное, мицеллярное), возможность взаимодействия с компонентами сточных вод.

Наиболее эффективными способами очистки от ПАВ из всех рассмотренных являются физико-химические. Для них значительно меньше капитальные затраты по сравнению с биохимическими методами, и к тому же последние пригодны для очистки далеко не всех видов ПАВ, некоторые из них практически не подвергаются биохимическому окислению.

Сточные воды с ПАВ нельзя очистить каким-нибудь одним способом (за исключением выпаривания или полного окисления подходящим окислителем); обычно используется комбинированная обработка группой методов, чередующихся в определенном порядке.

Для очистки сточных вод металлургических производств, содержащих ПАВ, используется механическая флотация с добавлением в качестве флотационных реагентов серной кислоты, отработанных травильных растворов, известкового молока. Степень очистки составляет от 98,4 % до 99,0 %. Весьма эффективен метод коагуляции с применением в качестве коагулянта солей цинка. Совместное применение коагуляции и сорбции на активном угле обеспечивает почти полное изъятие ПАВ из воды.

Сточные воды производств легкой промышленности рекомендуют очищать электрохимическим методом - флотации-коагуляции. По сравнению с существующими методами химического коагулирования он имеет ряд преимуществ: более высокая степень очистки, отсутствие реагентов, меньший объем и площадь сооружений (в 2-3 раза по сравнению с реагентным), возможность полной автоматизации, меньший объем и влажность шлама. Смесь ПАВ и красителей может быть удалена флотосорбционным методом. Напорная флотация осуществляется с добавлением коагулянта (FeSO_4) и катионного флокулянта. Флотоконденсат обрабатывается в реакторе с пылевидным активным углем, а затем осветляется в отстойнике и фильтре. Очищенная во флотаторе вода нейтрализуется известковым молоком и отстаивается.



1 - узел разделения суспензии (отстаивание); 2 - реагентная установка (для приготовления растворов коагулянта и флокулянта); 3 - узел уплотнения осадка (центрифугирование); 4 - узел приготовления щелочного раствора; 5 - зернистые фильтры; 6 - микрофильтры; 7 - обратнотокмомотическая установка; 8 - выпарная установка; 9 - насос высокого давления

Рисунок 6 – Станция комплексной очистки сточных вод от красителей и ПАВ

Схема станции очистки сточных вод предприятий легкой и химической промышленности от красителей и ПАВ приведена на рисунке 6.

В технологической схеме очистки используется сочетание обратного осмоса, механических методов (отстаивание, центрифугирование, фильтрование), коагуляции с флокуляцией, а также выпаривание.

Процесс очистки включает стадии предочистки, обратноосмотического разделения, обработки шлама и концентрата.

Сточная вода поступает в отстойник 1 куда для повышения эффективности отстаивания добавляется раствор коагулянта и флокулянта из реагентной установки 2. В отстойнике происходит удаление крупных взвешенных частиц, основной части красителя и частично ПАВ. Осадок из отстойника направляется в центрифугу 3, откуда обезвоженный шлам с влажностью 60 % идёт на утилизацию или захоронение, а фугат возвращается в отстойник 1.

Осветлённая вода с $pH=5-6$, после отстойника подщелачивается из узла приготовления щелочного раствора 4 до $pH=7-8$ и поступает на зернистые фильтры 5 для задержания взвесей размером до 10 мкм. Затем пройдя микрофильтры 6, где удаляются взвешенные частицы с размером до 5 мкм, вода насосом высокого давления 9 направляется в обратноосмотическую установку 7 для задержания растворённых красителей, ПАВ и минеральных веществ.

Концентрат с мембранной установки поступает на выпарной аппарат 8, из которого отводится сухой остаток на утилизацию или захоронение. Конденсат, образовавшийся в процессе выпаривания, смешивается с фильтратом обратноосмотической установки и используется в производственных процессах.

Регенерация мембран проводится мойкой химическими растворами, приготовленными на основе фильтрата. Отработанный моющий раствор поступает на очистку вместе с исходной водой.

Контрольные вопросы

1. ПАВ и их применение.
2. Классификация ПАВ.
3. Методы удаления из сточных вод.
4. Физико-химические методы очистки от ПАВ.
5. Схема очистки сточных вод от красителей и ПАВ.

2.4 Очистка сточных вод от минеральных масел

Минеральные или нефтяные масла представляют собой жидкие смеси высококипящих углеводородов (от 300°C до 600°C), главным образом алкилнафтяновых и алкилароматических, получаемых переработкой нефти.

По способу производства делятся на дистиллатные, остаточные и компаудированные, получаемые соответственно дистилляцией нефти, удалением нежелательных компонентов из гудронов и смешением дистиллатных и остаточных.

По областям применения эти же масла подразделяются на смазочные, электроизоляционные и консервационные. Для придания необходимых свойств в нефтяные масла часто входят присадки. На основе нефтяных масел получают пластичные и технологические смазки, специальные жидкости, например, смазочно-охлаждающие, гидравлические, индустриальные, моторные.

Минеральные масла попадают в сточные воды предприятий машиностроительной промышленности в механосборочном производстве при механической обработке деталей с применением смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ), а также при обезжиривании и мойке поверхностей деталей и узлов в окрасочном, гальваническом и механосборочном производствах, где используются моющие и обезжиривающие растворы. СОЖ, охлаждая и смазывая оборудование, находятся в технологическом замкнутом цикле. Постепенно СОЖ загрязняются взвешенными веществами, минеральными солями и приобретают неприятный запах вследствие развития в них сульфатредуцирующих анаэробных бактерий. СОЖ заменяют свежими по истечении срока их службы, который изменяется от 3-7 до 30 дней и более.

Маслосодержащие сточные воды машиностроительных предприятий можно разделить на две группы: 1) *отработанные моющие и обезжиривающие растворы*, содержащие до 7 г/л эмульгированных масел; 2) *отработанные СОЖ* с концентрацией эмульгированных масел 10-16 г/л. Оба потока сточных вод представляют собой эмульсию типа масло-вода, но отличаются по химическому составу, степени дисперсности примесей. Наиболее тонко диспергированы частицы масла в сточных водах, содержащих СОЖ, в то время как моющие и обезжиривающие растворы содержат более крупные частицы.

При перекачивании сточных вод насосами происходит дополнительное диспергирование частиц масла и образование более тонкой и устойчивой эмульсии. Поэтому целесообразно оба потока подвергать очистке отдельно, так как отработанные СОЖ требуют более сложной очистки, а очистка моечных растворов должна обеспечивать удаление из них только масла без изменения ионного состава воды, что позволяет вернуть их в процесс мойки и обезжиривания. В последнем случае могут быть использованы широко применяемые для очистки маслосодержащих сточных вод реагентные методы.

Существующие в настоящее время технологии регенерации отработанных масел с использованием кислот, щелочей, отбеливающих глин, как правило, сложны, многозатратны и экологически небезопасны. Вместе с загрязнениями при этом удаляются и присадки, что не позволяет повторно использовать масла по прямому назначению.

Для моющих и обезжиривающих растворов применяют *трехступенчатую очистку*. На I ступени сточные воды проходят отстойник-нефтеловушку, где очищаются от неэмульгированных масел и взвешенных веществ; на II — электрокоагулятор-электрофлотатор, в котором происходит разрушение эмульсий и выделение масел. Концентрация масел снижается до 50 мг/л, взвешенных веществ до 20 мг/л. На III ступени очистки сточные воды используются сепараторы или фильтры, после чего содержание масел не превышает 20 мг/л и вода может быть возвращена в производство. В качестве фильтрующего материала можно использовать древесную стружку, которая по мере загрязнения сжигается, гранулированный полиэтилен высокого давления, очищенный кварцевый песок, волокнистые материалы

Однако такая очистка имеет и свои недостатки. Образуется большое количество плохо обезвоживаемого осадка и возникает проблема его утилизации, исключается возможность регенерации масел. Поэтому продолжается поиск более простых и эффективных сооружений. Разработан маслоотделитель, обеспечивающий постепенное постадийное удаление частиц различной степени дисперсности. Моющие и обезжиривающие растворы с содержанием масла до 20 мг/л после корректировки состава возвращаются на повторное использование, а отделенные масла частично регенерируют, а частично подвергают термической утилизации.

Разработаны сепараторы с жидкими коалисцентными фильтрами, контактная масса вещества которого представляет собой одну из жидкостей или обе жидкости, входящие в состав эмульсии (минеральные масла, нефть). Эти сепараторы разделяют на 99 % неустойчивые эмульсии любого состава с разными концентрациями и могут применяться для очистки моющих растворов ремонтных предприятий, разделения смазочных масел от охлаждающей оборотной жидкости в машиностроении, строительной индустрии и т.д.

Предложен процесс очистки и восстановления отработанных масел различных групп путем подогрева в реакторах в «щадящем» режиме с добавлением коагулянта, осаждением загрязнений масла (механических примесей), грубая и тонкая очистка масла центрифугированием.

Отработавшие смазочно-охлаждающие жидкости подвергаются *локальной очистке* с помощью реагентно-флотационного, реагентно-сепарационного, электрокоагуляционного и гиперфилтрационного (обратный осмос) методов.

Для разрушения отработанных СОЖ обычно применяют реагентные методы, что значительно увеличивает минерализацию осветленной воды.

При проектировании замкнутых систем водоснабжения необходимы как разработка эффективных методов стабилизационной обработки эмульсий, увеличивающих срок их годности, так и разработка способов регенерации или переработки отработанных СОЖ. Для разрушения отработанных СОЖ наиболее целесообразно применение методов электрокоагуляции или комбинированного реагентно-электрокоагуляционного, обеспечивающих возможность повторного использования осветленной воды. Деструктивную очистку отработанных СОЖ следует рассматривать как временную меру, применяемую до разработки рациональных способов их регенерации или переработки.

Реагентно-флотационный метод используется с добавлением в количестве 1-3 г/л сернокислого алюминия. Отработавшие эмульсии после предварительного отстаивания, удаления осадка и свободных масел подают во флотационные камеры флотатора, где происходит разрушение и выделение эмульгированных масел в пену, которую удаляют. Содержание масел в стоках после такой очистки обычно составляет до 100 мг/л. Снижение их концентрации до

20-25 мг/л может быть достигнуто многократной напорной флотацией.

В процессе *реагентно-сепарационного метода* (центрифугирования) разрушение эмульсии происходит в результате центробежного разделения частиц различной плотности. Перед сепарацией в эмульсию следует добавлять серную кислоту. Концентрация масел в очищенном стоке составляет 25-50 мг/л.

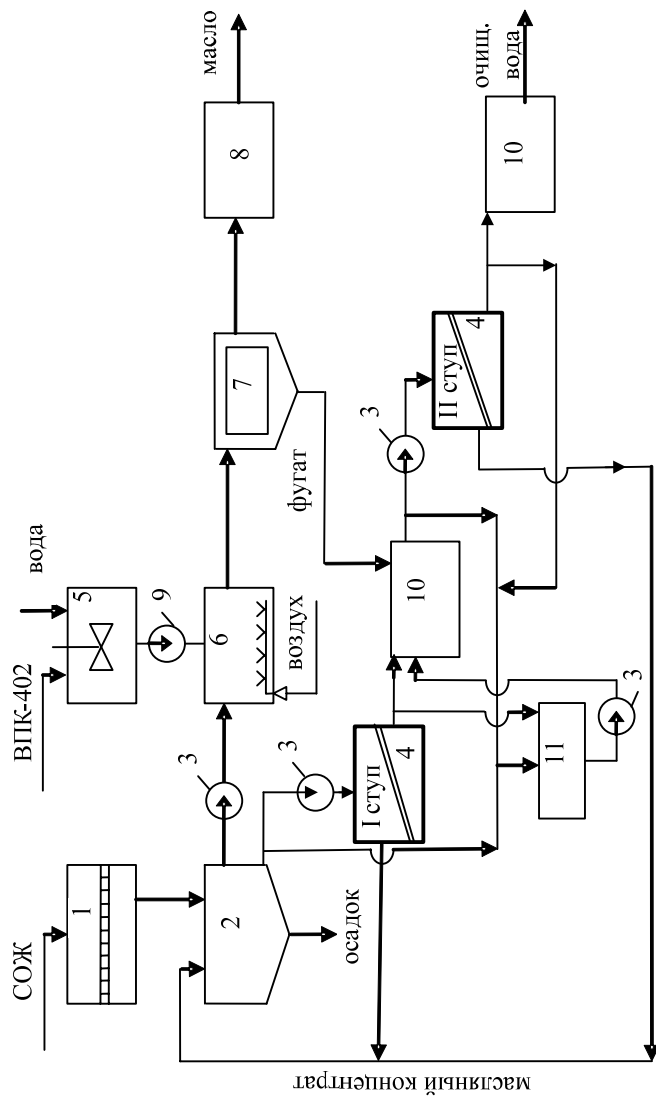
Электрокоагуляционный метод применим для разрушения как отработанных эмульсий, содержащих эмульсолы, так и более стойких эмульсий. Такую очистку целесообразно производить в электролизерах с применением алюминиевых электродов по следующей схеме: предварительное отстаивание и усреднение стока - удаление осадка и свободных масел - подкисление до pH=5-6 - обработка в электролизере с удалением пены - отстаивание - фильтрование. При очистке по такой схеме остаточное содержание масел в стоке составляет 15-20 мг/л.

При использовании *обратного осмоса* эмульсия предварительно подвергается отстаиванию и фильтрованию; остаточное содержание масел в очищенной воде 15-20 мг/л, а в полученных концентратах - 150-500 г/л. Этим методом можно разрушать стойкие эмульсии.

Предложен *ультрафильтрационно-флокуляционный* способ рекупации СОЖ. Используются динамические мембраны, образуемые на пористых керамических подложках. Для разделения выделенного в процессе ультрафильтрации отработанных СОЖ масляного концентрата целесообразно применение метода флокуляции с использованием флокулянта ВПК-402. Технологическая схема разделения отработанных СОЖ приведена на рисунке 7.

Схема предназначена для очистки сточных вод механосборочного производства и включает двухступенчатую ультрафильтрационную установку, обработку флокулянтom и отделение образующегося масляного концентрата центрифугированием (сепарацией).

Отработанные смазочно-охлаждающие жидкости, содержащие от 1 % до 2 % масла, поступают на сетчатый фильтр 1 для удаления крупных механических примесей, например, стружки, а затем в ёмкости-отстойнике 2 смешиваются с масляным концентратом, выделенным на I и II ступенях ультрафильтрационной установки 4. Ёмкость-отстойник 2 служит для предварительного разделения отработанного раствора на масляный концентрат и воду.



1-сетчатый фильтр; 2-ёмкость – отстойник; 3- насос; 4 – трубчатый ультрафильтр;
 5- бак рабочего раствора; 6 – смеситель; 7 – сепаратор; 8 – маслосборник; 9 – дозатор;
 10 – ёмкость воды; 11 – бак промывных вод.

Рисунок 7 – Схема разделения отработанных СОЖ

Масляный концентрат насосом 3 перекачивается в смеситель 6, где перемешивается воздухом с раствором флокулянта ВПК-402, приготовленным в баке рабочего раствора 5, откуда он дозируется дозатором 9. Из смесителя масляный концентрат поступает в сепаратор 7, где под действием центробежного поля разделяется на масло и фугат. Масло собирается в маслосборнике 8 и возвращается в производство для приготовления СОЖ. Фугат смешивается с фильтратом I ступени ультрафильтрационной установки и вместе с ним направляется на II ступень ультрафильтрации.

Вода из ёмкости 2 насосом 3 перекачивается на двухступенчатую ультрафильтрационную установку 4 с динамическими мембранами, образующимися на пористых керамических подложках. На установке происходит разделение на масляный концентрат, возвращаемый на смешение с исходной СОЖ в ёмкость-отстойник 2, и воду, направляемую насосом 3 на II ступень ультрафильтрационной установки 4.

Масляный концентрат как и после I ступени возвращается в отстойник 2, очищенная вода собирается в ёмкости 10 и возвращается в производство. В баке промывных вод 11 находится вода для промывки ультрафильтрационных установок в качестве которой используются смесь фильтратов I и II ступени мембранной установки и фугат сепаратора. В бак 11 также собирается раствор после промывки, направляемый для очистки на вторую ступень установки.

Рассматриваемая безотходная технология разделения отработанных СОЖ может быть использована на машиностроительных, металлообрабатывающих и смежных предприятиях.

Контрольные вопросы

1. Минеральные масла и пути их попадания в сточные воды.
2. Классификация масел по способу производства и области применения.
3. Виды маслосодержащих сточных вод машиностроительных предприятий.
4. Методы очистки обезвреживающих растворов.
5. Методы очистки отработавших СОЖ.
6. Схема разделения отработанных СОЖ.

2.5 Очистка сточных вод от нефтепродуктов

Нефть является сырьем для получения моторных топлив и масел, а также для синтеза большого числа продуктов - полимерных материалов, пластических масс, синтетических спиртов, химических волокон и др. В зависимости от качества исходной нефти, глубины ее переработки, применяемых катализаторов, а также номенклатуры получаемых товарных продуктов нефтеперерабатывающие заводы делятся на топливные, топливно-масляные и топливно-нефтехимические.

В зависимости от качества исходной нефти, глубины ее переработки, применяемых катализаторов, а также номенклатуры получаемых товарных продуктов нефтеперерабатывающие заводы (НПЗ) условно можно разделить на следующие профили.

1. *Топливного с неглубокой переработкой нефти.* На таких заводах предусматривается, выпуск автомобильных бензинов, авиационных керосинов, мазута (как котельного топлива), битумов, дизельного топлива, в отдельных случаях парафина, серы, иногда ароматических углеводородов (бензол, ксилол и др.).

2. *Топливного с глубокой переработкой нефти.* Номенклатура основных товарных продуктов такая же, как и у заводов первого профиля, но значительная часть мазута направляется на вторичные процессы термической переработки (крекинг, коксование, алкилирование) для получения высококачественных бензинов, нефтяного кокса и других продуктов.

3. *Топливо-масляного с неглубокой переработкой нефти.* Основные товарные продукты такие же, как и у заводов первого профиля, но имеются технологические установки, использующие часть мазута для получения технических масел.

4. *Топливо-масляного с глубокой переработкой нефти.* Номенклатура основных товарных продуктов такая же, как и у заводов второго профиля, но имеются установки для производства масел.

5. *Топливо-нефтехимического с глубокой переработкой нефти* и получением из промежуточного исходного сырья (жидкие и газообразные фракции нефти) нефтехимических продуктов: этилена, полиэтилена, полипропилена, бутиловых спиртов и др.

Основные технологические процессы переработки нефти независимо от профиля завода включают: подготовку нефти, ее обезвоживание и обессоливание, атмосферную и вакуумную перегонку;

деструктивную переработку (крекинг, гидрогенизацию, изомеризацию); очистку светлых продуктов, получение и очистку масел и др.

Количество нефти, перерабатываемой отдельными заводами, составляет 3 – 12 млн.т/год и более. Усредненные удельные количества загрязненных сточных вод на 1т нефти зависят от профиля завода и составляют от 0,5 до 2,38 м³/т нефти.

Количество воды в системе оборотного водоснабжения нефтеперерабатывающих заводов превышает количество сточных вод в 10-20 раз. В оборотных водах допускается содержание 25-30 мг/л нефтепродуктов, 25 мг/л взвешенных веществ, 500 мг/л сульфатов (в пополняющей воде – 130 мг/л), 300 мг/л хлоридов (в пополняющей воде 10 мг/л); карбонатная временная жесткость не должна превышать 5 мг-экв/л (в пополняющей воде 2,5 мг-экв/л).

В сточных водах содержатся нефтепродукты и взвешенные вещества, фенолы, хлориды, ПАВ, сульфиды, бензол, толуол и др., они возникают как в основных технологических процессах, так и на отдельных установках нефтехимических производств, на насосных станциях, в резервуарных парках, на нефтеналивных установках, их пополняют ливневые стоки с территории и от мытья производственных площадок.

Нефтепродукты могут находиться в воде в различных состояниях – легкоотделимом (нерастворимом), трудноотделимом (коллоидном) и растворенном виде. В большинстве случаев содержится нефть всех видов и применить один вид очистки для удаления нефтепродуктов не представляется возможным. ПДК нефтепродуктов для рыбохозяйственных водоемов 0,05 мг/л.

В основу схемы водоотведения *нефтеперерабатывающего завода* без сброса сточных вод в водоем заложены следующие принципиальные решения: локальная очистка наиболее загрязненных сточных вод (сульфидсодержащие технологические конденсаты, сернистощелочные с тетраэтилсвинцом, стоки от гидрорезки кокса и др.); группировка сточных вод по системам водоотведения с учетом специфики загрязнений; раздельная очистка сточных вод по системам водоотведения и их повторное использование.

На нефтеперерабатывающих заводах предусматривается *две основные системы производственной канализации.*

В первую систему водоотведения поступают нейтральные производственные и производственно-дождевые сточные воды большинства технологических установок, насосов и резервуаров,

промывки нефтепродуктов, смыва с полов, содержащие не более 2 г/л минеральных солей, около 3 г/л нефтепродуктов и 100-300 мг/л взвешенных веществ. Для очистки сточных вод I системы в настоящее время на отечественных предприятиях используют две схемы. Первая включает очистку в нефтеловушках, прудах, флотаторах, песчаных фильтрах и т.д., а очищенная вода используется для подпитки оборотных систем. Вторая, более перспективная схема, кроме сооружений механической и физико-химической очистки имеет в своем составе биологическую очистку, а иногда и установки доочистки сточных вод.

Во вторую систему отводятся эмульсионно-минерализованные сточные воды, содержащие около 5 г/л нефтепродуктов, 300 – 500 мг/л взвешенных веществ, а также соли, реагенты и другие органические и неорганические вещества. Вторая система канализации в зависимости от вида и концентрации загрязняющих веществ включает ряд самостоятельных сетей:

- нефтесодержащих вод от установок по подготовке нефти, подтоварных вод сырьевых парков, смывных эстакад, промывочно-пропарочных станций;
- концентрированных сернисто-щелочных вод от защелачивания нефтепродуктов, конденсатов;
- сточных вод производства синтетических жирных кислот (СЖК), содержащих органические кислоты, парафин и другие вещества;
- сточных вод нефтехимических производств (этилена, пропилена, бутиловых спиртов);
- кислых сточных вод, загрязненных минеральными кислотами и солями.

Сточные воды второй системы канализации проходят механическую и физико-химическую очистку сернисто-щелочных стоков, а также двухступенчатую биологическую очистку. Могут использоваться установки термического обезвреживания содесодержащих сточных вод, конденсат возвращается в производство, а полученная соль подлежит утилизации.

На нефтеперерабатывающих заводах *общепринятая схема* включает три стадии очистки: 1) механическая очистка от жидких и твердых грубодисперсных примесей; 2) физико-химическая очистка от коллоидных частиц, обезвреживание сернисто-щелочных вод и стоков электрообессоливающих установок (ЭЛОУ); 3) биологи-

ческая очистка от растворенных примесей. Кроме того производится доочистка биологически очищенных сточных вод. На некоторых заводах для очистки от растворенных примесей используют сорбционный метод.

Схемы организации очистки сточных вод I и II систем канализации отечественных НПЗ приведены на рисунке 8.

Из сооружений *механической очистки* прежде всего применяются песколовки. В них улавливаются минеральные примеси размером 0,15-0,2 мм и выделяется около 25 % нефтепродуктов, содержащихся в сточных водах. Для сбора нефти в песколовках смонтированы трубы-качалки.

После песколовок сточные воды направляются в нефтеловушки, где удаляются частицы с гидравлической крупностью 0,8 мм/с, а очистка продолжается около 2 ч, после них вода содержит от 50 до 200 мг/л нефтепродуктов. Для доочистки сточных вод после нефтеловушек применяют пруды дополнительного отстоя или радиальные отстойники, оборудованные устройствами для сбора нефтепродуктов.

Рекомендуется применять тонкослойные полочные нефтеловушки. Пластины изготовляют из стали или пластмассы, собирают из них отдельные блоки и монтируют под углом 45°, на расстоянии 100 мм. Пластины могут быть плоскими или гофрированными. Применение таких нефтеловушек позволяет снизить содержание нефтепродуктов в сточной воде до 15-25 мг/л.

Доведение количества нефтепродуктов в сточных водах до 20-30 мг/л обеспечивается в песчаных фильтрах. Высота слоя загрузки 1-1,2 м, фильтрование производится со скоростью от 5 до 15 м/ч снизу вверх. Однако регенерация таких фильтров сложна и малоэффективна, часто от них отказываются. В последнее время для удаления нефтепродуктов чаще стали использовать волокнистые или плавающие (пенополиуретаны) загрузки. Для механической очистки перспективно применение гидроциклонов.

Однако дальнейшее снижение содержания нефтепродуктов возможно с помощью *физико-химических* и биологических методов.

Одним из них является *коагуляция*. В качестве коагулянтов применяют в основном соли алюминия и железа, для поддержания определенного значения pH используют известковое молоко. Для

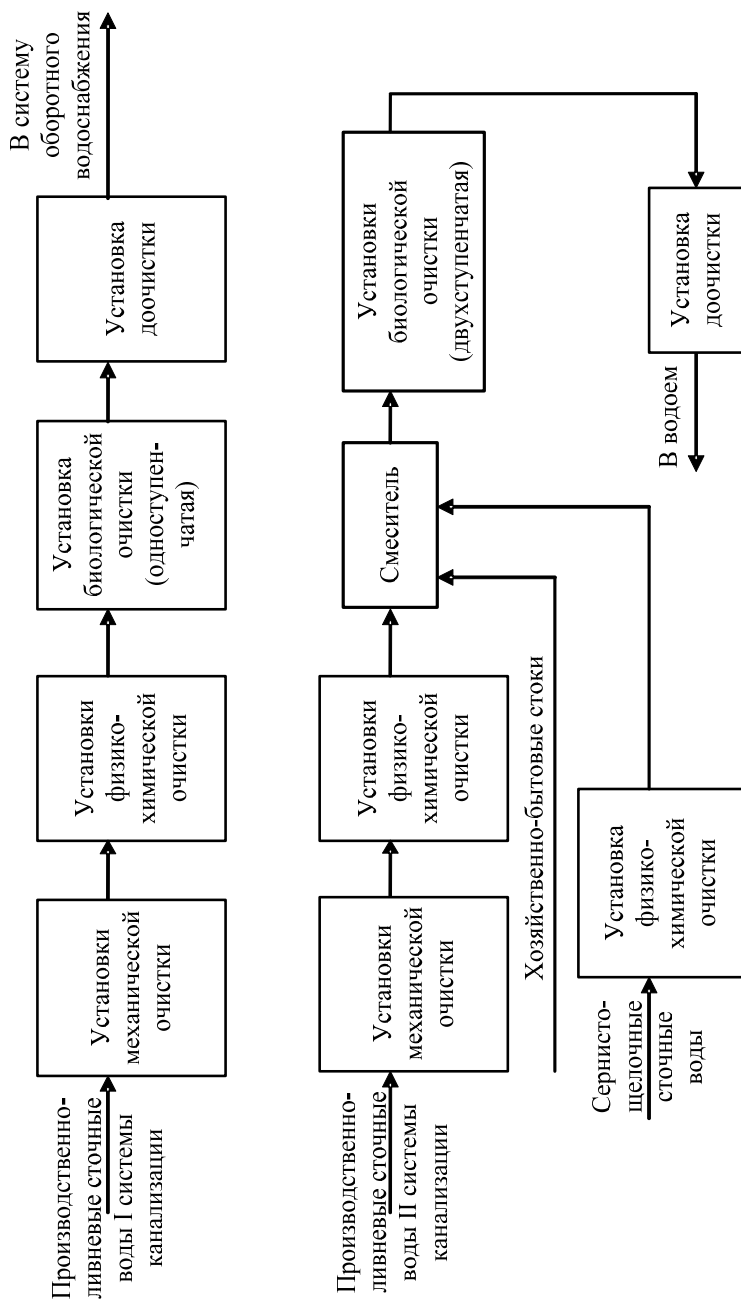


Рисунок 8 – Схемы организации очистки сточных вод на НПЗ

повышения эффективности очистки добавляют флокулянты: активную кремневую кислоту или полиакриламид.

В качестве коагулянтов предложено также использовать отходы производства диоксида титана. Применяются установки *реагентной флотации* с использованием в качестве коагулянтов и флокулянтов $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3 , ПАА. Вместо минеральных коагулянтов предложены катионные органические полиэлектролиты. Флотация напорная, с эжектированием воздуха во всасывающую трубу насоса. Содержание нефтепродуктов снижается до 20-30 мг/л.

За рубежом имеется тенденция к замене громоздких биологических очистных сооружений *адсорбционными установками*. Сточные воды перед подачей на адсорбцию должны содержать не более 20 мг/л нефтепродуктов и не более 60 мг/л механических примесей. В Японии предложено для этой цели использовать сорбент, получаемый из нефтяного пека. Затраты на строительство таких сооружений на 20 % ниже, чем биологических.

Наиболее трудную техническую проблему приходится решать при очистке нефтесодержащих сточных вод с большим содержанием. Перед повторным использованием их подвергают термическому обессоливанию *упариванием* под вакуумом и давлением. Метод дорог, для его применения требуется изготовление аппаратуры из металлов высоких марок. Исследования, проведенные в Японии и США, показали, что более оптимальным для этих целей является процесс *обратного осмоса*. При этом по сравнению с дистилляцией от 30 % до 40 % снижаются затраты энергии и в 1,5 раза эксплуатационные расходы.

Эффективное выделение нефтепродуктов может обеспечить метод *электрофлотационной очистки*. При наложении электрического поля нефтепродукты перемещаются к аноду. Выделяющиеся в процессе электролиза пузырьки газа флотируют частицы нефтепродуктов на поверхность жидкости. Электроды изготавливают растворимыми из алюминия и железа, процесс интенсифицируется при использовании коагулянтов. На очистку 1 м^3 воды расходуется 0,15 кВт·ч электроэнергии, остаточное содержание нефтепродуктов 2-10 мг/л.

Для очистки сточных вод от нефтепродуктов может быть с успехом применен метод *окисления* озоном. Продолжительность окисления 10 мин, содержание нефтепродуктов при этом снижается с 30 до 2 мг/л.

Окончательную очистку сточных вод от нефтепродуктов проводят *биохимическим методом*.

Сточные воды *первой системы канализации* подвергаются одноступенчатой биологической очистке с подпиткой их биогенными веществами. Очистку проводят в аэротенках-смесителях или аэротенках с рассредоточенной подачей воды. Для обеспечения качества очищенного стока, требуемого для пополнения оборотных систем, биохимически очищенные стоки первой канализационной системы должны подвергаться фильтрации на зернистых фильтрах.

Сточные воды *второй системы канализации* очищают как отдельно, так и в смеси с бытовыми сточными водами. При $\text{БПК}_n \leq 250$ мг/л применяется одноступенчатая при $\text{БПК}_n \leq 450$ мг/л - двухступенчатая.

После такой очистки сточные воды имеют $\text{БПК}_n = 10-20$ мг/л, содержат 3-5 мг/л углеводов нефти. Степень очистки по БПК_n составляет (93-98) %, по нефтепродуктам (77-86) %.

Возрастающие требования к качеству сточных вод, сбрасываемых в рыбохозяйственные водоемы, привели к необходимости дополнительной очистки биохимически очищенных сточных вод, например, в биологических прудах с продолжительностью пребывания в них от нескольких суток до года, в системе микрофильтр - песчаный фильтр, или использовать безреагентную напорную флотацию. Нефтешлам из шламоуплотнителя сжигают в печах различных конструкций: камерных, циклонных, вращающихся, с кипящим слоем. Песок направляют в шламонакопитель, либо вывозят на свалку.

Схема очистки сточных вод первой и второй канализационных систем нефтеперерабатывающих заводов приведена на рисунке 9.

Сточные воды обеих систем канализования проходят аналогичную очистку в узлах механической и физико-химической очистки.

Вода после предварительного отстаивания в течение 3-4 суток в амбаре поступает в песколовки 1, затем в нефтеловушки 2 и радиальные отстойники 3. Выделившиеся в них нефтепродукты направляются в разделочные резервуары 13, откуда отстоявшаяся нефть возвращается на предприятие. После узла механической очистки концентрация нефтепродуктов снижается до 50-70 мг/л. Далее вода поступает на напорную флотацию во флотатор 5, куда добавляется коагулянт (сульфат алюминия) иногда с флокулянт (ПАА) из

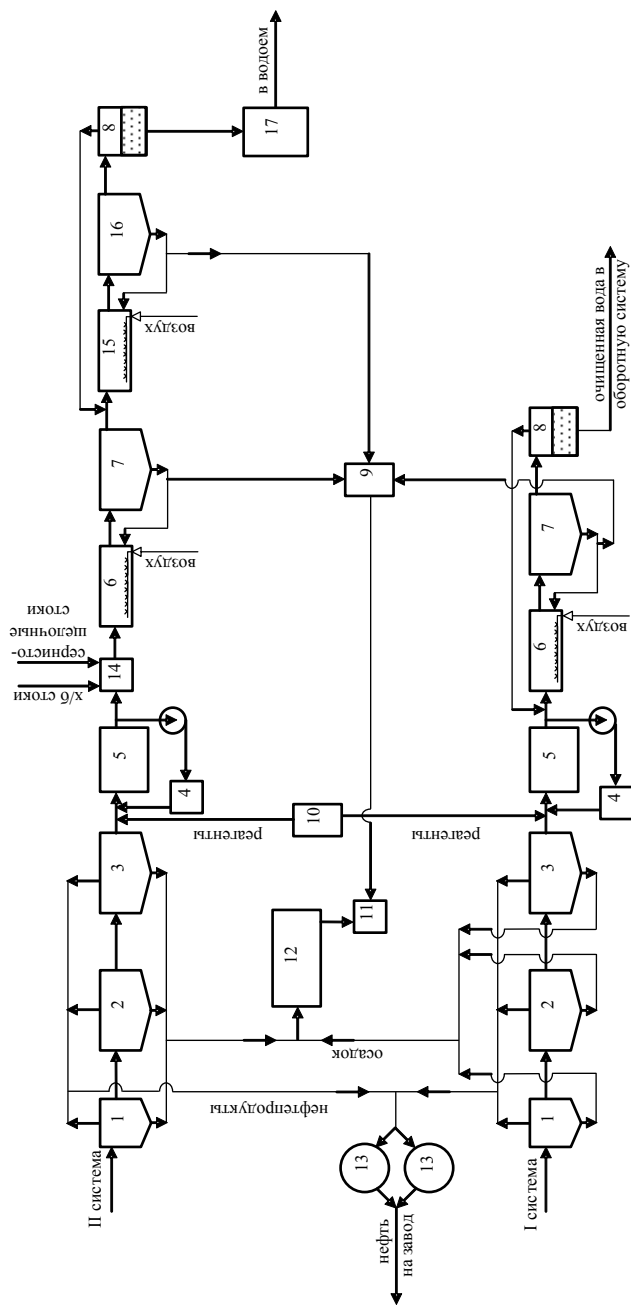
реагентного хозяйства 10. Осадок из всех сооружений механической очистки собирается в шламонакопитель 12, откуда направляется на установку сжигания шлама 11.

