



Проблемы очистки сточных вод и нормирования их сброса в городскую канализацию и водные объекты

Седлухо Ю. П.,

доктор технических наук, профессор БНТУ

Как следует из приведенного эпиграфа, обозначенные в заглавии статьи проблемы имеют многовековую историю. И, несмотря на столь грозные указы, принимаемые до настоящего времени и суть которых по существу не изменилась (багоги только заменены на рубли), на протяжении последующих столетий наблюдалось только устойчивое ухудшение состояния водоемов.

Проблема необходимости очистки сточных вод перед сбросом в водоемы обострилась с образованием крупных городов и развитием промышленного производства. Первые попытки очистки сточных вод на сооружениях в виде полей орошения были предприняты в Англии в XVI веке. Там же в 1870 г. впервые были построены поля фильтрации, предназначенные специально для очистки сточных вод. В этих сооружениях использовались естественные биологические и физико-химические процессы, протекающие в верхних слоях почвы. Климатические и почвенные ограничения, трудоемкость эксплуатации и низкая производительность таких сооружений настоятельно требовали поиска новых подходов и методов интенсификации процесса очистки сточных вод [1].

В 1893 году были разработаны первые сооружения искусственной биологической очистки сточных вод – контактные окислители периодического действия (окислители Дибдина) и непрерывно действующие окислители с реактивами оросителями (окислители Корбета). Эти окислители загружались специальным грузочным материалом (шиферные пластины, кокс, шлак, гравий) и основная роль в очистке сточных вод отводилась биопленке, образующейся на поверхности этих материалов. Последние сооружения, впоследствии названные биофильтрами, с небольшими изменениями широко применяются в практике очистки сточных вод до сих пор.

Следующим революционным шагом в технологии очистки сточных вод было

«А буде кто воду чистую мутить и грязнить, бить онога багогами нещадно!»

Из Указов Петра I

создание в 1914 году тем же английским химиком Дибдиным азротенков, идею которых он вынашивал около 20 лет. Основную роль в них выполняют сообщества свободно плавающих микроорганизмов, колонии которых образуют так называемый активный ил. Эти сооружения со своими технологическими и конструктивными усовершенствованиями завоевали мир и до сих пор альтернативы им не найдено.

Последним серьезным шагом в развитии технологий биологической очистки сточных вод, получившим развитие в конце XX столетия, является смена приоритетов в сторону интенсификации процессов удаления биогенных элементов – азота и фосфора, которые являются основной причиной ухудшения качества вод поверхностных источников в результате их эвтрофикации [2–4].

Столь длинный экскурс в историю развития технологий очистки сточных вод сделан для того, чтобы показать, что в основу этих технологий положен интенсивный, но естественный биологический метод, базирующийся на основополагающих процессах кругооборота воды, органических, азотосодержащих и других веществ в природе. Такие технологические процессы не требуют применения химических реагентов, протекают в естественных условиях и не продуцируют каких-либо специфических или канцерогенных веществ. Эти обстоятельства и предопределили наиболее широкое их применение в технологиях очистки сточных вод во всем мире. Вместе с тем необходимо отметить, что этот метод достаточно консервативен и имеет свои естественные ограничения. Темпы его развития существенно уступают развитию городов и основных промышленных технологий и производств, о чем свидетельствуют приведенные выше факты. Поэтому, несмотря на все увеличивающиеся мощности очистных сооружений, они не справляются с проблемой уменьшения экологической нагрузки на открытые водоемы.

Необходимо учитывать сложность, трудоемкость и весьма высокую стоимость



строительства и эксплуатации систем водоотведения, составной частью которых являются очистные сооружения. В качестве примера можно привести столицу Российской Империи г. Санкт-Петербург. После объявления в 1876 году Городской думой первого конкурса на проект канализования города было рассмотрено 65 проектов. Практическая реализация последнего проекта началась спустя почти 50 лет – только в 1925 году – и не закончена до сих пор. Первые очистные сооружения были пущены в эксплуатацию только в 1978 г. В настоящее время еще более 15% сточных вод сбрасывается в водные протоки города без очистки. Реконструированные и вновь построенные очистные сооружения города соответствуют европейским стандартам и по степени удаления взвешенных веществ, БПК, азота, фосфора и других загрязнений соответствуют возможностям полной биологической очистки, но по большинству показателей не отвечают непомерно жестким российским нормативам, которые приняты и в Беларуси [3].

