

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Казанский государственный энергетический университет»

*На правах рукописи*

**Исхакова Регина Яновна**

**ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ БИОЛОГИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ  
СТОЧНЫХ ВОД ПРЕДПРИЯТИЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ  
(НА ПРИМЕРЕ ОАО «КАЗАНСКИЙ ЗАВОД  
СИНТЕТИЧЕСКОГО КАУЧУКА»)**

Специальность 03.02.08 – Экология (в химии и нефтехимии)

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель –  
кандидат химических наук,  
доцент Николаева Л.А.

КАЗАНЬ – 2014

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	4
ГЛАВА 1. ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ.....	10
1.1. Проблема утилизации промышленных отходов .....	10
1.2. Современные методы очистки сточных вод промышленными отходами ....	18
1.3. Биосорбционная очистка сточных вод.....	39
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ БИОСОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД КАРБОНАТНЫМ ШЛАМОМ .....	46
2.1. Лабораторная установка биосорбционной очистки сточных вод Казанского завода синтетического каучука .....	46
2.2. Физико-химические и технологические показатели качества осветленной воды вторичных отстойников.....	65
2.3. Кинетические закономерности биосорбционной очистки сточных вод карбонатным шламом .....	75
2.4. Определение токсичности шлама методом биотестирования.....	83
2.5. Модернизация технологической схемы очистки сточных вод первой линии Казанского завода синтетического каучука.....	87
ГЛАВА 3. РЕГРЕССИОННЫЙ АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ КИНЕТИЧЕСКОЙ ЗАКОНОМЕРНОСТИ БИОСОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД.....	93
3.1. Регрессионный анализ экспериментальных данных .....	93
3.2. Математическое описание процесса биосорбционной очистки сточных вод карбонатным шламом .....	97
ГЛАВА 4. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА ЭКОНОМИЧЕСКОГО И ЭКОЛОГИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА БИОСОРБЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД.....	105
4.1. Расчет предотвращенного экологического ущерба при внедрении	

биосорбционной технологии очистки сточных вод карбонатным шламом .....	105
4.2. Расчет экономического эффекта биосорбционной технологии очистки сточных вод карбонатным шламом .....	107
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	115
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК .....	116
Приложение 1. Расчет коэффициента относительной эколого-экономической опасности загрязняющих веществ.....	129

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность.** Процесс освоения человеком природных ресурсов с целью увеличения объемов производства неизменно связан с преобразованиями окружающей среды и негативными изменениями экологического состояния планеты. Последствия антропогенного воздействия на окружающую среду заключаются в изменении природных экосистем, загрязнении биосферы, нарушении экологического равновесия в природе и истощении недр Земли. По этой причине все больше внимания уделяется изысканию и развитию новых путей ресурсосбережения.

Значительную антропогенную нагрузку на экологическое состояние окружающей среды наносят различные отрасли промышленности, среди которых химическая промышленность по объему и токсичности сбрасываемых соединений занимает ведущее место. К основным выбросам химической промышленности относят сточные воды, газы, пары и пыль химических соединений.

Очистка сточных вод на предприятиях данной отрасли имеет приоритетное значение, так как производства химической промышленности имеют высокую водоемкость. На долю химической промышленности приходится около 25% воды, потребляемой всеми отраслями промышленности, и данный вид промышленности сбрасывает на 2 – 3% больше сточных вод, чем остальные отрасли [1].

В настоящее время одной из ведущих отраслей химической промышленности является производство синтетического каучука. Несмотря на высокий технологический уровень оснащения, заводы синтетического каучука в связи со значительными масштабами производства оказывают неблагоприятное воздействие на состояние экологии Российской Федерации за счет образования различных видов загрязнений в процессе производства химической продукции.

На производство 1 тонны продукции синтетического каучука расходуется 2000-3000 м<sup>3</sup> воды [2]. Недостаточная степень очистки сточных вод способствует нарушению естественного баланса гидросферы и наносит существенный вред окружающей среде.

Существующие подходы к очистке сточных вод не всегда позволяют производить снижение концентрации загрязняющих веществ до необходимой степени, поэтому разработка новых технологий, повышающих эффективность очистки, особенно основанных на использовании отходов производства в качестве вторичных материальных ресурсов, является актуальной задачей. Вовлечение отходов производства с целью очистки сточных вод позволяет проводить комплексное снижение антропогенной нагрузки на окружающую среду. В связи с этим активно проводится разработка путей сокращения сброса отходов и повышение качества очистки сточных вод, основанных на применении новейших малоотходных технологий и вторичной переработке материальных ресурсов.

Экономия сырьевых и энергетических ресурсов на любом предприятии приводит к необходимости замены первичного сырья на вторичные материальные ресурсы. В этой связи происходит сближение интересов производителей и потенциальных потребителей отходов, владеющих современными технологиями и производственными мощностями по использованию отходов в качестве сырья. При этом необходимо учитывать то обстоятельство, что отходы, в отличие от первичного сырья, заранее не ориентированы на конкретную технологию их использования, так как одни и те же отходы могут быть использованы в различных сферах производства [3].

В процессе выработки тепловой и электрической энергии на ТЭС образуются отходы производства, являющиеся неизбежными побочными продуктами, усиливающими антропогенное воздействие на окружающую среду. Отходы, образующиеся на станции, относятся к различным классам опасности, однако даже практически неопасные отходы (V класс опасности) представляют серьезную проблему для ТЭС. К подобным отходам относится карбонатный шлам химводоочистки. Шлам осветлителей является продуктом, образующимся при проведении известкования и коагуляции на стадии предварительной очистки природной воды. Традиционный подход к утилизации шлама заключается в его складировании в течение десятилетий на шламоотвалах, что связано с рядом серьезных экономических и экологических проблем.

В качестве эффективного вторичного сырья предлагается использование карбонатного шлама осветлителей ТЭС при очистке сточных вод предприятий химической промышленности.

**Объект исследования.** Сточные воды предприятий химической промышленности на примере ОАО «Казанский завод синтетического каучука» (КЗСК) (Республика Татарстан).

**Цель работы** – Повышение эффективности биологической очистки сточных вод предприятий химической промышленности, обеспечивающей минимизацию антропогенного воздействия на водные объекты.

**Задачи:**

- провести мониторинг загрязнений сточных вод КЗСК, сбрасываемых в Куйбышевское водохранилище и определить приоритетные загрязняющие вещества;

- обосновать выбор биосорбционного способа очистки сточных вод КЗСК карбонатным шламом и критерии к выбору карбонатного шлама в качестве сорбционного материала;

- провести экспериментальные исследования биосорбционной очистки сточных вод завода синтетического каучука с применением в качестве сорбционного материала карбонатного шлама;

- модифицировать технологическую схему очистки сточных вод КЗСК при условии использования в качестве сорбционного материала карбонатного шлама на стадии биологической очистки;

- изучить и количественно описать кинетические закономерности очистки сточных вод от химических соединений разной природы;

- оценить экономический и экологический эффект, полученный при реализации биосорбционной технологии очистки сточных вод.

**Научная новизна.**

- Впервые показана способность карбонатного шлама повышать эффективность очистки сточных вод в сочетании с биологической очисткой активным илом

на 33% по фосфат-ионам, 29 % по аммонийному азоту, 25 % по ХПК, 22 % по БПК<sub>5</sub>.

- Подтверждено, что при биосорбционной очистке сточных вод карбонатным шламом происходит изменение эксплуатационных и физико-химических показателей качества сточных вод, что позволяет повысить качество очистки.

#### **Практическая значимость.**

- Комплексное ресурсосберегающее решение проблемы производственно-промышленного и энергетического комплексов: повышение качества очистки сточных вод на предприятиях химической промышленности и утилизация отхода энергетики – карбонатного шлама.

- Модернизирована технологическая схема биологической очистной станции (БОС) КЗСК путем введения бункера хранения шлама, дозируемого в аэротенк.

- Материалы диссертационной работы могут использоваться на КЗСК (справка об использовании прилагается).

- Материалы диссертационной работы защищены двумя патентами.

- Материалы диссертационной работы используются для чтения лекционных курсов и проведения практических занятий (справка об использовании прилагается).

#### **Методы исследования.**

Исследования проведены на базе лабораторий кафедры технологии воды и топлива, водные биоресурсы и аквакультуры КГЭУ, БОС КЗСК, химического цеха Казанской ТЭЦ-1. Используются рекомендованные в ведомственно-экологическом контроле методы титриметрического, гравиметрического, фотоколориметрического анализа, а также метод хромато-масс спектрометрии.

Обработка результатов проводилась в Microsoft Office, построение математического описания – с использованием языка программирования Python 2.7.

**Положения, выносимые на защиту.**

- Эффективность предлагаемой биосорбционной технологии превышает эффективность традиционной биологической очистки на 33% по фосфат-ионам, 29 % по аммонийному азоту, 25 % по ХПК, 22 % по БПК<sub>5</sub>.

- Карбонатный шлам ТЭС может быть использован как сорбционный материал в сочетании с активным илом для очистки сточных вод химических предприятий.

-Предотвращенный экологический эффект от применения технологии оставляет 167 тыс. руб/год, годовой экономический эффект для КЗСК 180 тыс. руб/год.

**Личное участие автора заключается в** постановке задачи исследования, проведении экспериментальных исследований, обсуждении результатов, формулировке выводов, участии в написании статей.

**Достоверность и обоснованность** результатов работы подтверждается применением аттестованных методик, государственных стандартов, средств измерений и статистической обработкой результатов исследований.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на: научно-практической конференции студентов и аспирантов «Наука и инновации в решении актуальных проблем города» (Казань, 2010), V и VIII Международной молодежной научной конференции «Гинчуринские чтения» (Казань, 2010, 2013), XVII Международной научно-технической конференции студентов и аспирантов «Радиоэлектроника, электротехника и энергетика» (Москва, 2011), Республиканском конкурсе научных работ на соискание стипендии им. Н. И. Лобачевского (Казань, 2011), II Международной практической межотраслевой конференции «Химические решения для водооборотных систем промышленных предприятий» (Казань, 2011), XIV Международном симпозиуме «Энергоресурсоэффективность и энергосбережение» (Казань, 2014).

**Публикации.** По теме диссертационной работы опубликовано 19 работ, из них 2 патента, 6 статей в журналах из перечня ВАК и 11 материалов докладов на различных конференциях и семинарах.



**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы из 136 наименований, справки об использовании результатов работы. Общий объем диссертации – 130 страниц, включает 21 рисунок, 13 таблиц и 1 приложение.

## ГЛАВА 1. ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ

### 1.1. Проблема утилизации промышленных отходов

Особенностью научно-технического прогресса является увеличение объема общественного производства, в результате развития которого в хозяйственный оборот вовлекается все большее количество природных ресурсов. Однако степень их рационального применения в целом весьма низкая – ежегодно используется около 10 млрд. т минеральных и почти столько же органических сырьевых продуктов. Разработка и утилизация большинства важнейших полезных ископаемых в мире происходят быстрее, чем разведка их запасов. Около 70% затрат в промышленности стран СНГ приходится на сырье, материалы, топливо и энергию, и в то же время от 10 до 99% исходного сырья превращается в отходы, сбрасываемые в атмосферу и водоемы, загрязняющие землю [4].

В настоящее время вопросам утилизации твердых промышленных отходов уделяется особое внимание, так как данное направление является одним из ключевых элементов ресурсосбережения. Накопление значительных масс твердых отходов во многих отраслях промышленности обусловлено существующим уровнем технологии переработки соответствующего сырья и недостаточностью его комплексного использования. Удаление отходов и их хранение являются дорогостоящими мероприятиями. В металлургических производствах, на тепловых электрических станциях и углеобогатительных фабриках затраты на них составляли примерно 8-30 % стоимости основной продукции. Между тем в отвалы и шламохранилища ежегодно поступают огромные массы отходов обогащения и переработки минерального сырья [5]. На данном этапе развития науки и техники все виды отходов производства делятся на вторичные материальные ресурсы и отходы, повторное использование которых нецелесообразно из-за высоких экономических вложений в процесс переработки. Во всех странах мира, включая Россию, основная масса отходов накапливается, складировается или захороняется. Ряд стран для захоронения используют море [6]. Хранение и удаление отходов являются доро-

гостоящими мероприятиями для любого промышленного объекта, так как проведение данных процессов требует значительных эксплуатационных затрат и выплат штрафов в соответствии с классом токсичности отходов экологическим службам.