После физико-химической очистки в сточных водах I канализационной системы остаточное содержание нефтепродуктов составляет около 25 мг/л и вода может быть направлена на одноступенчатую биологическую очистку в аэротенк с регенератором 6. Иловая смесь разделяется во вторичном отстойнике 7, циркулирующий ил возвращается в аэротенк, избыточный поступает в узел обезвоживания 9, а затем на установку сжигания нефтешлама 11. Для обеспечения качества очищенного стока, требуемого для пополнения оборотных систем, биохимически очищенные стоки первой канализационной системы должны подвергаться фильтрации на зернистых фильтрах 8. Очищенная вода содержит 2-3 мг/л нефтепродуктов, до 6 мг/л взвешенных веществ.

Сточные воды второй канализационной системы проходят установки механической и физико-химической очистки, после чего смешиваются с предварительно очищенными бытовыми и сернисто-щелочными стоками в смесителе 14, а затем поступают на двухступенчатую биохимическую очистку.

Первая ступень биохимической очистки аналогична I системе канализования, вторая состоит из аэротенка второй ступени 15, третичного отстойника 16. Вода после биологической очистки через фильтр 8 направляется в буферный пруд дополнительного отстаивания 17, а затем сбрасываются в водоем. Вместо песчаных фильтров 8 можно использовать безреагентную напорную флотацию.

Стоки, загрязненные нефтепродуктами, кроме нефтеперерабатывающих заводов, образуются и в других отраслях производства. Пластовые воды нефтепромыслов содержатся непосредственно в добываемой нефти и отделяются гравитационным отстаиванием. Технические воды образуются в процессе обезвоживания, обессоливания и стабилизации сырой нефти, а также при зачистке резервуаров и промывке оборудования. Наиболее целесообразно использовать сточные воды нефтепромыслов в системах заводнения для поддержания давления в продуктивных пластах с целью обеспечения их нефтеотдачи. Предварительно из них удаляется плавающая и эмульгированная нефть, механические примеси и железо, используя отстойники, дегазаторы, напорные песчаные фильтры или флотаторы.



1 – пескочловик; 2 – нефтеловушка; 3 – отстойник; 4 – сатуратор; 5 – флотатор; 6 – аэротенк первой ступени;
 7 – вторичный отстойник; 8 – фильтр; 9 – узел обезвоживания; 10 – реакгентное хозяйство; 11 – установка для сжи-
 гания нефтешлама; 12 – шламонакопитель; 13 – разделочные резервуары; 14 – смеситель; 15 – аэротенк второй ступени;
 16 – третий отстойник; 17 – биопруд

Рисунок 9 – Схема очистных сооружений НПЗ топливно-масляного профиля

Сточные воды с большим содержанием нефтепродуктов (0,5 – 15 г/л) образуются на *перевалочных и распределительных нефтебазах*, они содержат также механические примеси (100 – 500 мг/л), минеральные соли (200-450 мг/л). Производственно-ливневые и балластные воды поступают в буферные резервуары, а затем на установку напорной флотации с добавлением $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Если требуется, вода может быть подвергнута более глубокой физико-химической либо биологической очистке по аналогии с нефтеперерабатывающими заводами.

Сточные воды после *мойки автомашин*, содержащие взвешенные вещества и нефтепродукты, проходят решетку и поступают в песколовку, грязнефтеловушку, пневматическую флотомашину и фильтры доочистки. Во флотомашине устанавливают перфорированные резиновые (полиэтиленовые, керамические) аэраторы, через которые компрессором подается воздух и блок тонкослойного осветления. Фильтр доочистки загружается активным углем. Можно использовать новые модифицированные материалы на основе базальтовых волокон.

Концентрация нефтепродуктов в очищенной воде составляет 1-2 мг/л и она возвращается в процесс мойки автомашин.

Очистные сооружения *автозаправочных комплексов* служат для очистки воды от нефтепродуктов и взвесей и изготавливаются в подземном исполнении. Вода из аккумулирующей емкости проходит тонкослойный отстойник, нефтеловушку-сепаратор и систему фильтров тонкой очистки (полимерный и адсорбционный). Очищенная вода используется в поливочных работах, нефтепродукты собираются в нефтесборник и отправляются на нефтепереработку.

Контрольные вопросы

1. Профили нефтеперерабатывающих заводов.
2. Сточные воды в процессе нефтепереработки и их характеристика.
3. Системы производственной канализации нефтеперерабатывающих заводов.
4. Схемы организации очистки сточных вод I и II систем канализации отечественных НПЗ.
5. Общепринятая схема очистки стоков нефтеперерабатывающих заводов.
6. Методы очистки сточных вод от нефтепродуктов.

7. Схема очистки сточных вод I и II канализационных систем нефтеперерабатывающих заводов.

8. Нефтеперерабатывающие стоки других предприятий и их очистка.

2.6 Удаление из воды биогенных элементов

К *биогенным элементам*, находящимся в воде, относятся соединения азота и фосфора. Проблемы удаления азот- и фосфорсодержащих соединений возникают в связи с ухудшением качества воды в естественных водоемах, вызванного эвтрофикацией из-за избыточного количества питательных элементов в поверхностных слоях воды. Это в свою очередь вызывает усиленный рост водорослей и макрофитов. Водная растительность мешает прохождению света вглубь водоема, потребляет растворенный кислород и приводит к ухудшению самоочищающей способности водоема.

2.6.1 Очистка от азотсодержащих веществ

Соединения азота находятся в сточных водах предприятий азотной, химической, нефтехимической, нефтеперерабатывающей, резиновой и др. отраслей промышленности. Содержание азота в сточных водах может колебаться в значительных пределах. Он может находиться в воде в виде нитритов, нитратов, солей аммония, азотсодержащих органических соединений.

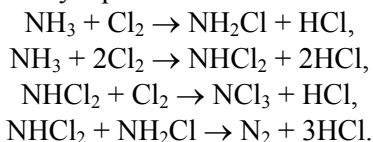
Для очистки сточных вод от азота могут быть использованы физико-химические (отдувка аммиака, ионный обмен, адсорбция активным углем с предварительным хлорированием, деминерализация - обратный осмос, дистилляция, экстракция), электрохимические (электролиз, электродиализ), химические (озонирование, восстановление) и биологические (нитрификация и денитрификация) методы. Отдувка аммиака, ионный обмен, нитри- и денитрификация применяются в практике локальной очистки и доочистки сточных вод, остальные методы используются в широком диапазоне концентраций азота.

Для правильного выбора метода очистки необходимо знать формы соединений азота (аммонийный, общий, нитратный, нитритный) и их количество.

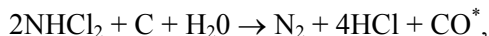
Азот в виде аммиака и солей аммония присутствует в сточных водах производства аммиака, карбамида, аммиачной селитры. ПДК_в на соединения аммония колеблются от 5 мг/л для хлорнокислого аммония до 0,1 мг/л для роданистого аммония. Имеются сведения о влиянии аммиака на рыб при концентрации его в водоеме 0,006-0,008 мг/л.

Аммиак можно извлечь из воды *отдувкой воздухом* при pH=10-11,5. Эффективность удаления зависит от температуры воды; растворимость аммиака увеличивается при понижении температуры, поэтому зимой удаляется от 30 % до 50 %, летом до 98 %. Для отдувки воду подщелачивают, например, известью и подают ее на сооружения типа градирен, которые могут быть заполнены насадкой. Воздух с аммиаком пропускается через раствор серной кислоты с целью получения 10 %-го раствора сульфата аммония или поглощают водой для получения аммиачной воды, используемой в качестве удобрений. При этом аммиак не загрязняет атмосферы.

Для удаления аммиака используют процесс *адсорбции-хлорирования*. Сначала сточную воду с аммиаком хлорируют, при этом в зависимости от условий образуется моно- или дихлорамин, треххлористый или молекулярный азот:



Так как все соединения хлора с аммиаком токсичны, необходимо провести сорбцию хлора и хлораминов активным углем, фильтруя воду через слой угля. Дихлорамин реагирует с углем с образованием азота:



где CO* - поверхностные оксиды на угле.

При низких концентрациях ионов аммония и нитратов в сточных водах их трудно извлечь с помощью *ионного обмена*. Единственным материалом, обладающим чрезвычайно высокой избирательной способностью по отношению к ионам аммония, является природный ионообменный материал - клиноптилолит, относящийся к классу цеолитов. Перед подачей воды на клиноптилолитовые фильтры из нее удаляют взвешенные вещества путем коагуляции и фильтрования. Эффект очистки от 90 % до 97 % при концентрации аммиака в сточных водах не более 100-150 мг/л. Для регенерации

используют (5-10) %-ый раствор хлористого натрия или известкового молока, после чего загрузку отмывают водой. Выделяющийся из раствора аммиак (при проведении процесса в щелочной среде) поглощают серной кислотой; образующийся при этом сульфат аммония может быть использован в качестве удобрения.

Для удаления азотсодержащих органических соединений применяют различные виды перегонки, экстракцию, адсорбцию. *Азеотропную дистилляцию* используют для выделения анилина из анилиновой воды при содержании его в воде около 4 масс.%. Более 95 % анилина отделяется в виде гетероазеотропной смеси с водой, органический анилиновый слой подвергают затем вакуум-ректификации с получением безводного анилина.

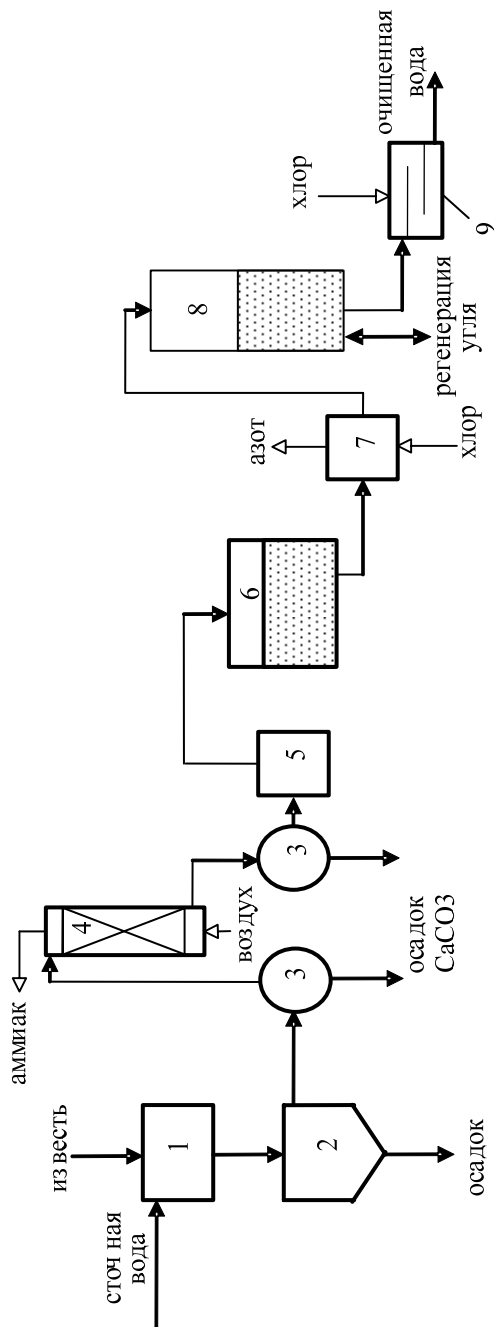
Один из широко применяющихся методов очистки азотсодержащих органических соединений - *экстракция*. При правильном выборе экстрагентов с высоким коэффициентом распределения можно извлечь до (99-99,5) % целевых продуктов. Бутилацетатом удаляют из сточных вод капролактамы, бензолом - нитробензол; нитробензол, в свою очередь, применяют для экстракции анилина.

В значительных масштабах для извлечения органических азотсодержащих веществ из сточных вод используют *адсорбцию на активированном угле*. Адсорбент подвергают термической деструктивной регенерации при температуре от 800°C до 1000°C. Такая очистка эффективна практически для всех азотсодержащих органических соединений.

Электрохимический метод используется для удаления аммонийного азота при совместном присутствии с ортофосфатами. Процесс проводят в электролизере при наличии в воде гидроксида магния, который с ионами фосфора и аммиака образует нерастворимую комплексную соль. В качестве электродов применяют пластинчатый графит (анод) и нержавеющую сталь (катод).

Применение *озонирования* целесообразно лишь в случаях перехода аммонийного азота в нитратную форму. Аммиак полностью окисляется в нитрат, в результате уменьшается расход кислорода на окисление. Эффективного удаления аммиака при этом можно достичь только при поддержании щелочной среды.

Схема удаления аммиака из воды представлена на рисунке 10.



1 – ёмкость для смешения и коагуляции; 2 – первичный отстойник; 3 – реакторизаторы;
4 – башни для воздушной отдувки аммиака; 5 – усреднитель; 6 – фильтры; 7 – окислительная ём-
кость; 8 – угольные адсорберы; 9 – смеситель с хлором

Рисунок 10 – Схема удаления аммиака из воды

Способ удаления аммиака основан на отдувке из раствора воздухом при $pH=11$, с дальнейшей доочисткой воды фильтрованием, окислением и адсорбцией.

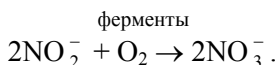
Сточная вода поступает в ёмкость 1, куда подаётся известь для осаждения фосфатов в процессе коагуляции. Фосфаты в виде осадка удаляются в отстойнике 2, вода из него насосами перекачивается в рекарбонизатор 3 для удаления карбоната кальция, затем в верхнюю часть колонны 4 для воздушной отдувки аммиака. Нагнетаемый воздух пропускают через загрузку для извлечения аммиака из капель воды, которая равномерно распределяется по ее загрузке. В зимнее время растворимость аммиака возрастает, что снижает эффективность его удаления и может привести к необходимости подогрева башен.

Простота этого процесса делает его наиболее дешевым методом удаления аммиака в тех случаях, когда предварительно извлекают фосфор путем обработки сточной воды известью. Таким образом, с помощью воздушной отдувки можно добиться 95 %-го удаления аммиачного азота, расходуя 3000 л воздуха на 1 л сточной воды.

Далее вода, пройдя второй рекарбонизатор, усредняется в усреднителе 5 и подаётся на фильтр 6 для извлечения мелкодиспергированных взвесей. Нитратный азот, образующийся в процессе биологической очистки, не поддается воздушной отдувке, его удаляют окислением хлором в ёмкости 7, откуда образовавшийся молекулярный азот поступает в атмосферу. Далее вода направляется на угольные адсорберы 8 для уменьшения содержания в ней растворённых органических веществ. Очищенная вода подвергается обеззараживанию хлором в смесителе 9.

2.6.2 Нитрификация и денитрификация

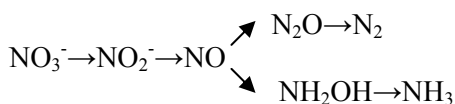
Нитрификация и денитрификация представляют собой биологический метод очистки сточных вод от соединений азота. Процесс *нитрификации* является совокупностью реакций биологического окисления нитрифицирующими бактериями аммонийного азота до нитритов, а потом до нитратов. Он протекает в две стадии, на первой – аммоний окисляется до нитритов, на второй – нитриты окисляются до нитратов:



Оптимальная величина pH нитрификации 6-9.

Денитрификация - процесс восстановления нитритов и нитратов под действием денитрифицирующих бактерий до свободного азота, который выделяется в атмосферу. При этом связанный кислород отщепляется от нитритов и нитратов и вновь расходуется на окисление органических веществ до CO_2 и H_2O .

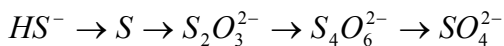
При денитрификации обеспечивается очистка сточных вод одновременно от биологически окисляемых органических соединений и от соединений азота (NO_2^- и NO_3^-) оптимальная реакция среды нейтральная или слабощелочная. Денитрификация – процесс многостадийный и может протекать с образованием аммиака, молекулярного азота, либо оксидов азота:



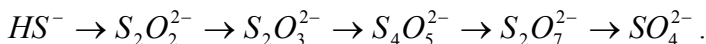
В качестве органического субстрата могут быть использованы любые биологически окисляемые органические соединения (углеводы, спирты, органические кислоты, продукты распада белков и т.д.). Необходимое соотношение величины БПК в сточных водах к нитратному азоту примерно равно 4:1.

Процесс денитрификации может быть осуществлен и без органического субстрата путем *автотрофной денитрификации* восстановленных форм соединений серы. Автотрофная денитрификация обусловлена присутствием специфических серных (тионовых) бактерий, которые могут окислять различные соединения, содержащие восстановленные формы серы и одновременно восстанавливают нитраты до газообразного азота. Для образования клеточного вещества в этом случае используется неорганический углерод.

Тионовые бактерии разлагают сероводород, серу, тиосульфат и другие серосодержащие соединения до конечного продукта окисления (серная кислота или сульфаты) по следующим схемам:



или



Для процессов нитрификации и денитрификации могут применяться традиционные сооружения биохимической очистки – аэротенки различного типа с регенераторами и без них и биофильтры.

При этом процессы можно осуществить двумя способами: комбинированные и отдельные системы очистки. В комбинированных системах в одном сооружении предусматривается проведение нитрификации и денитрификации, а в отдельных – только нитрификация или денитрификация.

В *раздельных системах* процессы осуществляются специфическими илами; после каждой ступени имеется свой вторичный отстойник. Последовательность отдельных стадий может быть самая разнообразная. Процесс очистки характеризуется высокими скоростями, легкостью управления и устойчивостью. Недостаток – наличие дополнительных вторичных отстойников, требующих насосов для перекачивания циркулирующего ила.

Предложено вместо механических перемешивающих устройств и циркулирующих насосов использовать перфорированные или пористые аэраторы «КРЕАЛ» и высокопроизводительные эрлифты, что позволяет применять более низкую степень рециркуляции активного ила (от 30 % до 60 %). Указанная технология позволяет удалять из воды одновременно органические вещества, азот и фосфор.

Для повышения *биологической дефосфотации* создают условия для развития в составе активного ила фосфорных бактерий. Для этого в системе выделяют анаэробные и аэробные зоны, которые поочередно проходит активный ил. В аэробных условиях фосфорные бактерии поглощают из сточной воды много фосфатов в виде полифосфатов и ортофосфатов. Фосфор откладывается в клетках в виде гранул полифосфатов, которые служат источником энергии для размножения и роста фосфорных бактерий.

Другой способ интенсификации заключается в размещении в бескислородных зонах аэротенка плоскостной загрузки, на которой вырастает биопленка специфического микробного ценоза, устойчивая к неблагоприятным воздействиям, при этом увеличивается стабильность процесса кислотного сбраживания и уменьшается риск

срыва биологической дефосфотации. Присутствие плоскостной загрузки в аноксидной зоне интенсифицирует и стабилизирует процесс денитрификации.

В комбинированных системах нитри- и денитрификация осуществляется в одном сооружении смешанной коагуляцией микроорганизмов. Активный ил отделяется в отдельно стоящем или совмещенном илоотделителе.

В зависимости от концентрации примесей сточных вод используют две или три ступени очистки применяя двухилую или одноилую систему с рециркуляцией ила или без нее.

Процессы нитри- и денитрификации могут проходить в естественных условиях в биологических прудах. Наиболее эффективно они работают в южных районах в летнее время.

2.6.3 Очистка от фосфорных соединений

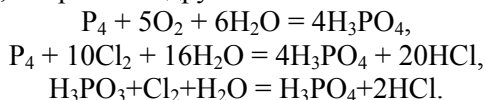
Соединения фосфора попадают в сточные воды при производстве суперфосфата, экстракционной фосфорной кислоты, термической фосфорной кислоты, фосфора и др. Основным источником фосфора в производственных сточных водах являются синтетические ПАВ. В сточных водах фосфор встречается в виде ортофосфатов, полифосфатов, фторсодержащих органических соединений и элементарного фосфора в основном в виде взвешенных частиц. ПДК_в для соединений фосфора колеблется в очень широких пределах, для фосфорорганических соединений (инсектицидов) она составляет от 0,001 до 0,4 мг/л.

Часто в сточных водах химических производств одновременно присутствуют соединения азота и фосфора. Являясь биогенными элементами, в случае превышения предельно допустимых концентраций, они могут вызвать эвтрофикацию (бурное развитие водорослей) водоемов или биологическое обрастание в системах оборотного водоснабжения.

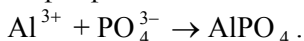
Стоимость очистки от соединений азота значительно выше, чем от соединений фосфора. Поэтому при сбросе воды в водные объекты целесообразно удалять из нее соединения фосфора, вследствие чего нарушается естественный баланс между углеродом, азотом и фосфором, что предотвращает эвтрофикацию. При концентрации фосфора в воде водоема менее 0,001 мг/л эвтрофикация не наблюдается.

Для извлечения из воды фосфора могут быть использованы механические, физико-химические, электрохимические, химические и биологические методы, а также их комбинации.

Методом *механической очистки* можно удалить фосфор, находящийся в воде в виде суспендированных частиц. Фосфорсодержащие частицы шлама отделяются от сточной воды в отстойниках различных конструкций, а также гидроциклонах. Для очистки сточных вод от фосфора можно использовать методы, основанные на окислении взвешенных и растворенных частиц фосфора кислородом воздуха, хлором или другими окислителями:



Далее вода нейтрализуется известковым молоком с осаждением взвешенных веществ. Однако, эффективность процесса отстаивания невелика: от 60 % до 80 % за 2 ч, 90 % за 4 ч. Для очистки от фторфосфатов наибольшее распространение получил *реагентный метод* путем выделения их в виде нерастворимых солей кальция, железа, алюминия, представляющих собой мелкодиспергированный коллоидный осадок фосфата:



Для очистки от ортофосфатов предложена схема очистки от фосфорного шлама, включающая отстойник (отстаивание 1 ч) и два последовательно установленных напорных гидроциклона, которая обеспечивает (80-85) %-е осветление. Для интенсификации процесса осаждения частиц фосфора используют коагулянты ($Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_2$) и флокулянты (полиакриламид). Применение коагулянтов позволяет повысить эффект очистки до 98 %, а флокулянтов увеличить производительность примерно в 2 раза.

Образующийся фосфорный шлам, содержащий от 10 % до 30 % фосфора, направляется на сжигание или установку дистилляции (упаривания).

В то же время химический реагент взаимодействует со щелочами, содержащимися в воде, образуя осадок из крупных хлопьев. Этот осадок вызывает *коагуляцию* мелкодисперсного коллоидного фосфата и взвешенных веществ, а также адсорбирует некоторую часть органических соединений, содержащих фосфор.

В качестве реагентов используют соли двух- и трехвалентных металлов, чаще всего алюминия и железа, реже – известь.

В зависимости от требуемой степени очистки сточных вод от ортофосфатов на разных ступенях могут быть приняты различные дозы $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, солей двух- и трехвалентного железа, необходимая доза которых превышает стехиометрическую в 1,3-1,5 раза. В качестве реагентов можно применять отработанные травильные растворы, при этом необходимо добавлять известь или едкий натр для создания оптимального значения pH среды.

Для разных по составу сточных вод необходимо проводить пробную коагуляцию с целью уточнения дозы реагента, который выполняет две функции - химическое осаждение фосфора и удаление коллоидов всех видов из воды в результате коагуляции. Процесс очистки улучшает добавление флокулянтов, например, ПАА, его доза составляет 0,5-1,0 мг/л.

Из физико-химических методов очистки от растворенных соединений фосфора можно использовать *адсорбцию* на доломите или волокнистом материале, с нанесенным на него гранулированным оксидом третьей и четвертой групп металлов периодической системы элементов.

При использовании *магнитного поля* фосфаты связывают реагентом в нерастворимые соединения, после чего вводят магнитный металл, позволяющий выделить фосфатосодержащий осадок.

Методом *кристаллизации* можно вырастить кристаллы фосфатов в сточных водах на центрах кристаллизации с последующим удалением из системы. Кристаллизация осуществляется на фильтрах или во взвешенном слое с затравочным материалом из минералов, содержащих фосфат кальция, костяной уголь, шлак доменных печей и др.

При осуществлении *электрокоагуляционно-флотационного* метода очистки от фосфатов используют алюминиевые и железные электроды.

Однако удаление фосфора химическими и физико-химическими способами в настоящее время ограничено из-за их недостатков: высокая стоимость реагентов, вторичные загрязнения после применения коагулянтов.

На современном этапе наибольшее распространение приобретает *биологический метод* удаления фосфора. На практике применяют различные схемы, сочетающие в себе биологический процесс и химическое осаждение. Такое совмещение процессов позволяет

добиться более высокого качества очистки воды, чем при применении одного из них.

По мере совершенствования биохимической очистки, осуществляется поиск новых реагентов, в качестве которых можно использовать отходы производств (осадки водопроводных станций, экстракты золы бурого угля, отходы производства железа).

Реагенты можно вводить перед первичными отстойниками, на стадии биологической очистки в аэротенки (наиболее целесообразно) или на стадии третичной очистки.

Химико-биологический процесс очистки воды с введением реагентов на ступени биологической очистки перед аэротенками, в циркулирующий активный ил, непосредственно в аэротенки или в поток иловой смеси перед вторичными отстойниками носит название симультанного осаждения. Удаление фосфора происходит в результате образования нерастворимых его соединений и микробной ассимиляции с последующим соосаждением нерастворимых соединений с активным илом и удалением их вместе с избыточным илом. При этом облегчается последующее механическое обезвоживание избыточного активного ила, стабилизируется работа вторичного отстойника.

Использование фильтров доочистки в схеме химико-биологической очистки сточных вод позволяет дополнительно изъять до 20 % общего фосфора от его содержания в очищенной воде за счет глубокого удаления взвешенных веществ. Максимальный эффект удаления фосфора этим методом составляет от 90 % до 95 %.

После биологической очистки фосфор в сточных водах находится только в форме ортофосфатов, что позволяет удалять его на сооружениях третичной очистки на 90 %. В качестве реагентов на этой стадии используются известь, сернокислые алюминий и железо, осветление воды осуществляется на осветлителях, фильтрах и флотаторах. Более высокий эффект очистки от нерастворимых соединений фосфора достигается в барботажных флотаторах.

Схема биологического удаления биогенных элементов представлена на рисунке 11.

Сточная вода, содержащая биогенные элементы, поступает в отстойник 1, где из неё осаждаются взвеси, отводимые в накопитель осадка 6, куда также подаются твёрдые органические отходы для дальнейшей совместной обработки.

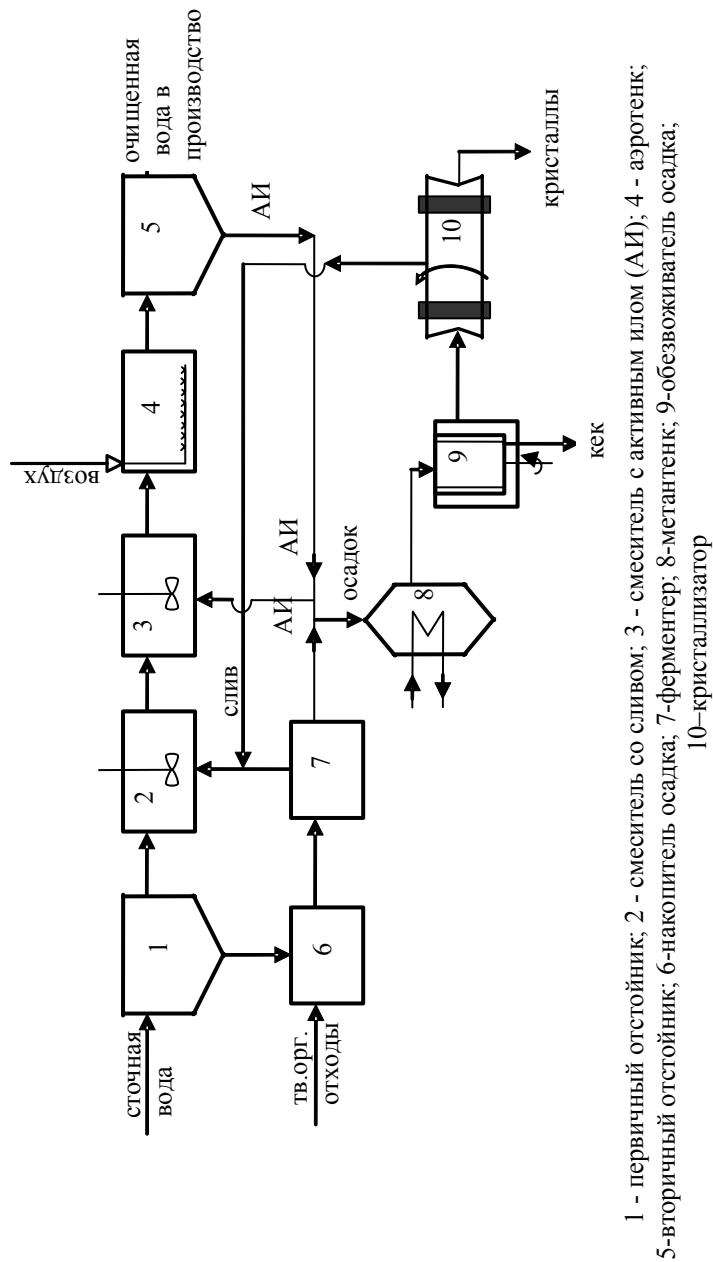


Рисунок 11 – Схема биологического удаления биогенных элементов

Осветлённая вода в смесителе 2 смешивается со сливом (жидкостью отделённой от кристаллов) и поступает в другой смеситель 3 для перемешивания с циркулирующим активным илом. Иловая смесь направляется в аэротенк 4 на процесс аэробной биохимической очистки. Во вторичном отстойнике 5 очищенная вода отделяется от активного ила и может быть повторно использована в производстве.

Активный ил разделяется на два потока – циркулирующий через смеситель 3 возвращается на процесс биохимической очистки в аэротенк 4, избыточный активный ил идёт для анаэробного сбраживания в метантенк 8. Удаление фосфора происходит с избыточным илом и иловой водой, образующейся в сооружении для анаэробной обработки ила.

Осадок из отстойника 1 вместе с твёрдыми органическими отходами также поступает в метантенк 8, пройдя предварительно ферментер 7 (биологический реактор).

Сброженный в метантенке осадок подвергается обезвоживанию механическим способом в центрифуге или фильтр-прессе 9. Обезвоженный осадок (кек) выводится на утилизацию, а раствор идёт в кристаллизатор 10 для выделения кристаллов фосфатов с последующим их удалением из системы. Слив смешивается с исходной водой и проходит с ней совместную очистку в аэротенке.

Очищенная от фосфорных соединений вода может быть повторно использована в производстве фосфора и фосфорной кислоты, что позволяет создать принципиальную схему “бессточного” производства фосфора. Свежая вода при этом расходуется только на подпитку системы оборотного водоснабжения, а также для водоснабжения котельной, лаборатории и на бытовые нужды.

Контрольные вопросы

1. Биогенные элементы и их воздействие на водные объекты.
2. Основные азотсодержащие соединения и методы их удаления из сточных вод.
3. Схема очистки сточных вод от аммиака.
4. Процессы нитрификации и денитрификации и их влияние на процессы биохимической очистки.
5. Автотрофная денитрификация.
6. Раздельные и комбинированные системы нитри- и денитрификации.

7. Виды фосфорсодержащих соединений в сточных водах.
8. Механические и химические методы очистки сточных вод.
9. Химико-биологическая очистка воды от фосфора.
10. Схема биологического удаления биогенных элементов из сточных вод.

2.7 Обесфеноливание сточных вод

Фенольные сточные воды образуются при производстве самого фенола кумольным методом, в лакокрасочной промышленности, где фенол является растворителем, при производстве синтетических смол, в коксохимическом и др. производствах. Указанные сточные воды содержат собственно фенол C_6H_5OH , а также его гомологи: одноатомные - крезол C_7H_7OH , ксиленол C_8H_9OH , двухатомные - $C_6H_4(OH)_2$ (гидрохинон, резорцин, пирокатехин).

Глубокая очистка промышленных стоков от фенолов является наиболее трудоемкой задачей, так как ни одним из известных методов обезвреживания от фенолов не удастся достичь, при сравнительно приемлемых технико-экономических показателях, требуемой степени очистки. В зависимости от категории водоема и вида фенолов их ПДК колеблется от сотых до тысячных долей мг/л. Поэтому самым эффективным средством предотвращения попадания фенолов в естественные водоемы является их выделение на локальных установках очистки и возврат очищенной воды в оборотную систему водоснабжения предприятия. Так, например, общезаводской сток фенольных вод на коксохимических заводах используется для тушения кокса, намечается тенденция к применению фенольных сточных вод в качестве хладагента в закрытой теплообменной аппаратуре.

Для очистки фенольных сточных вод применяют механические, физико-химические, химические, электрохимические, биологические методы.

Саму очистку от фенолов можно разделить на несколько стадий: предварительная (механическими методами), локальная очистка от основной массы фенолов (физико-химическими методами), конечный этап удаления фенолов – биологическая очистка по одноили двухступенчатой схеме или доочистка физико-химическими и химическими методами.

Предварительно из воды удаляют смолы, концентрация которых перед поступлением воды на биологические очистные сооружения не должна превышать 25-35 мг/л. Очистку от смол производят методами отстаивания, флотации и фильтрования; на фильтрах с кварцевым песком осуществляется наиболее глубокая очистка.