Понятно, что масштабы систем водоотведения таких городов, как Санкт-

ВОДЯНОЙ

С умом и сердцем...



Петербург и большинства средних и малых городов несоизмеримы. Но для малых городов удельные затраты на сооружение и эксплуатацию таких систем в расчете на одного жителя еще выше. Поэтому вопросы нормирования степени очистки сточных вод имеют не только экологическое значение, но должны отвечать технологическим и экономическим возможностям их достижения.

Законодательное нормирование сброса сточных вод в водоемы во всех европейских государствах начало развиваться в начале прошлого века по двум направлениям:

- первое направление (английское) имело своей целью установление предельных концентраций загрязнений в сточных водах, сбрасываемых в водоемы;
- второе направление (немецкое), исходило из более общей концепции нормирования и сохранения качества воды водоемов.

Циркуляром № 222 от 5 марта 1908 года Министерством Внутренних Дел Российской Империи разработаны «Нормы требований, которым должны удовлетворять сточные воды, спускаемые в общественные водоемы», которые были рекомендованы Городским и Земским общественным управлениям «на случай, если они признают нужным ввести их в действие». Хотя в этих нормах отсутствовали определенные значения концентраций загрязнений в сбрасываемых сточных водах, по своему принципу они соответствовали первому (английскому) способу нормирования. Но их рекомендательный характер и отрицательный отзыв IX Русского водопроводного съезда (1909 г.) склонили специалистов ко второму направлению нормирования с учетом назначения и характеристики водоема-приемника сточных вод [1].

Вопросо необходимой степени очистки сточных вод рассматривался в каждом конкретном случае с учетом следующих параметров и факторов:

- количество и качество спускаемых вод;
- размеры и свойство водоема – его способность к самоочищению, загрязненность, характер флоры и фауны, расход воды в реке и скорость течения, свойство дна;
- назначение водоема.

По степени важности охраны водоемов от загрязнения они были подразделены на три группы:

1 – водоемы с питьевой водой, т.е. с водой, которая может быть пригодной для питья и с этой целью используется (надо же, еще 100 лет назад были такие водоемы!);

2 – водоемы с водой, непригодной для питья, но могущей служить для рыбного хозяйства;

3 – водоемы, вода в которых по своим свойствам или условиям может быть применена как «двигатель или путь сообщения».

В зависимости от назначения водоема, скорости течения и наименьшего расхода воды в реке нормировалось допустимое содержание в спускаемых водах взвешенных органических веществ, общего азота и соотношение расходов сточных вод и воды водоема.

Таким образом, уже 100 лет тому назад были заложены методологические основы нормирования сброса сточных вод в открытые водоемы, которые окончательно сформировались к началу 60-х годов прошлого века и с небольшими изменениями и дополнениями в сторону ужесточения действуют в России, Беларуси и некоторых других странах СНГ до настоящего времени. Стремление СССР быть во всех сферах «впереди планеты всей», в том числе и в «борьбе за экологию», привело к тому, что самые жесткие требования были установлены для воды водоемов рыбохозяйственного назначения, к которым отнесены практически

все водоемы, включая ручьи, мелиоративные и другие водоотводящие каналы. По большинству показателей установленные для них нормы в разы и на порядки более жесткие, чем для питьевой воды (см.табл. 1). Органы по охране окружающей среды и центров санэпиднадзора чаще всего требуют, чтобы остаточные концентрации веществ в очищенной воде соответствовали нормам, установленным для воды рыбохозяйственных водоемов, которые не соответствуют ни технологическим, ни экономическим возможностям их достижения.