Утилизация отходов является одним из основных направлений в ресурсосберегающих технологиях. Под утилизацией отходов следует понимать комплексную их переработку с целью получения промышленной либо другой продукции. Утилизация тесно связана с рациональным использованием природных ресурсов [7].

Успешное решение вопросов утилизации приводит к тому, что взамен понятия «отходы производства» возникает более целесообразное понятие – «вторичное сырье», имеющее отношение не только к основному производству, но и к системам регенерации, рекуперации и очистке промышленных выбросов [7]. Задача утилизации промышленных отходов тем более актуальна, что организация производства продукции на их основе требует затрат в 2-3 раза меньше, чем для соответствующих производств на основе специально добываемого природного сырья. Кроме того, увеличение комплексности использования минерального сырья при одновременном решении задач защиты окружающей среды способствует сокращению потребления ряда его видов [5].

При комплексном использовании сырьевых материалов промышленные отходы или побочные продукты одних производств являются исходными материалами других. Подобное использование сырья логически обусловлено потребностями развития народного хозяйства на современном этапе. Важность комплексного использования сырьевых материалов можно рассматривать в нескольких аспектах. Во-первых, утилизация отходов позволяет решать задачи по охране окружающей среды, освобождать ценные земельные угодья, отчуждаемые под отвалы и шламохранилища, устранять вредные выбросы в окружающую среду. Во-вторых, отходы промышленности в значительной степени покрывают потребность ряда перерабатывающих отраслей в сырье, причем во многих случаях высококачественном, подвергнутом в процессе производства первичной технологиче-

ской обработке (измельчению, обжигу и т. д.). В-третьих, при комплексном использовании сырья снижаются удельные капитальные затраты на единицу продукции и уменьшается срок их окупаемости; снижаются также непроизводительные расходы основного производства, связанные со складированием отходов, строительством и эксплуатацией хранилищ для них; уменьшаются затраты, расход теплоты и электроэнергии на новую продукцию за счет технологической подготовленности отходов; увеличивается производительность оборудования.

К настоящему времени, учитывая эффективность применения многих минеральных и органических отходов в качестве сырьевых ресурсов, отходами их можно считать лишь по отношению к целевой продукции предприятий [4].

Значительная часть твердых промышленных отходов может быть использована в народном хозяйстве [5]. Вовлечение вторичных отходов в хозяйственный цикл приведет к экономии сырья, топливно-энергетических и материальных ресурсов, сокращению отчуждения площадей земель, пригодных для сельскохозяйственного и другого использования, повышению уровня здоровья человека. При дальнейшей детализации производственные отходы делят на две основные группы – отходы производственного процесса и отходы производственного потребления [8].

К первой группе относят отходы с комплексным характером обработки исходного сырья, то есть результатом обработки является товарный продукт и отход. При этом структура исходного материала не изменяется, и отходы комплексного производства, в результате которого получается несколько товарных продуктов (основной и побочный) и отход. Вторая группа включает в себя все отработанные на предприятии предметы потребления. Выбор направления использования отходов как техногенного сырья преследует цель достижения максимальной экономии ресурсов и энергосберегающего эффекта с улучшением при этом экологической обстановки [4].

Отходы производства теплоэлектростанций (ТЭС) являются неизбежным побочным продуктом при выработке тепловой и электрической энергии. В зависимости от класса опасности твердые промышленные отходы могут как представ-

лять реальную угрозу окружающей среде, так и создавать дополнительную нагрузку на экологическую обстановку. В настоящее время в отечественной энергетике к отходам производства относятся: газовые примеси, загрязняющие воздушный бассейн, сточные воды энергопредприятий, топливные золошлаковые отходы, недопал извести и шлам водоподготовительных установок и прочие.

Несмотря на значительные усилия ТЭС в разработке различных направлений по утилизации и вторичной переработке отходов производства, проблема остается актуальной в связи со значительным количеством побочных продуктов, образующихся на различных технологических этапах генерации тепловой и электрической энергии.

Шлам ТЭС является отходом производства, полученным в процессе химической водоподготовки на стадии предварительной очистки природной воды. Необходимость очистки природной воды обусловлена значительным количеством в ней загрязняющих примесей, которые при контакте с основным и вспомогательным оборудованием ТЭС значительно ускоряют его износ. Водоподготовка является обязательным и основным условием длительной, экономичной и надёжной эксплуатации оборудования тепловых электрических станций, основная цель которой направлена на защиту оборудования от образования отложений и коррозии металлических поверхностей. Предварительная очистка воды осуществляется в химическом цехе и состоит из двух основных этапов: осветление исходной воды в аппаратах осветлителях и доочистка ее на механических фильтрах. Основная цель предочистки воды на станции заключается в обеспечении нормального функционирования стадии ионитно-химического обессоливания, сохранении дорогостоящих ионитов.

Традиционно шламы образуются в осветлителях при протекании двух физико-химических процессов: коагуляции и известкования. Данные осадительные методы очистки характеризуются образованием малорастворимой твердой фазы – шлама, на поверхности или внутри которой задерживаются коллоидные и (или) растворенные загрязнения [9]. Коагуляцию и известкование относят к реагентным методам очистки, которые осуществляются совместно в осветлителе, что целесо-

образно для повышения суммарной технологической эффективности процесса очистки воды и для снижения эксплуатационных и капитальных вложений.

Под коагуляцией понимают физико-химический процесс укрупнения коллоидных частиц и образования грубодисперсной фазы с последующим ее осаждением из воды. На стадии коагуляции происходит снижение окисляемости, а также взвешенных и коллоидных веществ. После дозирования коагулянт образует в воде хлопья, которые адсорбируют на своей поверхности коллоиды и выделяются в виде осадка [10]. В практике осветления исходной воды в качестве коагулянтов обычно используют соли, содержащие многозарядные катионы, в основном соли алюминия, железа  $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}]$  или  $(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$ . Эти соли в воде почти полностью диссоциируют и легко подвергаются гидролизу, при котором образуются положительные катионы и между отрицательно заряженными частицами дисперсных примесей воды возникают силы притяжения. Затем образуются укрупненные агрегаты, которые оседают или могут быть легко отфильтрованы.

Процесс коагуляции воды сульфатом алюминия  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  проводится при рН 5,5–7,5 при дозе 0,5–1,2 ммоль/дм<sup>3</sup>, при рН > 8 при дозе 0,25–1,0 ммоль/дм<sup>3</sup> сульфат железа  $\text{FeSO}_4$  применяют при совместной коагуляции и известковании.

Процесс коагуляции имеет скрытую и явную стадии. На скрытой стадии происходит формирование коллоидных гидрооксидов  $\text{Al}^{3+}$  или  $\text{Fe}^{3+}$  и образование микрохлопьев. Именно на этой стадии коагуляции вода очищается от первичных примесей. На второй стадии процесса образуются хлопья (флоккулы) размером 1–3 мм, которые, обладая высокой сорбционной способностью, могут дополнительно извлекать примеси воды. При организации процесса коагуляции с использованием гидролизующихся коагулянтов необходим учет основных факторов, определяющих оптимальное осуществление технологии. Оптимальная доза коагулянта, то есть то его минимальное количество, которое обеспечивает максимальное снижение концентрации коллоидных и грубодисперсных примесей в обрабатываемой воде, определяется главным образом качественным и количественным составом коллоидных и растворенных примесей, их физическими и физико-химическими свойствами.

В настоящее время теоретические разработки не дают возможности точного расчетного выбора необходимой дозы коагулянта, что связано, с одной стороны, с отсутствием количественных характеристик различных по составу коллоидных примесей в водах различных типов, с другой – с необходимостью учитывать при расчетах сложность совокупного механизма формирования коагулированной взвеси, когда физические процессы гетерокоагуляции сопровождаются химическими, такими как хемосорбция, образование малорастворимых гидрокомплексов, их полимеризация и кристаллизация, усложняемыми влиянием кинетических факторов. Поэтому оптимальные дозы коагулянта устанавливаются опытным путем для каждого источника водоснабжения в характерные периоды года [11].

Для интенсификации процесса коагуляции в воду дополнительно вводят флокулянты, наиболее распространенным из которых является полиакриламид. Флокулянты способствуют укрупнению осадка и ускоряют процесс слипания осаждаемых коллоидных и взвешенных частиц [12].

Известкование, как и прочие методы осаждения основано на связывании ионов, подлежащих удалению в малорастворимые соединения, осаждаемые в виде шлама. Основным назначением известкования является удаление из воды связанной свободной углекислоты, снижение щелочности и сухого остатка исходной воды с одновременным ее умягчением [13]. При известковании в обрабатываемую воду подается известковое молоко. Известкование завершается образованием твердой фазы карбоната кальция и гидроксида магния.

При известковании воды образуются осадки, содержащие малорастворимые вещества: карбонат кальция, гидроксид магния, диоксид кремния, оксиды железа, оксиды алюминия и непрореагировавшую известь. Скоагулированные органические и неорганические загрязнения обычно составляют малую часть массы осадка. Содержание твердой фазы в осадках при известковании воды изменяется от 2 до 15 % [14]. Данная фаза проходит достаточно медленно, однако в осветлителе получившийся ранее шлам играет роль контактной среды, способствуя ускорению кристаллизации и укрупнению частиц осадка, что улучшает условия выделения его из воды [15].

В результате известкования и коагуляции образуются отходы в виде трудно утилизируемых шламов. Процесс их образования требует тщательного контроля, причем в основном ручного, поскольку зависит от многих факторов: температуры воды, точности дозировки реагентов, исходной мутности [16].

Количество и состав шлама зависят от производительности осветлителей, качества воды, количества и видов вводимых в воду реагентов [17]. После использования реагентных методов осаждения на дно осветлителя оседает шлам следующего приближенного состава:



Фазовый состав шлама водоподготовки Нижнекамской ТЭЦ представлен на рисунке 1.1.

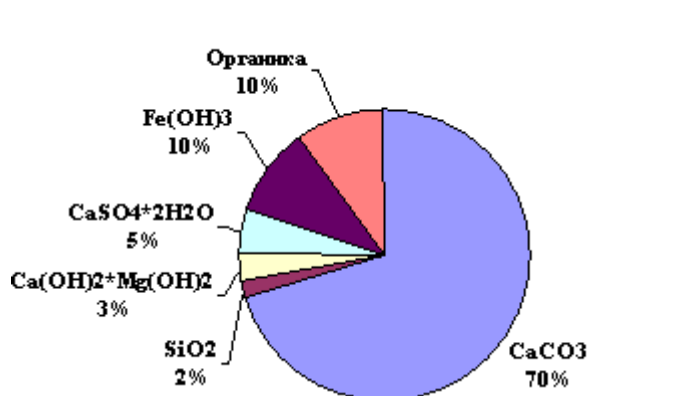


Рис. 1.1. Фазовый состав шлама водоподготовки

Конструкция осветлителя, в котором протекают коагуляция и известкование предусматривает три сопловых ввода воды, из которых каждый может быть отключен задвижкой. В нижней части осветлителя расположена горизонтальная решетка, способствующая равномерному распределению шлама в контактной среде [15]. На определенной высоте осветлителя в ходе реакций формируется взвешенный слой, для отвода из которого части шлама предусмотрены выносные шламоприемные окна. Через данные отверстия шлам попадает в шламоуплотнитель и далее выводится из осветлителя с продувочной водой [18]. Далее шламовые воды обычно подаются на специально сооружаемые шламонакопители, которые представляют собой хранилища, расположенные неподалеку от электростанции, где осадок оседает и уплотняется, а вода повторно возвращается в осветлители [14].