Для локальной очистки от фенолов используются *физико-химические регенерационные методы* - эвапорация и экстракция. Утилизация получаемых при этом фенолов (для производства смол, дубителей и др. продуктов) позволяет не только покрыть расходы на их извлечение, но при концентрации в сточной воде более 3-4 г/л обеспечивает рентабельность очистки.

Пароциркуляционный метод (эвапорация) основан на извлечении фенолов из сточной воды с помощью острого водяного пара, циркулирующего в системе. Одновременно с фенолом при этом могут быть удалены крезолы, нафтолы, карбоновые кислоты и др. Отогнанные с паром вещества извлекают из него с помощью щелочи, если эти вещества являются слабыми кислотами, как например, фенол, или раствором кислоты, если они являются слабыми основаниями. Метод эвапорации был впервые применен в США и Германии (метод Копперса).

Перед очисткой сточных вод от фенола эвапорацией требуется предварительное удаление из воды NH_3 , H_2S и CO_2 . Они либо повышают pH воды (NH_3), что способствует диссоциации фенолов и прекращению их отгонки в таком состоянии, либо понижают pH (H_2S , CO_2), отгоняясь вместе с фенолом, нейтрализуя раствор щелочи, который перестает поглощать фенол.

Рассмотренным методом можно снизить содержание летучих с водяным паром фенолов до 150-200 мг/л, степень обесфеноливания составляет от 80 % до 90 %. В качестве его достоинств следует отметить: компактность установки, простоту эксплуатации, полную автоматизацию, отсутствие контакта сточной воды с реагентами. Недостатки: низкая эффективность обесфеноливания воды, значительный расход щелочи и водяного пара, потери фенола в процессе отгонки летучего аммиака.

Экстракционный метод извлечения фенолов заключается в регенерации их с помощью различных органических растворителей: бутилацетата, диизопропилового эфира, бензола, бутилового спирта, диэтилового эфира, феносольвана (смеси бутилацетата с другими ацетатами или спиртами). Чаще применяется бензол (коэффици-

ент распределения $K_p=2,2$), диизопропиловый эфир ($K_p=45$), фено-сольван ($K_p=49$). В состав установки экстракции входят отстойники, экстракторы, ректификационные колонны (для регенерации экстрагента), теплообменники и др. аппаратура. Достоинства метода: высокая, до 98 %, эффективность очистки, возможность извлечения нелетучих фенолов. Недостатки: высокая стоимость, громоздкое аппаратурное оформление. Доля расходов на экстрагент достигает 30 % в себестоимости очистки.

На рисунке 12 приведена схема очистки фенольных сточных вод, образующихся в совместном производстве фенола и ацетона.

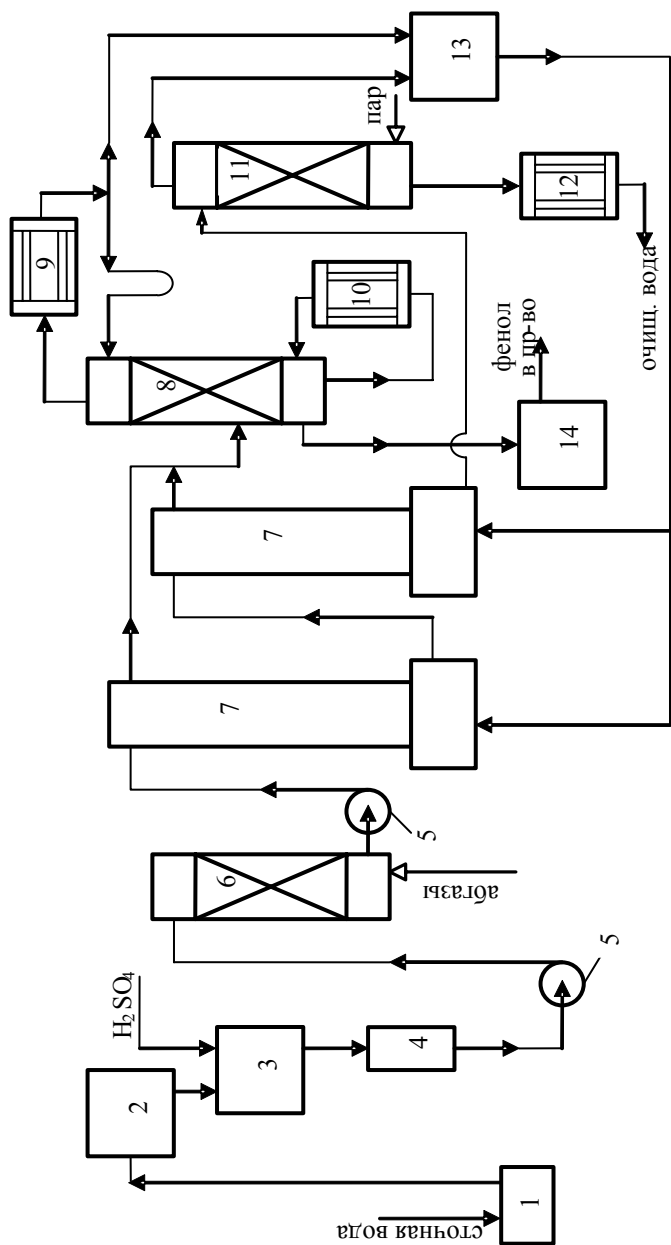
Сточные воды, содержащие до 30 г/л фенола, подаются на локальную очистку, которая заключается в экстракции фенола диизопропиловым эфиром или ацетофеноном.

Предварительно сточные воды из сборника 1 через напорный бак 2 поступают в резервуар 3, где подкисляются серной кислотой до $pH=1$, а затем направляются через усреднитель 4 насосом 5 на орошение абсорбционной колонны 6 для извлечения летучих веществ из абгазов.

Экстракция фенола производится в двух последовательно работающих пульсационных экстракционных колоннах 7 с прерывистой подачей экстрагента. Соотношение эфира и сточной воды составляет 1:3, степень извлечения фенола из сточных вод при использовании диизопропилового эфира достигает 99,3 %, ацетофенона - 99,6 %.

Экстракт из двух экстракционных колонн, насыщенный фенолом, поступает в насадочную ректификационную колонну 8 для регенерации экстрагента. Пары эфира из колонны направляются в конденсатор 9, а затем в емкость эфира 13, откуда вновь возвращаются на экстракцию. Часть сконденсированных паров возвращается в виде орошения в колонну 8. Регенерированный фенол собирается в ёмкость 14 и направляется в производство.

Обесфеноленная вода подвергается отпарке от эфира в отпарной колонне 11 и после охлаждения в холодильнике 12 сбрасывается в канализацию для дальнейшей биологической очистки. Выделившийся в дистиллате экстрагент собирается в емкости 13 и возвращается на процесс экстрагирования в колонны 7.



1-сборник сточных вод; 2-напорный бак; 3-резервуар для подкисления сточных вод; 4-усреднитель; 5-насосы; 6-абсорбер; 7-экстракционные колонны 8-ректификационная колонна; 9-конденсатор; 10-кипятильник; 11-отпарная колонна; 12-холодильник; 13-емкость для экстрагента (эфира); 14-емкость для фенола

Рисунок 12– Принципиальная схема обесфеноливания сточных вод производства фенола и ацетона

Конечным этапом удаления фенолов является *биологическая очистка*. ПДК фенолов на биологическую очистку в аэротенках составляет 1000 мг/л, в биофильтрах – 100 мг/л. Процесс проводят по одно- или двухступенчатым схемам. Если в сточных водах присутствуют наряду с фенолами роданиды и цианиды, что имеет место в коксохимических производствах, то биологическую очистку надо применять в несколько ступеней. При этом на I ступени очищать от фенолов с помощью фенолразрушающих бактерий, на II - от роданидов и цианидов с помощью роданразрушающих бактерий, на III - происходит окончательная доочистка сточных вод. Преимуществом многоступенчатых схем является возможность использования на I и II ступенях предварительно адаптированных фенол- и роданразрушающих культур, так называемый “микробный” метод очистки, позволяющий очищать сточные воды, содержащие до 2000 мг/л фенолов и до 1000 мг/л роданидов.

При двухступенчатой схеме очистки степень извлечения фенолов составляет от 99,1 % до 99,8 %. Для доочистки фенольных сточных вод, прошедших физико-химическую очистку, кроме биологического метода можно использовать адсорбцию, ионный обмен, озонирование, хлорирование. Известны работы по электрохимическому окислению фенолов.

Адсорбция является эффективным регенеративным методом обесфеноливания сточных вод. Сорбентами могут служить активные угли, кокс, зола, шлаки и др. После насыщения уголь регенерируют при 70°C бензолом, фенольно-бензольный раствор обрабатывают щелочью и очищенный бензол вновь используют в процессе. Из регенерированного угля бензол отгоняют с водяным паром и уголь вновь используют для очистки воды. После 15 циклов адсорбции-десорбции уголь подвергают термической регенерации при 800°C.

Метод адсорбции успешно используют для извлечения фенола из воды после установок экстракционного обесфеноливания.

Для доочистки сточных вод коксохимических заводов применяют органические *ионообменники* - пермутит и вофатит. Иониты могут извлекать мешающие примеси, в частности, роданиды, тиосульфаты, цианиды. С помощью катионита КУ-2 в Н-форме из сточных вод удаляют фенолы, анионитом АН-2Ф в ОН-форме – роданиды, тиосульфаты, цианиды и др. соли.

Перспективным методом доочистки фенольных сточных вод является *озонирование*. Процесс идет при $\text{pH}=12$, температуре от 50°C до 55°C , при этом концентрация фенолов снижается с 200-300 мг/л до 0,1-0,2 мг/л.

Контрольные вопросы

1. Характеристика фенольных сточных вод.
2. Основные стадии и методы очистки сточных вод от фенолов.
3. Пароциркуляционный метод извлечения фенолов из воды.
4. Экстракция фенолов из воды.
5. Схема обесфеноливания сточных вод производства фенола и ацетона.
6. Методы доочистки воды от фенола

2.8 Удаление из воды солей тяжелых металлов

Во многих отраслях промышленности перерабатываются или применяются различные соединения хрома, цинка, меди, никеля, свинца, ртути и др. вещества, что ведет к загрязнению ими водных объектов.

Сточные воды, содержащие ионы тяжелых металлов (Fe^{2+} , Cr^{6+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Sn^{2+} , Cu^{2+} и др.), образуются на предприятиях машиностроительной, металлургической, металлообрабатывающей, полиграфической, химической промышленности, горнообогаительных фабрик в цехах нанесения металлических покрытий и окраски. При этом при промывке изделий образуются малоконцентрированные сточные воды, а концентрированные стоки представляют собой отработавшие растворы.

Сточные воды гальванических производств являются одними из наиболее опасных загрязнителей окружающей среды. Предельно допустимые концентрации различных солей тяжелых металлов в воде колеблются от нескольких мг/л до тысячных долей мг/л. Наименьшие значения ПДК, составляющие тысячные и десятитысячные доли мг/л, имеют ртуть и ее соли, трехвалентный хром, соли кадмия.

Значения минимальных ПДК для некоторых ионов металлов приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Минимальные значения ПДК для ионов металлов

Наименование иона	Be ²⁺	Hg ²⁺	Cd ²⁺	Ag ⁺ Sb ³⁺	Ni ²⁺ , Cu ²⁺ Pb ²⁺ , Cr ⁶⁺	Cr ³⁺	Zn ²⁺ Co ²⁺
ПДК _{min} , мг/л	0,0002	0,005	0,01	0,05	0,1	0,5	1,0

Согласно конвенции по предотвращению загрязнения морей вредными отходами полностью запрещается сбрасывать в моря и океаны отходы производства, содержащие ртуть, кадмий; при условии тщательного контроля - отходы, включающие вещества, содержащие цинк, медь, свинец и др.

Решение проблемы предотвращения загрязнения водоемов сточными водами, содержащими ионы тяжелых металлов, может заключаться только в переходе на малоотходную систему производства на базе замкнутого цикла в едином технологическом блоке.

Природоохранные технологии в гальванике в последние годы развиваются в следующих направлениях: регенерация отработанных электролитов и технологических растворов, извлечение из них ценных компонентов, снижение водопотребления, очистка сточных вод гальванических производств, использование осадков, образующихся при этой очистке.

Важнейшим ресурсосберегающим направлением совершенствования гальванических производств является *снижение водопотребления*. Основой этой системы является организация каскадной промывки, при которой вода из ванн улавливания используется для подпитки гальванических ванн. Это исключает образование сточных вод, сокращает расход воды на промывку, в частности, после хромирования в 10-100 раз, что обуславливает возможности создания замкнутых систем водопользования, экономит химические реактивы. Система окупается за 1-2 года.

Регенерация отработанных электролитов и технологических растворов позволяет предотвратить сброс их на очистные сооружения, что уменьшает расход реагентов, количество образующегося токсичного осадка, и обеспечивает значительное увеличение срока службы раствора.

Выделение ценных компонентов из отработанных электролитов и технологических растворов снижает загрязнение водных объектов и позволяет вернуть в производство эти компоненты.

Однако наиболее важным и перспективным направлением в области снижения экологической опасности гальванических произ-

водств является *совершенствование действующих технологий* очистки сточных вод и *внедрение новых*, которые обеспечивают выполнение современных стандартов, возврат воды в оборотный цикл, формирование утилизируемых осадков.

Для очистки сточных вод от солей тяжелых металлов применяют химические, физико-химические (ионный обмен, адсорбция, коагуляция, обратный осмос, ультрафильтрация, магнитная обработка, гальванокоагуляция), термические, биохимические, электрохимические (электрокоагуляция, электродиализ, электрохимическое восстановление) методы.

Ввиду многообразия гальванических технологических процессов на предприятиях в настоящее время чаще всего сточные воды подвергают очистке объединенным потоком, что значительно усложняет регенерацию металлов из смешанных шламов.

Для обеспечения эффективной очистки сточные воды необходимо разделять по видам загрязнений и производить очистку каждого из потоков в отдельности. Причем способы обработки таких потоков могут существенно различаться.

До настоящего времени наибольшее распространение получили методы очистки с использованием *химических реагентов*, позволяющих перевести токсичные соединения в менее токсичные или практически полностью выделить их из сточной воды в виде гидроксидов, карбонатов, сульфидов и других малорастворимых соединений. Выбор того или иного реагента для обработки сточных вод зависит от состава и концентрации примесей, расхода сточных вод, значения pH и др.

Осаждение металлов производится, как правило, одновременно с *нейтрализацией*. В качестве реагентов применяют едкий натр, известь, соду, сульфид натрия, феррохромовый шлак. Процесс осаждения можно разделить на два этапа:

- перевод ионов металлов в нерастворимые и труднорастворимые соединения, т.е. образование твердой фазы;
- седиментация - отделение твердой фазы от жидкой под действием силы тяжести.

Первый этап происходит в реакторах, второй в отстойниках, осветлителях, фильтрах. Процессу седimentации предшествует, как правило, флокуляция или коагуляция, т.е. обработка раствора реагентами, способствующими образованию крупных хлопьев и быстрому их осаждению.

Для обезвреживания *хромсодержащих сточных* вод используют серную кислоту, биосульфит или сульфит натрия, железосодержащие реагенты (железный купорос, отработавшие травильные растворы, железная стружка). При этом происходит восстановление шестивалентного хрома. Для обезвреживания хроматов путем перевода их в труднорастворимые соединения чаще всего используют соединения бария - твердый карбонат бария, гидроксид бария или раствор хлорида бария. Получающийся в результате реакции хромат бария BaCrO_4 легко осаждается в нейтральной или слабокислой среде и хорошо отдает воду при обезвоживании. Однако стоимость очистки соединениями бария очень высока из-за дороговизны реагентов.

В производственных стоках может присутствовать *металлическая ртуть*, неорганические и органические ее соединения. Из неорганических соединений ртути наиболее известны: оксид – HgO , хлорид (сулема) – HgCl_2 , сульфат – HgSO_4 , сульфид (киноварь) – HgS , нитраты, цианиды, цианаты и др. Металлическую ртуть удаляют отстаиванием и фильтрованием. Ртутьсодержащие соединения осаждают сульфидом натрия с последующим коагулированием образующегося сульфида ртути хлоридом железа. Очистка может быть осуществлена смешанной солью – сульфидом железа и сульфатом бария. Для выделения из сточных вод ртути можно использовать восстановление сульфидом железа, гидросульфидом натрия, гидразином, железным порошком, газообразным сероводородом и др.

Для очистки от *соединений цинка, меди, никеля, свинца, кадмия, кобальта* кислые воды обрабатывают оксидом кальция и гидроксидом натрия, которые связывают ионы указанных металлов в труднорастворимые соединения. Состав солей зависит от pH среды. Более глубокая очистка достигается обработкой сульфидом натрия.

Схема реагентной очистки от ионов тяжелых металлов приведена на рисунке 13.

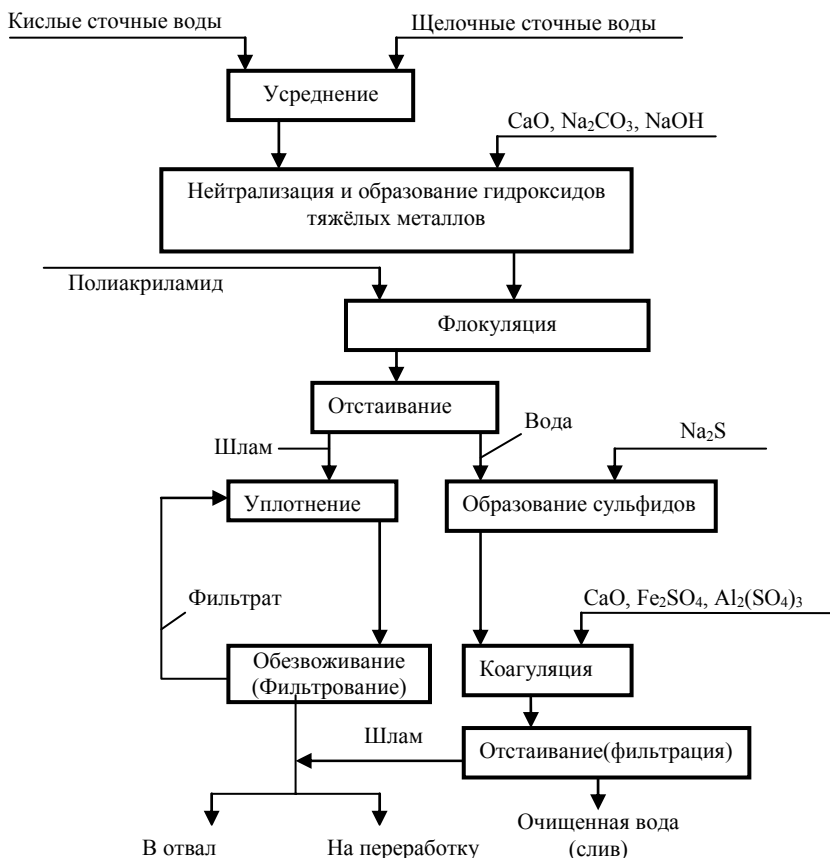


Рисунок 13 – Схема реагентной очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов

Кислые и щелочные сточные воды усредняются, а затем подвергаются нейтрализации известью, едким натром или содой. При этом образуются гидроксиды тяжелых металлов, для лучшего осаждения которых добавляется полиакриламид, в результате флокуляции интенсифицируется последующий процесс отстаивания. Выделенный шлам подвергается уплотнению и обезвоживанию фильтрованием. Фильтрат возвращается на стадию уплотнения. Шлам идёт в отвал или на переработку.

Вода после отстаивания обрабатывается сульфидом натрия, образующиеся сульфиды имеют меньшую растворимость по сравнению с другими солями и легче отделяются от воды. Для интенсификации процесса отстаивания осуществляют коагуляцию, добавляя сульфаты алюминия и железа, а также известь. Крупные скоагулированные хлопья взвесей подвергаются отстаиванию либо фильтрованию.

Недостатком такой очистки является образование большого количества труднообезвоживаемого шлама, кроме того, очищенная вода содержит большое количество солей кальция, поэтому её трудно использовать в оборотном водоснабжении. Исходя из этого, предложено обрабатывать слив после отстаивания (фильтрования) последовательно хлоридом кальция и содой. При этом происходит осаждение карбонатов металлов с карбонатом кальция. Образующиеся кристаллические осадки карбонатов металлов имеют незначительный объём и легко обезвоживаются. Одновременно происходит умягчение воды слива, что создаёт возможность использования её в системе оборотного водоснабжения.

Однако реагентный метод, хотя и даёт высокую степень очистки по многим компонентам, не свободен от недостатков. Не выделяются из воды соли щелочных и щелочноземельных металлов, обширно реагентное хозяйство, не происходит регенерации ценных компонентов, образуется большое количество шламов, трудно поддающихся утилизации.

Поэтому в последнее время все большее применение начинают находить *физико-химические* методы очистки и среди них, прежде всего, *ионный обмен*. Он используется для извлечения металлов из разбавленных растворов и позволяет регенерировать их, а сточные воды использовать в оборотном цикле, так как достигается высокая степень очистки.

Ионным обменом, например, регенерируют растворы из ванн хромирования, а также от процессов хроматирования.

Катионы трехвалентного хрома Cr^{3+} извлекают на Н-катионитах, а *хромат ионы* CrO_4^{2-} и *бихромат-ионы* $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ удаляют на анионитах АВ-17, АН-18П, АН-25 при $\text{pH}=1-6$.

Ионы меди извлекают из сточных вод катионитом КУ-1 при $\text{pH}=12-12,4$, регенерацию проводят 5 %-м раствором соляной кислоты. Из кислых сточных вод медь удаляют на сильнокислотных

катионитах КУ-2, КУ-2-8, их регенерируют (10-20) %-м раствором серной кислоты.

Ионы никеля можно извлечь на катионите КУ-2-8, регенерация осуществляется 20 %-м раствором серной кислоты.

Из природных ионитов для удаления ионов тяжелых металлов можно использовать глинистые материалы, например, бентонитовые глины. Предварительно обработанные глины с помощью механосинтеза наносятся на волокнистую матрицу из природного минерального материала – базальтового волокна. Синтезированный таким образом материал обладает большой обменной емкостью по отношению к ионам тяжелых металлов (Cr^{6+} , Pb^{2+} , Bi^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} и др.). Он гораздо дешевле ионообменных смол, легко регенерируется, отличается простотой аппаратного оформления и может конкурировать с другими методами удаления из воды солей тяжелых металлов.

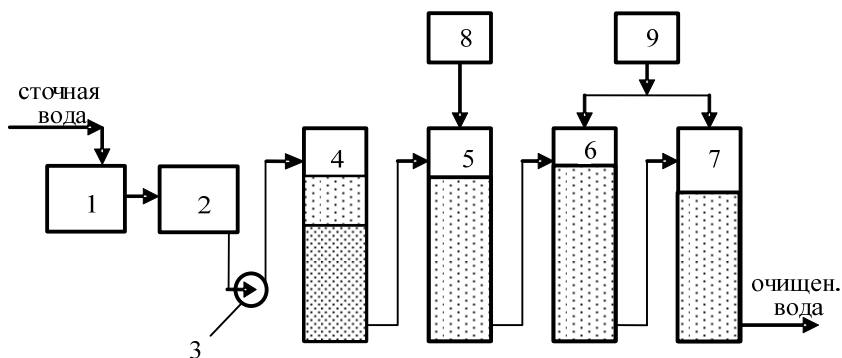
Однако традиционные методы ионного обмена требуют необходимости организации реагентного хозяйства для регенерации ионитов, возникает трудность вторичной переработки элюатов.

Схема очистки сточных вод гальванических производств на ионообменной установке приведена на рисунке 14.

Очистка осуществляется ионным обменом на одной ступени катионитового и двух ступенях анионитовых фильтров.

Сточная вода подаётся в отстойник 1 для удаления маслопродуктов и механических примесей, а затем в усреднитель 2. Тонкая очистка от механических и растворенных органических примесей осуществляется в двухслойном фильтре 4 с верхним слоем высотой 600 мм из сервоцита и гравия, а нижним – 1200 мм из активированного угля. Вода, подаваемая на ионообменную установку, не должна превышать содержание взвешенных веществ и ХПК 8 мг/л каждого. На Н-катионитовом фильтре 5 с высотой загрузки 1700 мм задерживаются катионы тяжелых металлов.

Первая ступень анионитовых фильтров 6 загружена слабоосновным анионитом высотой 1800 мм и предназначена для улавливания анионов сильных кислот (серной, соляной, азотной). Анионы слабых кислот (синильной, угольной, кремниевой, борной) задерживаются на второй ступени 7 сильноосновным анионитом (высота слоя смолы 1420 мм).



1 - отстойник для удаления механических примесей; 2 - усреднитель; 3 - насос; 4 - двухслойный фильтр; 5 - Н-катионитовый фильтр; 6, 7 – соответственно слабоосновной и сильноосновной анионитовый фильтры; 8, 9 – соответственно емкости регенерационных растворов соответственно соляной кислоты и щелочи

Рисунок 14 – Схема очистки сточных вод гальванического цеха от солей тяжелых металлов на ионообменной установке

Катионитовый фильтр регенерируют 10 %-м раствором соляной кислоты из емкости 8 , анионитовый – 5 %-м раствором едкого натра из емкости 9. Очищенная вода может быть возвращена в производство.

Для очистки стоков гальванических производств начинают применяться *обратный осмос и ультрафильтрация*.

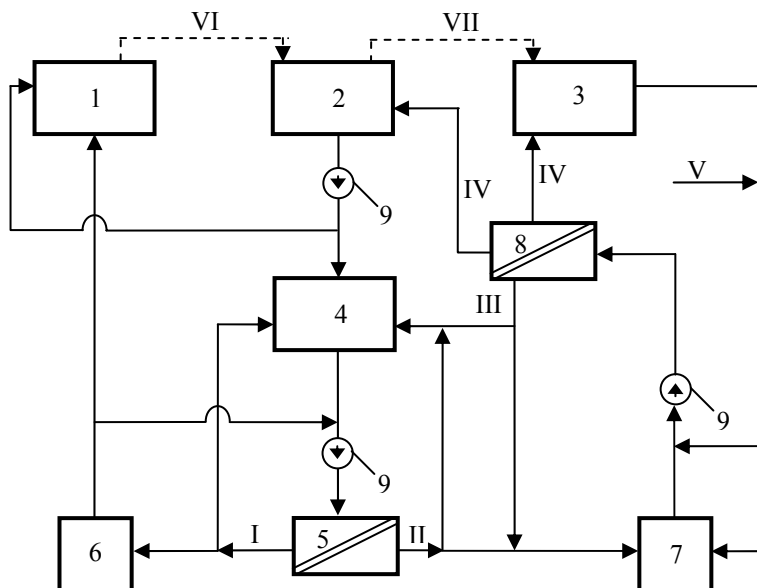
Мембранные методы обработки сточных вод являются универсальными, отпадает необходимость в реагентах, вводимых в воду, существенно уменьшается количество отходов, облегчается их утилизация.

На предприятиях нередко используются традиционные очистные сооружения, которые позволяют осуществить слив воды в канализацию, но не возврат на повторное использование. Для доочистки и глубокого обессоливания возможна дополнительная комплектация установки очистки узлом обратного осмоса и переход к замкнутому водообороту.

Технологический процесс очистки промывных вод гальваники включает в себя подготовку, где осуществляется корректировка pH, электрокоагуляцию для перевода растворимых тяжелых ме-

таллов в нерастворимую форму, тонкую очистку от взвешенных коллоидных примесей на тонкослойных модулях и системе фильтров. Глубокую очистку и обессоливание осуществляют методом обратного осмоса, позволяющего получить очищенную воду, которую можно повторно использовать в гальваническом производстве.

Схема регенерации никельсодержащего электролита с использованием обратного осмоса приведена на рисунке 15.



1–ванна электролитического никелирования; 2–первая ванна улавливания;
3–вторая ванна улавливания; 4–ёмкость промывного раствора;
5, 8–обратноосмотические аппараты соответственно первой и второй ступени обработки; 6, 7–ёмкости сбора соответственно концентрата и фильтрата; 9 – насос

I, II – потоки соответственно концентрата и фильтрата первой ступени обработки; III, IV – потоки соответственно концентрата и фильтрата второй ступени обработки; V – подвод деионизированной воды; VI, VII – перемещение деталей в процессе промывки

Рисунок 15 – Замкнутая схема регенерации никельсодержащего электролита

Применяется двух- или трехступенчатая схема обратноосмотического обессоливания с использованием высокопроизводительных мембран с селективностью по ионам тяжелых металлов не менее 99 %. Концентрат подвергается упариванию, выделенный никель можно использовать как вторичное сырье.

Деталь после ванны электролитического никелирования 1 поступает последовательно в ванны улавливания (промывки) 2 и 3. Первая ванная, как правило, непроточная, вторая – проточная.

Промывная вода из ванны 2 насосом 9 подаётся в ёмкость исходного раствора 4, откуда часть воды поступает на обработку методом обратного осмоса на аппарате типа "фильтр-пресс" 5, часть воды может быть возвращена в ванну никелирования 1 для приготовления электролита.

Фильтрат направляется в ёмкость для сбора фильтрата 7, а концентрат возвращается в бак 4. Циркуляция концентрата через обратноосмотический аппарат 5 продолжается до достижения содержания в нем сульфата никеля 15 г/л, после чего он перекачивается в ёмкость для сбора концентрата 6. По мере заполнения бака 6 производится дополнительное доконцентрирование, после корректировки раствор может быть возвращен в ванну никелирования 1.

В ёмкости для сбора фильтрата 7 объем раствора доводится до требуемого уровня водой второй ванны улавливания 3 и направляется на обработку в обратноосмотическую установку второй ступени 8. Фильтрат из этой установки поступает в первую ванну улавливания 2, для доведения промывной воды до требуемого объема, другая часть идёт на промывку детали в ванну улавливания 3. Концентрат возвращают на рециркуляцию в бак 7 до достижения содержания NiSO_4 2 г/л, после чего сбрасывается в бак 4.

В системе предусмотрена также подпитка замкнутой системы деионизированной водой.

Для удаления смеси ионов тяжелых (Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Cr^{6+} , Ag^+ , Zn^{+2} , Mn^{+2} , Cd^{+2} , Pb^{+2}) и щелочных (K^+ , Na^+ , Li^+) металлов с концентрацией 30 мг/л в Японии запатентован способ, предусматривающий вначале концентрирование этих стоков более чем в пять раз методом обратного осмоса, а затем фильтрование концентрата через колонку с хелатообразующей смолой, поглощающей ионы тяжелых металлов. Смола подвергается регенерации и может использоваться многократно.

Из других физико-химических методов очистки от ионов тяжелых металлов могут быть упомянуты жидкостная экстракция (для извлечения меди с последующей кристаллизацией в присутствии H_2SO_4), выпаривание (для регенерации соединений хрома после хромирования), кристаллизация, сорбция на доломитовых фильтрах (от катионов меди и свинца).

Выпаривание можно использовать в сочетании с восстановлением шестивалентного хрома до трехвалентного и перевод его в осадок в виде плохо растворимого гидроксида хрома. Однако при хранении на полигонах промышленных отходов гидроксид хрома (III) может растворяться под действием атмосферных осадков и при взаимодействии с природными окислителями переходить легкорастворимую соль шестивалентного хрома Na_2CrO_4 , а затем попадать в грунтовые воды.

Решить указанную задачу можно созданием локальных замкнутых систем водопользования на основе термодистилляционных (выпарных) установок. При этом промывные воды упариваются до необходимых концентраций, позволяющих вернуть концентрат в гальваническую ванну, а дистиллат – для промывки деталей и приготовления технологических растворов.

Известны сообщения об успешном применении *магнитной обработки* воды с целью интенсификации процессов очистки, для борьбы с накипеобразованием и инкрустацией. Магнитное поле влияет на ионы солей, присутствующих в воде, с образованием центров кристаллизации. Образующиеся при этом рыхлые осадки (шлам) можно удалять при продувке. По сравнению с другими методами магнитная обработка воды проста, дешева, безопасна, у нее малы эксплуатационные расходы.

Для очистки стоков гальванических производств от солей различных металлов предлагается новый оригинальный способ - *гальваноксагуляция*. Он основан на электрохимической обработке сточных вод в электрическом поле короткозамкнутой гальванопары, состоящей из электродов с различными стандартными потенциалами (E_n°) в водных растворах. Наиболее подходящими из них являются: Al ($E_n^\circ = -1,662$ В), Fe ($E_n^\circ = -0,44$ В), Cu ($E_n^\circ = +0,337$ В), кокс ($E_n^\circ = +0,36$ В). При этом электрохимическое растворение происходит без внешнего источника тока за счет работы короткозамкнутого элемента (Fe-C, Fe-Cu, Al-C), помещенного в раствор. За счет раз-

ности электрохимических потенциалов поляризуются железные (алюминиевые) аноды и переходят в раствор, медь или кокс являются катодом. Впервые в нашей стране метод начал применяться с 1984 г. после разработки аппарата, получившего название гальванокоагулятора. Процесс осуществляется в проточных аппаратах барабанного типа. При гальванокоагуляции одновременно действуют: катодное осаждение металлов, восстановление поливалентных анионов (хроматов), сорбция, коагуляция, образование ферритов металлов и включений (клотратов).

Электрохимические процессы в гальванокоагуляторе характеризуются рядом особенностей:

- окислительно-восстановительные процессы на аноде и катоде осуществляются во всем объеме очищаемой жидкости за счет множественной работы электрического тока большого количества гальванопар;

- в объеме очищаемого раствора образуются ферромагнитные частицы (ФМЧ) железа типа магнетита и лепидокрокита, имеющие большую поверхность и обладающие высокой коагуляционной и сорбционной способностью;

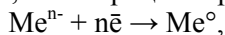
- загрязнения очищаемых стоков взаимодействуют с ФМЧ в процессах сорбции, коагуляции, ферритообразования.

Важную роль в физико-химических процессах гальванокоагуляции играет кислород, поэтому необходимо предварительное и максимальное насыщение их кислородом воздуха за счет введения шестивалентного хрома, пиролюзита, озона или процесса аэрирования, что позволяет достичь высокой степени очистки стоков от ионов двухвалентного железа, цинка, никеля, свинца, кадмия, имеющих более высокий pH начала гидратообразования.