Смею утверждать, что ни одни, подчеркиваю – ни одни городские очистные сооружения, даже самые современные, построенные в Москве, Санкт-Петербурге, Минске или тем более, в других городах стран СНГ не обеспечивают выполнение этих норм. При любом нормировании нет ничего более вредного, чем установление практически недостижимых нормативов или норм, находящихся на уровне погрешности применяемых методик или приборов. Это вызывает апатию у исполнителей самых прогрессивных программ, ведет к фальсификации результатов и коррумпированию всех причастных к их исполнению и контролю. Попытки выполнения таких требований приводят к необоснованному и весьма существенному завышению стоимости строительства и эксплуатационных расходов, омертвлению капиталовложений и, как следствие этого, значительному увели-

Таблица 1. Допустимые значения концентраций загрязняющих веществ в питьевой воде, воде водоемов рыбохозяйственного назначения и очищенных сточных водах.

Показатели, мг/дм ³	Беларусь		Страны ЕС	Россия
	Питьевая вода	ПДК водоемов р/х назнач.	Сточные воды ¹⁾	Сточные воды (проект) ¹⁾
БПК ₅	норм. по окисл.	2,25	15-25	6-15
Азот общий	н/н	5,0	10-15	10-20
Азот аммонийный	2,0	0,39	н/н	1-8
Нитраты (по N)	10,3	9,0	н/н	н/н
Нитриты (по N)	1,0	0,024	н/н	н/н
Фосфор общий	н/н	0,2	1-2	1-5
Фосфаты	3,5 (по PO ₄)	0,066 (по P)	н/н	н/н
Хлориды (по Cl)	350	300	н/н	н/н
Сульфаты (SO ₄)	500	100	н/н	н/н
Железо общее	0,3	0,1	н/н	н/н
Марганец	0,1	0,01	н/н	н/н
Нефть и н/п	0,1	0,05	н/н	0,3-0,5

1) в зависимости от численности населения и экологического состояния водоемов.





позволила избежать необходимости регенерации адсорбента, а однократная его дозировка предотвратила увеличение зольности активного ила и дополнительную нагрузку на систему насосов. Дополнительные дозы ила в количестве 10...50% использовали лишь в случае значительных залповых возмущений в поступающем потоке, а также при пуске очистных сооружений после длительных простоев по технологическим причинам.

Перспективы практического использования биосорбционных технологий связаны с применением новых эффективных и дешевых сорбционных материалов, развитием исследовательских работ по изучению феномена альтернативных способов регенерации традиционных адсорбентов – активных углей.

Заменой активным углям могут служить буроугольный полукок, бурый уголь, кокс, торф. Однако следует иметь в виду, что емкость этих адсорбентов существенно меньше, чем у активированных углей, и они могут быть использованы только для очистки сточных вод.

В последнее время появились новые высокоэффективные адсорбенты – углеводородные волокнистые материалы (УВМ). УВМ обладают большим объемом микропор ($> 1.5 \text{ см}^2/\text{г}$). Для сравнения у активированного угля АГ-3 объем микропор равен 0.2 см³ 1 т. Структура порового пространства УВМ представляет собой совокупность элементарных волокон толщиной от 1 до 5 мкм, в которых на стадии активации вытравливаются поры размером в пределах 0.5...50 нм. Благодаря такой структуре процесс установления адсорбционного равновесия в УВМ протекает на порядок быстрее, чем в обычных активированных углях.

Прочностные свойства перечисленных выше УВМ невысоки, при эксплуатации УВМ марки АНМ наблюдается суффозия, то есть вынос частиц материала. Карбонетканол – более прочный материал, но пока не налажено его серийное производство.

УВМ еще дороги, но простая электрическая регенерация (причем нагревательным элементом может служить сам материал) делает эти адсорбенты более перспективными, чем активированные угли.

Реализация биосорбционного способа очистки промышленных стоков химической промышленности приведены в таблице 6. [46]

Сопоставительный анализ регенеративных методов позволяет заключить следующее. Для очистки больших объемов воды эффективнее используется адсорбционный метод.

Введение мочевины в среду в качестве добавки приводит к снижению концентраций фенола в стоках примерно в 10 раз. Мочевина оказывает селективное ускоряющее воздействие на биоочистку, то есть увеличивается скорость биоразложения только фенола, в то время как на другие компоненты сточной воды заметное влияние не замечено.

ОЧИСТКА ПУТЕМ ПЕРЕВОДА ФЕНОЛА В ЛЕГКО ВЫДЕЛЯЕМЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Выделение из сточных вод фенолов связано со значительными материальными затратами. Поэтому часто целесообразнее переводить фенолы в другие соединения (малорастворимые, более летучие и т. д.), выделение которых из сточных вод не представляет трудностей.