Традиционно в энергетике шлам осветлителей временно накапливается в шламоотвалах, которые представляют собой особый тип промышленного хранилища на территории ТЭС, строящегося по одно- или многокаскадному принципу с созданием плотины, берегов и чаши шламохранилища [7]. Складирование отходов является наиболее простым дешевым и часто применяемым методом. Однако данный способ имеет ряд существенных недостатков – при экранировании больших площадей он трудоемок, а также недостаточно эффективен в связи с возможностью фильтрации вод и разуплотнением хранилища. Хотя в шламе отсутствуют высокотоксичные вещества, возникают серьезные проблемы, связанные с его складированием и последующим хранением, так как при этом происходит отчуждение больших площадей, создается угроза их засоления, минерализации подземных вод, прилегающих к территории и ухудшение гидрохимического режима ближайших водоемов. Шламонакопители занимают площадь около 5 гектаров и в глубину до 10 м. Во избежание попадания в шламонакопитель талых и ливневых вод с площади водосбора в местах возможного направления поверхностных вод устанавливают ограждающую насыпь высотой до 4 метров [19].

Шлам осветлителей не является токсичным и относится к V классу опасности для окружающей природной среды, который подразумевает, что степень вредного воздействия шлама на окружающую среду очень низкая и экологическая система при его внесении практически не нарушена. Несмотря на отсутствие его вредного воздействия, утилизация шлама является приоритетной проблемой для ТЭС, так как накопление шлама происходит в течение длительного периода с учетом значительного расхода природных вод, что приводит к переполнению шламонакопителей на многих станциях.

Перед складированием шламовая пульпа, содержащая 60 % влаги, предварительно обезвоживается порядка до 20 % в цехе термической осушки, который включает в себя следующие сооружения: приемное отделение, шламохранилище (на холодный период) и основной корпус, в котором размещаются сушильное, помольное и фасовочное отделения, склад готовой продукции.

Таким образом, значительные объемы шлама, накопленные в течение многих лет, представляют серьезную проблему для ТЭС, так как утилизация крупнотоннажных отходов водоподготовки и очистка шламоотвалов сопряжены с рядом экономических и экологических проблем.

До недавнего времени переработка и вторичное использование шлама в различных отраслях народного хозяйства были минимальными. К настоящему времени востребованность шлама увеличивается. Известны различные пути утилизации осадка водоподготовки ТЭС – использование отхода в строительной индустрии, при производстве резинотехнических изделий, в агрохимии, при производстве извести и пр.

В рамках данной работы рассматривается возможность утилизации карбонатных шламов – применение его на БОС предприятий химической промышленности при биосорбционной очистке сточных вод.

## **1.2. Современные методы очистки сточных вод промышленными отходами**

В Российской Федерации остро стоит вопрос очистки сточных вод промышленных предприятий. Уровень загрязнения рек, озер, морей и океанов с каждым годом возрастает, при этом особую и едва ли не самую серьезную роль в загрязнении водных объектов играет сброс отработанных промышленных вод, так как они загрязняют более 1/3 всего речного стока [3]. По этой причине одним из приоритетных вопросов улучшения экологической среды является необходимость повышения степени очистки сточных вод от загрязнений, сбрасываемых в поверхностные воды. В естественных условиях химический состав вод регулируется природными процессами, поддерживается равновесие между поступлением химических веществ в воду и очисткой воды. Однако антропогенный фактор обуславливает попадание в гидросферу огромного количества сточных вод, содержащих отходы промышленности, что, в конечном счете, наносит существенный вред экологии.

В производственных процессах вода по праву может считаться универсальным веществом: она выступает в качестве теплоносителя и охладителя, выполняет функцию транспорта, применяется как реакционная среда и т.д. По этой причине любое промышленное предприятие ежегодно сбрасывает значительное количество сточных вод.

Существуют разнообразные классификации сточных вод. В зависимости от происхождения, вида и качественной характеристики примесей сточные воды подразделяют на: бытовые (хозяйственно-фекальные), производственные (промышленные) и ливневые (атмосферные) [20].

Хозяйственно-фекальные сточные воды представляют собой стоки от душевых кабин, санузлов и прочих бытовых и непромышленных участков, располагаемых на территории предприятий. Ливневые сточные воды состоят из талых и дождевых вод, находящихся на территории предприятия.

К производственным сточным водам относятся воды, участвующие непосредственно в технологических процессах производства или при добыче полезных ископаемых.

В сточных водах растворенные примеси классифицируют на минеральные, органические и растворенные газы [10]. Очистка от минеральных и органических растворенных примесей реализуется физико-химическими методами, к которым относятся коагуляция и флокуляция, флотация, ионный обмен, электродиализ, электрокоагуляция, экстракция, вымораживание, дистилляция, обратный осмос, сорбция [20].

*Коагуляция и флокуляция* как методы очистки воды подробно рассмотрены в разделе 1.1.

*Флотацией* называют процесс всплывания в жидкой среде частиц дисперсной фазы с прилипшими к ним пузырьками газа [21]. Флотация осуществима в том случае, если примеси способны образовывать комплекс «частица-воздух» с плотностью, меньшей плотности воды. В результате действия сил всплывания, гравитации и сопротивления комплексы «частица-воздух» флотируют и образуют концентрированный слой на свободной поверхности жидкости, откуда этот слой

затем удаляется. Плотность примесей обычно больше плотности воды, поэтому для осуществления флотации нужно, чтобы адгезия микропузырьков воздуха и частиц была выше смачивающего действия воды на частицы. Взаимное закрепление пузырьков и частиц в водной среде основано на физико-химическом взаимодействии трех фаз (вода, вещество частицы, газ) и в большинстве случаев определяется явлениями смачивания. В связи с тем, что газы являются гидрофобными веществами, в жидкой среде они могут активно взаимодействовать лишь с гидрофобными поверхностями других дисперсных примесей. Чем выше степень гидрофобности извлекаемых примесей, тем больше вероятность их закрепления на пузырьках. Гидрофильные поверхности веществ с пузырьками газа не взаимодействуют.

Флотационная очистка сточных вод технологически и экономически эффективна при извлечении примесей, обладающих природной гидрофобностью (нефть, нефтепродукты, углеводородные жидкости, жиры, мыла, синтетические моющие средства и др.). При отсутствии природной гидрофобности у примесей сточных вод флотация возможна лишь с применением специальных флотореагентов, регулирующих степень гидрофобности поверхностей извлекаемых частиц [22].

*Ионный обмен* является процессом извлечения из воды одних ионов и замены их другими. Процесс осуществляется с помощью ионообменных веществ – нерастворимых в воде гранулированных веществ, имеющих в составе кислотные и основные группы, способные заменяться положительными или отрицательными ионами. В качестве ионообменных материалов, называемых часто смолами, используются природные или синтетические вещества. В технологии очистки воды ионный обмен обычно используют с целью умягчения воды [23].

Из электрохимических методов очистки сточных вод наибольшее распространение получил *электрокоагуляционный метод*, применяемый для очистки сточных вод от взвешенных частиц и коллоидно-дисперсных систем и ионов цветных металлов. Метод электрокоагуляции основан на растворении анода и дальнейшего гидролиза перешедших в раствор ионов металлов. Образующиеся при этом гидроокиси металлов обладают повышенной активностью и сорбцион-

ной способностью, что обеспечивает эффективную коагуляцию дисперсных примесей с участием продуктов электролиза. Образовавшиеся хлопьевидные структуры флотируются на поверхность жидкости пузырьками образовавшегося при электролизе газа или выносятся из электрокоагуляционного аппарата потоком обрабатываемой сточной воды с последующим отстаиванием или фильтрованием [22].

*Электродиализ* – это процесс непрерывной сепарации ионов солей, осуществляемый в многокамерном мембранном аппарате (электродиализаторе) под действием постоянного тока, направленного перпендикулярно плоскости мембран. Процесс очистки сточных вод в данном случае основан на разделении ионизированных веществ под действием электродвижущей силы, создаваемой в растворе по обе стороны мембран. Мембраны используются неактивные (пористые) и активные (ионообменные). Пористые мембраны механически пропускают компоненты раствора за счет наличия в них определенного размера физических пор. Ионообменные мембраны подразделяются на анионообменные и катионообменные и, соответственно, могут пропускать только анионы или катионы [10]. В практике очистки сточных вод электродиализ в основном используется для обессоливания и опреснения воды.

Принцип *экстракционного метода* очистки производственных сточных вод состоит в том, что при смешении взаимонерастворимых жидкостей происходит избирательное поглощение одного или нескольких компонентов из одной жидкости при помощи другой. Движущей силой процесса экстракции является разность химических потенциалов распределяемого вещества в воде и экстрагенте. Переход вещества из одной фазы в другую будет продолжаться до момента выравнивания этих потенциалов, то есть до наступления равновесия [24]. После достижения равновесия концентрация извлекаемого вещества в органической фазе во много раз превышает концентрацию в водной фазе. Сконцентрированное таким образом в органическом растворителе вещество далее отделяется от него и может быть утилизировано в технологическом процессе производства либо являться до-

полнительным товарным продуктом. Экстрагент после отделения от извлеченного вещества вновь используется для экстракционной очистки сточной воды [25].

Данный метод очистки применяется для очистки производственных сточных вод от фенолов, масел, органических кислот, ионов металлов и др. при их относительно высоком содержании, что позволяет компенсировать затраты на извлечение. Исходя из промышленного опыта эксплуатации экстракторов применение метода целесообразно при концентрации загрязнителей в количестве 2г/л и более. Наиболее широко методы экстракции применяются для очистки сточных вод предприятий по термической переработке твердых топлив (каменного и бурых углей, сланцев, торфа), содержащих значительное количество фенолов.

Концентрирование примесей *вымораживанием* основано на том, что при замерзании части водного раствора растворенные компоненты остаются в жидкой фазе. Этот метод пригоден для очистки сточных вод от веществ, обладающих достаточной растворимостью в воде при низких температурах, и в особенности гидрофильных веществ, трудно извлекаемых из воды другими методами. Основными факторами, определяющими эффективность процесса вымораживания, являются скорость нарастания льда, возможность отвода веществ из зоны раствора, прилегающей к намерзшему льду, и структура получаемого льда. Метод вымораживания эффективен при работе с малыми концентрациями (1-10 мг/л). К преимуществам метода относятся незначительные потери летучих соединений, отсутствие загрязнения применяемыми реактивами, значительно меньшая опасность изменения компонентного состава исследуемой смеси вследствие протекания каких-либо превращений определяемых веществ [26].

*Дистилляция* (выпаривание) представляет собой процесс концентрирования растворов за счет удаления части растворителя. При этом растворитель удаляется частично, чтобы раствор не потерял свою текучесть. При дистилляции сточные воды находятся при температуре кипения и происходит фазовый переход сточной воды и летучих органических веществ в пар, а минеральные и органические соли остаются в кубе.

*Гиперфльтрация* (обратный осмос) реализуется разделением растворов путем фильтрования их через мембраны, поры которых размером около 1 нм пропускают молекулы воды, задерживая гидратированные ионы солей или молекулы недиссоциированных соединений. Поскольку мембраны являются основным элементом обратноосмотических установок, характеристики мембран определяющим образом влияют на качество, количество и стоимость опресненной воды или других разделяемых смесей [27].

Практика использования показала, что как бытовые, так и промышленные установки обратного осмоса задерживают в обратноосмотической системе молекулы свободного хлора, механические частицы, токсичные органические вещества. Такое оборудование позволяет удалить также тяжелые металлы и одноклеточные микроорганизмы. В результате, обратноосмотические установки (обратный осмос в основе) значительно улучшают и органолептические показатели – вкус, цвет, запах воды.

По сравнению с другими методами очистки гиперфльтрация требует малых энергозатрат: установки для очистки конструктивно просты и компактны, легко автоматизируются; фильтрат имеет высокую степень чистоты и может быть использован в оборотных системах водоснабжения, а сконцентрированные примеси сточных вод легко утилизируются или уничтожаются.