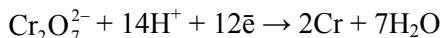
Для максимального извлечения ионов цветных и тяжелых металлов pH очищенных растворов перед подачей их на конечную фильтрацию pH должно быть в пределах 8-8,5, для чего требуется подщелачивание раствора.

В процессе растворения железа Cr^{6+} восстанавливается до Cr^{3+} , а Cr^{3+} , в свою очередь, образует с железом нерастворимые соединения типа ферритов (MeFe_2O_4). Железо используется в виде стружки от токарных и строгальных станков, кокс в виде кусков размером 20-50 мм. Догрузка аппарата в неделю: 150 г/м³ железа, 180 г/м³ алюминия, 2 кг кокса.

Из электрохимических методов для удаления из воды солей тяжелых металлов используют катодное восстановление, с помощью которого можно осадить на катоде и рекуперировать ионы Pb^{2+} , Sn^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , As^{3+} , Cr^{6+} . Процесс происходит по схеме:



при восстановлении хрома реакция протекает при $\text{pH}=2$, плотности тока $0,2 - 2 \text{ А/дм}^2$:



Электродиализом можно опреснять соленые воды и очищать промышленные сточные воды от катионов металлов, которые в виде щелочей выделяются в катодной камере электролизера.

Небольшие количества железа, цинка, меди, марганца и др. металлов в присутствии биогенных элементов окисляются биохимическим путем тионовыми бактериями до сульфатов.

Технико-экономическое сравнение различных вариантов очистки промывных вод цехов электролитических покрытий показывает, что локальная очистка оказывается более целесообразной, чем совместная по экономическим показателям, а также с учетом меньшего воздействия на окружающую среду.

Контрольные вопросы

1. Тяжелые металлы и их действие на водные объекты.
2. Направления совершенствования гальванических производств с целью уменьшения сточных вод и их загрязненности.
3. Методы очистки сточных вод от тяжелых металлов.
4. Схема реагентной очистки от ионов тяжелых металлов.
5. Физико-химические методы очистки от ионов металлов.
6. Схема очистки сточных вод гальванических производств на ионообменной установке.
7. Схема регенерации никельсодержащего электролита с использованием обратного осмоса.

2.9 Очистка сточных вод от цианидов и мышьяка

Сточные воды, содержащие растворенные соли неорганических кислот, в том числе цианиды и соединения мышьяка, образуются на предприятиях обогащения руд цветных металлов, на заводах цветной металлургии, в гальванических производствах разных

отраслей машиностроительной и металлообрабатывающей промышленности, в коксохимических производствах и др.

Цианистые и мышьяковистые соединения относятся к одним из наиболее токсичных загрязнителей сточных вод. ПДК этих соединений колеблется от десятых до сотых долей мг/л.

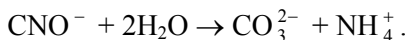
Для очистки сточных вод от цианидов и мышьяка применяют химические, физико-химические, электрохимические и биохимические методы. До настоящего времени наибольшее распространение находит реагентная очистка.

Химические методы обезвреживания сточных вод основаны на переводе токсичных *соединений циана* в нетоксичные и удалении токсичных веществ из реакционной среды.

Обезвреживание циансодержащих сточных вод рекомендуют проводить известковым молоком и хлорсодержащими реагентами (жидкий хлор, гипохлориты кальция и натрия, хлорная известь и пр.). Количество щелочи должно обеспечивать поддержание pH сточных вод в пределах 10,5-11. Дозу активного хлора принимают равной 3,5 части по массе на 1 часть циана. Окисление цианидов до цианатов происходит в одну ступень за счет атомного кислорода в момент его выделения из окислителя:

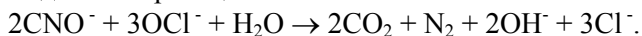


образовавшиеся цианаты легко гидролизуются до карбонатов:



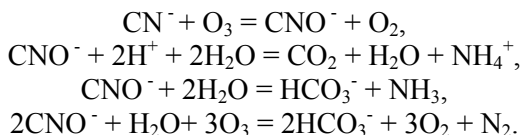
Гидролиз идет в кислой среде и при аэрации воды. Поэтому перед отстойниками циансодержащие воды подкисляют до pH=5,3.

В двухступенчатом процессе цианиды окисляются до N₂ и CO₂. На второй ступени вводят дополнительное количество окислителя и образовавшийся на первой ступени цианат-ион при pH=8-11 окисляется далее по реакции:



Хлор и его соединения достаточно универсальны при очистке от цианидов, основным недостатком является необходимость де-хлорировать остаточный активный хлор. Для очистки от цианидов возможно также применение марганцевокислого калия и пероксида водорода.

Полное окисление цианидов достигается озоном. Озон реагирует с цианидами в слабощелочной среде быстро и полностью, образуя первоначально менее токсичные цианаты. Последние могут гидролизоваться в воде или окисляться далее:



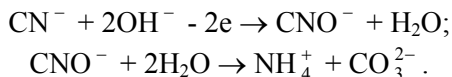
Сначала окисляются свободные цианиды, а затем связанные с металлами комплексы. Процесс озонирования идет при pH=10,5-13.

Более перспективны для очистки от цианидов *физико-химические методы* - ионный обмен, обратный осмос. При *ионообменной очистке* простых и комплексных цианидов их извлекают на анионитах.

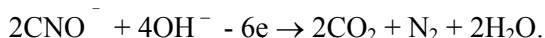
Поглощение цианидов из щелочных сточных вод проводят анионитами в солевой форме, при этом одним из продуктов реакции обмена является синильная кислота HCN. В то же время сорбция цианидов из нейтральных и кислых сред анионитами, например АН-260 в гидроксильной форме идет с образованием воды, а емкость анионитов в гидроксильной форме выше, чем в солевой. Регенерируют анионит (3-4) %-ым раствором аммиака.

На *обратноосмотических мембранах* задерживается от 85 % до 90 % цианистых соединений.

При значительных концентрациях циана в сточных водах целесообразно применение *электрохимической очистки*. При электролизе щелочных вод, содержащих цианиды, на аноде происходит окисление цианид-ионов с образованием цианат-ионов и дальнейшим их электрохимическим окислением до конечных продуктов:



Окисление может быть проведено и с образованием азота:



Для повышения электропроводности сточных вод и снижения расхода энергии в воду добавляют NaCl. Анод изготавливают из графита, катод из стали. Степень очистки приближается к 100 %. Разрушение цианидов происходит за счет электрохимического окисления на аноде в результате разложения NaCl.

Очистку от цианидов при их совместном присутствии с роданидами, что имеет место в коксохимических производствах, можно проводить *биохимическим путем* на двухступенчатой установке. На первой ступени окисляются органические загрязнения, (в первую

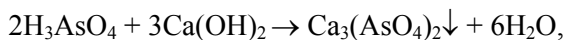
очередь фенолы), а на второй с помощью роданразрушающих бактерий - роданиды и цианиды.

Преимуществом многоступенчатой очистки является возможность использования на первой и второй ступенях предварительно адаптированных фенол- и роданразрушающих культур, так называемый «микробный» метод очистки. Однако применение указанного метода в нестерильных условиях затруднено, т.к. в складывающемся биоценозе некоторые выведенные культуры могут быть вытеснены другими.

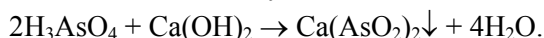
Для удаления мышьяка применяют химические, физико-химические, электрохимические методы в сочетании с механическим отстаиванием и фильтрованием.

Для очистки больших объемов сточных вод с высоким содержанием мышьяка практическое применение нашел метод *химического его осаждения* в виде труднорастворимых соединений (арсенаты и арсениды щелочноземельных и тяжелых металлов, соли ортомышьяковой (H_3AsO_4) и метамышьяковистой (H_3AsO_3) кислот, сульфиды и триоксид мышьяка).

Очистку от кислородсодержащих соединений мышьяка осуществляют известковым молоком, при этом в зависимости от pH, температуры, расхода реагента выпадают в осадок арсенаты и арсениды различного состава:



или

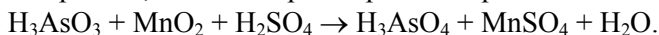


Одновременно при наличии в воде ионов тяжелых металлов происходит осаждение этих металлов в виде аналогичных солей, а степень очистки от мышьяка повышается.

Из сильно кислых растворов мышьяк осаждают сульфидом натрия, сероводородом. Сульфидно-щелочные стоки от мышьяка очищают сульфатом железа (железным купоросом). Однако растворимость этих соединений в воде довольно велика поэтому последующая стадия очистки из осветленной воды осуществляется с применением железа или фосфата. При этом образуются труднорастворимые осадки арсената железа. Наиболее глубокая очистка достигается путем концентрации мышьяка в виде твердого раствора на осадке фосфата кальция, образующемся при взаимодействии фосфорной кислоты с $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Фосфатный метод применим при исходном содержании мышьяка в воде не более 100 мг/л.

Соединения пятивалентного мышьяка удаляются из сточных вод лучше, чем трехвалентного. Трехвалентный мышьяк перед осаждением окисляют до пятивалентного, так как осадок последнего менее растворим и его хранение дешевле. В качестве окислителей используют хлорную известь, гипохлоритную пульпу, пероксид водорода, азотную кислоту, озон, пиролюзит и др.

Пиролюзит – природный материал, состоящий в основном из диоксида марганца, в кислой среде протекает реакция:



После окисления мышьяка проводят его осаждение в виде арсенита марганца при нейтрализации известковым молоком до pH=6-9. Образовавшийся осадок отфильтровывают и захоранивают в водонепроницаемых траншеях.

Стоки с небольшой концентрацией мышьяка окисляют путем *фильтрации* через слой пиролюзита. Осаждение проводят известковым молоком в присутствии фосфат-ионов.

Пиролюзит кроме окислительных обладает еще сорбционными свойствами. Окислительная способность диоксида марганца постепенно снижается в результате сорбции и заиливания зерен пиролюзита. Для активации пиролюзит обрабатывают концентрированной серной кислотой или едким натром. Кислота меньше десорбирует мышьяк, но полнее растворяет шлам, образующийся на поверхности пиролюзита.

При малой концентрации можно извлечь мышьяк из воды фильтрованием через *ионитовый фильтр* или *сорбцией* на активном угле.

Для удаления из сточных вод трехвалентного мышьяка можно использовать катодное *восстановление* с осаждением на катоде и дальнейшей рекуперацией.

Контрольные вопросы

1. Характеристика сточных вод с цианидами и соединениями мышьяка.
2. Методы очистки сточных вод от цианидов.
3. Химические методы обезвреживания цианистых стоков.
4. Методы очистки сточных вод от мышьяка.
5. Очистка от цианистых и мышьяковистых соединений при их совместном присутствии.

2.10 Рекуперация отработанных минеральных кислот

Кислоты (серная, соляная, азотная) относятся к широко распространенному виду загрязнений производственных сточных вод. Они встречаются не только в стоках специализированных кислотных заводов, но и в сточных водах ряда предприятий, потребляющих большое количество кислот. Это нефтеперерабатывающие заводы, металлообрабатывающие и машиностроительные предприятия, заводы по производству нитропродуктов, азотных удобрений, суперфосфата и др. Иногда кислоты являются лишь сопутствующими загрязнителями, иногда основными. Устранение кислот, а тем более их регенерация, связаны с рядом серьезных затруднений.

Серная кислота широко применяется в промышленности, в связи с чем ее производство предусматривается в комплексе с ее потребителями - производством суперфосфатных и сложных удобрений, фосфорной и соляной кислот, нитропродуктов и др. В зависимости от технологии и метода получения серной кислоты (нитрозный или контактный) удельное количество воды, находящейся в обороте, составляет 45-90 м³/т кислоты. Основное количество воды отводится от промывного (40 %) и сушильно-абсорбционного отделений (55 %).

Оборотная вода загрязнена кислотой в пределах от 0 до 50 мг/л, в аварийных ситуациях до 0,2-1,5 г/л, содержание взвешенных веществ в ней составляет до 100 мг/л, сульфата железа 5-10 мг/л, а общее солесодержание 0,5-0,8 г/л.

Сточные воды в производстве *соляной кислоты* в основном поступают от холодильников и содержат 1-2 г/л соляной кислоты.

Для очистки сточных вод от минеральных кислот применяют химические, электрохимические, термические методы.

Наиболее распространенным способом удаления серной, а также соляной и фосфорной кислот из сточных вод является метод *химической нейтрализации* различными нейтрализующими агентами - известковым молоком, содой, щелочью, молотым известняком. Реагенты выбирают в зависимости от состава и концентрации кислот сточной воды. При этом учитывают, будет ли в процессе образовываться осадок или нет.

Различают три вида кислых сточных вод, содержащих:

- с слабые кислоты (H_2CO_3 , CH_3COOH);
- сильные кислоты (HCl , HNO_3);
- серную и сернистую кислоты.

Для нейтрализации первых двух видов сточных вод может быть использован любой вышеназванный реагент, соли этих кислот хорошо растворимы в воде. Для третьего вида используют известковое молоко, в осадок выпадает плохо растворимый гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Предотвращение забивки трубопроводов гипсом достигается увеличением скорости движения нейтрализованных вод или добавлением специальных умягчителей.

Для нейтрализации сточных вод, содержащих соляную кислоту, предпочтительно применять известняковые или доломитовые фильтры, можно использовать твердые отходы производства (шлак, зола). Выделяющиеся соли растворимы в воде и не образуют на поверхности загрузочного материала пленки, препятствующей процессу нейтрализации. Высота загрузочного слоя 1,2 м, крупность частиц материала 4-6 см.

Однако основным реагентом для нейтрализации кислот является гидроксид кальция, вводимый в виде пушенки или известкового молока, получаемых при гашении товарной извести.

В качестве реагентов для нейтрализации кислых сточных вод гальванических производств (отработанные травильные растворы), окрасочных и термических отделений различных отраслей машиностроения используются известь, гипохлорит натрия.

В процессах травления при производстве стальных труб, алюминиевого профиля и различных изделий образуются кислые и щелочные отработанные травильные растворы (ОТР). Предложено кислые ОТР завода стальных конструкций, содержащих соляную кислоту, хлориды двух- и трехвалентного железа, подвергать *нейтрализации* щелочным травильным раствором завода алюминиевых конструкций, содержащим гидроксид натрия и алюминат натрия. Основным условием взаимной нейтрализации является обеспечение точного дозирования смешиваемых растворов, позволяющего достичь $\text{pH}=7-7,5$. В результате химической реакции нейтрализации находящиеся в воде растворенные железо и алюминий переходят в нерастворимые гидроксиды, которые удаляются фильтрованием.

В процессе электродиализа происходит непрерывный переход ионов SO_4^{2-} из катодной камеры в анодную, образование и концентрирование в этой камере серной кислоты. Таким образом удаляют H_2SO_4 из отработанных травильных растворов. Аноды изготавливают из стали. При использовании многокамерного электродиализатора с

многократной циркуляцией отработанного раствора можно достичь практически полное извлечение H_2SO_4 из раствора, содержащего 40-70 г/л свободной серной кислоты.

Применение метода электродиализа обеспечивает регенерацию азотной и плавиковой кислот из отработанных травильных растворов хромовой кислоты (в трехкамерном электролизере), а также растворов, содержащих серную и полифосфорные кислоты, соли железа и др.

Однако реагентные методы, позволяя очистить воду от кислот, не возвращают их в производство.

Из *электрохимических методов* для регенерации кислот используются электродиализ, регенерация серной кислоты осуществляется в двухкамерном электродиализаторе с анионитовой мембраной. Раствор, содержащий серную кислоту, помещается в катодную камеру, в анодную заливается слабый раствор кислоты (рисунок 16).

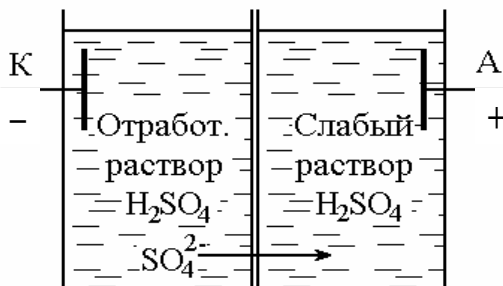


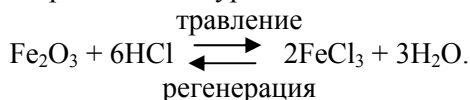
Рисунок 16 - Схема регенерации серной кислоты методом электродиализа

Термическими методами из отработанных травильных растворов можно выделить как сам раствор, так и его компоненты.

На предприятиях черной металлургии в настоящее время наиболее распространено сернокислотное, а в перспективе - солянокислотное травление. Регенерация сернокислотных ОТП обычно производится на *вакуумкристаллизационной* (купоросной) *установке*, на которой одновременно с концентрированием раствора происходит кристаллизация железного купороса. На купоросные установки поступают ОТП, содержащие 5 % H_2SO_4 и 25 % FeSO_4 . Маточный раствор после выделения железного купороса содержит от 6,5 % до

7 % FeSO_4 и от 14 % до 16 % H_2SO_4 , его можно вернуть в процесс травления.

При солянокислом травлении помимо улучшения технологических показателей (более высокого качества протравленного металла и более высокой скорости травления) значительно улучшаются и экономические показатели за счет регенерации соляной кислоты и получения в товарном виде оксида железа. В общем виде оба процесса могут быть представлены уравнением:

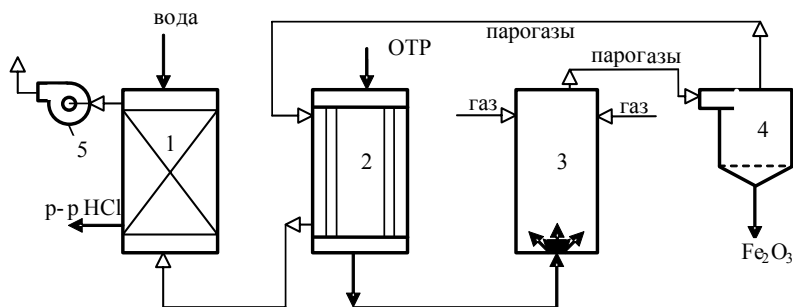


Регенерация солянокислых ОТР производится *термическим методом* на установке, в состав которой входят:

- моечный рекуператор для выпаривания воды из отработанного травильного раствора и получения необходимой его концентрации;
- печь для упаривания раствора;
- циклон для отсева взвешенных частиц оксида железа;
- абсорбционная колонна для улавливания паров соляной кислоты;
- технологический вентилятор для создания разрежения в системе.

Схема термической регенерации отработанных травильных растворов приведена на рисунке 17.

Отработанные травильные растворы подвергаются упариванию в моечном рекуператоре 2 за счёт тепла парогазов, отходящих из печи 3, а затем подаются через три сопла в печь 3. Туда же через четыре тангенциально расположенные горелки поступает коксодобываемый газ. В печи при температуре от 400°C до 430°C раствор выпаривается, в паровую фазу переходит соляная кислота и частички оксида железа Fe_2O_3 . Парогазы проходят спаренный циклон 4, в котором отделяются взвешенные частицы оксида железа, и моечный рекуператор 2, где нагревают и частично упаривают травильный раствор.



1 - абсорбер; 2 - моечный рекуператор (теплообменник);
3 - печь; 4 - циклон; 5 - вентилятор технологический

Рисунок 17 - Схема термической регенерации отработанных травильных растворов

Из рекуператора парогазы поступают в нижнюю часть абсорбционной колонны 1, орошаемую подкисленной промывной водой от ванны холодной промывки травильного агрегата. Технологический вентилятор 5 создаёт разрежение в системе и осуществляет выброс в атмосферу продуктов горения газов и паров воды. Получаемая в нижней части абсорбера соляная кислота с концентрацией 200 г/л возвращается в процесс травления

В качестве материала для оборудования и трубопроводов, соприкасающихся с солянокислыми растворами, применяют фторопласт-4, полиэтилен, полипропилен, пентапласт. Для перекачивания соляной кислоты используют графитопластовый насос типа ЗХ-9Г.

Контрольные вопросы

1. Минеральные кислоты, условия их попадания в сточные воды.
2. Виды кислотосодержащих сточных вод.
3. Химическая нейтрализация кислых стоков.
4. Регенерация серной кислоты методом электродиализа.
5. Отработанные травильные растворы и их термическая регенерация.

2.11 Основы очистки от радиоактивных загрязнений

Развитие ядерной энергетики и расширение области применения радиоактивных изотопов в различных отраслях промышленности, науки, техники, медицины сопряжено с вероятностью загрязнения природных вод радиоактивными отходами.

Радиоактивные отходы могут образовываться в радиохимических лабораториях, ядерных реакторах, на предприятиях по утилизации радиоактивных отходов, оборонной промышленности, в медицинских учреждениях, при добыче полезных ископаемых.

Практическое решение задач по использованию ядерной энергии и нормальная эксплуатация любого предприятия, связанного с радиоактивными изотопами и ионизирующими излучениями, зависит от успешного решения проблемы обезвреживания радиоактивных отходов, которые неизбежно образуются при использовании атомной энергии.

Основное количество радиоактивных отходов в виде *жидких, твердых и газообразных* веществ образуется в радиохимических лабораториях, работающих с радиоактивными веществами, и на ядерных реакторах - энергетических, экспериментальных и исследовательских. Два последних вида предназначены для уточнения физических параметров и инженерных систем самих реакторов, а также получения источников нейтронного и γ -излучения для исследовательских работ и испытания ТВЭЛов; так как оба они используются для различного рода исследований, то их можно объединять в одну группу.

Наиболее опасными для человека и животных являются изотопы стронция, цезия, йода: Sr^{90} , Cs^{137} , I^{131} .

Активность радиоактивных отходов уменьшается только в результате естественного распада, что в случае изотопов, обладающих длительным периодом полураспада, связано с необходимостью осуществления контроля над радиоактивными отходами иногда в течение нескольких сот лет.

Радиоактивные сточные воды отличаются большим разнообразием содержащихся в них радиоактивных элементов. Каждый из этих элементов характеризуется двумя основными величинами: энергией радиоактивного излучения α -, β -, γ -лучей и периодом полураспада, т.е. промежутком времени, в течение которого распадается половина начального количества атомов. Источником загрязнения воды наиболее часто являются продукты деления урана U^{235} .

Радиоактивные отходы можно *классифицировать* на три вида: низкого, среднего и высокого уровня активности.

Высокоактивные сточные воды образуются в первой стадии процесса переработки используемого ядерного топлива, количество их невелико (2-20 л на 1 г получаемого U^{235}). Высокоактивные сточные воды содержат большое количество нерадиоактивных солей (свыше 10 г/л), азотную кислоту, органические растворители и др.

Поскольку распад радиоактивных веществ, находящиеся в воде, ускорить или замедлить практически невозможно, дезактивируют воду лишь двумя методами: выдерживанием ее перед подачей потребителю в течение определенного времени и удалением из нее взвешенных или растворенных радиоактивных веществ. Первый метод применим только в тех случаях, когда вода загрязнена изотопами, имеющими малый период полураспада.

Радиоактивные сточные воды *низкой активности* образуются при переработке руды, стирке одежды, удалении радиоактивных загрязнений из помещений, эксплуатации реакторов, лабораторных исследованиях, использовании радиоактивных изотопов в лечебных целях.

Отходы *высокого* и частично *среднего* уровня активности собираются в специальные сборники-контейнеры и удаляются на пункты захоронения, отходы низкого и частично среднего уровня активности по специальной канализации направляются на очистные сооружения - установки для обезвреживания.

Контейнера-сборники жидких радиоактивных отходов выпускаются различной емкости для отходов высокого и низкого уровня активности. Они имеют внешнюю стальную защитную оболочку; части, соприкасающиеся с высокоактивной жидкостью, изготовлены из нержавеющей стали; в зависимости от емкости контейнера защитный слой свинца составляет 15-30 см. Инертность по отношению к радиоактивным веществам придают парафин, воск и другие соединения, нанесенные тонким слоем на поверхность с целью ее гидрофобизации. Все контейнеры выполняются в виде герметичных сосудов.

Радиоактивные изотопы, вступая в химические реакции с другими веществами, всегда остаются радиоактивными. Поэтому дезактивация поверхности может осуществляться путем удаления радиоактивных загрязнений или за счет их естественного распада.

Различают следующие *способы дезактивации*: *физические* (вакуумная обработка, обмывание струей воды, обработка водяным паром, пескоструйная обработка, чистка щетками, обработка шлифовальными средствами, обработка хорошо сорбируемыми веществами, удаление покрытий); *химические* (обработка дезактивирующими растворами); *механические* (отстаивание, фильтрование), *физико-химические* (дистилляция - выпаривание, коагуляция, флотация, сорбция, ионный обмен, экстрагирование), *электрохимические*, *биологические* методы или сочетание перечисленных способов.

Особняком стоят методы перевода жидких отходов в твердые путем *цементирования*, включения в битум, асфальт или пластики с последующим захоронением.

Дезактивирующие растворы подразделяются на группы: щелочные окислительные, кислотные восстановительные, содержащие комплексообразователи. Могут применяться 10 %-ые растворы азотной, лимонной, щавелевой кислот, 2,5 %-ая винная кислота, 0,003 М йодная кислота, 10 %-ый раствор щелочи; раствор, содержащий 3 % NaF и 20 % HNO_3 . Используются смеси азотной кислоты с KMnO_4 и NaNO_2 . В дезактивирующие растворы вводят поверхностно-активные или комплексообразующие вещества.

При очистке стоков от радиоактивных изотопов способом *осаждения* в очищаемую воду добавляют в достаточном количестве неактивный изотоп того же элемента или другой элемент, являющийся изоаморфным с радиоактивными микрокомпонентами. Так, например, удаляют радиоактивный J^{131} , Sr^{89} и Sr^{90} . Метод называется еще соосаждением.

Радиоактивные вещества, находящиеся в воде, способны образовывать коллоиды, их удаление возможно при добавлении в воду коагулянтов - солей алюминия или железа. Так извлекают из воды радиоактивный P^{32} .

Способ *ионного обмена* является наиболее эффективным методом очистки слабоактивных маломинерализованных вод, предварительно освобожденных от растворенных органических веществ. Его рекомендуется применять на небольших передвижных и индивидуальных установках. Таким образом можно удалить стронций Sr^{89} и Sr^{90} .

Извлечение из воды радиоизотопов *сорбентами* является одним из самых распространенных методов ее дезактивации. В каче-

стве сорбентов используют активированный уголь, природные и синтетические цеолиты, бентонит, клиноптилолит, силикагель, древесину, целлюлозу, торф, почву и др. Церий Ce^{144} и плутоний Pu^{239} извлекают из воды сорбцией на активированном угле с последующим осаждением. Эффективность процесса 99 %.

При совместном присутствии в воде радиоактивных и поверхностно-активных веществ может быть использована *пенная флотация*, при которой значительно сокращается время осветления. Её применяют для предварительной очистки радиоактивно-загрязнённых сточных вод.

Выпаривание (дистилляция) производится в выпарных аппаратах обычных типов, но имеющих специальные устройства для очистки паро-газовой смеси. При этом активность образующегося дистиллата на 4-6 порядков ниже, чем исходной воды.

Испробован метод *вымораживания*, который позволяет получить хороший коэффициент очистки, хотя и имеет высокую стоимость.

Электрохимические методы (электролиз) находят применение для удаления из раствора некоторых продуктов деления урана в ионной форме.

Биологическая очистка используется для обработки сточных вод, содержащих небольшое количество радиоактивных веществ. Этот способ основан на том, что микроорганизмы, поглотившие радиоактивные частицы, постепенно погибают и падают на дно водоема. В результате образуется ил, в котором и концентрируются радиоактивные загрязнения. Биологическую очистку лучше проводить в две ступени, сооружения должны быть полностью автоматизированы и герметизированы.

Стоимость очистки радиоактивных сточных вод сильно зависит от ее производительности. Кроме того существует определенная взаимосвязь между солесодержанием, удельной активностью сточных вод, способом обезвреживания. При *подземном захоронении* основные затраты падают на амортизационные отчисления, но при производительности более 15 тыс. м³/год метод подземного захоронения наиболее экономичен. При сравнении процессов концентрирования и отверждения жидких радиоактивных отходов предпочтение должно быть отдано *битумированию*, в том числе по сравнению с *цементированием*. Это обусловлено меньшим объе-

мом битумных блоков, большей химической и механической стойкостью, упрощением хранилищ для битумных блоков.

Контрольные вопросы

1. Радиоактивные отходы и их виды.
2. Классификация радиоактивных отходов.
3. Способы дезактивации радиоактивных загрязнений.
4. Методы очистки от радиоактивных загрязнений

3 ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД В РАЗЛИЧНЫХ ОТРАСЛЯХ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

3.1 Очистка сточных вод в теплоэнергетике

На теплоэнергетических предприятиях подавляющая часть потребляемой воды идет на генерацию пара (пароводяной цикл), на охлаждение, пароснабжение (подпитка теплосети), гидравлическое удаление золы и шлака, подпитку котлов и др.

На теплоэлектроцентралях потребляемая *вода расходуется* следующим образом: подготовка воды для пароводяного цикла от 25 % до 35 %, подпитка теплосети от 25 % до 30 %, добавка в систему охлаждения от 35 % до 55 %. Расход охлаждающей воды в системах водяного охлаждения конденсаторов турбин составляет 40-60 м³ на 1 т пара. В летнее время расход воды на теплосеть снижается, а на цели охлаждения увеличивается.

Кроме конденсаторов турбин охлаждающая вода используется в газо- и воздухоохладителях турбогенераторов и питательных турбонасосов, а также для охлаждения подшипников вспомогательных механизмов.

Удельный расход воды на тепловых электростанциях малой и средней мощности составляет 0,12-0,45 м³/(кВт·ч). На теплоэлектростанциях большой мощности (свыше 500 тыс.кВт) и при повышении параметров пара этот расход уменьшается до 0,1-0,105 м³/(кВт·ч). Суммарное годовое потребление воды в отрасли составляет около 150 млрд.м³.

Большой расход воды для мощных ТЭС лимитирует использование прямоточных схем водоснабжения, на новых станциях системы охлаждения как в нашей стране, так и за рубежом принимаются исключительно оборотными. Для охлаждения нагретой воды применяются башенные, пленочные и капельно-пленочные градирни с естественной тягой. При разности температур нагретой и охлажденной воды от 7°С до 9°С в градирнях испаряется от 1,2 % до 1,5 % воды, капельный унос составляет от 0,2 % до 0,5 %. Повышенный вынос капельной влаги из градирен приводит к сокращению продуктивности системы.

Количество охлаждающей воды, необходимой для отвода теплоты, конденсации пара и прочих нужд на теплоэлектростанциях мощностью 2400 МВт может составлять 250-350 тыс.м³/ч.

Современные тепловые электростанции являются источниками основных *видов сточных вод*:

- 1) охлаждающие конденсаторов турбин, воздухо-, маслоохладителей и другого оборудования;
- 2) регенерационные и промывочные от водоподготовительных установок и конденсатоочисток;
- 3) загрязненные нефтепродуктами маслосистем, узлов вращающихся механизмов;
- 4) промывные от обмывок наружных поверхностей котлов пиковых подогревателей, работающих на сернистом мазуте;
- 5) систем гидрозолоудаления;
- 6) отработавшие растворы после химической очистки и консервации теплового оборудования.

Охлаждающие воды дают только тепловое загрязнение, поэтому их используют в замкнутом водооборотном цикле с охлаждением. Остальные виды сточных вод должны подвергаться очистке.

С целью сокращения количества продувочных вод повышают коэффициент концентрирования воды оборотных систем охлаждения. Это требует совершенствования водно-химического режима, использования ингибиторов коррозии и накипеобразования, очистки воды от взвешенных веществ и предотвращения биологических обрастаний системы. Применение эффективной стабилизационной обработки добавочной и оборотной воды может полностью исключить необходимость продувки оборотных систем. Для предотвращения накипеобразования и коррозии применяют различные способы обработки воды – подкисление, фосфатирование, декарбонизацию дымовыми газами, обработку раствором оксиэтилендифосфоновой кислоты, известково-содовое умягчение.

Высокая степень концентрирования (упаривания) оборотной воды отрицательно влияет на эксплуатацию оборотных систем и приводит к значительному солевому загрязнению атмосферного воздуха, почвы и поверхностного стока в районе расположения ТЭС. Для устранения этого влияния на электростанциях применяют сухое и комбинированное (мокрое) охлаждение воды. Решением проблемы сокращения сброса продувочных вод из оборотных систем водяного охлаждения является их повторное использование для технических нужд станций, например, в системе гидрозолоудаления.

На водоподготовительных установках (ВПУ) и конденсатоочистках образуются регенерационные и промывные воды с механическими примесями и повышенным солесодержанием.

Примесями *стоков предочисток* являются недопал, шлам осветлителей, вода от взрыхления и промывок насыпных механических фильтров. Удаление шлама осуществляют при одновременном применении коагуляции, известкования и магниезального обескремнивания. Шлам содержит CaCO_3 , CaSO_4 , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, MgCO_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, H_3SiO_3 , органические вещества. При осветлении высокомутных вод этот шлам сбрасывается либо в систему гидрозолаудаления, либо в шламонакопители, откуда после отстоя он поступает на шламовые площадки.

Сточные воды *конденсатоочисток* составляют небольшую часть общего солевого стока ВПУ. Они состоят из вод взрыхления сульфугольных фильтров, регенерационных сбросов ионообменных фильтров и т.п.

Наиболее сложной проблемой создания бессточного производства теплоэлектростанций является утилизация или ликвидация *минерализованных стоков*. На большинстве станций для приготовления питательной воды применяется *метод ионного обмена* с использованием катионитовых и анионитовых фильтров. При таком методе необходимо периодически регенерировать указанные фильтры кислотой и щелочью, а регенерационные растворы подвергать какой-либо обработке.

При регенерации Н-катионитовых фильтров основная часть кислых вод (до 75 %) сбрасывается с первой ступени, причем расход воды на регенерацию примерно равен ее расходу на отмывку и взрыхление. Для последующих ступеней Н-катионитовых фильтров доля расхода воды на отмывку и взрыхление увеличивается до (70-80) %. Максимальное солесодержание отработавших регенерационных растворов достигает 50 г/л, отмывочных вод 20-80 мг/л.