При значительном содержании в сточной воде фенола возможно выделить его в виде фенолформальдегидных смол. Процесс конденсации фенолов или их производных с формальдегидом проводят при избыточном количестве формальдегида в присутствии щелочей или кислот [14]. В результате конденсации образуются резольные смолы. В условиях значительного избытка формальдегида в щелочной среде [29] и при низких температурах (20...60 °С) образуются фенолоспирты, не вступающие в дальнейшую реакцию конденсации. Более высокие температуры (более 70 °С) способствуют взаимодействию фенолоспиртов друг с другом.

С целью сокращения времени, необходимого для конденсации фенола с формальдегидом, предложено проводить конденсацию при высокой температуре (150...160 °С) и повышенном давлении (0,5 ... 0,6 МПа) [21].

Резольная смола – смесь сравнительно низкомолекулярных линейных и разветвленных продуктов. Молекулярная масса их изменяется от 400 до 800...1000. Образующаяся резольная смола растворима в воде. Выделенная из воды смола может быть использована в качестве склеивающего материала в производстве фанеры, древесностружечных плит и других изделий [21].

Образование фенилового эфира полиэтилен гликоля при конденсации фенола с окисью этилена. (реакция образования ОП-7, ОП-10)

Данные методы используются эффективнее при удалении фенолов с относительно большой концентрацией фенола, при стабильном содержании нефтепродук-

Таблица 6. Эффективность биосорбционного способа очистки промышленных стоков.

Варианты биосорбционной технологии	Источник образования сточных вод	Состав сточной воды, мг/л	Степень очистки, %
ПАУ, 0,5 кг/м ³ , однократная дозировка	Нефтепереработка, органический синтез	ХПК – 440...1400	66...92
		СПАВ – 5...5,5	88...99,9
		Фенол- 2,3...6,7	99,9
		Взвешенные вещества-19...39	67...96,7
Зола тепловых электростанций, 0,5 кг/м ³ , однократная дозировка	Нефтепереработка, органический синтез	ХПК – 440...1400	50,5...87,3
		СПАВ – 5...5,5	80,5...97,5
		Фенол- 2,3...6,7	99,7
		Взвешенные вещества-19...39	29,3...92,6
Зола тепловых электростанций, 0,4 кг/м ³ , однократная дозировка	Нефтехимия, производство синтетических каучуков	ХПК – 180...500	60...96
		Сульфиды-13...60	99,9
		СПАВ- 0,4...1,5	16...40
		Взвешенные вещества- 10...20	99,7...99,9



тов в сточных водах (их количество должно быть постоянным). Из за невозможности стабилизировать количество фенолов в сточных водах направляемых на очистку, расход вводимых реагентов не будет соответствовать расчетному значению, что приведет к увеличению содержания реагентов в отводимых с установки сточных вод и их перерасход в виде потерь (нарушение норм ПДК). Считаю данные методы не применимы для использования на установке ЭЛОУ-АВТ-4.

ВЫВОД

Сравнение данных методов очистки фенолов показывает, что очистка пероксидом водорода является наиболее эффективной для установки ЭЛОУ-АВТ-4. Преимуществом применения пероксида водорода является его относительно высокая стабильность в отличие от других окислителей, сравнительная простота аппаратного оформления процесса.

Особо следует отметить, что остаточная концентрация пероксида водорода способствует процессу последующей аэробной, биологической очистки, а в природных водах пероксид водорода, в отличие от хлора, играет положительную роль. Основным из них является возможность обработки сточных вод в широком диапазоне значений концентраций, температур и рН. Не менее важна высокая селективность окисления различных примесей сточных вод при подборе условий проведения процесса. Данное обстоятельство обычно позволяет минимизировать затраты на реагенты.

Электрохимическая очистка сточных вод от фенолов экономически более выгодна, чем другие методы обезвреживания [3,4,14]. Затраты на электрохимическую очистку сточных вод от фенолов в 2 раза меньше стоимости озонирования и в 5 раз дешевле адсорбционного метода. Метод обладает целым рядом технологических преимуществ.