Также перспективным на нынешнем этапе развития технологий очистки стоков является сорбция. В широком понимании сорбция представляет собой процесс поглощения веществ из той или иной среды с помощью других веществ, называемых сорбентами. Различают три разновидности сорбции: адсорбцию, абсорбцию и хемосорбцию. Однако, при очистке сточных вод промышленных предприятий наибольшее распространение получил метод адсорбции.

*Адсорбция* есть процесс изменения концентрации вещества на границе раздела фаз, при котором сорбируемое вещество располагается на поверхности сорбента. Адсорбция представляет собой один из самых эффективных методов очистки сточных вод от растворенных соединений.

При адсорбции молекулы растворенного вещества из жидкости под действием силового поля поверхности переходят на поверхность сорбента. Сила, с которой удерживается извлеченное из воды вещество на поверхности сорбента, определяется разностью двух сил межмолекулярного взаимодействия: молекул извлекаемого растворенного вещества с молекулами (атомами) поверхности сорбента и молекул растворенного вещества с молекулами воды в растворе вследствие гидратации. Чем больше энергия гидратации поверхности молекул извлекаемого вещества, тем слабее адсорбируется вещество из раствора [22].

Адсорбционная очистка широко применяется для удаления растворимых органических веществ из сточных вод предприятий целлюлозно-бумажной, химической, нефтехимической, текстильной и других отраслей промышленности. Адсорбцию используют для обезвреживания сточных вод от фенолов, гербицидов, пестицидов, ароматических нитросоединений, ПАВ, красителей и др. Достоинствами метода являются высокая эффективность, возможность очистки сточных вод, содержащих несколько веществ, рекуперации этих веществ, а также простота и сравнительная дешевизна метода [25].

Процессы адсорбции могут осуществляться в статическом или динамическом вариантах. В статических условиях обрабатываемая вода интенсивно перемешивается с сорбентом в течение определенного времени, а затем отделяется от него отстаиванием или фильтрацией. Последующим введением в отделяемую воду новых порций сорбента можно достичь практически любой заданной степени очистки или концентрации извлекаемого компонента.

Основой расчета подобных адсорбционных аппаратов статического режима с перемешивающими устройствами является балансовое уравнение (1.1):

$$ma + QC = QC_0, \quad (1.1)$$

где  $m$  – масса однократно введенного сорбента;  $a$  – удельная адсорбция;  $Q$  – объем обрабатываемой воды;  $C_0$  и  $C$  – исходная и равновесная концентрация примеси, соответственно.

Обычно используется многоступенчатый вариант адсорбции, так как степень очистки повышается, и снижается расход адсорбента. Еще более экономично



противоточное использование адсорбента, когда «чистый» адсорбент вводится только один раз на последней ступени.

Динамический вариант адсорбции в сравнении со статическим имеет большие технологические, эксплуатационные и экономические преимущества: более полно используется обменная емкость адсорбента, уменьшается количество его регенераций, упрощается аппаратное оформление процесса и его автоматизация. Адсорбционная очистка в данном варианте может осуществляться в аппаратах периодического или непрерывного действия, с движущимся или стационарным слоем сорбента, а также с псевдооживленным (кипящим) слоем активного угля.

При стационарном слое сорбента воду пропускают до проскока извлекаемого соединения в фильтрат. После этого фильтрацию прекращают, выпускают воду из сорбента, а его регенерируют различным способом. Графически выраженная зависимость концентрации адсорбируемого вещества в фильтрате от продолжительности адсорбции или объема фильтрата называется выходной кривой динамической адсорбции.

Для инженерных расчетов при динамической адсорбции из водных растворов часто используют формулу (1.2), предложенную Н.А. Шиловым для адсорбции газов и паров:

$$T = KH - t, \quad (1.2)$$

где  $T$  – время защитного действия фильтра;  $H$  – высота слоя сорбента;  $K$  – коэффициент защитного действия;  $t$  – потеря времени защитного действия.

Адсорберы с движущейся загрузкой применяют на станциях небольшой производительности при малом содержании взвешенных веществ в исходной воде. На крупных станциях применяют открытые угольные фильтры с высотой загрузки 1-2 м и крупностью зерен 0,8-5 мм.

При наличии в сточных водах взвешенных веществ целесообразно использовать аппараты периодического или непрерывного действия с псевдооживленным слоем активного угля. Аппараты с псевдооживленным слоем применяют при использовании мелкозернистого (0,25-0,3 мм) и пылевого (40 мкм) сорбента для

сорбции из труднофильтруемых сточных вод. В псевдооживленном слое частицы сорбента в меньшей степени заиливаются взвешенными веществами, содержащимися в воде. Скорость потока воды при псевдооживлении угольной крупки обычно составляет  $7-15 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ .

Одним из важных вопросов в процессе эксплуатации адсорбционных аппаратов является регенерация адсорбента. Вообще сорбционная очистка может быть регенеративной (извлеченные вещества утилизируются) или деструктивной (извлеченные вещества уничтожаются или меняют свое состояние и свойства). В зависимости от этого различаются и способы регенерации адсорбентов.

Для удаления с поверхности адсорбентов органических веществ обычно используют вытеснительную десорбцию, смещение равновесного состояния системы с помощью изменения концентрации адсорбата и температуры, перевод молекул, например слабых электролитов в ионную форму.

При деструктивной регенерации используют окисление химическими реагентами или термическую деструкцию. Легколетучие органические вещества удаляют высокотемпературной десорбцией в парогазовой фазе воздухом ( $120-140^\circ\text{C}$ ), паром ( $200-300^\circ\text{C}$ ) или дымовыми газами ( $300-500^\circ\text{C}$ ). В случае жидкофазной десорбции используют различные органические растворители, которые затем отгоняют острым водяным паром или инертными растворителями. При химической регенерации органические соединения удаляют промывкой адсорбата растворами кислот или щелочей.

В любом случае выбор варианта регенерации должен быть обоснован и с экономической точки зрения, с учетом большего срока службы адсорбента [10].

Адсорбенты, применяемые для очистки производственных сточных вод, должны обладать высокой адсорбционной способностью, инертностью по отношению к адсорбату и растворителю (воде), механической прочностью, способностью к регенерации и низкой стоимостью.

Адсорбенты характеризуются размером пор и удельной поверхностью. Различают микропоры (до  $3 - 7 \text{ нм}$ ), мезопоры (до  $200 \text{ нм}$ ) и макропоры. В микропорах адсорбция протекает в основном за счет капиллярной конденсации, в мезопо-

рах происходит моно- или полимолекулярная адсорбция, макропоры выполняют преимущественно транспортные функции [24].

Существует общепринятая классификация сорбентов, в соответствии с которой по их природе, происхождению и свойствам материалы разделяют на:

- активные угли;
- ионообменные смолы;
- неорганические сорбенты (природные материалы и отходы производства) [28].

Среди широкого спектра природных и искусственных адсорбентов наибольшее практическое применение находили до сих пор активные угли. Активные угли являются универсальными адсорбентами по отношению к примесям воды не только благодаря развитой поверхности, но и вследствие ее гидрофобности. Молекулярная адсорбция из водных растворов обычно представляет собой адсорбцию смесей всех компонентов раствора, включая и растворитель. Следовательно, одним из условий эффективной очистки сточных вод от растворенных примесей (органических веществ или газов) является слабое взаимодействие адсорбентов с молекулами воды при высокой энергии взаимодействия с молекулами извлекаемых примесей. Этому требованию в наибольшей степени и удовлетворяют активные угли.

Как известно, адсорбционная активность углей связана с их сильно развитой поверхностью и пористостью. Удельная поверхность углей достигает  $1000\text{ м}^2/\text{г}$ , что достигается комплексной обработкой исходного сырья, включающей карбонизацию при  $500\text{-}900^\circ\text{C}$  ископаемых или древесных углей, торфа с последующей активацией и специальной обработкой.

Поверхность углерода электрически нейтральна, по этой причине адсорбция происходит в основном за счет дисперсионного взаимодействия. Активированные угли, предназначенные для очистки промышленных сточных вод, должны быть относительно крупнопористыми, чтобы их поверхность была доступна для молекул сложных веществ. Они должны обладать небольшой удерживающей способ-

ностью при регенерации, а также легко смачиваться водой. Удельная поверхность, объем микропор – 0,3-0,6 см<sup>3</sup>/г.

Развитие удельной поверхности и эффективность адсорбции определяются микропорами, так как молекулы растворенных адсорбируемых веществ имеют размер менее 10 А. Полное заполнение микропор соответствует поглотительной способности углей – их важнейшей технологической характеристике. Мезопоры и макропоры выполняют роль транспортных каналов.

Для различных целей используют различные марки углей, например, осветляющие древесные угли марок АБ, МД, АР-3, газовые угли АГ-2, СКТ, БАУ, КАД. Используют также угли, полученные из промышленных отходов, осадков и шламов. Активные угли, используемые для очистки природных и сточных вод, должны удовлетворять следующим требованиям:

- должны быть относительно крупнопористы, чтобы их поверхность была доступна для сложных молекул;
- обладать небольшой удерживающей способностью в случае регенерации адсорбированных компонентов;
- смачиваться и плохо истираться;
- иметь определенный гранульный состав, а также обладать минимальной каталитической активностью к различным реакциям;
- выдерживать относительно большое количество регенераций [10].

Также в качестве адсорбентов применяют пористые природные материалы или отходы производства: золу, коксовую мелочь, торф. Такие сорбенты обладают худшими характеристиками, но меньшей стоимостью. Эти сорбенты не регенерируют, что дополнительно удешевляет процесс.

В настоящее время изыскиваются различные пути очистки сточных вод с использованием новых сорбентов. Последние годы для очистки водных сред все чаще находят применение неуглеродные сорбенты естественного и искусственного происхождения. Выбор данных сорбентов обусловлен их достаточно высокой активностью и избирательностью.

В работе [29] предложен метод очистки сточных вод от катионов тяжелых металлов, основанный на использовании шлака, образующегося в ходе комплексной обработки стали на Оскольском электрометаллургическом комбинате. Данный материал имеет сложный химический состав и характеризуется высокоразвитой поверхностью и наличием большого количества микротрещин, пор и активных центров, обуславливающих сорбционные свойства шлака. С увеличением количества добавляемого шлака эффективность очистки возрастает, что объясняется ростом рН и увеличением количества активных центров. В процессе очистки достигалась эффективность очистки от ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  до 99,5%, от ионов  $\text{Zn}^{2+}$  – до 97,5% при добавке шлака 0,7 г/л и исходной концентрации модельных растворов 30 мг/л.

Близким к вышеупомянутому методу очистки сточных вод является способ очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов сатурационным отходом сахарной промышленности – дефекатом [30]. Дефекат представляет собой тонкодисперсную систему, содержащую частицы  $\text{CaCO}_3$  с примесью органических веществ, ранее содержавшихся в сахарной свекле. При термической обработке дефеката в определенных условиях органические вещества обугливаются и тонкий слой углерода покрывает частицы карбоната кальция. Полученное вещество обладает инертными свойствами. При добавлении термически модифицированного дефеката к модельным растворам, содержащим ионы никеля, меди, железа двух- и трехвалентного, происходит очистка раствора от исследуемых ионов в среднем на 98%.

Отход сельского хозяйства – сорбент, полученный термообработкой лужги зерен риса в высокочастотной плазме при давлении ниже атмосферного, используется для очистки сточных вод от органических примесей, солей металлов и нефтепродуктов [31]. Сорбент представляет собой пористую матрицу с распределенной в ней кремнеоксидной составляющей, с размерами пор 5-30 мкм, на поверхности которых содержится порошок оксида кремния с размером частиц 50-250 нм. Сорбционная емкость полученного сорбента составляет 24-45г/г. Механизмы адсорбционных и капиллярных явлений сорбента связаны с размерами пор

матрицы и присутствием на поверхности и в порах слоя порошка оксида кремния. Исследования свойств и структуры подложки и нанесенного порошка оксида кремния показали, что повышение адсорбции на сорбенте происходит на сильно развитой структуре подложки за счет образования на поверхности и в порах активированных порошком адсорбционных слоев.