При регенерации анионитовых фильтров первой ступени около 25 % воды идет на регенерацию, остальная – на отмывку. Максимальное солесодержание воды, сбрасываемой с различных ступеней анионитовых фильтров, может составлять от 15 до 60 г/л.

Сточные воды после регенерации Na-катионитовых фильтров имеют нейтральную реакцию среды, максимальная концентрация сбрасываемых солей составляет 50-70 г/л, общая жесткость до

100 мг-экв/л. Эти воды содержат в основном ионы Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} , небольшое количество ионов железа и SO_4^{2-} .

Для сокращения количества сточных вод и сбрасываемых с ними загрязнителей разрабатываются мероприятия по совершенствованию работы ионитовых фильтров, различные способы предварительной подготовки воды и обработки регенерационных растворов. Среди них повторное использование отмывочных вод, применение ступенчато-противоточной и последовательной регенерации, введение непрерывного ионирования, использование отмывочных вод Na-катионитовых фильтров для взрыхления и др.

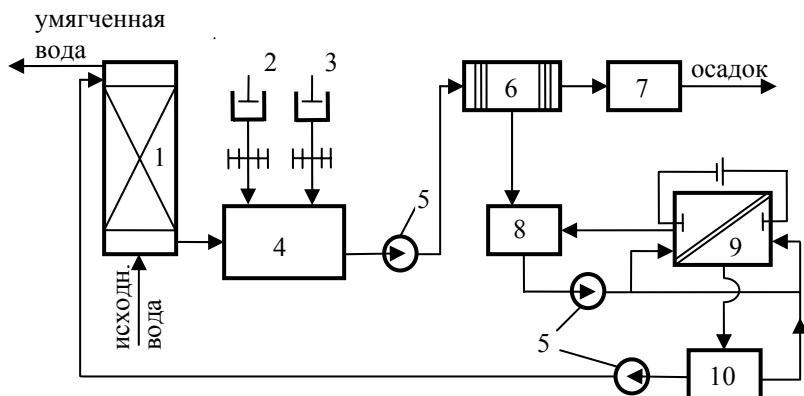
Начинает внедряться безреагентный метод предварительного частичного обессоливания воды методом *электродиализа, обратного осмоса*, для обессоливания применяют *термический метод* с применением испарителей, что позволяет до минимума сократить количество минерализованных сточных вод от станций водоподготовки.

Сопоставление эксплуатационных затрат на умягчение воды на Na-катионитовых фильтрах и электродиализом, показывает, что затраты на обработку воды по обеим технологиям примерно одинаковы. Термический метод позволяет сократить до минимума количество минерализованных сточных вод от станций водоподготовки. Применение испарителей кипящего типа, включенных в систему подогрева сетевой воды, полностью исключает использование в цикле водоподготовки кислот и щелочей, при этом сокращается в 3-5 раз объем сточных вод и от 25% до 30 % количество содержащихся в них солей.

В последнее время появились сообщения об успешном применении *магнитной обработки* с целью интенсификации процесса очистки воды, для борьбы с накипеобразованием и инкрустацией.

Однако до настоящего времени наиболее часто используется *реагентный метод - нейтрализация* кислых сточных вод известковым молоком, аммиачной водой или пропусканием их через фильтры, заполненные доломитом, мраморной крошкой, содой, молотым известняком. Если сточные воды ВПУ имеют щелочной характер, то для нейтрализации необходимо добавлять кислые реагенты, например, H_2SO_4 или лучше использовать дымовые газы ТЭС.

Схема умягчения воды с использованием ионного обмена и электролиза приведена на рисунке 18.



1-Na-катионитовый фильтр; 2,3 – баки мешалки с дозаторами соответственно соды и извести; 4-бак для сбора и обработки регенерационных растворов; 5-насосы; 6-фильтр-пресс; 7-бункер твердых отходов; 8-бак для сбора фильтрата; 9-электролизер; 10-бак сконцентрированного раствора соли

Рисунок 18 - Схема умягчения воды с утилизацией регенерационного раствора соли

Регенерационный раствор после извлечения из Na-катионитового фильтра 1 ионов жесткости поступает в бак сбора и обработки регенерационного раствора 4, куда из емкости с дозаторами 2 и 3 подаются растворы соответственно соды и извести для перевода солей жесткости в нерастворимое состояние. Далее насосом 5 пульпа направляется в фильтр-пресс 6, твердый осадок собирается в бункере 7, откуда направляется на складирование. Фильтрат, собранный в баке 8 разделяется на два потока, направляющиеся в баки концентрирования и обессоливания электролизера 9. Соотношение объемов растворов в этих баках равно кратности разбавления регенерационного раствора при регенерации, отмывке и обработке. Ионы Na^+ и Cl^- переходят из камер обессоливания в камеры концентрирования до тех пор, пока не произойдет снижение общего солесодержания раствора до 800-1000 мг/л и соответствен-

но повышения концентрации рассола до (6-8) %. Сконцентрированный рассол собирается в баке 10 и направляется на регенерацию фильтра после его истощения.

Сточные воды, загрязненные *нефтепродуктами*, образуются в мазутохозяйствах при перегрузке топлива и масел, вспомогательных службах (депо, компрессорные, автохозяйства), при обслуживании электромеханического оборудования, смыва полов. В состав нефтепродуктов входят мазуты, смазочные и изоляционные масла, керосин, бензин и т.д.

Расход сточных вод, загрязненных мазутом, составляет от 8 до 25 м³/ч, маслосодержащих – не выше 5 м³/ч. Содержание нефтепродуктов в стоках не превышает, как правило, 100 мг/л и поток отводится самостоятельной системой канализации.

Очистку нефтесодержащих стоков осуществляют в отстойном, фильтровальном, флотационном и сорбционном оборудовании. В нефтеловушках эффект очистки составляет от 40% до 50 %, на механических фильтрах от 50 % до 60 %. Фильтры можно загружать антрацитом, конечная концентрация нефтепродуктов после них достигает 5-10 мг/л. При необходимости более глубокой очистки предусматриваются фильтры с активным углем. В качестве загрузки можно использовать полукокс, эластичный пенополиуретан, волокнистые материалы. Механические и угольные фильтры регенерируют промывкой горячей водой (60°C-70°C) или паром, через 1,5-2 года необходима полная замена загрузочного материала. Регенерация загрузки из пенополиуретана проводится механическим отжимом 1 раз в сутки.

Уловленные в результате очистки нефтепродукты сжигаются в котлах электростанций или складировются в нефильтруемых накопителях. Очищенные от нефтепродуктов сточные воды используются в повторном цикле ТЭЦ в оборотных системах охлаждения, гидрозолоудаления или после умягчения для подпитки теплосети.

На большинстве ТЭС, работающих на твердом топливе, применяют *оборотные системы гидравлического удаления золы и шлака*. При этом вода в значительной степени насыщается различными веществами в результате контакта с отходящими газами, золой и шлаком, например, известью, гипсом, содержит фториды, соединения мышьяка, ванадия, ртуть, примеси из дымовых газов (CO₂, SO₂, SO₃) и другие токсичные и канцерогенные вещества.

Расход воды на гидрозолоудаление составляет 15-30 м³ на 1 т золы. При оборотной системе гидрозолоудаления часть воды продувается в водоем, а также теряется на испарение и фильтрацию в золоотвалах, поэтому расход воды в системе восполняется добавочной водой.

Осветленная после золоулавливания вода имеет широкий интервал значений pH в кислой и щелочной среде, что может привести к зарастанию отложениями водоводов и аппаратуры. Для предотвращения этого явления применяют рекарбонизацию, известково-содовое умягчение, аэрацию, фосфатно-углекислотную очистку, в результате чего осаждаются и соосаждаются целый ряд веществ – кадмий, цинк, железо, медь, никель, фтор, мышьяк.

Содержащийся в водах гидрозолоудаления шестивалентный хром восстанавливают бисульфитом натрия, а осаждают известковым молоком, при этом одновременно удаляются ионы фтора.

Для очистки от мышьяка используются осаднение $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с последующим отделением осадка $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$, $\text{Ca}_3(\text{AsO}_3)_2$ фильтрованием и дальнейшее его использование; окисление оставшегося мышьяка $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, последующей обработкой H_3PO_4 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, отстаиванием или фильтрованием. Фосфатный мышьяк содержащий осадок в последнем случае идет на хранение, вода на сброс или в оборот.

Для удаления мышьяка и ртути используются сорбенты АН-261 и А-31, карогель гидридполисилоксана.

В качестве сорбентов при очистке сточных вод широко используют шлакозоловые отходы ТЭЦ, т.к. они содержат алюмосиликаты, являющиеся эффективными сорбентами.

Перспективной представляется замена гидравлического удаления золы и шлака на пневмогидравлическую, при этом существенно уменьшается расход воды на золоудаление, сокращается число пульпопроводов и насосов.

С целью создания замкнутых систем водопользования теплоэлектростанций шламовые воды осветлителей отводятся в систему гидрошламоудаления либо на нейтрализацию кислых стоков или после обезвоживания шлама возвращают воду на промывку зернистых фильтров. Повторное применение шламовых вод позволяет от 40 % до 50 % сократить количество сточных вод от станций химводоочистки.

Сточные воды *химических промывок и консервации оборудования* образуются нерегулярно, их количество и состав зависит от типа котла и схемы промывки. Промывные стоки можно разделить на 3 группы:

- содержащие неорганические вещества, концентрации которых не превышают значения ПДК в водоемах (сульфаты и хлориды кальция, магния и натрия);

- токсичные вещества со значительным превышением их ПДК в водоемах (соли железа, меди, цинка, гидразин, фторсодержащие соединения);

- органические вещества, аммонийные соли, нитриты, сульфиды, которые могут подвергаться бактериальному или непосредственному окислению.

Практически должны выделяться вещества второй группы и окисляться до допустимых ПДК – третьей группы. Схема очистки таких вод предполагает сбор всех отработавших растворов и части наиболее загрязненных отмывочных вод ($\text{pH} < 6$) в емкости-усреднители, нейтрализация в баках-нейтрализаторах с утилизацией осадка токсичных веществ второй группы и очистка загрязнителей третьей группы.

Осаждение ионов тяжелых металлов (Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}) известно происходит при различных pH в зависимости от образовавшихся при промывке комплексов металлов с реагентами. Для более полного осаждения железа в воду дозируется окислитель $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ (перевод Fe^{2+} в Fe^{3+}), для осаждения ионов меди и цинка используют Na_2S . После нейтрализации воду подкисляют и отправляют на биологическую очистку от органических примесей.

Для удаления отложений на котлах осуществляют постоянную обмывку их поверхностей через 15-20 суток. Средний ориентировочный размер *стока обмывочных вод* крупной ГРЭС составляет 10-15 т/ч. При очистке таких вод выделяют в осадок ванадий в виде V_2O_5 в сернокислом растворе с добавлением соды или NaOCl в каскадно расположенных реакторах с последующей промывкой осадка хлористым аммонием, горячей водой и обезвоживанием на барабанном вакуум-фильтре или фильтр-прессе. Вода после нейтрализации может использоваться на повторные обмывки котлов.

Контрольные вопросы

1. На какие цели потребляется вода в теплоэнергетике.

2. Виды сточных вод тепловых электростанций.
3. Пути сокращения производочных вод.
4. Методы очистки сточных вод водоподготовительных установок и конденсатоочисток.
5. Схема умягчения воды с утилизацией регенерационного раствора соли.
6. Очистка нефтесодержащих стоков.
7. Стабилизационная обработка воды в системе гидрозолеудаления.
8. Обработка сточных вод химических промывок и консервации оборудования.

3.2 Очистка сточных вод коксохимических производств

Современные коксохимические заводы включают *ряд основных производств*: углеподготовительное, коксовое, улавливание химических продуктов коксования и очистки коксового газа от сероводорода. На отдельных предприятиях могут быть углеобогательные фабрики, цехи смолопереработки и ректификации сырого бензола.

В процессе термической переработки каменного угля образуется значительное количество сточных вод, загрязненных фенолами (преимущественно летучими), аммиаком и смолами. Основным источником образования сточных вод в процессе коксования является влага топлива или шихты, пирогенетическая вода, образующаяся при термическом разложении топлива, а также конденсат острого пара, вводимого в процессах переработки топлива.

Количество и состав стоков зависят от качества коксуемых углей, технологических параметров процесса коксования, конструкции коксовых печей и других параметров. На современных коксохимических заводах для различных технологических процессов удельный расход сточных вод колеблется от 0,2 до 3,5 м³ на 1 т кокса.

Общее количество сточных вод коксохимического производства при оборотной системе водоснабжения составляет 0,35-0,38 м³ на 1 т кокса. Сброс сточных вод от основных технологических опе-

раций производится равномерно в течение суток и лишь от некоторых – периодически.

Основными сточными водами являются фенольные. Кроме летучих с водяным паром фенолов в них содержатся нелетучие фенолы (пирокатехин, резорцин), аммиак, сероводород, цианаты, тиоцианаты, а также смолы, масла, роданиды. Солесодержание общего стока составляет 2,5-4,4 г/л, наиболее загрязненные стоки содержат 0,8-3 г/л летучих и труднолетучих фенолов.

На коксохимических заводах имеются следующие *системы канализации*: фенольная, условно чистых вод, дождевая.

Источники образования сточных вод и способы их очистки от смол и масел для всех заводов в основном аналогичны.

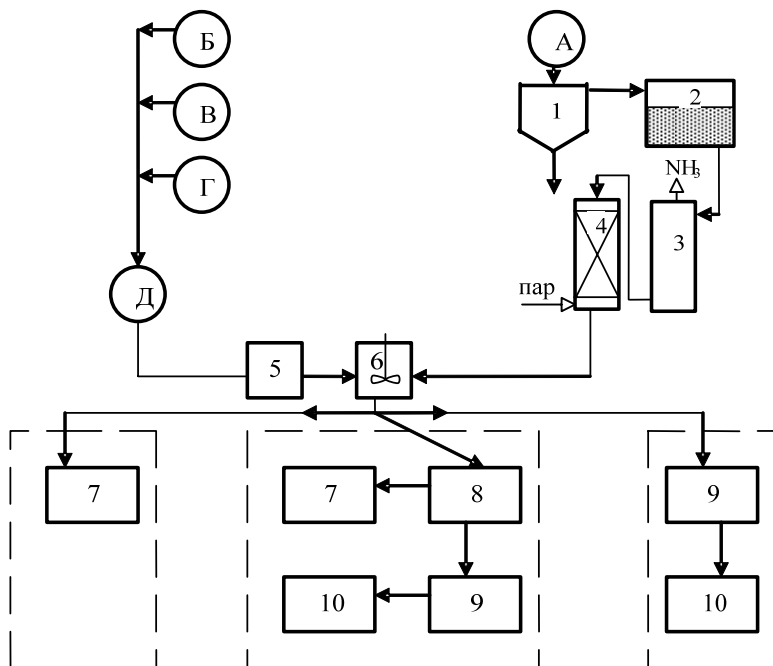
Общезаводской сток фенольных вод используется для тушения кокса как без очистки, так и после предварительной биологической очистки на локальной установке.

Для тушения кокса можно использовать сточные воды коксовых цехов. Они подвергаются очистке от механических примесей в горизонтальных отстойниках. Осадок из отстойников, состоящий из частиц кокса и коксового шлама, после подсушивания используется в качестве топлива, осветленная вода направляется на тушение.

Сточные воды *химических цехов* очищаются *по схеме*, приведенной на рисунке 19.

Избыточная надсмольная аммиачная вода (поток А) проходит осветлители и отстойники воды 1 для удаления грубодисперсных взвесей и подаётся для обессмоливания в кварцевые фильтры 2 типа ТКЗ. Продолжительность фильтроцикла около 96 ч при эффективности очистки 95 %. Регенерацию фильтра производят потоком горячей надсмольной воды снизу вверх в количестве около 3 % очищенной воды.

После фильтров вода поступает на аммиачную колонну 3 для отдувки аммиака воздухом и в обесфеноливающий скруббер 4 для извлечения фенола эвапорацией. После скруббера надсмольные сточные воды поступают в усреднитель 6. При наличии локальной биохимической установки воды перед поступлением в усреднитель охлаждаются в закрытой теплообменной аппаратуре от 30°C до 35°C.



1-осветлители и отстойники воды; 2-фильтры для обессмоливания; 3-аммиачная колонна; 4-обесфеноливающий скруббер; 5-установка механической очистки; 6-усреднитель; 7-установка тушения кокса; 8-биохимическая установка; 9- городские очистные сооружения; 10-водоём

А-избыточная надсмольная аммиачная вода; Б- конденсат газопроводов; В-вода от освежения цикла газового холодильника; Г- сепараторные воды; Д- сборник объединенного стока фенольных вод

Рисунок 19 – Схема очистки фенольных сточных вод коксохимического производства

Конденсат газопроводов (Б), вода от освещения цикла конечного газового холодильника (В) и сепараторные воды (Г) объединяются в один поток в сборнике объединённого стока фенольных вод (Д) и подвергаются очистке на установке механической очистки 5. Надсмольная вода (А), прошедшая предварительную очистку и объединенный сток фенольных вод (Д) после механической очистки в установке 5, смешиваются в усреднителе 6.

Далее возможны варианты использования воды: на установке для тушения кокса 7, очистке на городских биологических очистных сооружениях 9 с последующим выпуском в водоем 10, очистке на локальной биохимической установке 8, после которой вода идет либо на тушение кокса, либо на доочистку в городские очистные сооружения.

Биохимическая очистка, как правило, осуществляется в две или три ступени для более полного удаления фенолов, а также очистки от цианидов и роданидов. При этом на первой ступени предусматривается очистка от фенолов с помощью фенолразрушающих бактерий, на второй – от роданидов и цианидов с помощью роданразрушающих бактерий, на третьей – окончательная доочистка сточных вод. Преимуществом многоступенчатых схем является возможность использования на первых двух ступенях специально адаптированных фенол- и роданразрушающих культур микроорганизмов.

Для локальной биологической очистки в одну или две стадии рекомендуют аэротенки с пневматической и пневмомеханической системой аэрации.

Во вторичных отстойниках после аэротенков осаждается до 80 % взвешенных веществ при 1,5-часовом отстаивании. Для более глубокой очистки от взвешенных веществ используются различные коагулянты, в частности, хлорное и сернокислое железо, оксихлорид и сульфат алюминия, которые обеспечивают (90-93) %-ную степень очистки воды от взвешенных веществ.

Дальнейшему осветлению воды препятствуют некоторые ее компоненты, обладающие свойствами ПАВ. Поэтому для более глубокой очистки воды могут быть использованы флотаторы или осветлители.

В последнее время намечается переход на одноступенчатую очистку, что позволяет в 1,5-1,6 раза сократить объем аэротенков.

Степень очистки от фенолов при биохимической очистке достигает 99,8 %, от роданидов – 99,6 %. Конечное содержание фенолов в очищенной воде составляет 0,1-0,3 мг/л, роданидов – 5-20 мг/л.

Прочие фенольные стоки проходят систему механической очистки (рисунок 20).



I-фенольная сточная вода; II-надемовальная вода; III-подача воды на тушение кокса или биологическую очистку; IV-смоли и масла на склад смолы; V-осадок

Рисунок 20 – Схема механической очистки фенольных вод коксохимического производства

Фенольная сточная вода (I) проходит через подъёмную решётку 1 и собирается в сборник фенольных вод 2, из которого насосами 3 подаётся в аэрируемую песколовку 5. Часть воды для поддержания постоянного уровня в песколовке проходит уравнильный резервуар 4. В песколовке удаляется осадок (V), а вода поступает в радиальный отстойник 6, где выделяются тяжёлые смолы и масла (IV), перекачиваемые насосами 8 на склад смолы.

Вода из отстойника идёт на флотационный маслоотделитель 7 для более глубокого удаления смол и масел. Маслоотделитель работает по принципу импеллерной флотации, при этом обеспечивается стабильная очистка сточных вод от смол и масел до их остаточного содержания 58-74 мг/л. Концентрация смол и масел в очищенной воде может быть понижена почти в два раза при добавлении в исходную воду коагулянта – сернокислого закисного железа в количестве 30-70 мл/л.

Очищенная вода поступает в усреднитель 9, где смешивается с предварительно очищенной надсмольной водой (II). Смешанный поток может идти на тушение кокса или подвергаться биологической очистке (III).

Использование очищенных вод для подпитки охлаждающих систем открывает определенные перспективы для дальнейшего сокращения водопотребления в коксохимическом производстве.

При наличии на заводе мокрого и сухого тушения кокса возможно частичное использование фенольных сточных вод в *охлаждающих системах оборотного водоснабжения*, в которых вода не соприкасается с продуктами переработки. При этом общезаводские стоки разделяют на солевые и бессолевые потоки, каждый из которых после соответствующей подготовки может быть направлен на мокрое тушение кокса и в системы оборотного водоснабжения. Для тушения кокса можно использовать продувочные воды охлаждающих систем.

Из физико-химических методов очистки фенольных сточных вод на предприятиях коксохимии и переработки твердых топлив наиболее часто используются экстракция и эвапорация.

При *экстракционной очистке* фенольных вод в качестве экстрагентов применяются бутилацетат, диизопропиловый эфир, бензол и др. Для повышения эффективности извлечения фенолов используют смешанные растворители: бутилацетат в смеси с бутиловым

спиртом, диизопропиловым эфиром и др. Чаще применяют смесь бутилацетата с изобутилацетатом (феносольван).

Установки экстракционной очистки от фенолов включают *четыре отделения*:

1) подготовки фенольных сточных вод к экстракции – выделение смол отстаиванием и фильтрованием, охлаждение воды, улавливание паров растворителя и, в случае необходимости, карбонизация;

2) экстракции в двух последовательно соединенных распылительных экстракционных колоннах; во вторую по ходу движения воды колонну подается свежий экстрагент, а полученный в ней слабый экстракт поступает на первую колонну;

3) регенерации экстрагента из воды на отгонной насадочной колонне, в нижнюю часть которой подается острый пар; очищенная вода направляется на доочистку, а экстрагент отделяется от воды в сепараторе и возвращается на экстракцию;

4) регенерации растворителя из экстракта на ректификационной тарельчатой колонне, предназначенной для сгущения экстракта, и последующей регенерацией в насадочной ректификационной колонне с подачей в нее острого водяного пара; экстрагент после расслаивания с водой возвращается в экстракционную колонну, а товарные фенолы из куба колонны направляются на склад.

Экстракционные методы обесфеноливания обладают высокой эффективностью очистки (до 98 %), возможностью извлечения нелетучих фенолов. К недостаткам можно отнести высокие капитальные и эксплуатационные затраты.

Пароциркуляционным методом (эвапорацией) можно извлечь из воды только летучие с водяным паром фенолы. Сточную воду предварительно очищают от летучего аммиака, после чего она подается в верхнюю часть обесфеноливающего скруббера. В скруббере осуществляется постоянная циркуляция с помощью вентилятора водяного пара с температурой от 101°C до 103°C. Из сточной воды, стекающей по насадке, поднимающийся водяной пар отгоняет фенолы. Обесфеноленная вода поступает в реактор-отстойник, куда добавляется известковое молоко для выделения аммиака из связанных солей.

Водяной пар, насыщенный фенолами, из верхней десорбционной части скруббера вентилятором подается в нижнюю погло-

тельную часть, сверху орошаемую горячим 10 %-ным раствором едкого натра. Образующийся раствор фенолятов натрия циркулирует в нижнем ярусе поглотительной части скруббера, часть его стекает в сборник и направляется на склад.

Для повышения степени извлечения фенолов из циркулирующего пара применяется трехступенчатая схема орошения в верхней обесфеноливающей части скруббера и двухступенчатая рециркуляция раствора фенолята натрия с периодическим орошением свежим раствором щелочи в нижней поглотительной части.

Степень обесфеноливания первапорацией составляет от 80 % до 90 %. К достоинствам метода можно отнести простоту и компактность установки, легкость в эксплуатации, отсутствие контакта сточной воды с реагентами. Недостатки: малая эффективность обесфеноливания, значительные расходы пара и щелочи, потери фенола при отгонке летучего аммиака.

Фенольные сточные воды после установок экстракции и эвапорации доочищаются на биологических очистных сооружениях по одно- и двухступенчатым схемам.

Для *доочистки сточных вод*, прошедших физико-химическую очистку, можно применять методы адсорбции, ионного обмена и озонирования.

Адсорбцию проводят активными углями, золой, шлаком. Метод успешно используют для доочистки фенольных вод после экстракции. При этом дополнительно получают товарный фенол и воду, пригодную в производстве.

Ионный обмен проводят на органических ионообменниках – пермутите и вофатите. С помощью катионита КУ-2 в Н-форме из стоков извлекают фенолы, а анионитом АН-2Ф в ОН-форме – роданиды, тиосульфаты, цианиды и другие соли. Очищенная вода может быть использована в системах оборотного водоснабжения.

Перспективным методом доочистки фенольных сточных вод является *озонирование*. Концентрация фенолов в сточных водах снижается с 200-300 до 0,1-0,2 мг/л, роданидов с 500-600 до 3-5 мг/л. Расход озона составляет 1,5-2,0 г на 1 литр воды.

Контрольные вопросы

1. Источники образования и основные виды сточных вод в коксохимических производствах.

2. Загрязнители стоков.
3. Схема очистки сточных вод химических цехов коксохимических производств.
4. Биохимическая очистка фенольных стоков.
5. Схема механической очистки фенольных стоков.
6. Регенерационные методы очистки фенольных стоков. Установки экстракционной и эвапорационной очистки.
7. Методы доочистки сточных вод от фенолов.

3.3 Очистка сточных вод машиностроительных предприятий

В машиностроительную отрасль промышленности входят предприятия различного профиля автомобилестроения, машиностроения, приборостроения. К ним относятся автомобильные, тракторные, комбайностроения, сельскохозяйственных машин, авто-тракторной электроаппаратуры, подшипниковые, инструментальные, станкостроительные и др. Технологические процессы большинства из них во многом аналогичны, т.к. основными цехами являются сборочные, механические, инструментальные, кузнечные, прессовые, литейные, термические, защитных покрытий, окраски и др. Эти предприятия расходуют до 10 % свежей воды, потребляемой всеми отраслями промышленности, основное количество ее идет для промывки изделий после травления, обезжиривания и гальванических покрытий, на охлаждение оборудования.

Количество производственных сточных вод на машиностроительных заводах колеблется в значительных пределах и определяются характером производства и его мощностью. В зависимости от вида загрязнений выделяют следующие основные *категории стоков*:

I – чистые, от охлаждения основного технологического оборудования; их количество от 50 % до 80 % от суммарного водопотребления предприятия; это воды компрессорной, котельной, электрических, литейных печей;

II – загрязненные механическими примесями и маслами, в количестве от 10 % до 15 % от суммарного водоиспользования; содержат до 300 мг/л механических примесей, 50-400 мг/л масел; это

стоки от промывки изделий в механо-сборочном, кузнечно-прессовом, сварочном и других производствах;

III – химически загрязненные (кислотами, щелочами, солями, соединениями хрома, циана и др.) сточные воды гальванических производств в количестве от 5 % до 10 % общего водопотребления делятся на слабо- и сильноконцентрированные, образуются в процессе химической и электрохимической обработки изделий, от промывки после травления и нанесения гальванического покрытия, от химической водоподготовки;

IV – отработавшие смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ) или эмульсии, они составляют около 1 % от общего потребления воды и представляют собой концентрированные маслосодержащие сточные воды, образующиеся в механосборочном и гальванических производствах, на участках металлопокрытий и окраски;

V – шламосодержащие сточные воды вентиляционных систем от 10 % до 20 % от общего водопотребления; образуются при мокрой очистке вентиляционных систем, от грануляции шлака в литейном производстве;

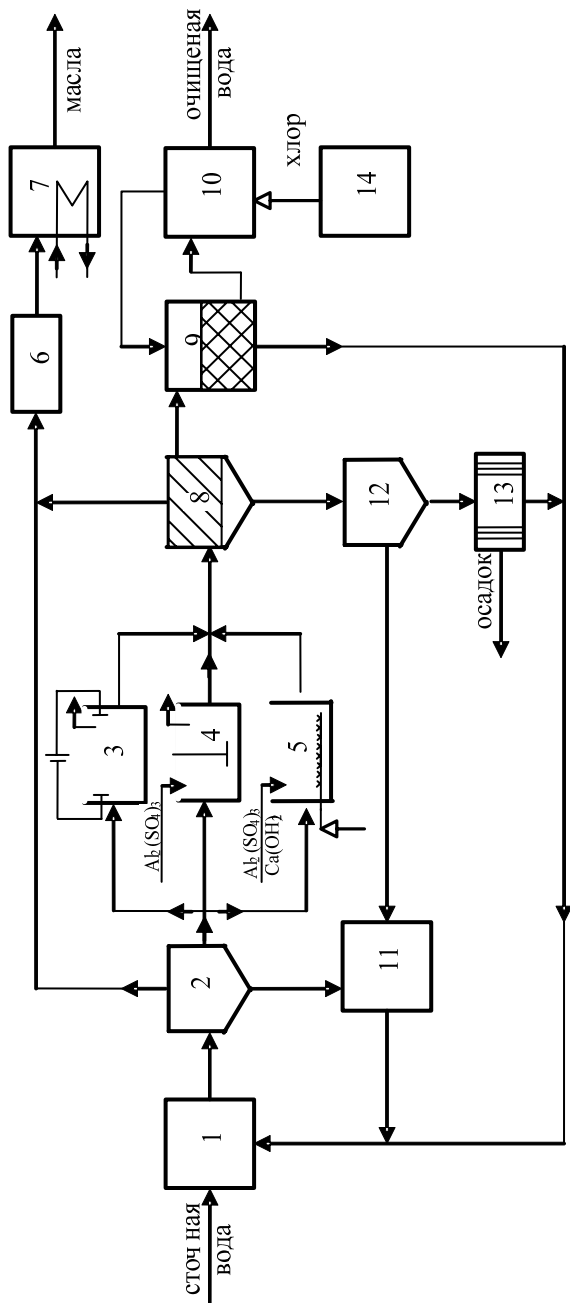
VI – поверхностно-дождевые стоки с территории предприятия.

Каждый из указанных потоков целесообразно очищать отдельно.

В системе оборотного водоснабжения используются воды *I категории от охлаждения оборудования*. Они подвергаются охлаждению в градирнях, брызгальных бассейнах, в закрытых теплообменных аппаратах.

Стоки, загрязненные *механическими примесями и маслами (II категория)*, после очистки от механических примесей до концентрации 10-30 мг/л и масел 5-20 мг/л целесообразно возвращать на технологические нужды в те производства, откуда они получены, а также использовать для подпитки систем оборотного водоснабжения. Очистку таких сточных вод можно осуществлять по схеме, приведенной на рисунке 21, выбирая вариант использования электрокоагуляции, напорной флотации или реагентной коагуляции.

Стоки, загрязнённые механическими примесями и маслами, поступают в усреднитель 1, а затем в песколовку 2. Осадок из пес-



1 - усреднитель; 2 - песколовка; 3 - электрокоагуляторы; 4 - флотаторы; 5 - флотаторы; 6 - маслобензосборник; 7 - установка обезжелезирования масел; 8 - отстойники; 9 - фильтры доочистки; 10 - резервуары очищенной воды; 11 - песковые площадки; 12 - уплотнители осадка; 13 - установка обезжелезирования осадка; 14 - установка стабилизационной обработки воды

Рисунок 21 — Схема очистки сточных вод предприятий машиностроительной промышленности от механических примесей и масел

коловки направляется на песковые площадки 11. Дальнейшая очистка воды может осуществляться по нескольким вариантам с использованием *электрокоагуляции* (электрокоагулятор 3), *напорной флотации* (флотатор 4), *реагентной коагуляции* (коагулятор 5).

Дальнейшее отстаивание происходит в горизонтальных и вертикальных полочных отстойниках или нефтеловушках 8 не менее 2 часов. Осадок после отстаивания уплотняется в уплотнителе 12 и обезвоживается на установке для обезвоживания 13 (фильтр-пресс). Отстоенная вода идёт на песковые площадки 11, откуда выделившаяся вода возвращается на смешение с потоком исходной воды в усреднитель 1. Туда же поступает вода после обезвоживания осадка на фильтр-прессе 13.

Доочистку воды проводят в фильтрах 9 с синтетическим или другими волокнистым материалом, фильтры могут быть встроены в отстойники или нефтеловушки. Очищенная вода накапливается в резервуаре 10 и возвращается в производство.

Стабилизационная очистка воды заключается в её хлорировании из установки 14. Часть очищенной воды идёт на промывку фильтров 9, промывные воды подвергаются очистке совместно с исходной водой.

Масла, выделенные в песколовке и отстойнике-нефтеловушке, собираются в маслосборнике 6, а затем обезвоживаются в установке 7 путём подогрева их до температуры от 70°C до 80°C, а затем регенерируются или сжигаются.

Химически загрязненные сточные воды (III категория) чаще всего подвергаются реагентной очистке совместно с отработанными технологическими растворами. Как правило, технологические схемы очистки предусматривают отдельную обработку *реагентами* хромсодержащих, циансодержащих и кислотно-щелочных сточных вод по потокам: слабоминерализованные кисло-щелочные, циансодержащие, отработанные электролиты. Используют серную кислоту, бисульфит или сульфат натрия для обезвреживания хромсодержащих сточных вод; известковое молоко, хлорсодержащие компоненты (жидкий хлор, гипохлориты кальция и натрия, хлорную известь и др.) для обезвреживания циансодержащих сточных вод.

Обезвреженные хром- и циансодержащие стоки совместно со среднеминерализованными кисло-щелочными обрабатываются из-

вестковым молоком и после осветления в отстойниках отводятся в городскую канализацию. Для улучшения процесса осаждения перед отстойниками добавляют 0,1%-ый раствор полиакриламида. Дочистка может проходить на механических фильтрах.

Слабоминерализованные кислотнo-щелочные сточные воды обрабатывают в гальванокоагуляторе с доочисткой на установках УФА и повторно используются на технологические нужды в гальваническом цехе.

При значительных концентрациях циана и шестивалентного хрома (до 100 мг/л) можно применять *электрокоагуляционную* очистку со стальными электродами. При этом удаляются и тяжелые металлы (Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+}).