Электрохимическое окисление фенола при малых концентрациях в воде протекает медленно и требует значительного расхода электроэнергии.

Для удаления фенолов из сточных вод установки ЭЛОУ-АВТ-4 необходимо дополнительно интенсифицировать процесс окисления кислородом воздуха в К-620 (усовершенствовать насадку или увеличить их количество, дополнительно установив углеродисто-волоконный материал, используемый в реакторе К-620). Также необходимо предусмотреть один из следующих вариантов очистки сточных вод от фенолов: применение пероксида водорода (или рассмотреть возможность использования отходов производства пероксида водорода), использование электрохимической очистки или комплексное использование данных методов, причем введение пероксида водорода необходимо после электрохимической очистки.

Библиографический список

- Петров А.А., Бальян Х.В., Троценко А.Т. Органическая химия. М., ВШ., 1969
- Предельно допустимые концентрации вредных веществ в воздухе и воде. 2-е изд. - Л.: Химия, 1975.
- Томилов А.П., Осадченко И.М., Фукс Н.Ш. Химическая Промышленность, 1972, № 4, с. 267...271
- Вишняков В.Г., Лохматова Т.Ф. Электрохимический метод очистки сточных вод. Обзоры по отдельным производствам химической промышленности. М., изд. НИИТЭХИМ, 1974, вып. 12 (62), с. 71...88
- Звегинцева Г.В. Обзорная информация по химической промышленности СССР. М., изд. НИИТЭХИМ, 1970, вып. 13, с. 1...41
- Эпель С.А., Бабиков А.Ф., Кочеткова Р.П. Гидродинамика и явления переноса в двухфазных дисперсных системах. Иркутск: Иркутский политехнический институт, 1989. С. 54.
- Зубарев С.В., Кузнецова Е.В., Берзун Ю.С., Рубинская Э.В. Применение окислительных методов для очистки сточных вод нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств. М.: ЦНИИЭНефте-хим, 1987.
- Эпель С.А., Бабиков А.Ф., Быргазова Л.М., Кочеткова Р.П. Гидродинамика и явления переноса в двухфазных дисперсных системах. Иркутск: Иркутский политехнический институт, 1989. С. 83.
- Шаболдо П.И., Самарин А.Ф., Зинчук Л.Н., Проскуряков В.А. //ЖПХ. 1984. № 6. С. 1287.
- Галуткина К.А., Немченко А.Г., Рубинская Э.В. и др. Использование метода химического окисления в процессе очистки сточных вод нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств. Тематический обзор. М.: ЦНИИЭНефтехим, 1979.
- Лурье Ю.Ю., Краснов Б.П. ЖПХ, 1964. т. 37, с. 864 ...867
- В.М. Бельков, Чои Санг Уон. Методы глубокой очистки сточных вод от нефтепродуктов. Химическая промышленность, 1998. № 5, с. 14...22.
- Разумовский С.Д., Зайков Г.Е. Озон и его реакция с органическими соединениями. М.: Химия, 1974.
- Сахарнов А.В. Очистка сточных вод и газовых выбросов в лакокрасочной промышленности. М., «Химия2, 1971. 144 с.
- Петряев Е.Н., Власов В.И., Сосновская А.А. Новые методы очистки сточных вод. //Обзор. Информ. Мин-скоо: Белорус.НИИ НТИ. 1985. С.
- Хайдин П.И., Роев Г.А., Яковлев Е.И. Современные методы очистки нефтесодержащих сточных вод. М.: Химия, 1990.
- Роев Г.А., Юфин В.А. Очистка сточных вод и вторичное использование нефтепродуктов. М.: Недра, 1987.
- Кульский Л.А. Теоретические основы и технология кондиционирования воды. //Киев. «Наукова думка», 1983.-525 с.
- Разработка и внедрение способа дефеноляции омагниченных сточных вод. Отчет о НИР. Коктла-Ярв, 1975, 28 с.