Аналогичный сорбент на растительной основе получают из шрота – отхода процесса переработки семян подсолнечника на растительное масло экстракцией. Шрот обрабатывают раствором NaCl с концентрацией 8-10 г/л при температуре 30-35 °С, затем осуществляют промывку водой, сушку и измельчение до размера частиц до 3 мм. Предложенный способ позволяет повысить степень очистки по кадмию с 75 до 98,9 %, очистить водные растворы от меди со степенью очистки 91 %, от аммиака 44 %, от метиленовой сини 80 %. Способ позволяет получить эффективный сорбент, являющийся отходом производства, для очистки растворов от различных загрязнителей [32].

В качестве альтернативного неорганического сорбента для очистки сточных вод может рассматриваться синтезированный сорбент со структурой гидроталькита на основе совместно осажденного гидроксида магния и алюминия с использованием золь-гель-процесса. Для синтеза совместно осажденных гидроксидов магния и алюминия применяли 1 н растворы хлоридов магния и алюминия, смешанные в соотношении 4:1. Полученную смесь при интенсивном перемешивании добавляли к 1 н раствору гидроксида натрия. Значение pH поддерживали в интервале 9,6-10. Осадок выдерживали в маточном растворе в течение 24 ч., затем отмывали дистиллированной водой методом декантации до отрицательной реакции на ионы  $\text{Cl}^-$  как в растворе, так и в самом осадке. Затем осадок отжимали и подвергали гранулированию, помещая пастообразный материал в формы и высушивали при температуре 120 °С. Данный сорбент способен поглощать катионы хрома (VI) и цианидные комплексные анионы железа (II) и (III) за счет обмена как с поверхностными, так и межслоевыми OH-группами совместно осажденного гидроксида [33].

Материалом для решения экологических проблем также являются шунгитовые породы Карелии, которые проявляют сорбционную активность в процессе очистки сточных вод от нефтепродуктов, фенолов, компонентов реакции разложения гептида [34]. Однако сорбционная активность породы может снижаться вследствие ее загрязнения. Эффективным способом улучшения сорбционных свойств является термическая обработка.

При нагреве в течение 17 минут отмечается существенное увеличение удельной поверхности (в 3 раза) по сравнению с исходной.

Одним из возможных путей увеличения эффективности технологий очистки сточных вод является использование новых нанодисперсных сорбентов, выполняющих функции сорбентов-соосадителей токсичных компонентов. Их основа – природные высокодисперсные алюмосиликаты, поверхность которых модифицирована веществами неорганической и органической природы [35]. Технология обработки воды с помощью нанодисперсных сорбентов включает в себя несколько этапов. На первом этапе создается 5 %-ная суспензия из сухого мелкоизмельченного модифицированного порошка алюмосиликата и воды. В суспензии под действием модификаторов и затворенной воды происходит самопроизвольное диспергирование частиц до мельчайших размеров и формирование единой гелевой структуры. Вторым этапом – дозирование нанодисперсного сорбента в поток обрабатываемой воды. Равномерное распределение наносорбента в объеме обрабатываемой воды инициирует стадии адсорбции и образования малорастворимых соединений на поверхности частиц. Заключительным этапом является активная взаимная гетерокоагуляция наночастиц с компонентами коллоидной степени дисперсности (взвешенные вещества, нефтепродукты, гуминовые и фульвокислоты и т.д.). Образовавшиеся крупные хлопья с загрязняющими компонентами легко удаляются из системы отстаиванием [36].

При очистке водных сред от тяжелых металлов, нефтепродуктов, органических загрязнений возможно применение гранулированного наносорбента, предназначенного для использования в качестве фильтрующей и сорбционной засыпки, способной заменить активированный уголь [37]. Для получения гранулированно-

го наносорбента, необходимо провести смешивание бентонитовой глины (10-40 мас. %), терморасширенного углерода (10-60 мас. %) и глауконита (10-50 мас. %) с последующим добавлением воды до образования пластической массы, гранулирование массы, термическую обработку полученных гранул с последующим их охлаждением, при этом термическая обработка включает сушку гранул инфракрасным излучением при температуре 70-150 °С и СВЧ-нагрев гранул, предварительно помещенных в замкнутый термоизолирующий объем из кварцевой керамики, до температуры не более 1000 °С.

В статье [38] рассматривается возможность использования синтетического (пенополиуретана) и природных сорбентов (цеолита, вермикулита), а также фитосорбента из отходов растительного сырья (стержней початков кукурузы) для очистки сточных вод мясоперерабатывающих предприятий от жира и белка. В работе установлено, что цеолит и вермикулит эффективен по отношению к белку, пенополиуретан – по отношению к жиру, а фитосорбент – как по отношению к жиру, так и белку. К преимуществам последнего относятся низкая стоимость материала, высокое содержание помимо белка и жира других биологически ценных компонентов, что позволяет использовать его в качестве корма животных, наполнителя премиксов и т.д., а также отсутствие затрат на регенерацию. Полученные результаты позволяют рекомендовать сорбент на основе стержней початков кукурузы для извлечения из производственных сточных вод мясоперерабатывающих предприятий белка и жира.

Также к природным сорбентам относят перлит – горную породу вулканического происхождения. Для увеличения пористости материала необходимо проводить искусственную гидрофобизацию перлита, которая проходит в два этапа: вспучивание и непосредственно гидрофобизация. Искусственно гидрофобизированный перлит может быть использован в различных областях: в промышленности для очистки сточных вод от органических примесей, на морском и речном транспорте для очистки вод судов от нефтепродуктов и для очистки поверхностных вод от плавающих нефтепродуктов [39]. Степень очистки от нефтепродуктов может быть доведена до 100 % при отсутствии каких-либо вредных выделений в



окружающую среду и без применения дополнительных реагентов. Отработанный сорбент можно применять в промышленном или автодорожном строительстве.

Высокой сорбционной способностью обладают каолинит или монтмориллонит с крупностью частиц  $<0,16$  мм, обрабатываемые раствором органосилоксановых жидкостей в толуоле концентрацией 0,98-3,96 моль/л при нагреве до температуры 98-100 °С в течение 2-8 часов. В качестве органосилоксановых жидкостей используют гексаметилдисилоксан, октаметилтетрасилоксан, метилфенилциклотрисилоксан. Обработанные природные алюмосиликаты используются для извлечения нефтепродуктов, а также органических примесей из сточных вод[40].

Для очистки промышленных стоков от техногенных загрязнителей (тяжелых металлов, нефтепродуктов, органики, пестицидов, радионуклидов и т.д.) используется сорбент на основе природного глауконита [41]. После предварительного нагрева и просеивания глауконитового песка производят магнитную сепарацию до получения магнитной фракции, содержащей не менее 95 % глауконита, а затем помол магнитной фракции до получения размеров частиц глауконита от 1 до 100 мкм, смешивание молотой магнитной фракции с водой до образования пластической массы с влажностью не менее 28 %, гранулирование массы. Гранулы подсушивают при температуре окружающего воздуха не ниже 20 °С, дробят, просеивают, выделяют гранулы с размером в поперечнике и в длину от 0,8 до 100 мм, обжигают, охлаждают и производят фасовку. При применении способа происходит повышение эффективности адсорбции и увеличение емкости гранулированного сорбента

В качестве высокоэффективного сорбента естественного происхождения для очистки сточных вод рассматривается торф. В данном методе [42] для очистки стоков предлагается применять фракцию высушенного торфа с частицами 0,3-0,5 мм. Перед подачей материала в аэротенк его измельчают, просушивают в потоке горячего воздуха, просеивают. Введение торфа при оптимальной концентрации 0,01-0,02 г/л интенсифицирует процесс биохимического окисления. Торф оказывает ингибирующее влияние на рост активного ила, снижает иловый индекс,

улучшает седиментационную характеристику активного ила. Применение ископаемого в качестве сорбента позволяет повысить степень очистки сточных вод по СПАВ от 35 до 59 %, по нефтепродуктам от 17 до 31 %, по ХПК от 20 до 43 % при среднем 31 %.

Проблема борьбы с разливами нефти и нефтепродуктов при авариях в настоящее время является актуальной во всем мире. По причине этого существует значительное количество сорбентов, способных поглощать нефтепродукты из вод. Существует изобретение [43] относящееся к изготовлению сорбентов с повышенной фиксирующей способностью к эмульгированным в воде нефти и нефтепродуктам. Для его получения смешивают 60-70 мас.% нефтехимических шламов и 30-40 мас.% осадков биологической очистки сточных вод, взятых в виде обводненных материалов. Смесь подают в печь, нагретую до 320-400 °С, слоем толщиной 2-8 см, выдерживают при этой температуре 150-240 мин. Прокаленный продукт охлаждают и измельчают с выделением фракции 0,1-1 мм. Обработка воды, содержащей эмульгированную нефть, полученным углеродминеральным сорбентом приводит к ее очистке на 93,4-97,1%. Деэмульгированную воду используют на сооружениях биологической очистки.

Использование производственных отходов для очистки сточных вод является новым актуальным направлением. В большинстве случаев очистка сточных вод промышленных предприятий осуществляется в недостаточном объеме и в то же время крупнотоннажные отходы производства не вовлекаются в процессы переработки и вторичного использования. Это имеет место в связи с отсутствием спланированных технологий их утилизации, неоднородностью и непостоянством состава, а также незапланированными воздействиями разнообразных сторонних факторов на эти системы.

Наибольший интерес вызывают сорбенты, являющиеся отходами различных производств, так как при их использовании решаются сразу две задачи: очистка загрязненной воды и утилизация отходов. В качестве поглотителей нефтепродуктов широко используют отходы деревообрабатывающей и целлюлозной промыш-

ленности, растительные отходы костры, пакли, мха и лишайника [44]. Также для сорбции нефти можно использовать рисовую лузгу [45].

В работе [46] предлагается использовать в качестве сорбента отходы деревообрабатывающей промышленности – стружку и опилки, при введении которых эффективность очистки вод составляет 88-94 %. Подобный эффект достигается за счет их пористой структуры, гидрофильности и невысокой плавучести. В последующем отработанные сорбенты рекомендуется использовать в качестве топлива по причине их высокой горючести.

### **Зарубежный опыт очистки сточных вод с помощью отходов производства**

Анализ литературных источников иностранных авторов показывает, что за рубежом промышленные отходы рассматриваются в качестве дешевых и эффективных сорбентов для очистки сточных вод.

В работе [47] изучены сорбционные свойства смеси, состоящей из конвертерного шлака и угольной золы для удаления фосфатов и других загрязняющих веществ. Первоначально эксперименты были проведены отдельно для каждого из материалов. При проведении опытов исследовалась адсорбционная емкость отходов, рН растворов, время контакта и начальные концентрации фосфатов. Полученные данные наилучшим образом описываются уравнением Ленгмюра, а максимальный потенциал адсорбции конвертерного шлака и угольной золы соответствует 2,417 и 0,398 мг/г. Было установлено, что влияние исходного рН на удаление фосфатов более значительно в случае использования угольной золы, а не конвертерного шлака, в то время как скорость удаления фосфатов при введении конвертерного шлака уменьшается с увеличением начальной концентрации фосфатов. Впоследствии, смесь из двух отходов пропусклась через две автономные колонки (в первой колонке соотношение конвертерного шлака к угольной золе 1:5; во второй колонке – 1:3) с целью удаления фосфора и других загрязняющих веществ из стоков в течение одиннадцати месяцев. Результаты показали, средняя

эффективность удаления общего фосфора, растворенного фосфора, ХПК и аммонийного азота в первой колонке было 44 %, 56 %, 31 % и 67 %, а во второй колонке 42 %, 54 %, 24 % и 57 %, соответственно. Из полученных результатов сделан вывод, что первая колонка имела более высокую эффективность очистки сточных вод и оптимальное соотношение конвертерного шлака к угольной золе составляет 1:5.