Применение *ионного обмена* наиболее целесообразно при регенерации элюатов из отработавших растворов.

Обратным осмосом можно извлечь из промывных вод гальванических производств ионы никеля, хрома, цинка, кадмия. Эти же металлы, а также медь можно удалить *экстракцией*. *Выпариванием – дистилляцией* очищают воду, предварительно обработанную реагентами и осветленную в отстойнике от никеля, цинка, кадмия.

Стоки, загрязненные шестивалентным хромом, можно очищать *биохимическим методом* в биовосстановителях при отсутствии кислорода воздуха и при смешении с бытовыми сточными водами. При этом происходит перевод шестивалентного хрома в трехвалентный и далее в легкоосаждаемый гидроксид под действием микроорганизмов бытовых стоков.

Отработавшие СОЖ или эмульсии (IV категория) перед сбросом в канализацию подвергают очистке на самостоятельных очистных сооружениях. Для разрушения отработавших эмульсий применяют реагентно-флотационный, реагентно-сепарационный, электрокоагуляционный и гиперfiltrационный методы.

При использовании *реагентно-флотационного* метода добавляют 1-3 мг/л сернокислого алюминия. Отработавшие эмульсии после предварительного отстаивания, удаления осадка и свободных масел поступают в напорный флотатор. Снижение концентрации масел в стоке после очистки до 15-20 мг/л может быть достигнуто многократной флотацией.

В процессе *реагентно-сепарационного метода* (центрифугирования) очистка осуществляется по схеме: усреднение и отстаивание

стока – подкисление до $\text{pH}=1-2$ – удаление всплывших свободных масел – обработка подкисленного стока в центрифуге или сепараторе. Концентрация масел в очищенной воде 25-50 мг/л. Однако, при такой обработке центрифуга должна изготавливаться в кислотостойком исполнении. При отсутствии указанного оборудования подкисление проводят до $\text{pH}=6,6-6,9$, очищенную воду направляют на доочистку в поток сточных вод категории II.

Электрокоагуляционный метод применим для разрушения эмульсий любых типов в электролизерах с алюминиевыми электродами. Схема очистки: предварительное отстаивание и усреднение стоков – удаление осадка и свободных масел – подкисление до $\text{pH}=5-6$ – обработка в электролизере с удалением пены – отстаивание – фильтрование. Остаточное содержание масел в очищенной воде 15-20 мг/л, при необходимости дальнейшая доочистка может производиться с потоком вод II категории.

В последние годы для очистки сточных вод IV категории начали применяться *мембранные методы*, в частности, гиперфильтрация. Предварительно вода подвергается отстаиванию и фильтрованию. В очищенной воде содержание масел составляет до 15-20 мг/л, а в полученных концентратах – 150-500 мг/л.

Сточные воды V категории (шламосодержащие) выделяют в самостоятельный поток с устройством оборотной системы, подпитываемой из промышленного водопровода или очищенными водами II категории. На предприятиях, имеющих крупные литейные цеха, предусматривается централизованная оборотная система гидрошламоудаления. В мелких цехах лучше устраивать локальные очистные сооружения с возвратом воды в производство. Сточные воды, загрязненные пылью и горелой землей, направляют на шламовые площадки или в отстойники, сгустители; освещают в гидроциклонах с предварительной подачей сернокислого алюминия и полиакриламида.

Очистка *поверхностно-дождевых стоков (VI категория)* производится в накопителях стока и на пенополиуретановых фильтрах. Накопители оборудуют устройствами для удаления осадков и нефтепродуктов, перед ними устанавливают решетки. После очистки дождевые стоки целесообразно подавать на повторное использование в производство и на подпитку систем оборотного водоснабжения.

Контрольные вопросы

1. Использование воды на машиностроительных предприятиях.
2. Категории стоков машиностроительных заводов.
3. Схема очистки сточных вод предприятий машиностроения от механических примесей и масел.
4. Методы очистки химически загрязненных стоков.
5. Очистка сточных вод от отработавших СОЖ и эмульсий.

3.4 Очистка сточных вод предприятий химических волокон

Химические волокна подразделяется на искусственные, получаемые из природного органического сырья, и синтетические, изготавливаемые синтезом из химических соединений. К *искусственным волокнам* относятся вискозные, медно-аммиачные и ацетатные, для получения которых используется целлюлоза. *Синтетические волокна*, выпускаемые отечественной промышленностью, это полиамидные волокна – капрон и анид, полиэфирное волокно лавсан и акрилонитрильное волокно - нитрон.

Производство химических волокон связано с потреблением большого количества воды и образованием сточных вод, содержащих самые разнообразные вредные примеси. Объем свежей воды при выпуске однотипной продукции колеблется от 300 до 1000 м³ на 1 т продукции. Общее водопотребление на предприятиях химических волокон может достигать 500 тыс.м³/сут, количество сточных вод – 90 тыс.м³/сут. Все виды стоков производства химических волокон содержат механические примеси. Малозагрязненные сточные воды, как правило, используются в оборотных системах со сбросом в канализацию только продувочных вод.

Производство вискозного волокна заключается в обработке целлюлозы едким натром с последующим отделением щелочи и растворением в сероуглероде. Образовавшийся вискозный раствор для получения вискозной нити продавливается через фильеры в осадительную ванну, содержащую раствор серной кислоты, сульфата натрия и цинка. Далее нить отмывается щелочью, проходит пластификационную ванну со слабокислым раствором. Осадительная ванна освобождается от излишков воды, остаток поступает в кристаллизатор.

При производстве *вискозных волокон* образуется *до десяти видов сточных вод* – в процессах отделения щелочи, фильтрации вискозы, прядения и отделки волокна, выпарки растворов осадительной и пластификационной ванн, кристаллизации сульфата натрия, приготовления отделочных растворов. По характеру загрязнений они подразделяются на кислые цинксодержащие (загрязнители H_2SO_4 , ZnSO_4 , Na_2SO_4 , H_2S , CS_2 , гемицеллюлоза), щелочные (содержат NaOH , Na_2SO_4 , сульфиды, серу) вискозные (примеси целлюлозы, NaOH , CS_2 , H_2S).

Сточные воды производства вискозных волокон подвергаются локальной очистке от специфических загрязнений, а затем направляются на самостоятельные или общегородские сооружения биологической очистки.

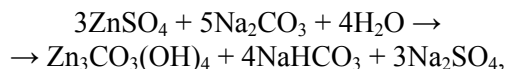
На рисунке 22 приведена *комплексная схема очистки* сточных вод производства вискозных волокон, включающая регенерацию технологических растворов и улавливание ценных веществ.

Отработавшие растворы осадительной и пластификационной ванн после упаривания в выпарных установках 1 направляются в кристаллизатор 2 для выделения излишков сульфата натрия, возвращаемого в производство. Маточный раствор охлаждается в градирне 3 после чего смешивается с кислыми цинксодержащими стоками в усреднителе 4. Усредненные стоки подвергаются двухступенчатой очистке в реакторах-смесителях 5 при добавлении соды с последующим выделением образовавшихся осадков в отстойниках 1-ой и 2-ой ступеней 6.

Двойная дозировка реагента производится с целью уменьшения его расхода. После первого смешения соды со сточной водой образуется углекислый газ по реакции:



для нейтрализации которого потребуется дополнительный расход реагента. Поэтому после первого введения реагента производится отдувка (аэрация) образовавшегося CO_2 . После чего осуществляют вторую дозировку реагента, в результате которой происходит реакция с образованием основного карбоната цинка, растворимость которого составляет 10^{-14} .



Образующийся гидрокарбонат цинка $\text{Zn}_3\text{CO}_3(\text{OH})_4$ затем выделяют в осадок в отстойнике.

Для более полного удаления солей цинка вода после двухступенчатой очистки в реакторе-смесителе 7 обрабатывается раствором сульфида натрия. Образующийся сульфид цинка имеет растворимость 10^{-20} , что позволяет добиться более глубокой очистки. Удаление из воды тонкодиспергированного ZnS происходит на песчаных фильтрах 8. Сульфид натрия дороже соды поэтому его применяют только для удаления остаточных концентраций цинка.

Образовавшийся шлам из отстойника 2-й ступени, содержащий соли цинка, собирается в сборник 9, а затем обезвреживается на барабанных вакуум-фильтрах 10 и вступает в контакт с серной кислотой в реакторе-смесителе 11 для растворения цинка. Раствор профильтровывается в фильтре 8 и вновь возвращается в производство.

Вязкозные сточные воды подкисляются кислотами от отделки текстильной нити в смесителе 12. Скоагулированная целлюлоза отстаивается в виде хлопьев вместе с другими взвешенными веществами в отстойнике 6, осадок собирается в шламонакопитель 13 вместе с осадком 1-ой ступени очистки кислых цинксодержащих стоков. Из шлама цинк можно регенерировать путем прокаливания. Прокаленный шлам содержит до 45 % цинка и может быть использован для получения цинкового купороса или цинковых белил.

Щелочные стоки смешиваются с очищенными цинксодержащими и вязкими сточными водами с смесителе очищенных стоков 14 и направляются на биологическую очистку в аэротенк 15 и вторичный отстойник 16.

В процессе очистки сточных вод происходит дегазация стоков от сероуглерода и сероводорода, находящихся в воде и образовавшихся при разложении вискозы, а также от углекислого газа, выделившегося при очистке от солей цинка. Газовоздушная смесь направляется на общезаводские установки очистки вентиляционных выбросов.

Содержание цинка в очищенной воде снижается до 2-3 мг/л, сероуглерода до 2-5 мг/л, сероводорода до 0,1-0,05 мг/л, механических примесей до 25-40 мг/л.

Цинк из сточных вод производства вискозных волокон можно извлекать с помощью *ионного обмена* на катионите КУ-1. Однако при этом необходимо обрабатывать полученный элюат растворами Na_2CO_3 и NaOH для удаления железа и повышения концентрации цинка. Необходимость тщательной предварительной очистки от механических примесей и малая емкость катионита по цинку препятствует широкому применению этого метода.

Можно осуществлять *электрохимическую регенерацию* цинка как непосредственно из сточных вод, так и из цинксодержащих осадков. Наиболее целесообразно получение цинка из осадка, для чего последние обрабатываются щелочью с получением цинкатных растворов, в которых концентрация цинка достигает 15-20 г/л.

При извлечении цинка с помощью электролиза из щелочных растворов можно устанавливать аппаратуру из обычной стали, эти растворы обладают большей электропроводностью, чем кислые сульфатные, в результате чего снижается расход электроэнергии.

В производстве *медно-аммиачного волокна* целлюлоза обрабатывается комплексом солей меди в присутствии концентрированного раствора аммиака. Образовавшийся раствор продавливается через фильтры в щелочную ванну, полученное волокно многократно отмывается водой. Регенерация аммиака производится его разгонкой. Медь после упаривания отработавшего раствора выделяется в осадок и растворяется серной кислотой для повторного использования.

Производственные загрязненные сточные воды при получении медно-аммиачного волокна образуются в процессах приготовления, промывки и фильтрации солей меди, приготовления и фильтрации прядильного раствора, прядении и отделки волокна, регенерации аммиака и меди. Стоки загрязнены оксидом меди, медно-аммиачными соединениями, H_2SO_4 , NaOH , целлюлозой, а также Na_2SO_4 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Сточные воды производства медно-аммиачного волокна подвергаются локальной очистке от солей меди, целлюлозы и механических примесей. Предусматривается отстаивание и фильтрация воды через песчаную загрузку. Содержащаяся в воде медь затем задерживается катионитовыми фильтрами, растворяется в серной кислоте и возвращается в производство. Схема очистки сточных вод в производстве медно-аммиачного волокна представлена на рисунке 23.

Сточные воды поступают в усреднитель 1, откуда направляются в отстойники 2. Выделенный в них осадок обезвоживается на шламовых площадках 4. Осветленная в отстойниках вода проходит механические фильтры 3. Песчаные фильтры загружают кварцевым песком крупностью 0,5-1 мм на высоту 1,2-1,5 м. Промывные воды с фильтров возвращаются на стадию отстаивания. Профильтрованная вода усредняется с декантированной водой шламовых площадок и подается на ионообменную установку.

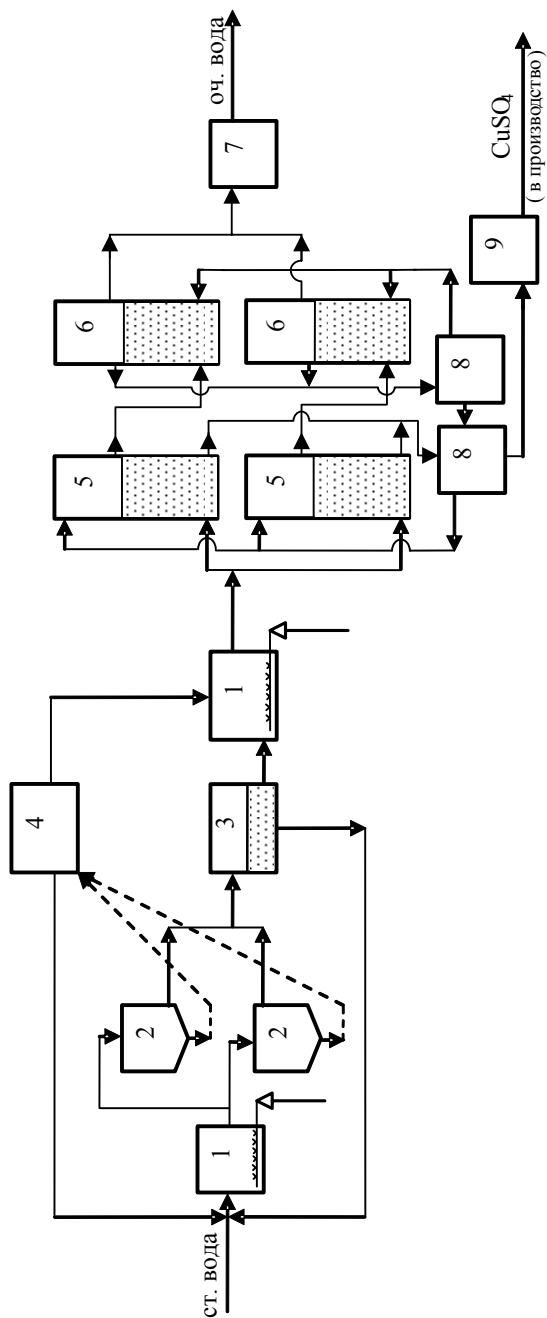
Содержащиеся в воде ионы меди задерживаются на двухступенчатых катионитовых фильтрах 5 и 6, загруженных сульфоглем СК-1 или катионитом КУ-1. Скорость фильтрации на первой и второй ступенях 5-10 м/ч. Регенерацию фильтров осуществляют многократной циркуляцией серной кислоты из ёмкостей регенерационного раствора 8, подаваемой со скоростью 6 м/ч в течение 8-10 ч. Извлеченная из катионитов медь взаимодействует с серной кислотой, образуя раствор сульфата меди. По достижении необходимой концентрации CuSO_4 отработанный раствор собирается в ёмкость 9 и возвращается в производство. При необходимости повышения эффекта очистки от меди возможно устройство третьей ступени катионитовых фильтров.

Очищенная вода собирается в сборнике 7 и направляется на биологическую очистку от целлюлозы. Остаточная концентрация ионов меди 0,3-0,5 мг/л.

В качестве основного сырья для производства *ацетатного волокна* используется ацетилцеллюлоза, которая растворяется в ацетоне или метиленхлориде.

При получении ацетатного волокна в основном производстве сточные воды практически отсутствуют. Стоки, загрязненные следами ацетона или метиленхлорида, образуются при регенерации растворителей.

Сточные воды производства ацетатного волокна, как правило, подвергаются непосредственной биологической очистке совместно с хозяйственно-бытовыми сточными водами.



1 - усреднители; 2 - отстойники; 3 - фильтры; 4 - шламовые площадки; 5, 6 - соответственно I и II ступень катионитовых фильтров; 7 - сборник очищенной воды; 8 - емкости для регенерационного раствора H_2SO_4 ; 9 - емкость для регенерированного раствора CuSO_4

Рисунок 23 – Схема очистки сточных вод медно-аммиачного волокна

К *синтетическим волокнам* относятся выпускаемые отечественной промышленностью полиамидные волокна – капрон и анид, полиэфирное волокно лавсан и акрилонитрильное волокно нитрон.

В производстве указанных волокон образуются в основном нейтральные сточные воды, содержащие применяемые для их производства вещества: капролактамы, этиленгликоль, метанол, различные органические кислоты (адипиновая, нитрилакриловая и др), гексаметилендиамин, метилакрилат, роданид натрия и др. Производственные загрязненные сточные воды образуются в процессах отмытки волокна капрон, формования и отмытки волокна нитрон, регенерации мономеров и растворителей.

Концентрированные жидкие отходы направляются на сжигание в специальных печах. Сточные воды, за исключением установок крашения волокна лавсан, кристаллизации и экстракции роданистых растворов производства волокна нитрон, загрязнены, как правило, остатками органических веществ, позволяющих направлять воду после усреднения на биологические очистные сооружения. Локальные очистные сооружения предусматривают удаление органических веществ до пределов, допускающих последующую биологическую очистку. Локальная очистка осуществляется путем обработки воды коагулянтами, ее отстаивание, нейтрализацию и фильтрацию.

Роданид натрия, содержащийся в стоках установок кристаллизации производства волокна нитрон, удаляют методом ионного обмена на анионитовых фильтрах с последующей их регенерацией растворами NaOH и HCl.

Конечным этапом очистки сточных вод производства искусственных и синтетических волокон является биохимическая очистка. Она может производиться в смеси с бытовыми сточными водами и без них. Предусматривается следующая схема очистки: нейтрализация известковым молоком, осветление с выделением взвешенных частиц, окисление в аэротенках. Применяют аэротенки-смесители с окислительной мощностью 600 г/м^3 сут, с продолжительностью аэрации 5 ч.

Контрольные вопросы

1. Виды химических волокон, способы их производства, водопотребление.

2. Виды сточных вод в производстве вискозных волокон.
3. Методы очистки вискозных стоков.
4. Комплексная схема очистки сточных вод производства вискозного волокна.
5. Сточные воды в производстве медно-аммиачного волокна.
6. Схема очистки стоков получения медно-аммиачного волокна.
7. Сточные воды получения синтетических волокон, образование, очистка.

3.5 Очистка сточных вод предприятий целлюлозно-бумажной промышленности

Сырьем для предприятий целлюлозно-бумажной промышленности (ЦБП) служит хвойная и лиственная древесина, солома однолетних сельскохозяйственных культур, стебли камыша и тростника, промышленные отходы при переработке хлопковых, пеньковых и льняных волокон; в качестве вторичного сырья используют макулатуру. На предприятиях ЦБП готовят волокнистые полуфабрикаты (целлюлозу, древесную массу и др.), а затем из них вырабатывают бумагу и картон.

Различают *три основных способа* получения целлюлозы в зависимости от вида обработки растительного сырья:

- щелочной (сульфатный);
- кислотный (сульфитный);
- комбинированный (бисульфитный или моносulfитный).

Главный источник образования загрязненных сточных вод – производство целлюлозы. Стоки здесь образуются при *следующих операциях*:

- а) приготовлении химических растворов;
- б) варке древесины (щепы) в котлах с химическими растворами под давлением (конденсаты сдувок и выдувок);
- в) обработке целлюлозы: промывке, очистке ее от минеральных примесей и непровара (промывные воды очистного цеха); отбелке и облагораживании; отливе, прессовании и сушке;
- г) упаривании щелоков (конденсаты выпарных станций).

Сточные воды, но в меньшем объеме образуются в процессах производства древесной массы и тряпичной полумассы при подго-

товке исходного сырья (сортировке, обезвоживании, промывке, размоле) и его отбелке гипохлоритом кальция, хлорной известью и др. окислителями.

На бумажных и картонных фабриках стоки образуются при подготовке и приготовлении исходной массы с добавкой проклеивающих веществ (глинозема, канифольного клея) и наполнителей (каолина, гипса, талька, мела, и др.); при выработке бумаги и картона; при переработке, очистке и облагораживании макулатуры.

ЦБП является одной из наиболее водоемких отраслей промышленности. Поэтому снижение потребления воды по наиболее значительным операциям может существенно уменьшить загрязнение водоемов. Поскольку использование основного количества воды связано с промывкой целлюлозы на разных стадиях ее переработки, то *снижение водопотребления* может идти по *следующим направлениям*:

- осуществление принципа противотока за счет многоступенчатой противоточной схемы промывки целлюлозы;
- применение современного оборудования, обеспечивающего возможность более полного отбора и регенерации щелоков;
- работа при высоких концентрациях целлюлозы, что позволяет в несколько раз снизить потребление свежей воды и повысить степень водооборота;
- последовательное использование воды на ряде операций с более низкими требованиями к ее качеству;
- переход на технологию «сухого» формования бумаги.

К основным загрязнениям сточных вод относятся растворенные органические вещества, волокно, каолин, неорганические соли. По характеру загрязненности сточные воды разделяются на:

- щелочосодержащие;
- волокнокаолинсодержащие;
- кислые;
- шламосодержащие;
- от охлаждения оборудования;
- дренажно-дождевые;
- бытовые.

Органические загрязнения стоков предприятий ЦБП обусловлены поступлением в сточные воды в основном разбавленных ще-

локов, а также продуктов деструкции целлюлозы при ее отбелке и облагораживании.

Черные щелока, содержащиеся в сточных водах сульфат-целлюлозного производства, состоят из 33 % неорганических веществ (сульфата и карбоната натрия, свободной щелочи, хлорида натрия) и 67 % органических (оксикислот, лактонов, фенолов, смоляных и жирных кислот, лигнина).

В сульфитных щелоках, сточных вод сульфит-целлюлозного производства содержится до 10 % неорганических и 90 % органических веществ (моно- и полисахаридов, лигносульфоновых кислот, уксусной кислоты, смол, белков).

На предприятиях ЦБП имеется своя *специфика*, которую необходимо учитывать при разработке систем использования и очистки воды.

Во-первых, наличие в сточных водах волокна, которое легко сорбирует газы и крупные органические молекулы, усложняющие его промывку и изменяющие состав волокнистой массы, способствует образованию устойчивой пены и развитию слизееобразующих микроорганизмов.

Во-вторых, присутствие в сточных водах двух групп органических соединений, легко и трудноокисляемых биохимическим путем, что требует применения комбинированных методов очистки, в том числе многоступенчатых биологических с использованием специальных культур микроорганизмов.

В-третьих, избыточное количество теплой воды, которую желательно использовать в автономных охлаждающих системах.

Все производства ЦБП в зависимости от вида продукции, требований к качеству используемой воды, характеристики сточных вод, методов и схем их очистки и других показателей можно разделить на *две группы*:

- небеленые полуфабрикаты и продукция на их основе – различные виды бумаги и картона;

- беленая целлюлоза и вырабатываемая из нее продукция.

В первой группе возможно создание систем использования воды в замкнутом цикле, во второй – повторному использованию воды препятствует наличие в ней хлорорганических соединений и хлорида натрия. Для отбелки целлюлозы предлагается использовать

кислород, озон, пероксид водорода, тогда воду можно вернуть в оборот.

Для предприятий ЦБП рекомендуются различные методы очистки сточных вод в зависимости от их вида.

Для *щелочосодержащих производств* целлюлозы предлагается одно- и двухступенчатая биологическая очистка в аэротенках, аэроакселераторах, аэрируемых прудах с физико-химической доочисткой (коагуляция сернокислым алюминием или известковым молоком, сорбция, обратный осмос, ультрафильтрация).

Кислые стоки производства целлюлозы нейтрализуются известью, каустической содой, подвергаются отдувке воздухом.

Волокносодержащие воды бумажно-картонного производства очищаются седиментацией и флотацией (производство бумаги) или подвергаются очистке в три ступени - избирательное улавливание волокна, коагуляция с применением коагулянтов и флокулянтов, биологическая очистка.

Для *оборотных вод* производства чистых (целлюлозных) полуфабрикатов рекомендуется одноступенчатая очистка. На предприятиях, перерабатывающих макулатуру, цеховую очистку оборотных вод следует осуществлять в две ступени: на первой - предусматривают улавливание преимущественно качественного волокна на фракционаторах или фильтрах; на второй - производят очистку оборотных вод от тонкодисперсных и коллоидных примесей в отстойных или флотационных маслоловушках.

Принципиальная схема очистки сточных вод целлюлозно-картонного производства, работающего по сульфатному способу, приведена на рисунке 24.

Схема состоит из блоков химической, биологической и физико-химической очистки.

Сточная вода предварительно очищается на (50-70) % от взвешенных веществ в радиальных отстойниках, а затем поступает в смеситель-нейтрализатор 1, где осуществляется её подкисление серной кислотой с $\text{pH}=11$ до $\text{pH}=8$, и далее направляется в усреднитель-преаэратор 2. В нём в течение 4 часов воздухом происходит отдувка сернистых соединений. Целесообразно предусматривать подачу в усреднитель осадка из первичных отстойников или избыточного активного ила, что может привести к снижению БПК₅ до 30 %.

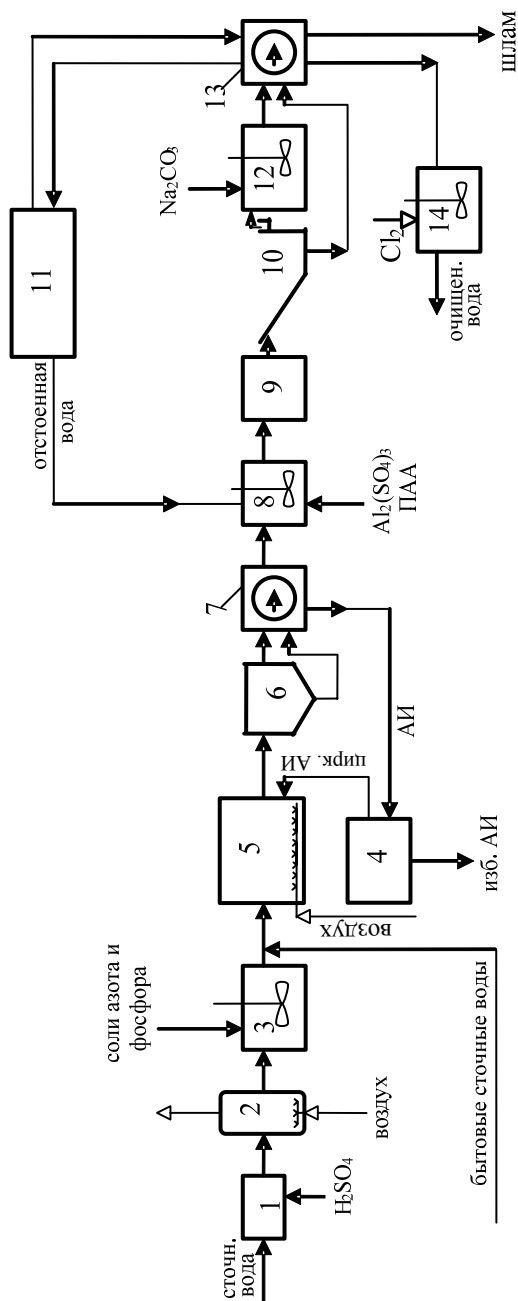


Рисунок 24 – Схема очистки сточных вод целлюлозно – картонного комбината

После усреднителя вода поступает в смеситель 3, куда подаются биогенные добавки (соли азота и фосфора) и завершается химическая очистка воды перед подачей на биологические очистные сооружения.

Предварительно очищенные стоки, поступают в аэротенки-смесители 5, сюда же могут подаваться бытовые сточные воды после механической очистки. Из аэротенков иловая смесь направляется во вторичные радиальных отстойники 6. Активный ил из вторичных отстойников аккумулируется в ёмкости 4, из которой циркулирующий ил возвращается в аэротенки, а избыточный ил отводится на утилизацию.

При создании систем повторного использования биологически очищенных вод предпочтение следует отдавать двух- и многоступенчатым схемам очистки. Тогда на I ступени принимают аэротенки-смесители, а на II – аэротенки-вытеснители. Не менее 25 % объема аэрационных сооружений необходимо выделять под регенератор.

Далее вода через насосную станцию 7 подаётся на физико-химическую очистку коагуляцией, которая осуществляется в смесителе с реагентами 8 и камерах хлопьеобразования 9. Обесцвечивание и удаление высокомолекулярных соединений лигнина и его производных проводится введением в сточные воды сернокислого алюминия в сочетании с полиакриламидом или известью.

Осветлённая в горизонтальных отстойниках 10 вода нейтрализуется в смесителе 12 каустической содой. Шлам из отстойника насосной станцией 13 направляется в шламоуплотнители 11, откуда отстоенная вода поступает в смеситель 8, а шлам на утилизацию. Очищенная вода обеззараживается хлором в смесителе с хлорной водой 14 и направляется в систему оборотного водоснабжения комбината.

Шламосодержащие воды подвергаются механической очистке в осветлителях с последующим возвратом очищенной воды в производство с более низкими требованиями к ее качеству.

Воды от охлаждения оборудования циркулируют в замкнутом водообороте с отводом продувочных вод на биологические очистные сооружения.

Дренажно-дождевые и бытовые стоки пройдя предварительную очистку, также поступают на биологические очистные сооружения.

Контрольные вопросы

1. Способы получения целлюлозы.
2. Источники образования сточных вод.
3. Пути снижения водопотребления.
4. Виды сточных вод. Основные загрязнители.
5. Методы очистки различных видов сточных вод.
6. Схема очистки сточных вод целлюлозно-картонного комбината, работающего по сульфатному способу.

3.6 Очистка сточных вод в черной металлургии

Заводы черной металлургии включают *агломерационное, доменное и сталеплавильное производства, прокатные цехи*. Расход воды в черной металлургии составляет около 15 % общего потребления воды всеми отраслями промышленности. Основное количество воды используется на охлаждение и очистку отходящих газов, охлаждение оборудования (сталеплавильных печей, конверторов, кристаллизаторов), пылеподавление, гидротранспорт, промывку металла после травления и обезжиривания, прокатных станов и эмульсионных систем. Водооборот по отрасли составляет 80 %, а на отдельных крупных предприятиях достигает (92-97) %.

При охлаждении и очистке газов, пылеподавлении и гидротранспорте в оборотные системы включены сооружения очистки и охлаждения воды. Оборотные системы для предотвращения солевых отложений в трубопроводах, каналах, оборудовании работают с продувкой, которая составляет от 3% до 5 % общего расхода воды в системе, иногда достигая 10 %. До 80 % сточных вод, сбрасываемых в водоем, составляют продувочные воды оборотных систем доменных и мартеновских печей, конвертеров, сталеплавильных печей и станов горячей прокатки, а также стоки химводоочистки. Они содержат взвешенные вещества, масла и имеют высокую минерализацию.

Сокращение расхода воды в металлургическом производстве может быть достигнуто за счет:

- 1) применения испарительного охлаждения металлургических печей и кристаллизаторов машин для непрерывного литья заготовок (в 50-60 раз);

2) совершенствования способов охлаждения прокатного оборудования и металла – замена перфорированных труб форсуночным охлаждением (от 20% до 30 %);

3) использования электроприводов к воздуходувным машинам и компрессорным станциям, что позволяет исключить расход воды на конденсацию пара паротурбин;

4) применения для некоторых агрегатов и сред воздушного охлаждения;

5) внедрения бескислотных методов травления металлов;

6) внедрения сухих методов очистки газов, пневмотранспорта пыли, ее окомковывания и утилизации на агломерационных фабриках (рукавные и слоевые фильтры, электрофильтры, вихревые пылеуловители).

На предприятиях черной металлургии имеются благоприятные условия для использования воды в замкнутом цикле. Эти условия создают возможности:

1) последовательного использования воды, когда продувочные воды оборотных систем с высоким требованием к качеству воды могут применяться для подпитки систем оборотного водоснабжения с более низкими требованиями к качеству оборотной воды;

2) работы оборотных систем на беспродувочном режиме при условии стабилизационной обработки воды различных систем;

3) использования в ряде технологических операций значительных количеств осветленной оборотной воды различных систем;

4) достижения необходимого качества оборотной воды известными методами при использовании существующих очистных сооружений.

Очистка производственных сточных вод на металлургических заводах решается самостоятельно для отдельных производств: доменного, сталеплавильного и прокатного производств.

В цехах горячей прокатки металлов сточные воды, загрязненные окалиной и маслом, поступают от охлаждения подшипников и валков, после гидросбива и гидросмыва окалины. Удельные количества загрязненных сточных вод колеблются в широких пределах в зависимости от типа прокатного стана от 2,5 до 24 м³/т прокатываемого металла.

Рациональная схема последовательно-оборотного водоснабжения непрерывного широкополосного стана горячего проката

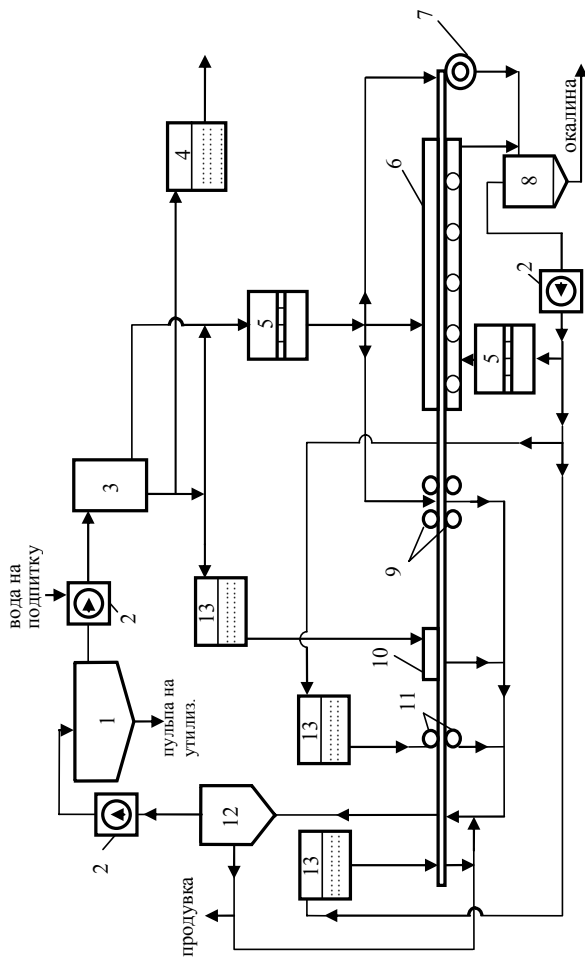
«2000», приведенная на рисунке 25, предусматривает создание локального оборотного цикла водоснабжения участка охлаждения полосы (для тонколистовых станов) или закалочных машин (для толстолистовых станов) с выводом части воды для повторного использования внутри цеха и позволяет сократить в 2 раза количество сточных вод, выводимых за пределы цеха для вторичной очистки.