- Яковлев С.В., Краснобородько И.Г., Рогов В.М. Технология электрохимической очистки воды. //Л.: Стройиздат, Ленингр. отд-ние, 1987. - 312 с.
- Проскуряков В.А., Шмидт Л.И. Очистка сточных вод в химической промышленности. Л.: Химия, 1977.
- Абрамов Е.Г. Электросорбционная очистка и кондиционирование питьевой воды. //Материалы Международного конгресса «Вода: экология и технология.» Москва 6-9 сентября, 1994, т. 2. с. 341-351.
- Н.В. Криворотова, В.М. Макаров, Е.В. Саксин Электросорбционная технология очистки сточных вод сложного состава. Химическая промышленность. 2000, № 3, с. 52...56
- Яковлев С.В., Швецов В.Н., Морозова К.М. //ТОХТ. 1993. Т. 27. № 1. С. 64.
- В.В. Нагаев, А.С. Сироткин, М.В. Шулаев. Реализация биосорбционного способа очистки промышленных сточных вод. Химическая промышленность. 1998 № 10, с. 29...30
- Кувшинников И.М., Чарикова Т.А., Жильцова В.М., Дьяконова Н.Н. //Хим. пром. 1994. № 6. С. 4)0.
- Химия промышленных сточных вод. Пер. с англ./Под ред. А. Рубина. М.: Химия, 1983.
- И.М. Кувшинников, Е.В. Черепанова, А.И. Яковлев, Е.Н. Егоров. Химическая промышленность, 1998. № 3, с. 23...29.
- Николаев А.Ф. Синтетические полимеры и пластичные массы на их основе. Изд. 2-е. М. - Л., «Химия», 1966. 768 с.
- Гринберг А.М. Обесфеноливание сточных вод коксохимических заводов. М., «Металлургия», 1968. 212 с.
- Кохут О.И. Очистка промышленных сточных вод. М., Госстройиздат, 1962, с. 396...406.
- Милованов Л.В. Очистка сточных вод предприятий цветной металлургии. М., «Металлургия», 1971. 384 с.
- Лурье Ю.Ю., Белевцев А.Н., Овчиникова И.В. Водоснабжение и санитарная техника, 1973, № 4, с. 7...11.
- Кирсо У.Е., Губергриц М.Я., Куйв К.А. ЖПХ, 1968, т. 41, № 6, с. 1257...1261.
- Ковалева Н.Г., Ковалев В.Г. Биохимическая очистка сточных вод предприятия химической промышленности. //М.: Химия, 1987, 160 с.
- Роев Г.А., Юдин В.А. Очистка сточных вод и вторичное использование нефтепродуктов. М.: Недра, 1983.
- Карелин Я.А., Попова И.А., Евсеева Л.А., Евсеева О.Я. Очистка сточных вод нефтеперерабатывающих заводов. М.: Стройиздат, 1982.
- Яковлев С.В., Карелин Я.А., Ласков Ю.М., Воронов Ю.В. Очистка производственных сточных вод. М.: Стройиздат. 1985.
- Фишман Г.И., Певзнер И.Д., Райкина С.Л. и др. пластичные массы, 1975, № 5, с. 40...42.
- Долин П.И., Шубин В.Н., Брусенцова С.А. Радиационная очистка воды. М., «Наука», 1973. 152 с.
- В.Н. Шарифуллин Н.Н. Зитдинов Интенсификация биохимической очистки фенолосодержащих сточных вод. Химическая промышленность. 2000, № 4, с. 41 ...
- Кельцев Н.П. Основы адсорбционной техники. М.: Х, 1984
- Гринберг А.М. Обесфеноливание сточных вод коксохимических заводов. М.: Металлургия. 1968.
- Шевченко М.А. Физическо-Химические основы процессов обезвреживания и дезодорации воды. Киев: Наукова думка, 1973.
- Овейчик М.Г. Евсеева О.Я. Евсеева Л.А. Проблемы больших городов. Обзорная информация. М.: ГОСИНТИ, 1990. Вып. 11.
- А.В. Селюков, Ю.И. Скурлатов, Ю.П. Козлов. Применение пероксида водорода в технологии очистки сточных вод. Водоснабжение и санитарная техника. 1999, № 12. с. 25...27
- Очаков В.В. Адамова К.С. Электрохимическая очистка минерализованных фенол содержащих геотермальных вод. Водоснабжение и санитарная техника. 1998. № 7, с. 24