Проводилось сравнение сорбционной способности летучей золы ТЭС, золы кирпичных печей и активированного угля к снижению химического потребления кислорода (ХПК) из бытовых сточных вод [48]. Лабораторные эксперименты осуществлялись с учетом влияния времени обработки, дозы адсорбента, pH среды, начальной концентрации ХПК, скорости перемешивания и размера частиц адсорбентов. При начальной концентрации ХПК равной 1080 мг/дм<sup>3</sup> максимальное снижение показателя достигается для золы уноса на 87,84 %, кирпичной золы на 83,22 %, а активированного угля на 99,35 %. Данные показатели были получены при условии обработки сточных вод активированным углем 180 мин, золой ТЭС – 250 мин и кирпичной золой – 300 мин. Доза адсорбента была равна, соответственно, 40 г/л, 60 г/л и 45 г/л, скорость перемешивания была постоянной и поддерживалась на уровне 600 об/мин. Несмотря на то, что адсорбционная способность золы для снижения ХПК ниже, чем у активированного угля, низкая стоимость материалов может сделать данный способ привлекательным вариантом для очистки бытовых сточных вод.

Особо актуальны исследования направленные на определение степени эффективности извлечения металлов промышленными отходами.

В статье [49] рассматривается удаление  $\text{Cu}^{2+}$  из воды с помощью адсорбента, изготовленного из отходов целлюлозно-бумажной промышленности (макулатурные отходы и прочие шламы ЦБК). Результаты экспериментов показали, что существует возможность получения высококачественных микропористых адсорбентов из шлама целлюлозно-бумажного комбината и мезопористых материалов из отходов макулатуры. Адсорбционные материалы были использованы для удаления  $\text{Cu}^{2+}$  из воды в кислой среде. Во время очистки воды выщелачивание тяже-

лых металлов из адсорбентов не проводилось, тем не менее, наблюдалось выщелачивания кальция и магния. Конечное значение рН значительно увеличивается после обработки воды адсорбентами, вероятно, в связи с их повышенным содержанием  $\text{CaCO}_3$ . В целом, высокая эффективность удаления  $\text{Cu}^{2+}$  была достигнута с помощью адсорбента из макулатурных остатков. Этот результат был достигнут в связи с обнаружением необходимого диаметра пор, высокого количества  $\text{CaCO}_3$  и интенсивного обмена кальцием и магнием.

Красный шлам, твердый отход, остающийся после производства глинозема, использовался для удаления  $\text{Ni}(\text{II})$  из моделируемых сточных вод. При начальной концентрации  $\text{Ni}(\text{II})$  равной 400 мг/л было достигнуто максимальное снижение концентрации металла до 160 мг/л при  $\text{pH}=9.0$ , где также могло произойти его осаждение [50].

Также в статьях [51,52] изучена способность шлама, состав которого представлен гидроксидом металлов, удалять активные азокрасители. Шлам представляет собой высушенный отход, поступающий с гальванических цехов, который образуется путем осаждения ионов металлов в сточных водах с гидроксидом кальция. Он содержит нерастворимые гидроксиды металлов и других солей. Авторы показали, что осадок гидроксидов металлов является эффективным положительно заряженным адсорбентом с высокой адсорбционной способностью (48-62 мг красителя / г материала) по отношению к активному (анионному) азокрасителю. Заряд красителя имеет принципиальное значение для процесса адсорбции за счет ионно-обменного механизма.

В работе [53] предлагается использовать в качестве адсорбента для очистки сточных вод конверторный шлак. При исследовании процесса адсорбции данным отходом было установлено, что он может эффективно сорбировать ионы никеля из растворов с различной начальной концентрацией. Сорбционная способность шлака при адсорбции ионов  $\text{Ni}(\text{II})$  составляет 55,76 мг / г. Высокая сорбционная способность материала связана с образованием растворимых соединений на внутренней поверхности адсорбента. Магнетит, который является основным компонентом конвертерного шлака в сталелитейной промышленности, может быть ис-

пользован для адсорбции Ni (II) из водных растворов, при следующих условиях и диапазонах: начальная концентрация металла 10-100 мг/ л, интенсивное перемешивание, дозирование адсорбента в количестве 1 г на 0,5 л загрязненного стока и температуры равной 20, 30 и 38 °С. При низком рН раствора и повышении температуры было выявлено снижение эффективности адсорбции этого металла. Этот эффект связан с частичным растворением адсорбента и в случае внедрения данной технологии в промышленных масштабах должен осуществляться четкий контроль данных технологических параметров.

Шлам доменных печей, отход сталеплавильного производства, также был использован в качестве адсорбента для удаления ионов Ni (II) из водного раствора. В источнике [54] были сопоставлены экспериментальные данные по адсорбции шламом доменных печей с литературными данными, использующими для этой цели другие типы адсорбентов. Установлено, что адсорбционная способность доменного шлама по отношению к никелю (90,91 мг/г) имеет ту же или на порядок выше степень эффективности, что и при удалении никеля прочими традиционными методами. Установлено, что интенсивность адсорбции повышается при увеличении температуры и далее достигается максимальная сорбционная емкость материала. Значение энергии Гиббса (G) уменьшается с увеличением температуры, что свидетельствует о том, что процесс носит произвольный характер. Положительное значение изменения энтальпии (H) указывает на эндотермический характер адсорбции, а величина 1,93 кДж/моль предполагает возможное наличие слабых связей между адсорбатом и адсорбентом и, соответственно, описывает физическую природу сорбции в этой системе.

В источнике [55] представлен адсорбент, состоящий из гранулированного материала, полученного после смешения активного ила и первичного конденсата формальдегидных смол и соединения диальдегида. После перемешивания при температуре равной 60 °С полученную смесь необходимо нагреть до 250 °С и далее гранулировать. В процессе нагрева конденсат полимеризуется и выступает в качестве связующего вещества для присоединения микроорганизмов активного ила, после чего гранулы имеют высокую механическую прочность (устойчивость

к истиранию, прочность на сжатие и т.п.) и не подлежат вымыванию. Для получения заявленного эффекта необходимо вводить по меньшей мере 0,5 масс. % первичного конденсата формальдегидных смол и соединения диальдегида. Таким образом, адсорбент может с успехом использоваться для очистки промышленных сточных вод, содержащих загрязняющие вещества, такие как ионы тяжелых металлов, красителей, поверхностно-активные вещества, коагулянты и минеральные масла.

### **1.3. Биосорбционная очистка сточных вод**

Биосорбционная очистка широко используется в различных областях, таких как определение уровня загрязнения природных вод с помощью индикаторных микроорганизмов, очистка вод, загрязненных ионами металлов или радиоактивными элементами, а также для выделения металлов и прочих примесей из растворов.

В настоящее время биосорбционные технологии находят широкое применение в практике очистки сточных вод [56-58], где под понятием «биосорбция» понимается совокупность биологических и физико-химических процессов, связанных с извлечением молекул и ионов из воды микробными клетками, которые сами адсорбированы (иммобилизованы) и включены в состав биопленки, формирующейся на твердой поверхности различных материалов [59].

В случае очистки промышленных сточных вод процесс биосорбции представляет собой совокупность процессов биохимического окисления и сорбции загрязнений, присутствующих в стоке. Для реализации механизма необходимо совместное использование микроорганизмов активного ила и материала, выступающего в качестве сорбента. Биосорбция реализуется в коридорных аэротенках, которые функционально эквивалентны в случае данного процесса биофильтрам с псевдооживленным слоем.

В монографии [60] при описании процесса совместной биологической и адсорбционной очистки сточных вод употребляется понятие «активная биосорб-

ция», которое подразумевает то, что используемый материал одновременно является носителем биомассы и сорбентом для примесей сточных вод, а также обеспечивает активный транспорт этих загрязнений в биосорбенте. Также происходит интенсификация процессов биологического окисления органического субстрата, нитрификации, сероокисления из-за обогащения биосорбента субстратом и кислородом.

В качестве биосорбентов могут служить все мелкодисперсные вещества, обладающие развитой поверхностью. Традиционным сорбентом при водоподготовке и очистке сточных вод является порошкообразный активированный уголь (ПАУ)[61].

Адсорбция на активированных углях может успешно сочетаться с биологическим окислением загрязняющих компонентов сточных вод. В источнике [62] предлагается использовать данный метод очистки от поверхностно-активных веществ (ПАВ) по причине высокого сродства ПАВ к адсорбции на данных адсорбентах. В процессе исследований проведена серия экспериментов по удалению неионогенного и анионоактивного ПАВ из сточных вод на параллельно работающих в непрерывном режиме адсорбере и биосорбере. В процессе биосорбции в качестве биологических агентов использовался биоценоз адаптированных к постоянному присутствию ПАВ микроорганизмов, в качестве адсорбента был использован гранулированный активированный уголь марки СКТ-3. По результатам исследований была выявлена большая эффективность биосорбера по сравнению с адсорбером в нормальных режимах очистки (концентрация НПАВ до 80-100 мг/л) и экстремальных ситуациях («залповых» сбросах НПАВ). Максимальная эффективность и стабильность процесса очистки сточной воды в биосорбере по сравнению с адсорбером была обеспечена в «залповых» режимах эксплуатации, что связано с большей динамической емкостью биосорбера из-за жизнедеятельности микроорганизмов в угольной загрузке и частичным освобождением адсорбционной емкости угля (биорегенерацией). В случае сочетания адсорбции на активированном угле и биологического окисления ПАВ не только повышается эффективность очистки сточных вод, но и частично или полностью происходит биорегене-



рация активированного угля, то есть продлевается ресурс загрузки. Таким образом, резерв адсорбционной емкости активного угля позволяет эффективно использовать биосорбер в качестве отдельной ступени для обработки дополнительного потока СПАВ-содержащих сточных вод.

Модификацией традиционного метода очистки с применением ПАУ является метод [63], при котором сточные воды подвергаются очистке в аэротенке в присутствии микроорганизмов активного ила, иммобилизованных на плоскостной загрузке из материала, содержащего 83-86 мас. % термопластичного полимера и 14-17 мас. % ПАУ. Необходимое количество угля вносится в расплав полимера, в результате чего при формировании в листы или полосы образуется пористая структура с удельным весом менее  $1 \text{ г/см}^3$ . Регенерации загрузки не требуется, так как в процессе очистки отмерший ил самопроизвольно смывается потоком воды и выносится из аэротенка во вторичный отстойник. Эффект очистки составляет по БПК<sub>5</sub> 97,5-98,5 %, по СПАВ – до 99,9 %.

Однако активированный уголь требует регенерации, а соответственно, и затрат на ее проведение. По этой причине биосорбция на ПАУ относится к дорогостоящим методам очистки стоков и на сегодняшний день изыскиваются различные биосорбенты, не требующие регенерации как таковой. С этой целью все чаще применяются различные отходы производства.

Научный интерес представляет осуществление процесса биосорбционной очистки сточных вод с отходом производства прокаленного кокса - коксовой пыли [64]. Лабораторные испытания проводились в режиме контактной стабилизации в реакторах с мелкопузырчатой системой аэрации при концентрации сорбента равной 0,4 г/л. В одном лабораторном реакторе осуществлялись все стадии биологической очистки стоков в аэротенках: нахождение иловой смеси в режиме аэрации, отстаивание и регенерация. Эффективность очистки по показателю ХПК составляет 74-84 %, по нефтепродуктам – 94-98 %, при эффективности удаления взвешенных веществ – 68-93 %. Также при биосорбционной очистке коксовой пылью отмечался стабильный прирост биомассы: доза ила возрастала в среднем от 1,6 до 2,2 г/л.

В работе [65] исследуется возможность извлечения ионов серебра из растворов биосорбентами, в качестве которых рассматриваются отходы производства различных антибиотиков – фузидина, леворина, неомицина, гентамицина, эритромицина, линкомицина, ристомицина и пенициллина. Приводится сравнительная оценка сорбционной способности ионитов, углей и указанных выше биосорбентов, на основании которой установлено, что емкость по серебру у ионообменных смол и углей выше, чем у биосорбентов, однако невысокая стоимость (в 5-10 раз ниже, чем у традиционных сорбентов) делает их применение более перспективным. Показано, что биомасса после насыщения серебром способна восстанавливать свою емкость по серебру через несколько суток выдержки, что позволяет использовать ее повторно. При этом суммарная динамическая емкость достигает более 38 мг/г, что выше, чем у смол и углей.