Очистка осуществляется в три ступени. В качестве первой ступени применяют первичные отстойники (ямы для окалины) 12. Для второй ступени используют горизонтальные или радиальные отстойники 1 с камерой флокуляции циклонного типа, которые обеспечивают эффективное удаление взвешенных веществ, а также создают необходимые условия для протекания и завершения различных химических реакций за счёт укрупнения (флокуляции) гетерогенных примесей при вращательно-поступательном движении сточной воды. Далее насосами 2 вода перекачивается для охлаждения воды в градирню 3. Из нее часть воды в виде аварийных и переливных вод очищается на фильтрах 4 и выводится из оборотной системы.

Основная часть воды после двух ступеней отстаивания до остаточного содержания окалины 40-60 мг/л и масел 15-20 мг/л, охлаждения в градирне направляется на третью ступень очистки в сетчатых фильтрах (микрофильтрах) 5 или в сверхскоростных гравийных (песчаных) фильтрах 13 до остаточного содержания взвесей 5-8 мг/л. Можно использовать электромагнитные фильтры.

Из фильтра 5 вода идёт на охлаждение моталок 7, участка охлаждения полосы прокатываемого стального листа 6 и чистовых клетей 9. Из фильтров 13 вода поступает на участок гидросмыва окалины 10. Сточные воды от охлаждения подшипников и валков, а также после гидросмыва окалины загрязнены окалиной и маслом.

Вода с участка охлаждения полосы и моталок, пройдя ёмкость гидроциклонного типа 8 и освободившись от основной массы окалины, насосами 2 перекачивается через фильтр 5 на начало участка охлаждения полосы, а через фильтры 13 на черновые клетки 11 и начало полосы прокатываемого металла.



1- радиальный отстойник с камерой флокуляции циклонного типа (вторичный отстойник); 2- насосные станции; 3- градирия; 4- станция фильтрования для очистки аварийных и переливных вод; 5- сетчатые фильтры глубокой очистки оборотной воды; 6- участок охлаждения полос; 7- моталки; 8-емкость для окалины гидроциклонного типа; 9- чистовые клетки; 10- участок гидросмыва окалины; 11-черновые клетки; 12-емкость для окалины (первичный отстойник); 13- фильтры для глубокой очистки оборотной вод

Рисунок 25 - Схема последовательно-оборотного водоснабжения широкополосного стана горячего проката металлургического комбината

Вся сточная вода собирается в ёмкости для окалины 12 на первичное отстаивание и далее после вторичного отстаивания и охлаждения повторно используется внутри системы.

При производстве стали сточные воды образуются от охлаждения стелеплавильных печей и конверторов, а также от мокрой очистки газов. Удельные расходы воды на 1 т выплавляемой стали составляют от 1,4 м³ до 16 м³ в зависимости от типа оборудования (мартеновские печи, конверторы, электропечи).

Водоснабжение газоочисток конверторных цехов и водоотведение от них осуществляется по оборотной схеме. Количество сточных вод от газоочисток одного конверторного цеха достигает 4000-6000 м³/ч. Их можно классифицировать по трем категориям: со слабощелочной реакцией (присутствуют бикарбонаты), с гидратной щелочностью, с кислой реакцией среды.

Перед поступлением стоков на очистные сооружения необходимо предусмотреть улавливание крупных взвешенных частиц (более 500 мкм) и провести дегазацию от СО и СО₂.

Очистку воды можно производить в открытых гидроциклонах Д=6 м для расходов сточных вод 600-900 м³/ч, в отстойниках с камерой флокуляции Д=30 м при расходе воды 2000-4000 м³/ч, в флокуляторах гидроциклонного типа Д=12 м для конвертеров любой емкости и различных расходов воды. В качестве флокулянта используют ПАА дозой 1 мг/л.

Шламовая пульпа, выделенная из отстойника или гидроциклона, направляется в корпус обезвоживания с последующей утилизацией шлама. После очистки сточные воды охлаждаются на вентиляторных градирнях до температуры от 30°C до 35°C.

При наличии в оборотной воде гидратной щелочности осуществляется стабилизационная обработка воды жидким стеклом (10-50 мг/л). При кислой реакции сточных вод после газоочисток рекомендуется производить нейтрализацию известью до рН=8-8,4.

Контрольные вопросы

1. Потребление воды в различных производствах черной металлургии.
2. Пути сокращения расхода воды в металлургическом производстве.
 1. Условия использования воды в замкнутом цикле.

2. Схема последовательно-оборотного водоснабжения непрерывного широкополосного стана горячего проката металлургического комбината.

3. Использование и очистка воды при производстве стали.

3.7 Очистка сточных вод в производстве синтетических полимеров и пластмасс

Предприятия по производству пластмасс подразделяются на *две основные группы* предназначенные:

- для выработки различных пластмасс и полупродуктов из них (I группа);

- для переработки пластмасс в изделия (II группа).

Указанные предприятия могут быть специализированными или входить в состав заводов (комбинатов), производящих сырье для получения того или другого вида пластмасс.

Наибольшее развитие получило производство полиолефинов (полиэтилена, полипропилена), полистирола и сополимеров стирола, карбамидных смол, фенолформальдегидных и мочевиноформальдегидных смол, винилацетата и его производных, полиформальдегида, поликарбоната, поливинилхлорида, эпоксидных смол.

В качестве основных продуктов получают аниониты и катиониты, различные смолы, пластификаторы, сухие спирты, собственно пластмассы.

Особенностью предприятий по производству синтетических полимеров и пластмасс является большое *разнообразие* химически загрязненных *сточных вод*, количество и состав которых определяется технологическими расчетами, и зависят от вида выпускаемой продукции и технологии производства. Прежде всего, они содержат исходные мономеры, подвергающиеся полимеризации или сополимеризации, продукты полимеризации и др. Поэтому методы и способы удаления загрязнений отличаются большим разнообразием.

Наиболее распространенным *загрязнителями* являются метанол, бутанол, фенол, формальдегид, ацетаты, и др. углеводороды, а также соли неорганических кислот, преимущественно сульфаты и хлориды (предприятия I группы); соединения хрома и нефтепродукты (предприятия II группы).

На заводах пластмасс и полупродуктов из них в зависимости от характеристики и принятых методов очистки проектируют объединенную или раздельную систему производственной канализации из *следующих сетей*:

1) химически загрязненные сточные воды, содержащие органические и неорганические загрязнения в количествах, допускающих их очистку на биологических очистных сооружениях; сюда же направляют атмосферные стоки и стоки после нейтрализации;

2) кислые сточные воды;

3) щелочные сточные воды.

Возможно устройство и других сетей, например, солесодержащих сточных вод.

Очистку сточных вод осуществляют преимущественно в две стадии: первичная (локальная) очистка от основного количества загрязнений и вторичная очистка на биологических очистных сооружениях с последующим выпуском сточных вод в водоем. Применяют и третичную очистку в случае, если качество воды, спускаемой в водоем, не соответствует нормам, или вода возвращается в технологический процесс для технического водоснабжения.

Локальная очистка является частью технологического процесса и предназначена для извлечения из воды ценных органических и неорганических веществ в целях их использования на производстве, и возврата воды в технологический процесс. Для локальной очистки используют ректификацию, коагуляцию и флокуляцию, реагентные методы. Последние рекомендуется заменить электрокоагуляцией, которая исключает применение остродефицитных реагентов (NaOH , MgCl_2 , H_2SO_4), проста в аппаратурном оформлении, требует малых производственных площадей, делает производство бессточным или с минимальным сбросом в водоем.

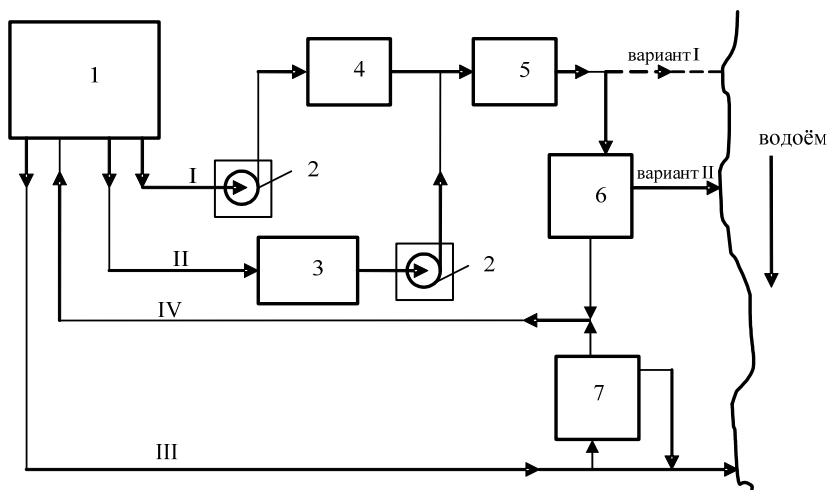
Ректификацией извлекают из воды метанол, формальдегид, фенол и другие углеводороды. Коагуляцию с флокуляцией и реагентные методы используют для удаления солей неорганических кислот, преимущественно сульфатов и хлоридов. Электрокоагуляцией очищают воду от соединений хрома и нефтепродуктов.

В ряде производств локальная очистка позволяет частично или полностью исключить сброс загрязненных вод и использовать содержащиеся в них ценные продукты. При этом очищенные воды возвращаются в производство.

Типичная схема канализации предприятия первой группы по производству пластмасс приведена на рисунке 26.

После локальной очистки и нейтрализации производственные химически загрязненные сточные воды через приёмный резервуар 3 направляются на сооружения биологической очистки 5. Сюда же поступают бытовые сточные воды предприятия после предварительной механической очистки на сооружениях 4, в состав которых входят решетки, песколовки, первичные отстойники.

Совместная биохимическая очистка бытовых и производственных сточных вод позволяет отказаться от добавления биогенных элементов. После биологической очистки вода может быть выпущена в водоём (вариант I) или подвергнута третичной очистке в сооружениях доочистки 6, из которых она выпускается в водоём (вариант II), или возвращается в систему технического водоснабжения предприятия.



1-предприятие; 2-насосные станции; 3-приёмный резервуар; 4-сооружения механической очистки; 5-сооружения биологической очистки; 6-сооружения доочистки; 7-сооружения очистки поверхностного стока
I - сеть бытовых стоков; II - сеть стоков; III - дождевая сеть;
IV - подача очищенных сточных вод на предприятие

Рисунок 26 – Схема канализования предприятий по производству пластмасс

Дождевой (поверхностный) сток с предприятия подвергается очистке на сооружениях 7 и может быть сброшен в водоём, или совместно с очищенными сточными водами возвращен на предприятие.

Контрольные вопросы

1. Группы предприятий по производству пластмасс. Основные виды продукции.
2. Виды сточных вод и их основные загрязнители.
3. Сети производственной канализации.
4. Стадии очистки сточных вод.
5. Методы локальной очистки сточных вод на первичной и вторичной стадиях.
4. Схема канализования предприятия по производству пластмасс.

3.8 Очистка сточных вод гидролизных заводов

Гидролизно-дрожжевые, гидролизно-спиртовые и фурфурольно-дрожжевые заводы относятся к *лесопромышленному комплексу*. Основным сырьем для них являются отходы переработки древесины (опилки и щепа), сельскохозяйственных культур (подсолнечная лузга, кукурузная кочерыжка, хлопковая шелуха и т.п.). В технологических процессах на этих заводах используют также серную кислоту, известь, аммиачную воду, суперфосфат и др. химикаты.

Продукцией *гидролизно-дрожжевых* заводов являются кормовые дрожжи и фурфурол.

На *гидролизно-спиртовых* заводах вырабатывают этиловый спирт, кормовые дрожжи, фурфурол и углекислоту.

Продукцией *фурфурольно-дрожжевых* заводов являются фурфурол, извлекаемый прямым способом или выделением из паров гидролизата, и кормовые дрожжи.

Сточные воды образуются на гидролизных заводах во многих точках технологической линии при выделении промежуточных продуктов и их переработке. Расход, загрязненных сточных вод составляет $25-35 \text{ м}^3$ на 1 т абсолютно сухого сырья, в т.ч. $12-15 \text{ м}^3$ концентрированных по органическим загрязнениям, прочих загрязненных вод основного производства $11-17 \text{ м}^3$, стоков вспомогательных цехов – $2-4 \text{ м}^3$.

Производственные сточные воды гидролизных заводов подразделяются на *следующие группы*:

- 1) загрязненные концентрированные основного производства, содержащие дрожжевую бражку, спиртовую барду, фурфурольный и спиртовый лютер и т.п.;
- 2) загрязненные производственные от мойки оборудования, полов; переливы, утечки;
- 3) загрязненные вспомогательных объектов (складов, гаражей, котельных и т.п.);
- 4) охлаждающие от теплообменной аппаратуры;
- 5) дождевые с промплощадки.

Отвод и очистка сточных вод перечисленных групп решается с учетом максимального их последующего использования в водообороте, а также утилизации выделяющихся осадков. Поэтому, как правило, предусматривается отдельное отведение концентрированных и прочих загрязнений сточных вод.

Основными загрязнителями сточных вод гидролизных заводов являются механические примеси, БПК₅, а также фурфурол, фосфор. В таблице 3 дана характеристика основных видов сточных вод гидролизных заводов.

Таблица 3 – Характеристика основных видов сточных вод гидролизных заводов

Основные показатели	Размерность	Сточные воды	
		концентрированные	прочие загрязненные основного производства
Механические примеси	мг/л	700	150 – 200
БПК ₅	мг О ₂ /л	3000 - 4500	600 – 700
БПК ₂₀	мг О ₂ /л	4000-6000	800 – 1100
Фурфурол	мг/л	30	25 – 30
Азот	мг/л	60	0,5 -0,6
Фосфор	мг/л	45	0,2 – 0,3
pH	-	3,2 - 4,5	5,5 – 7,0
Температура	°С	30 - 40	25 - 30

При наиболее жестких требованиях к очистке сточных вод предусматривают применение схемы, приведенной на рисунке 27.

Производственные сточные воды гидролизных заводов подразделяются на загрязненные концентрированные основного производства (V), содержащие дрожжевую бражку, спиртовую барду, фурфурольный и спиртовой лютер (II); незагрязненные производственные от охлаждения теплообменной аппаратуры и дождевые (VI), бытовые, стоки вспомогательных производств и от мойки оборудования (IV).

Концентрированные сточные воды отличаются кислой реакцией и подлежат локальной очистке – нейтрализации известковым молоком с последующим отстаиванием известкового шлама. Концентрированный сток дрожжевой бражки и лютера (II) подвергается биологической очистке на скоростном биоокислителе 1, во флотаторе 2 выделяется товарная биомасса (смесь кормовых дрожжей и активного ила), являющаяся товарным продуктом (I), а в выпарном аппарате 3 шлам (VIII) отделяют от конденсата (III), последний возвращают в производство.

Производственные стоки (V) подвергаются механической очистке в песколовке 6 и первичном отстойнике 7, а затем вместе с потоком бытовых стоков и стоков вспомогательных производств (IV), прошедших блок механической очистки 4 и узел хлорирования 5, поступают в усреднитель 8 и на биологическую очистку в аэротенки 9. Во вторичном отстойнике 10 иловая смесь разделяется на очищенную воду, которая проходит блок доочистки 11 и либо возвращается в производство (IX), либо сбрасывается в водоём, и активный ил. Циркулирующий ил с помощью насосно-воздуходувной станции 13 возвращается в аэротенки 9, избыточный ил (VIII) отводится на утилизацию.

Дождевые и незагрязнённые производственные стоки (VI) направляются в отстойный пруд 12, после чего могут быть использованы в производстве (VII) или сброшены в водоём.

Контрольные вопросы

1. Виды гидролизных заводов, их продукция.
2. Группы сточных вод, решение вопросов по их отведению и очистке.
3. Отвод и очистка сточных вод.
4. Характеристика основных видов сточных вод гидролизных заводов.
5. Схема очистки сточных вод гидролизных заводов.

3.9 Очистка сточных вод термической переработки горючих сланцев

При термической переработке твердых топлив образуется значительное количество сточных вод, загрязненных фенолами и др. токсичными веществами. Количество и состав сточных вод зависят от вида перерабатываемого топлива и процесса термической переработки, и колеблется от 150 до 400 м³ на 1 т топлива.

В процессе переработки горючих сланцев сточные воды содержат 0,7-2,0 г/л летучих и 6-15 г/л нелетучих фенолов, 0,6-1,2 г/л аммиака, 0,5-1,5 г/л жирных кислот и сравнительно небольшое количество других примесей (альдегидов, сероводорода). Следует отметить, что сточные воды термической переработки топлив загрязнены смолами, содержание которых может достигать нескольких граммов на литр.

С целью *уменьшения количества образующихся сточных вод* необходимо проводить следующие мероприятия:

- снижать влажность перерабатываемого топлива;
- применять процессы и аппараты, связанные с меньшим образованием сточных вод (например, агрегаты с твердым теплоносителем ЭНИН при переработке сланцев);
- усовершенствовать технологические процессы (снижать количество применяемого острого пара); – заменять свежую техническую воду обесфеноленной водой в случае промывки коксового дистиллята и смолы полукоксования;
- производственные воды с низкой температурой вместе с хозяйственно-бытовыми подавать для охлаждения газа на «аммиачные» скрубберы, а затем эту воду направлять в газгольдеры.

Перед удалением фенолов из воды *необходимо выделить смолы*, так как они либо загрязняют фенолы, извлекаемые методом экстракции, либо оказывают неблагоприятное воздействие на процесс биохимической очистки. Удаление смол осуществляют методами отстаивания, флотации и фильтрования. Содержание смол при отстаивании снижается с 0,5-5 г/л до 100-400 мг/л.

Напорную флотацию проводят с добавлением коагулянта – железного купороса в количестве 30-70 мг/л (в расчете на FeSO_4), что позволяет снизить содержание масел в очищенной воде почти в два раза – с 65-85 до 35-45 мг/л. На газосланцевом заводе с целью предотвращения окисления фенола кислородом воздуха при флотации рекомендуют применять газ, не содержащий кислород, эффективность очистки достигает 94 % при добавлении 10-12 мг/л коагулянта $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

Глубокую очистку от смол и масел осуществляют фильтрованием на закрытых песчаных фильтрах с высотой загрузки 1 м и размером зерен песка 0,7-2 мм. В качестве загрузки могут быть использованы кокс, антрацит и другие материалы.

Вследствие высокой концентрации фенолов в сточных водах промышленное применение для их удаления получили такие *регенерационные методы* как *экстракция и эвапорация*.

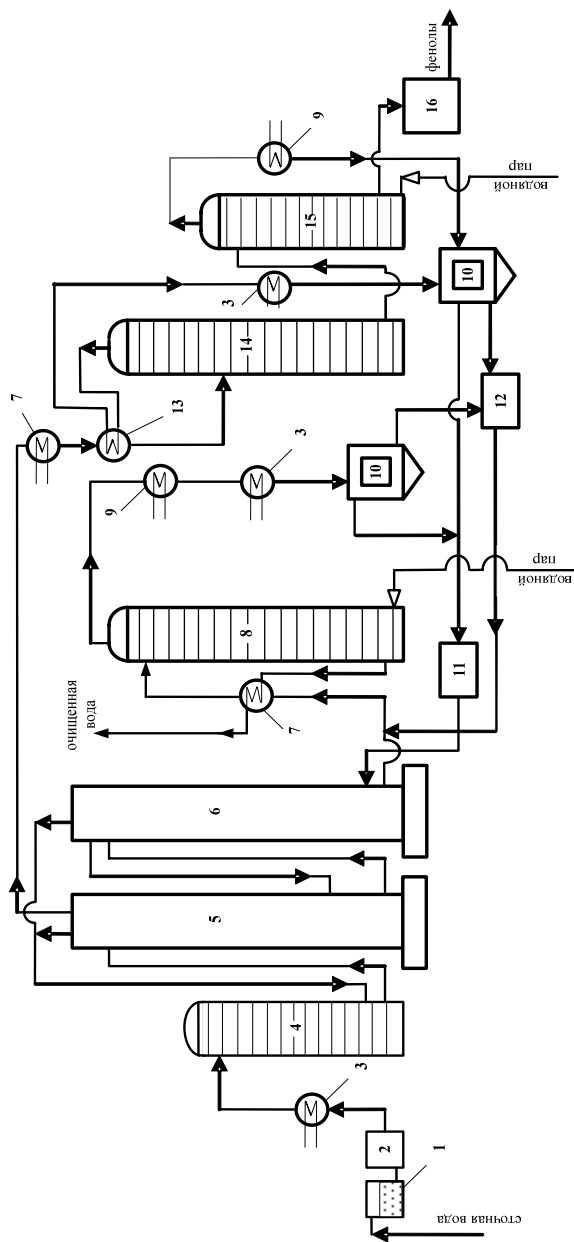
Принципиальная схема установки для обесфеноливания сточных вод газосланцевых заводов представлена на рисунке 28.

Сточная вода, содержащая фенолы, предварительно подвергается очистке от смол и масел фильтрованием на закрытых песчаных фильтрах 1 с загрузкой из кокса, антрацита и других материалов.

Далее вода через уравнительную ёмкость 2 и холодильник 3 подаётся в колонну 4 для улавливания неконденсирующихся паров растворителя, поступающих из двух последовательно расположенных распылительных экстракционных колонн 5 и 6. В качестве экстрагента применяют бутилацетат, диизопропиловый эфир, бензол или используют смеси растворителей: например, бутилацетата с изобутилацетатом (феносольван).

Вода и экстрагент при экстракции двигаются противотоком, что позволяет достичь более полного извлечения фенолов.

Экстрагент из сборника регенерированного растворителя 11 подаётся во вторую экстракционную колонну 6, с верха которой слабый экстракт поступает в первую экстракционную колонну 5.



1-кварцевый фильтр; 2-уравнительная ёмкость; 3-холодильник; 4-колонна для улавливания паров растворителя; 5,6-экстракционные колонны; 7-теплообменник; 8-колонна регенерации растворителя; 9-конденсатор; 10-сепаратор; 11-сборник экстрагента; 12-сборник отсепарированной воды; 13-подогреватель; 14-регенерационная колонна I ступени; 15-регенерационная колонна II ступени; 16-сборник фенолов

Рисунок 28 - Схема установки экстракционного обесфеноливания сточных вод термической переработки горючих сланцев

Обесфеноленная вода с низа экстракционной колонны 6 через теплообменник 7 направляется в колонну регенерации растворителя из воды 8, снизу которой подаётся острый водяной пар. Очищенная вода прокачивается через теплообменник 7, где отдаёт тепло поступающей воде, и направляется на использование или доочистку на биологические очистные сооружения.

Дистиллят колонны 8, представляющий гетерогенную азеотропную смесь экстрагента и воды, проходит конденсатор 9, холодильник 3 и поступает в сепаратор 10, в котором растворитель отделяется от воды и сливается в сборник экстрагента 11, а вода поступает в сборник отсепарированной воды 12, откуда она вместе с обесфеноленной водой из экстрактора 6 идёт на колонну регенерации растворителя 8.

Экстракт из колонны 5 через теплообменник 7 и подогреватель 13 подаётся в регенерационную колонну I ступени 14, предназначенную для сгущения экстракта. Дистиллят конденсируется в подогревателе экстракта 13, охлаждается в холодильнике 3, а затем поступает в сепаратор 10. Из него экстрагент собирается в сборник 11, а вода в сборник 12. Сгущенный экстракт из кипятильника колонны 14 направляется в регенерационную колонну II ступени 15. Снизу в колонну подаётся острый водяной пар. Отгонка растворителя осуществляется в виде гетероазеотропной смеси с водой. Пары азеотропа проходят конденсатор-холодильник 9, конденсат поступает в сепаратор 10. Товарные фенолы из куба колонны накапливаются в сборнике 16.

Доочистка воды биологическим методом проводится в аэротенках и биофильтрах по одно- и двухступенчатым схемам в зависимости от требования к качеству очищенной воды.

Для доочистки воды можно также использовать адсорбцию, ионный обмен и озонирование.

Контрольные вопросы

1. Сточные воды в процессе термической переработки горючих сланцев, их состав.
2. Мероприятия по снижению количества сточных вод.
3. Предварительная очистка сточных вод от смол.
4. Схема установки экстракционного обесфеноливания сточных вод термической переработки горючих сланцев.

3.10 Очистка сточных вод производства экстракционной фосфорной кислоты и фосфорных удобрений

В производстве экстракционной фосфорной кислоты и фосфорных удобрений образуются сточные воды, загрязненные соединениями фтора. Сырьем для производства обоих продуктов служат природные фосфаты, которые подвергаются разложению серной кислотой.

Природные фосфаты – это осадочные горные породы фосфориты, которые применяются для производства фосфорной кислоты и удобрений. Они содержат от 20% до 29 % P_2O_5 , а также $Ca_3(PO_4)_2$, апатиты – минерал состава $Ca_{10}R_2(PO_4)_6$, где R – Cl или чаще F (фторапатит).

При обработке указанных минералов серной кислотой образуется твердая фаза (сульфат кальция) в растворе фосфорной кислоты, их подвергают расслаивают, а кислоту упаривают до более высокой концентрации.

Различают *три способа производства экстракционной фосфорной кислоты* (в зависимости от вида выделяемого сульфата кальция):

- дигидратный ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$);
- полугидратный ($CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$);
- ангидритный ($CaSO_4$).

Более распространен дигидратный способ, который обеспечивает получение фосфорной кислоты с содержанием от 25% до 32% P_2O_5 при температуре от 65°C до 80°C.

На производство 1 т 100 %-го P_2O_5 расходуется 200-210 м³ воды, которая идет в основном на охлаждение продуктов, охлаждение и конденсацию паров в барометрических или поверхностных конденсаторах. В последнем случае вода содержит не более 10 мг/л иона фтора, имеет pH=6,5 и может быть сброшена в водоем без очистки.

Более загрязненные стоки (конденсат соковых паров вакуум-выпарных установок, промывные воды систем концентрирования фосфорной кислоты и узла фильтрации, аварийные сбросы, сточные воды от промывки аппаратов и трубопроводов) имеют pH=1,3, содержат около 600-1000 мг/л фтора, 10-15 г/л P_2O_5 и до 10 г/л SiO_2 .

Из фосфорных удобрений различают простой и двойной суперфосфат. Оба получают действием серной кислоты на природные фосфаты.

Простой суперфосфат состоит из $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, CaHPO_4 и неразложившихся фосфатов. На получение 1 т суперфосфата (100 %-ый P_2O_5) расходуется 0,2-1,4 м³ воды. Основная часть этой воды выводится в виде (8-12) %-го раствора кремнефтористоводородной кислоты. На 1 т гранулированного суперфосфата расход воды увеличивается до 1-3 м³.

Двойной суперфосфат $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ может содержать примеси других фосфатов ($\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, MgHPO_4 , CaHPO_4) и ортофосфорную кислоту. На его производство в гранулированном виде идет до 10-15 м³ воды на 1 т продукта.

Основной примесью сточных вод производства экстракционной фосфорной кислоты и фосфорных удобрений является кремнефтористоводородная кислота (H_2SiF_6) и другие соединения фтора. Более целесообразным является повторное использование сточных вод в замкнутых оборотных циклах из-за высокой стоимости глубокой очистки от соединений фтора.

Снижение образования сточных вод может быть достигнуто за счет следующих мероприятий:

- замена барометрических конденсаторов на поверхностные в производстве фосфорной кислоты;
- использование конденсатов соковых паров для подпитки циркуляционных систем отделений абсорбции или грануляции суперфосфата ;
- использование скрубберной жидкости производства гранулированного суперфосфата для подпитки циркуляционных систем отделений экстракции и выпарки;
- применение нейтрализованной и осветленной воды в производстве фосфорной кислоты для промывки фильтровальной ткани, фосфогипса, оборудования, трубопроводов и др.
- повторное использование сточных вод производства суперфосфата для гранулирования, разбавления серной кислоты, приготовления известкового молока, в процессе абсорбционной очистки газов;
- применение сточных вод производства фосфорных удобрений для получения экстракционной фосфорной кислоты.

Для очистки фторсодержащих сточных вод может быть использована *нейтрализация* суспензией мела CaCO_3 или гидроксидом кальция – $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Процесс нейтрализации лучше проводить в две ступени, используя сначала мел, а затем известковое молоко. После обработки в реакторах вода направляется на осветление в отстойники.

Электрохимическим методом обезвреживание фторсодержащих сточных вод проводят в многокамерном электродиализаторе с катионитовыми и анионитовыми мембранами. Продуктом камер концентрирования (после кристаллизации, фильтрования и сушки) является твердая соль (98 % Na_2SiF_6), вода подвергается доочистке методом ионного обмена.

Схема использования воды в процессе получения гранулированного суперфосфата приведена на рисунке 29.

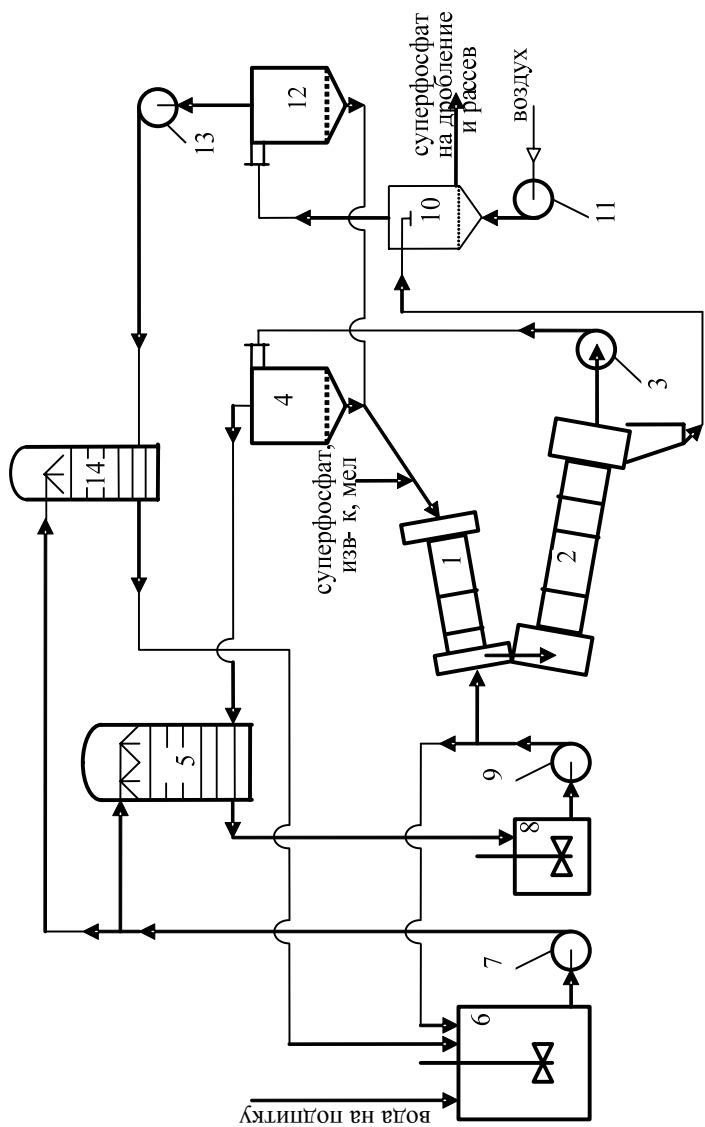
Суперфосфат, содержащий от 12% до 13% влаги, смешивается с нейтрализующими твёрдыми добавками (известняк, мел) и подвергается гранулированию окатыванием в барабанном грануляторе 1. Внутрь барабана через форсунки подаётся вода насосом 9 из сборника 8. Гранулы высушиваются в барабанной прямоточной сушилке 2, охлаждаются в аппарате 10 воздухом, подаваемым воздуходувкой 11, и далее направляются на дробление и рассев гранул.

Выделяющиеся в процессе сушки суперфосфата газообразные соединения фтора дымососом 3 подаются в циклонный пылеуловитель 4, а затем в абсорбер 5, орошаемый водой из сборника 6. Скрубберная жидкость направляется в сборник 8 и далее на грануляцию.

Жидкость в сборнике 8 содержит до 2 г/л соединений фтора и 10-17 г/л P_2O_5 , поэтому она может использоваться на грануляцию. При избытке скрубберной воды её сбрасывают в виде продувочной в сборник 6.

Запылённый воздух из аппарата для охлаждения гранул готового суперфосфата 10 подаётся в циклонный пылеуловитель 12 и далее вентилятором 13 для очистки в абсорбер 14, орошаемый водой из сборника 6.

Отделившиеся гранулы из пылеуловителей 4 и 12 возвращаются в барабанный гранулятор, смешиваясь с исходным суперфосфатом.



1-барбанный гранулятор; 2 - барабанная сушилка; 3 - дымосос; 4, 12 - циклонные пылеуловители; 5, 14 - абсорберы; 6, 8 - сборники; 7, 9 - насосы; 10 - аппарат для охлаждения гранул; 11 - воздушходувка; 13 - вентилятор

Рисунок 29 – Схема использования воды в производстве суперфосфата

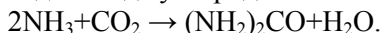
Практически вся скрабберная жидкость может быть полностью использована в производстве гранулированного суперфосфата, если будет ее избыток, то ее сбрасывают в канализацию в виде продувочной воды.

Контрольные вопросы

1. Исходное сырье в производстве фосфорной кислоты.
2. Способы производства, образующиеся стоки экстракционной фосфорной кислоты.
3. Фосфорные удобрения. Состав простого и двойного суперфосфата.
4. Загрязнители сточных вод.
5. Мероприятия по снижению образования сточных вод.
6. Очистка фторсодержащих сточных вод.
1. Схема использования воды в производстве суперфосфата.