### **Зарубежный опыт применения биосорбционной очистки сточных вод**

При подробном изучении различных зарубежных литературных источников было установлено, что имеется большое количество исследований в области биосорбционной очистки сточных вод при извлечении тяжелых металлов. Некоторые виды биосорбентов имеют широкий диапазон связывания и извлечения большинства тяжелых металлов, тогда как другие являются специфическими для конкретных ионов [66].

В работе [67] проведено подробное исследование по сравнению эффективности удаления тяжелых металлов (кадмия Cd (II), меди Cu (II) и свинца Pb (II)) в случае взвешенных и иммобилизованных клеток микроорганизмов вида *Ruspogorus sanguineus*. Оптимальные условия для удаления ионов Pb (II) были обнаружены при pH 4, начальной концентрации Pb (II) 200 мг/л и при введении 10 г/л биосорбента. Что же касается удаления Cd (II) и Cu (II), максимальная эффективность достигается при pH 6 и 5 соответственно, начальной концентрации металлов равной 110 мг/л и при введении 20 г/л биосорбента.

Во многих зарубежных экспериментах, моделирующих процесс биосорбции, значительное внимание уделяется отходам крупных промышленных предприятий.

Проведена серия экспериментов по осаждению тяжелых металлов в сточных водах целлюлозно-бумажного производства с помощью известкового шлама, который образуется при восстановлении гидроксида натрия [68]. Данный шлам на 65,4 % (массовых) представлен карбонатом кальция. Эффективность удаления достигала до 90 % для Pb, Cd, Hg и до 100 % в случае Cr. Для достижения данной степени эффективности были определены оптимальные дозы известкового шлама, которые составили 0,4-1,0 г/л, 2,0-4,0 г/л, 1,6-2,0 г/л и 0,8 г/л, для Pb, Cr, Cd и Hg соответственно.

В работе [69] исследуется возможность использования нежизнеспособного избыточного активного ила для удаления цинка из водных растворов. Забор активного ила производился на очистных сооружениях Англси (Австралия) после его сушки на ленточном фильтр-прессе. Результаты экспериментов показали, что биосорбционная способность осушенного активного ила составляла 0,564 ммоль/г избыточного активного ила. Особое внимание уделяется тому, что предварительная обработка материала, такая как сушка и измельчение, влияла на сорбционные свойства биомассы. Кинетические эксперименты показали, что разбавленные растворы с высоким содержанием цинка достигли сорбционного равновесия в течение 5 ч, в то время как для более концентрированных растворов равновесие не было достигнуто до 24 ч. Сорбционная способность избыточного активного ила по отношению к цинку зависела от pH раствора, при этом оптимальным pH являлось значение 4. В соответствии с инфракрасным анализом спектров авторами было предположено, что за поглощение цинка ответственны карбоксильные функциональные группы.

Проводились исследования [70] по извлечению фенола из водных растворов путем адсорбции на очистных сооружениях избыточным активным илом в качестве недорогого адсорбента. Серия экспериментов проводилась для определения влияния технологических параметров, т.е. начальной концентрации фенола, вре-

мени контакта, рН сточных вод и дозы адсорбента. Результаты показали, что адсорбционная емкость избыточного активного ила в водном растворе увеличивается с уменьшением начальной концентрации фенола и рН, а также при увеличении времени контакта и дозы адсорбента.

В работе [71] изучен процесс биосорбционного извлечения кислотного зеленого красителя с помощью переработанного солода – отхода пивоваренной промышленности при различных начальных рН, температуре, начальной концентрации красителя, дозировки биосорбента и времени контакта. Самая высокая сорбционная емкость биомассы для поглощения красителя установлена при температуре 303 К, начальном значении рН=3, начальной концентрации красителя 90 мг/л, дозе биосорбента 0,2 г и времени контакта 75 мин. Степень удаления красителя увеличивается с увеличением времени контакта, дозы биосорбента и уменьшается с увеличением температуры. Очистка стоков повышается с помощью указанной биомассы при увеличении начальной концентрации красителя до 90 мг/л, а затем начинает снижаться в исследованных концентрациях до 300 мг/л. Экспериментальные результаты показали, что кислый рН стоков способствует повышению эффективности биосорбции. Для математического описания биосорбционного равновесия использовались модели Ленгмюра и Фрейндлиха. Также была совершена попытка применить кинетические модели псевдо-первого и второго порядка к экспериментальным данным. Результаты показали, что поглощение красителя целесообразно описывать выражениями псевдо-второго порядка, а скорость биосорбции возрастает с увеличением концентрации.

Зарубежные научные школы проявляют особый интерес к исследованию процесса биосорбции по причине наличия ряда преимуществ над основными способами очистки вод. К основным преимуществам биосорбции по сравнению с обычными методами очистки сточных вод относятся низкие капитальные затраты, высокая эффективность; минимизация образования химических и биологических осадков, селективность для конкретных металлов; отсутствие необходимости введения дополнительных питательных веществ для реализации процесса; возможность регенерации биосорбента и высокий процент извлечения металлов [72].

Большинство исследований рассматривают биосорбцию как двухфазный процесс, состоящий из быстрой начальной фазой (адсорбции) - обратимого процесса, независящего от обмена метаболизма клеток и температуры, и медленной фазы внутриклеточного накопления, на которую влияют факторы окружающей среды: температура, которая в общем случае должна находиться в пределах 25-35 °С и различные ингибиторы [73,74]. Также важнейшей стадией является процесс десорбции, поскольку он позволяет проводить восстановление адсорбированных ионов металлов, а также осуществлять переработку и повторного использования биомассы для вторичного использования ее в процессе очистки стоков. Существует значительный интерес к разработке и детальному исследованию биосорбции, что позволяет извлечь ионы металлов, а также сохранить в целостности структуру биосорбентов для их регенерации и повторного использования в последующих циклах сорбции-десорбции. В результате происходит одновременное выделение двух ценных продуктов: очищенной воды и недорогих восстановленных металлов [75].

Рассмотренные методы очистки сточных вод отходами производства подтверждают возможность использования карбонатного шлама в качестве сорбционного материала с целью повышения качества очистки промышленных сточных вод.

## **ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ БИОСОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД КАРБОНАТНЫМ ШЛАМОМ**

Объем и глубина эксперимента определяются целевым назначением данной диссертационной работы: исследование процесса биосорбционной очистки промышленных сточных вод с использованием карбонатного шлама в качестве сорбционного материала на примере сточных вод КЗСК с целью повышения его эффективности при снижении концентрации фосфат-ионов, аммонийного азота, показателей БПК<sub>5</sub>, ХПК.

Проведен контроль осветленной воды после проведения биосорбционной очистки карбонатным шлагом на содержание общей жесткости, рН, хлоридов, железа, сухого остатка, взвешенных веществ, илового индекса. Контроль всех показателей осветленной воды произведен в соответствии с ГОСТом. Представлены экспериментальные кинетические зависимости снижения концентрации аммонийного азота, фосфат-ионов, показателей ХПК, БПК<sub>5</sub>.

Все эксперименты проведены с использованием в качестве сорбционного материала карбонатного шлама химводоочистки Казанской ТЭЦ-1.

### **2.1. Лабораторная установка биосорбционной очистки сточных вод Казанского завода синтетического каучука**

Промышленность синтетического каучука является одной из ведущих отраслей химического производства, в состав которого входят: производство каучука, исходных мономеров, вспомогательных продуктов, применяемых в процессах синтеза каучука и мономеров, вспомогательные цеха, склады.

Вопрос о санитарном состоянии водоемов, куда сбрасываются промышленные стоки заводов синтетического каучука, становится все более актуальным. Санитарная защита водоемов от загрязнения их сточными водами производства синтетического каучука может быть обеспечена лишь при проведении широкого кру-

га технологических и организационно-технических мероприятий. Комплекс этих мероприятий нельзя разрывать, искусственно выделяя в нем отдельные стороны, в противном случае не будет оптимально решена проблема санитарной защиты водоемов, служащих приемниками сточных вод заводов СК [76].

ОАО «Казанский завод синтетического каучука», основанный в 1936 году – одно из ведущих предприятий химической промышленности России. В настоящее время на предприятии выпускается свыше 160 наименований продукции и номенклатура изделий постоянно расширяется. Предприятие ориентировано на выпуск каучуков специального назначения и продукции на их основе: натрий-бутадиеновый каучук, полисульфидные олигомеры, силиконовые, уретановые каучуки, герметики на основе силоксановых каучуков, автогерметики, латексы и пр. Продукция завода находит применение в самых различных отраслях промышленности стран СНГ и дальнего зарубежья.

В связи с высокой производительностью КЗСК на разных участках технологических процессов образуется значительное количество сточных вод. Общий объем сточных вод завода синтетического каучука составляет более 21 млн. м<sup>3</sup> в год. Из этого значения на промышленные стоки приходится порядка 6 млн. м<sup>3</sup>/год, хозяйственно-бытовые – около 700 тыс. м<sup>3</sup>/год, а остальное количество составляют условно чистые и ливневые стоки.

Сточные воды, подаваемые на очистные сооружения, представлены двумя группами.

Первая группа сточных вод состоит из промышленных стоков производства каучука, силоксановых каучуков, латекса, а также поступающих с производства тиокола (кроме щелочных вод после отмывки и диспергирования тиокола). Химически-загрязненные сточные воды на КЗСК поступают с участков вакуумных насосных систем, промывки аппаратов, с систем охлаждения оборудования, производства пластификатора, антифриза, пароэлектростановок. В сточных водах данной группы могут присутствовать специфические органические загрязнения такие как диэтиленгликоль, анионные ПАВ, формальдегид, формаль, этилхлоргексидин, триэтаноламин, бутанол, ацетат натрия, фталевый ангидрид, 2-

этилгексанол, бензиловый спирт, нефтепродукты. В эту же группу стоков входят хозяйственно – бытовые и ливневые сточные воды с территории предприятия.

Вторая группа сточных вод состоит из щелочных, смешанных и обработанных стоков производства тиокола после операции отмывки дисперсии и подвергается предварительному разбавлению очищенными водами первой линии.

Для проведения оценки степени эффективности очистки сточных вод, сбрасываемых в Куйбышевское водохранилище, и выявления существующих проблем на БОС КЗСК проведен экологический мониторинг состава выпускаемых очищенных сточных вод первой линии.

В таблице 2.1. представлены количественные характеристики примесей очищенного стока первой линии за четыре квартала 2013 года.

Для определения приоритетных загрязняющих веществ в таблице используется неравенство (2.1), в котором отношение усредненной среднегодовой концентрации к значению предельно-допустимого сброса должно быть более единицы.

$$\frac{C_i}{НДС_i} > 1 \quad (2.1)$$

где  $C_i$  – концентрация  $i$ -ого компонента; НДС $_i$  – норматив допустимого сброса в водоем  $i$ -ого компонента.

Проведенный анализ показывает, что к приоритетным загрязняющим веществам относятся ХПК, БПК $_5$ , взвешенные вещества, ионы аммония, фосфат-ионы. Превышение перечисленных показателей свидетельствует о недостаточно эффективной работе очистных сооружений. Полученные результаты мониторинга по нормируемым загрязнителям позволяют предположить, что превышение НДС по данным приоритетным показателям с высокой вероятностью будет наблюдаться и в последующие годы эксплуатации БОС.

Степень эффективности процессов очистки сточных вод во многом определяет соотношение показателей БПК/ХПК, так как именно на основании данного отношения решается вопрос о целесообразности применения конкретного способа очистки сточных вод. В случае если соотношение БПК $_{полн}$ /ХПК составляет порядка 0,5-0,7, следует проводить традиционную биологическую очистку сточных вод



в аэротенке. Если значение ниже 0,5, это свидетельствует о присутствии в водах значительного количества биологически неразлагаемых примесей и имеет смысл совмещение процесса биологической очистки активным илом с прочими физико-химическими способами.