3.11 Очистка сточных вод производства карбамида

Карбамид (мочевина) $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ является одним из наиболее концентрированных азотных удобрений. Синтез карбамида осуществляется из аммиака и диоксида углерода:



При получении карбамида образуется большое количество реакционной воды. Сточными водами являются также конденсат острого пара, подаваемого в паровые эжекторы, десорбер и др. аппараты; вода, образующаяся при охлаждении сальников плунжерных насосов, смывы с полов и различные неорганизованные сбросы (промывка оборудования, обогрев предохранительных клапанов и т.п.).

Среднегодовое количество сточных вод составляет 211-241 м³/т карбамида, из них 0,8-1,05 м³/т – загрязненной. Основные загрязнители воды – аммиак и карбамид.

С целью снижения потерь аммиака и мочевины со сточными водами предложено осуществить *комплекс мероприятий*, основными из которых являются:

– фракционная конденсация и промывка соковых паров выпарки второй ступени с получением концентрированного раствора, который может быть возвращен в цикл выпарки;

- частичная конденсация паров после эжекторов с улавливанием практически всего содержащегося аммиака;
- глубокая очистка сточных вод от аммиака и карбамида с утилизацией отгоняемого аммиака в цикле производства карбамида или для получения нитрата аммония;
- включение в работу второй ступени абсорбции и десорбции; этот узел может быть подключен совместно или отдельно с узлом глубокой очистки сточных вод.

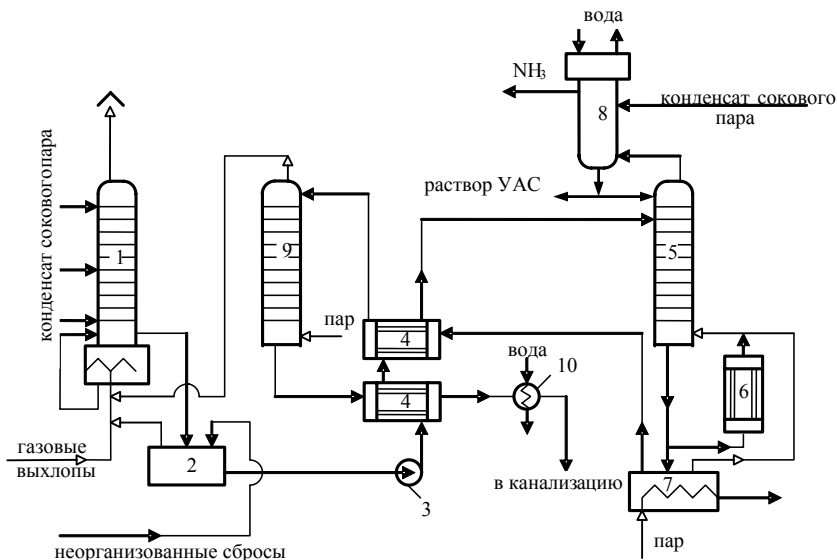
Внедрение указанных мероприятий позволяет значительно снизить производственные потери аммиака и мочевины и повысить степень использования сырья примерно до 90 %. Включение второй ступени выпарки дает возможность вернуть в производство до 95 % карбамида, уносимого с парами.

Для глубокой очистки от карбамида предложено проводить высокотемпературный гидролиз карбамида с последующей десорбцией или ректификацией аммиачной воды и использованием образующегося аммиака в производстве карбамида или для получения других продуктов, например, нитрата аммония. Установка глубокой очистки сточных вод представлена на рисунке 30.

Абсорбер 1 орошается конденсатом сокового пара, в нижнюю часть колонны подаются газовые выхлопы, неорганизованные сбросы через сборник 2 и газы из десорбера 9.

Аммиачная вода из абсорбера 1, содержащая от 15 % до 20 % аммиака и незначительное количество углекислого газа, собирается в сборник 2, откуда насосом 3 через теплообменники 4 под давлением 2,0 МПа подаётся в верхнюю часть ректификационной колонны 5. В нижней части колонны с помощью выносного кипятильника 6 поддерживается температура от 200°C до 210°C.

Газовая фаза, содержащая более 90 % аммиака, менее 5 % углекислого газа и водяные пары, с верха колонны направляется в дефлегматор-промыватель 8, куда подается вода и конденсат сокового пара. В дефлегматоре-промывателе образуется раствор углеаммонийных солей (УАС), часть которого непрерывно отводится в промывную колонну узла дистилляции I ступени, другая идет на орошение ректификационной колонны 5. Очищенные от углекислого газа пары аммиака, содержащие не более 2 % водяных паров, из промывателя могут быть направлены на конденсацию или поданы в промывную колонну.



- 1 - абсорбер; 2 - сборник; 3 - насос; 4 - теплообменник;
 5 - ректификационная колонна; 6 - кипятильник; 7 - гидролизёр; 8
 - дефлегматор-промыватель; 9 - десорбер; 10 – холодильник

Рисунок 30– Схема установки очистки сточных вод производства карбамида

Жидкая фаза из кубовой части ректификационной колонны 5 с содержанием не более 6 % карбамида и около 0,2 % аммиака поступает в гидролизёр 7, в котором выдерживается в течение 50-60 минут при температуре от 190°C до 200°C для разложения карбамида до аммиака и углекислого газа. Газовая фаза из гидролизёра сбрасывается в колонну ректификации 5, а жидкая проходит теплообменник 4, дросселируется до атмосферного давления и поступает в десорбер 9. При дросселировании от 2,0 МПа до атмосферного давления и последующей обработке острым водяным паром в десорбере из раствора выделяется аммиак, возвращаемый в абсорбер 1.

Очищенная сточная вода из десорбера 9 через теплообменник 4 и холодильник 10 сбрасывается в канализацию. Концентрация карбамида в очищенной воде 300-500 мг/л позволяет направить её на

биологическую очистку, однако содержание аммиака примерно в 2 раза превышает ПДК_{БЭС}. Поэтому такая вода требует разбавления другими стоками, содержащими органические загрязнения. В этом случае карбамид и аммиак будут активно использоваться микроорганизмами в качестве источников азота.

Кроме того сточные воды производства карбамида после нейтрализации азотной кислотой рекомендуется применять в качестве жидких азотсодержащих удобрений. С целью использования азота, содержащегося в сточных водах, можно культивировать в стоках карбамида водоросли, что позволяет получать кормовые белки.

С целью ликвидации сброса сточных вод производства карбамида предложено организовать внутренний водооборотный цикл, включающий вентиляционную градирню, оборудованную брызгоуловителями и мощными вентиляторами, и циркуляционные насосы. Для предотвращения попадания аммиака в воздух сточная вода перед подачей на градирню обрабатывается диоксидом углерода. Накопление в оборотной воде углеаммонийных солей и карбамида предотвращается путем подачи части этой воды на орошение промывной колонны и абсорбера.

Такая схема позволяет не только предотвратить загрязнение атмосферы, но и утилизировать ценные продукты. Воду внутреннего цикла можно использовать для охлаждения теплообменной аппаратуры.

Контрольные вопросы

1. Производство карбамида. Характеристика сточных вод.
2. Пути снижения потерь аммиака и мочевины со сточными водами.
3. Схема установки очистки сточных вод производства карбамида.
4. Пути использования сточных вод с их предварительной обработкой.

3.12 Очистка и использование сточных вод производства синтетических жирных кислот

Синтетические жирные кислоты (СЖК) получают путем жидкофазного каталического окисления парафина (смесь предельных

углеводородов C_{18} - C_{35} преимущественно алифатического нормального строения). Окисление осуществляется при атмосферном давлении азотной кислотой или кислородом воздуха, при этом образуется смесь карбоновых кислот C_1 - C_{20} и выше, дикарбоновые кислоты, альдегиды, кетоны, лактоны и другие соединения.

В процессе производства СЖК образуется около 8 м^3 сточных вод на 1 т переработанного парафина. Сточные воды в значительной степени загрязнены летучими органическими веществами (органические кислоты, прежде всего уксусная). Сульфатные сточные воды и воды от процесса промывки СЖК содержат большое количество сульфата натрия.

Сточные воды, содержащие низкомолекулярные кислородсодержащие соединения (кислоты, кетоны, эфиры, спирты), объединяются в отдельный поток «*кислых*» сточных вод. В состав этого потока входят: водный конденсат, воды от промывки воздуха и оксидата, а также вода после подсушки сырых жирных кислот. Усредненный поток кислых стоков загрязнен в основном низкомолекулярными жирными кислотами C_1 - C_4 , содержание которых достигает от 17 % до 20 % масс. В нем также могут присутствовать дикарбоновые водорастворимые и C_5 - C_6 кислоты. Содержание отдельных кислот в этих водах составляет: муравьиная – 5,48, уксусная – 5,04, пропионовая – 2,4, масляная – 1,98 (% масс).

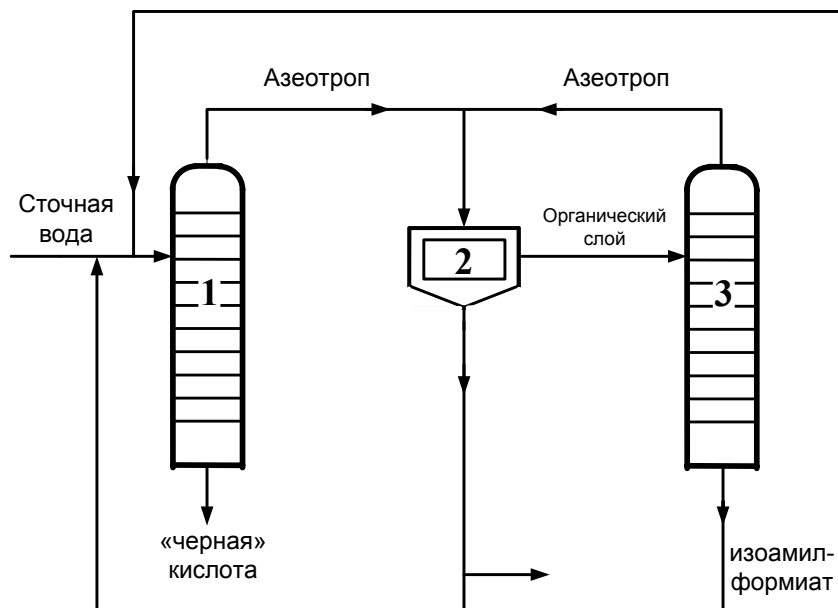
Общий выход кислот достигает от 6 % до 7 % масс., количество нелетучих кислот – от 1,0 % до 1,2 % от массы переработанного парафина.

В сульфатных сточных водах содержится до 1,5 % масс. низкомолекулярных кислот, причем от 30 % до 80 % приходится на долю уксусной кислоты. Кроме того, в них присутствуют дикарбоновые кислоты, кетоны, сложные эфиры и др. соединения.

Оба вида сточных вод очищают на локальных установках.

Для очистки кислых сточных вод могут быть использованы различные методы: экстракция, сорбция, ионный обмен, азеотропная и экстрактивная ректификация. Для извлечения кислот C_1 - C_4 из усредненного потока кислых сточных вод наиболее целесообразной является *азеотропная ректификация* с изоамилформиатом, который образует с водой гетероазеотропную смесь. В процессе азеотропной ректификации образуется осадок. В результате отгонки получается «черная» кислота, содержащая от 0,4 % до 0,6 % указанного осадка. Осадок отделяется методом вакуум-фильтрования и

возвращается после промывки на переработку в производство. Полученный дистиллят после выделения из него изоамилформиата может быть использован для промывки воздуха и оксидата в процессе производства СЖК. Схема очистки кислых стоков азеотропной ректификацией приведена на рисунке 31.

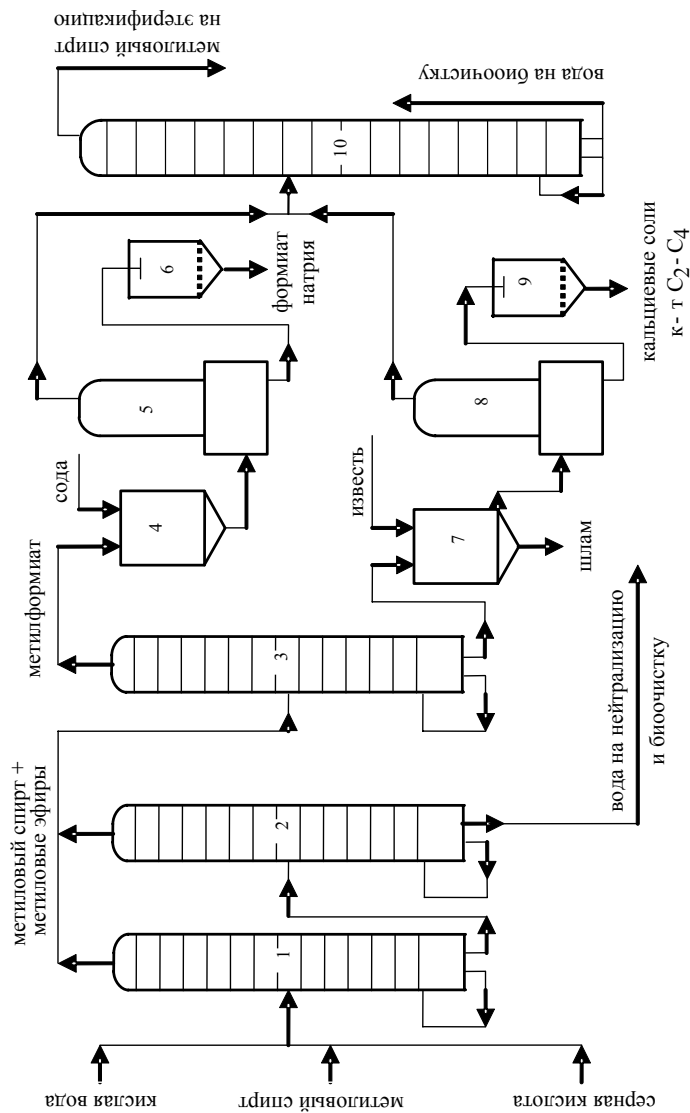


1, 3 – ректификационные колонны; 2 – сепаратор (фазоразделитель)

Рисунок 31 – Азеотропная ректификация «кислых» сточных вод производства СЖК

В результате ректификации «черной» кислоты получают товарные муравьиную, уксусную, пропионовую и масляные кислоты, правда, невысокого качества.

Для получения индивидуальных кислот высокой степени чистоты используется двухстадийная схема выделения водорастворимых кислот C_1 - C_4 с предварительной очисткой воды от легколетучих компонентов.



1 - этерификационная колонна; 2,3,10 - ректификационные колонны; 4,7 - омыватели; 5,8 - аппараты регенерации метилового спирта; 6,9 - сушильные аппараты

Рисунок 32– Схема переработки кислых сточных вод производства синтетических жирных кислот

С целью выделения солей муравьиной кислоты, не содержащих примесей других кислот, разработан метод переработки кислых сточных вод, заключающийся в *этерификации кислот* метиловым спиртом в присутствии серной кислоты. Схема такой переработки приведена на рисунке 32.

Этерификацию (образование эфиров из кислот и спиртов) проводят в колонне 1. Часть метилового спирта и метиловых эфиров отгоняется в этой же колонне, другая часть в ректификационной колонне 2. Сточная вода, содержащая до 1% суммы кислот (муравьиной, уксусной, пропионовой и масляной), из куба колонны направляется на нейтрализацию и биологическую доочистку.

В ректификационной колонне 3 из смеси метиловых эфиров и метилового спирта в дистиллят выделяется метилформиат, который омыляется (гидролизуется с образованием спирта и кислоты или её соли) 25% -ным раствором кальцинированной соды в омылителе 4. Метиловый спирт отгоняется в аппарате 5, а в сушилке 6 получают товарный формиат натрия.

Смесь метилового спирта и метиловых эфиров кислот C_2-C_4 , отбираемая из куба ректификационной колонны 3, омыляют известковым молоком в омылителе 7. Из него отводят шлам на утилизацию, а в аппарате 8 отгоняют метанол, а кальциевые соли кислот C_2-C_4 направляют в сушилку 9.

Отогнанный в аппаратах 5 и 8 метиловый спирт содержит воду и его обезвоживают в ректификационной колонне 10. Выделенный в дистилляте метанол возвращают на этерификацию в колонну 1, вода из куба колонны отправляется на установку биологической доочистки.

Содержащиеся в сточных водах жирные кислоты и соответствующие им альдегиды хорошо поддаются биологическому распаду. При биологической очистке в аэротенке БПК_п снижается с 400 до 17 мг/л.

Контрольные вопросы

1. Получение синтетических жирных кислот.
2. Виды сточных вод и их загрязнители.
3. Методы очистки кислых сточных вод.
4. Схема азеотропной ректификации «кислых» стоков.
5. Схема переработки кислых сточных вод производства синтетических жирных кислот.

3.13 Очистка и утилизация сточных вод сельскохозяйственных предприятий

Комплекс очистки сточных вод и обработки осадка может быть применен на птицефабриках и состоит из сооружений механической, биологической, глубокой очистки, а также обеззараживания сточных вод и обработки осадка.

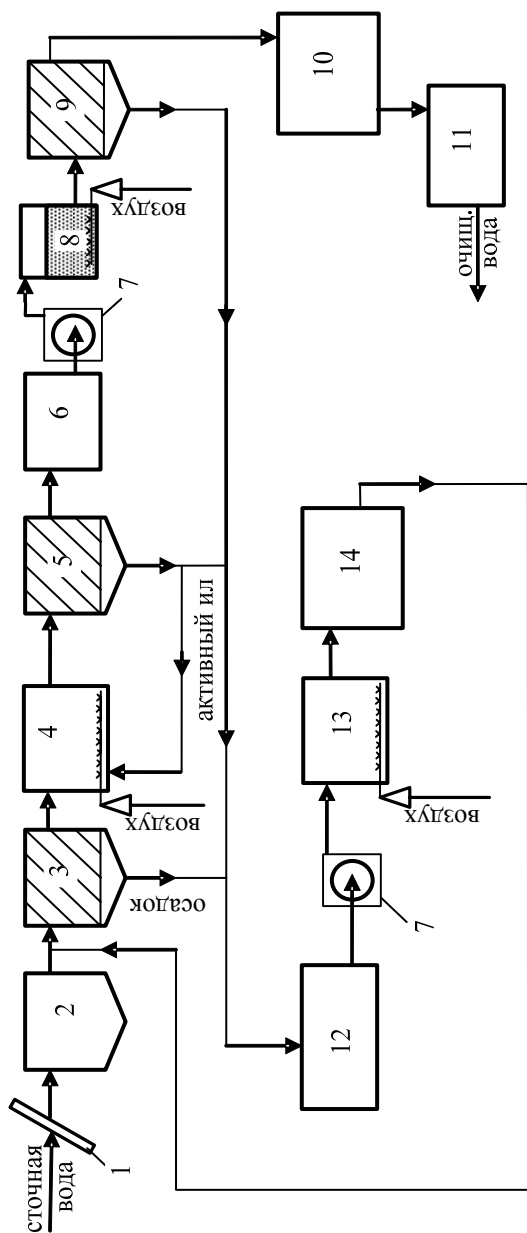
Количество сточных вод от птицефабрики на 10,3 млн бройлеров в год составляет около $1700 \text{ м}^3/\text{сут}$, чистят их совместно с бытовыми сточными водами в соотношении 2:3. Среднее значение БПК_п поступающей воды составляет 300-450 мг/л.

В комплекс очистных сооружений входят решетки, песколовки, первичные, вторичные и третичные тонкослойные отстойники. На I ступени биологической очистки предусмотрены аэротенки – смесители с регенерацией активного ила, на II ступени – высоконагружаемые аэрофилтры с загрузкой из керамических спеков. Сточные воды подаются на аэрофилтры насосами. Очищенные воды поступают в пруд – накопитель и в вегетационный период используется для полива кормовых культур. Применение описанной схемы возможно для очистки сточных вод с БПК_п до 2400 мг/л и содержанием взвешенных веществ 1400 мг/л.

Схема очистки сточных вод птицефабрик приведена на рисунке 33. Загрязненная вода цеха убоя птицы должна подвергаться предварительной очистке на локальных установках с целью извлечения жира, пера и пуха; сбора крови и других отходов для их последующей утилизации.

Сточная вода проходит сооружения механической очистки, состоящие из решеток 1, песколовки 2 и первичного тонкослойного отстойника 3. Песколовки могут быть тонкослойными или тангенциального типа, отстойники – тонкослойные или двухъярусные. Сооружения с тонкослойными блоками позволяют повысить эффект очистки от механических примесей, двухъярусные отстойники одновременно с удалением взвешенных веществ осуществляют сбраживание и уплотнение выпавшего осадка.

Затем осветленная вода поступает на *первую ступень* биологической очистки в аэротенк–смеситель 4 с регенерацией активного ила, из которого иловая смесь направляется во вторичный тонкослойный отстойник 5.



1-здание решеток; 2-песколовка; 3-первичный тонкослойный отстойник; 4-аэротенк-смеситель; 5-вторичный тонкослойный отстойник; 6-резервуар аэрофильтра; 7-насосная станция; 8-аэрофильтр; 9-третичный тонкослойный отстойник; 10-резервуар очищенных стоков; 11-пруд-накопитель; 12-резервуар осадка; 13-аэробный стабилизатор; 14-иловые площадки

Рисунок 33 – Схема очистки сточных вод птицефабрик

На второй ступени биологической очистки вода проходит резервуар аэрофильтра 6 и насосами 7 подается на высоконагружаемые аэрофильтры или биофильтры 8, а затем на третичные тонкослойные отстойники 9.

Очищенные воды с БПК_п 15 мг/л и содержанием взвешенных веществ 15 мг/л поступают в резервуар очищенных стоков 10 и в пруд-накопитель (биологический пруд) 11, откуда их используют для полива сельскохозяйственных культур. При необходимости очищенную воду обеззараживают гипохлоритом натрия.

Осадок из первичного отстойника и активный ил из вторичного и третичного отстойников собираются в резервуар осадка 12, а затем насосом 7 подаются в аэробный стабилизатор 13 для распада основной части биоразлагаемых органических веществ до CO₂, H₂O и NH₃. Оставшиеся органические вещества теряют склонность к загниванию и складываются на иловые площадки 14, откуда отстоявшаяся иловая вода возвращается на очистку в первичный отстойник 3.

Контрольные вопросы

1. Комплекс очистных сооружений очистки сточных вод и обработки осадков на птицефабриках.
2. Виды сточных вод, подвергаемых очистке, их состав и количество.
3. Схема очистки сточных вод птицефабрик.
4. Переработка осадков сточных вод.

3.14 Совместная очистка производственных и бытовых сточных вод

С целью повышения эффективности капитальных вложений сооружения по очистке сточных вод укрупняют путем создания *районных схем водоотведения и совместной очистки* производственных и бытовых сточных вод. Районная схема включает общие очистные сооружения, водоотводящую сеть с насосными станциями промышленных предприятий и населенных пунктов.

Предварительная обработка (очистка) бытовых и производственных сточных вод может проводиться совместно или раздельно для каждого вида сточных вод, причем в последнем случае быто-

вые стоки подвергаются только механической очистке, а производственные в зависимости от их характера очищаются механическими, химическими, физико-химическими или другими методами. Локальная очистка производственных стоков осуществляется на промышленных предприятиях перед спуском их в городскую водотоводящую сеть.

Совместная механическая очистка допускается, если характер загрязнений производственных вод не нарушает последующий биологический процесс или процесс обработки осадка. БПК_п общего стока, направляемого на биологическую очистку, должно быть не более 500 мг/л для биофильтров и аэротенков-вытеснителей и 1000 мг/л для аэротенков-смесителей. Опыт показывает, что при БПК_п поступающей сточной воды до 300 мг/л целесообразнее применение аэротенков-вытеснителей с проведением в них регенерации активного ила при концентрациях БПК_п выше 150 мг/л. В этом же диапазоне концентраций загрязнений для очистки смеси бытовых и производственных сточных вод могут использоваться и аэротенки с рассредоточенным впуском воды. Аэротенки-смесители лучше применять на первой ступени при двух- и трехступенчатой биологической очистке. Смесь производственных и бытовых стоков должна содержать биогенных элементов не менее 5 мг/л по азоту и 1 мг/л по фосфору на каждые 100 мг/л БПК_п смеси.

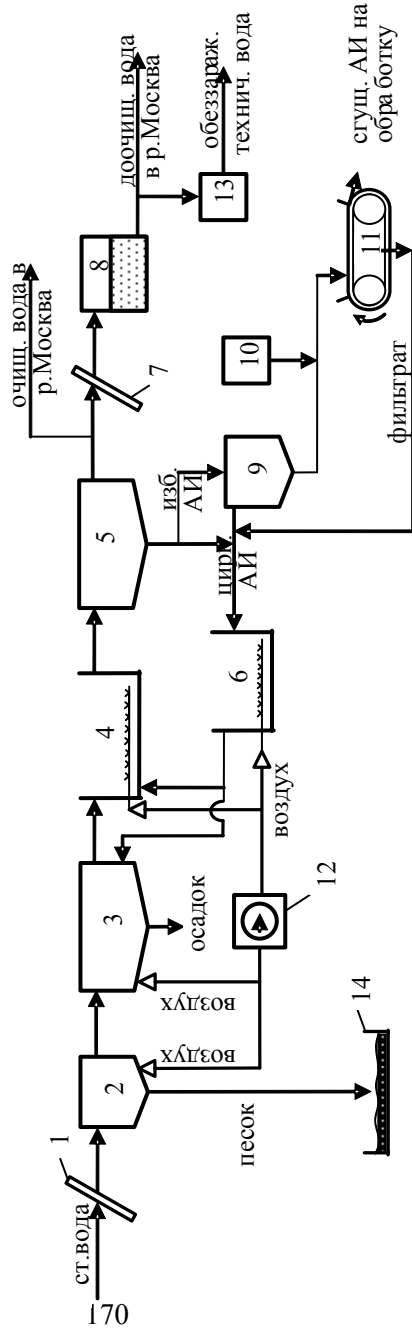
Концентрации веществ, максимально допустимые для биологической очистки, следует брать из справочных данных.

Технологическая схема сооружений глубокой совместной очистки бытовых и производственных сточных вод приведена на примере Курьяновской станции аэрации (КСА) г.Москвы на рисунке 34.

Площадь станции 380 га, располагается она в излучине р.Москвы. Проектная производительность 3,125 млн.м³/сут, из них около 2/3 составляют хозяйственно-бытовые и 1/3 промышленные сточные воды.

Производственные и бытовые сточные воды через решетку 1 поступают на песколовки 2. Решетки механизированные с прозорами 6 мм, с непрерывно двигающимися скребковыми механизмами.

На КСА эксплуатируются песколовки трех типов – вертикальные, горизонтальные и аэрируемые. Песок обезвоживается на песковых площадках 14, после чего его можно использовать при строительстве дорог и других целей.



1 – решетка; 2 – песколовка; 3 – первичный радиальный отстойник; 4 – аэротенк; 5 – вторичный радиальный отстойник; 6 – регенератор; 7 – плоское щелевое сито; 8 – скорый фильтр; 9 – илоуплотнитель избыточного активного ила; 10 – узел приготовления раствора флокулянта; 11 – гравитационный ленточный ступитель; 12 – воздухоподводящая станция; 13 – сооружения по обеззараживанию технической воды; 14 – песковые площадки

Рисунок 34 – Технологическая схема очистки сточных вод Курьяновской станции аэрации

После песколовок вода направляется на первичные радиальные отстойники 3 диаметрами 33, 40 и 54 м с встроенными в центральной части преаэраторами. Продолжительность отстаивания составляет 2 ч.

Биологическая очистка осуществляется в четырехкоридорных аэротенках-вытеснителях 4 с пневматической системой аэрации через фильтросные пластины. При реконструкции в ряде секций аэротенков прошли испытания трубчатые полиэтиленовые аэраторы фирмы «Экополимер», тарельчатые аэраторы фирм «Гринфрэг» и «Патфил».

Одна из секций аэротенков реконструирована для работы по однофазной системе нитри-денитрификации, в которой также предусмотрена система удаления фосфатов.

Вторичные отстойники 5, как и первичные, приняты радиальными, диаметрами 33, 40 и 54 м. После них часть воды может быть направлена в р.Москва. Доочистке подвергается около 30 % биологически очищенных сточных вод, которые сначала проходят через плоские щелевые сита 7, а затем зернистые скорые фильтры 8. Часть очищенной воды подвергается обеззараживанию в сооружении 13, после чего в качестве технической воды возвращается в город.

Активный ил из вторичных отстойников делится на два потока. Циркулирующий активный ил идет на регенерацию в регенератор 6, объем которого составляет 25-50 % от объема аэротенка. Часть регенерированного активного ила поступает в преаэратор первичного отстойника 3, другая часть – непосредственно в аэротенк 4.

Для подачи воздуха в песколовки, первичные отстойники, аэротенки и регенераторы служит воздуходувная станция 12.

Избыточный активный ил из вторичного отстойника 5 направляется в илоуплотнитель 9, откуда сгущенный осадок после добавления в него флокулянта из узла приготовления раствора флокулянта 10 поступает на гравитационный ленточный сгуститель 11. Фильтрат из сгустителя смешивается с циркулирующим активным илом.

Сгущенный избыточный ил вместе с осадком из первичного отстойника 3 поступает на сбраживание в заглубленные метантенки диаметром 24 м из монолитного железобетона с земляной отсыпкой или в наземные диаметром 18 м с термоизоляцией стен. Все метан-

тенки работают по противоточной схеме в термофильном режиме. Выделяющийся при брожении газ метан отводится в местную котельную.

После метантенков сброженная смесь сырого осадка и избыточного активного ила подвергается уплотнению. Из общего количества смеси от 40% до 45 % направляется на иловые площадки, а от 55% до 60 % - в цех механического обезвоживания на фильтр-прессах.

В результате очистки сточных вод на Курьяновской станции аэрации содержание взвешенных веществ снижается со 180 мг/л до 14 мг/л в биологически очищенной воде и до 5,5 мг/л в доочищенной, БПК_п от исходных 115 мг/л, после биологической очистки достигает 10 мг/л, после доочистки 4,0 мг/л.

Контрольные вопросы

1. Районные схемы водоотведения для совместной очистки бытовых и производственных сточных вод.
2. Предварительная обработка стоков перед их совместной очисткой.
3. Общая характеристика Курьяновской станции аэрации г.Москвы.
4. Технологическая схема очистки сточных вод Курьяновской станции аэрации.
5. Регенерация активного ила.

ЛИТЕРАТУРА

1. Водный кодекс Российской Федерации : федеральный закон от 03.06.2006 № 74 – ФЗ // Собрание законодательства РФ. – 2006. – № 23. – Ст. 2381
2. СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества.
3. СанПиН 2.1.5.980-00. Гигиенические требования к охране поверхностных вод.
4. Алферова, Л. А. Замкнутые системы водного хозяйства промышленных предприятий, комплексов и районов / Л. А. Алферова, А. П. Нечаев. – М. : Стройиздат, 1984. – 272 с.
5. Беличенко, Ю. П. Замкнутые системы водообеспечения химических производств / Ю. П. Беличенко, Л. С. Гордеев, Ю. А. Комиссаров. – М. : Химия, 1996. – 272 с.
6. Государственный контроль качества воды. – М. : ИПК Издательство стандартов, 2003. – 776 с.
7. Канализация населённых мест и промышленных предприятий : справочник проектировщика / под ред. В. Н. Самохина. – М. : Стройиздат, 1981. – 639 с.
8. Комарова, Л. Ф. Инженерные методы защиты окружающей среды. Техника защиты атмосферы и гидросферы от промышленных загрязнений : учебное пособие / Л. Ф. Комарова, Л. А. Кормина. – Барнаул: ГИИП «Алтай», 2000. – 391 с.
9. Комарова Л.Ф. Очистка сточных вод в различных отраслях промышленности: учебное пособие / Л. Ф. Комарова, М. А. Полетаева. – Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2006. – 60 с.
10. Кормаков, В. И. Водные ресурсы Алтайского края: качество, использование, охрана: монография / В. И. Кормаков, Л. Ф. Комарова. – Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2007. – 164 с.
11. Кульский, Л. А. Теоретические основы и технология кондиционирования воды. – 4-е изд., перераб. и доп. – Киев: Наукова Думка, 1983. – 528 с.
12. Очистка и использование сточных вод промышленного водоснабжения / А. М. Когановский [и др.]. – М. : Химия, 1983. – 288 с.

13. Пономарев, В. Г. Очистка сточных вод нефтеперерабатывающих заводов / В. Г. Пономарев, Э. Г. Иоакимис, И. Л. Монгайт. – М. : Химия, 1985. – 256 с.

14. Проектирование сооружений для очистки сточных вод: справочное пособие к СНиП. – М. : Стройиздат, 1990. – 192 с.

15. Проскуряков, В. А. Очистка сточных вод в химической промышленности / В. А. Проскуряков, Л. И. Шмидт – Л. : Химия, 1977. – 464 с.

16. Родионов, А. И. Технологические процессы экологической безопасности. Основы энвайроменталистики : учебник для студентов технических и технологических специальностей / А. И. Родионов, В. Н. Клушин, В. Г. Систер. – 3-е изд., перераб. и доп. – Калуга: Изд-во Н. Бочкаревой, 2000. – 800 с.

17. Родионов, А. И. Защита биосферы от промышленных выбросов. Основы проектирования технологических процессов / А. И. Родионов, Ю. П. Кузнецов, Г. С. Соловьев – М. : Химия, Колос, 2007. – 392 с.

18. Справочник по очистке природных и сточных вод / Л. Л. Паль [и др.]. – М. : Высшая школа, 1994. – 336 с.

19. Тимонин А. С. Инженерно-экологический справочник. Т. 2. / А. С. Тимонин – Калуга : Изд-во Н. Бочкаревой, 2003. – 884 с.

20. Яковлев С. В. Водоотводящие системы промышленных предприятий / С. В. Яковлев [и др.]. – М. : Стройиздат, 1990. – 511 с.

21. Яковлев С. В. Водоотведение и очистка сточных вод / С. В. Яковлев, Ю. В. Воронов – М. : АСВ, 2004. – 704 с.