Таблица 2.1. Количественные характеристики состава сточных вод

Показатель, $C_i$	Квартал				НДС	$\frac{C^{cp}_i}{НДС}$
	I	II	III	IV		
pH	8,17	7,09	6,92	7,56	6,5-8,5	в норме
ХПК, мг $O_2$ / дм <sup>3</sup>	130	114	147	107	30	4,1
БПК <sub>5</sub> , мг $O_2$ / дм <sup>3</sup>	17,8	29,2	16,5	20,4	2	10,5
Взвешенные вещества, мг/дм <sup>3</sup>	19,2	26,2	18,8	9,2	7,75	1,1
Хлориды, мг/дм <sup>3</sup>	263	243	183,46	22,3	296,85	0,22
Сульфиды, мг/дм <sup>3</sup>	0	0,0004	0,0001	0,0004	0,005	0,006
Ионы аммония, мг/дм <sup>3</sup>	0,865	0,596	0,62	0,56	0,5	1,32
Нитрит-ионы, мг/дм <sup>3</sup>	0,011	0,012	0,02	0,016	0,08	0,18
Нитрат-ионы, мг/дм <sup>3</sup>	0,58	1,23	0,62	0,93	39,01	0,02
Фосфат-ион, мг/дм <sup>3</sup>	0,58	0,47	0,39	0,31	0,2	2,2
АПАВ, мг/дм <sup>3</sup>	0,049	0,042	0,04	0,025	0,42	0,42
Формальдегид, мг/дм <sup>3</sup>	0,02	0,017	0,03	0,033	0,092	0,27
Нефтепродукты, мг/дм <sup>3</sup>	0,036	0,032	0,02	0,019	0,05	0,53

В настоящее время актуальным представляется повышение эффективности процессов очистки сточных вод за счет совместного применения некоторых мето-

дов очистки, причем не последовательная их комбинация в общей схеме, а параллельное протекание нескольких процессов на одном из этапов [77].

При проведении анализа первой группы сточных вод, поступающих на БОС КЗСК видно, что аналитический контроль в лабораториях БОС проводится только по показателю БПК<sub>5</sub>. Поэтому для пересчета показателя БПК<sub>5</sub> в БПК<sub>полн</sub> используется коэффициент равный 1,33. По приблизительной оценке соотношение БПК<sub>полн</sub>/ХПК сточных вод первой линии составляет порядка 0,25, на основании чего предлагается совместное применение двух технологий очистки: биологической и физико-химической (адсорбционной), где в качестве сорбционного материала применяется карбонатный шлам.

Установлено, что метод адсорбции позволяет повышать эффективность очистки сточных вод, при этом большая роль принадлежит природе и свойствам материалов, на поверхности которых осуществляется процесс [78].

Карбонатный шлам является отходом ТЭС, образующимся в процессе водоподготовки на стадии умягчения и коагуляции природных вод. На рисунке 2.1. представлен снимок шлама, полученный с помощью микроскопа МИКМЕД-5.

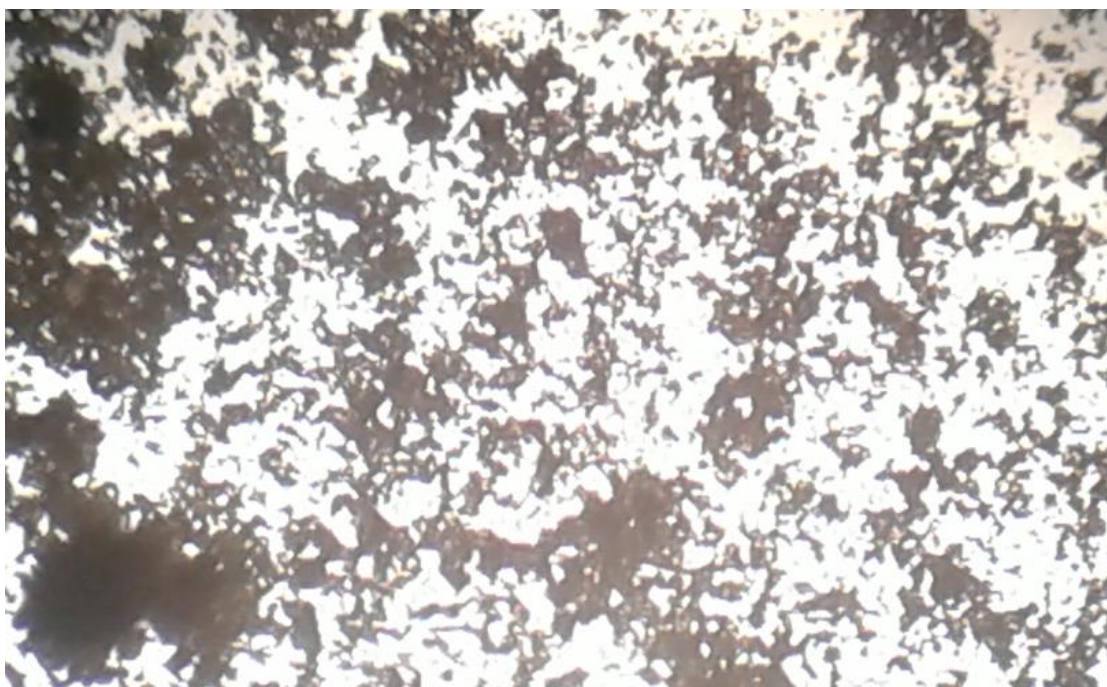


Рис. 2.1. Снимок карбонатного шлама (x40)

Ранее в [79] определен химический состав шлама, представленный в таблице 2.2.

Таблица 2.2. Химический состав шлама химводоочистки КТЭЦ-1

Концентрация веществ, % масс.										
Катионы										
$Ca^{2+}$	$Fe^{3+}$	$Mg^{2+}$	$Cu^{2+}$	$Ni^{2+}$	$Zn^{2+}$	$Mn^{2+}$	$Cr^{3+}$	$Pb^{2+}$	$Cd^{2+}$	$Hg^{2+}$
87±	0,44±	11±	0,05±	0,009±	0,038±	1,2±	0,001±	0,002±	0,26±	следы
11,3	0,15	2,2	0,014	0,003	0,013	0,407	0,0003	0,0003	0,08	
Анионы										
$CO_3^{2-}$		$SO_4^{2-}$		ОН <sup>-</sup>		$SiO_3^{2-}$		$PO_4^{3-}$		
81,5±10,6		6,5±0,85		11,4±3,61		0,6±0,11		отсутствуют		

Химический состав шлама представлен преимущественно карбонатом кальция. Несмотря на то, что в шламе содержатся тяжелые металлы, отход относится к пятому классу опасности, то есть практически неопасен, степень вредного воздействия материала на окружающую природную среду очень низкая [80]. Определена зольность используемого шлама равная  $89\pm 0,5$  %.

Установлено, что шлам КТЭЦ-1 содержит гуминовые вещества – до 12 % от общей массы образца. Присутствие в шламе органических соединений обнаружено методом газовой хромато-масс-спектрометрии. Исследования проводились на хромато-масс-спектрометре Thermo Scientific DFS в лаборатории Института органической и физической химии им. Арбузова. Сосуд, объем которого составлял 200 мл, наполняли карбонатным шламом, после чего добавляли 90 мл хлористого метилена и выдерживали трое суток. По истечении отбирали 2,5 мл полученного экстракта, упаривали при нормальных условиях и приливали 10 мкл хлористого метилена. При анализе использовали 1 мкл отобранного экстракта. Аналогично была проведена процедура экстракции для используемого растворителя (60 мл) с целью контроля состава примесей.

Анализ проводили при следующих условиях: колонка DB-1, 30 м, 0,25-0,25; время анализа 46 мин; температура термостата 120-280°C, скорость нагрева 6°C/мин, выдержка при 280 °C 20 мин; температура инжектора 280°C; температура интерфейса 280°C; скорость потока 1,0 мл; диапазон масс 50-500 а.е.м.; скорость сканирования 1 сек.

На рисунке 2.2. приведена хроматограмма образца карбонатного шлама.

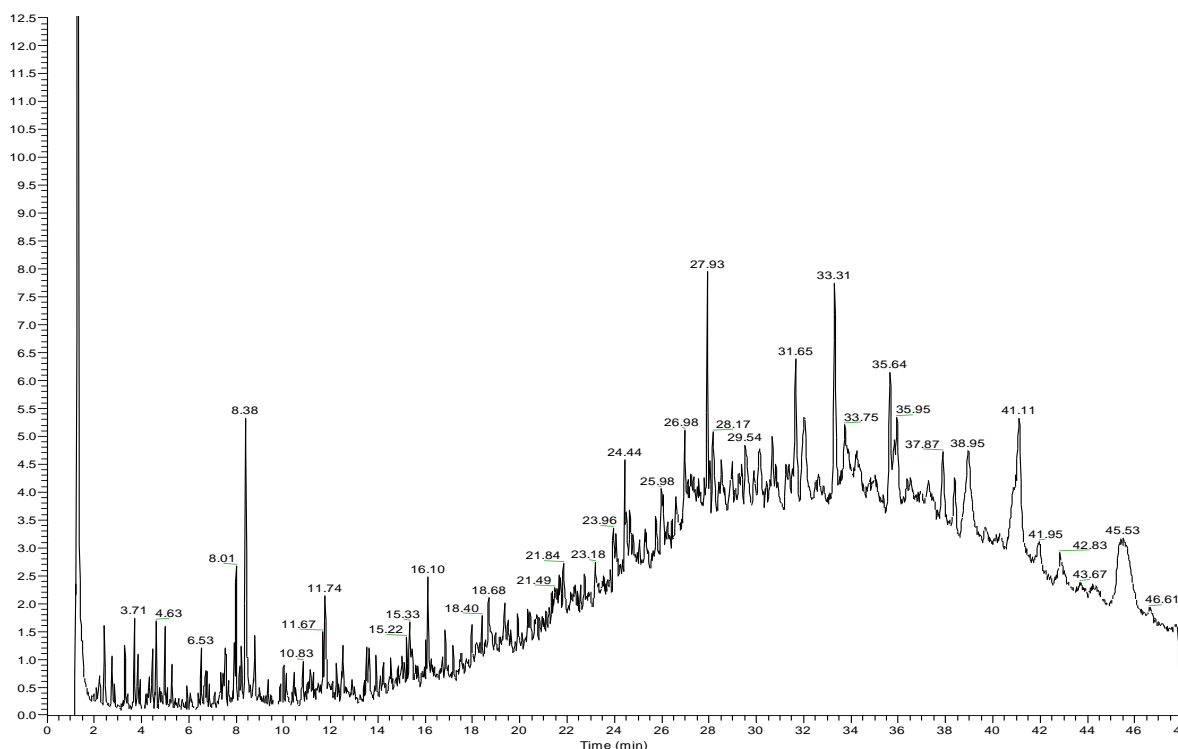


Рис. 2.2. Хроматограмма карбонатного шлама

Анализ шлама выявил типовой набор функциональных групп гуминовых веществ  $-OH$ ,  $-NH$ ,  $-CH_3$ ,  $-CH_2$ , ароматических  $C=C$  – связей,  $C-O$  – карбоксильных групп и  $OH$  – спиртовых групп.

Проведен анализ гранулометрического состава шлама ситовым методом по [81] на стандартных ситах, размер ячеек которых составлял 1,4, 1,0, 0,5, 0,09 мм. Сита устанавливали в комплект по мере убывания размера ячеек. На верхнее сито помещали пробу шлама и на грохоте производили рассев материала. После проведения отсева определяли фракционный остаток на каждом из сит, который переводился в процент от первоначальной навески шлама. В таблице 2.3 приведены результаты гранулометрического состава шлама.

Средний расчетный диаметр зерна фракции равен среднему арифметическому из размеров отверстий сит.

Насыпная плотность  $\rho_n$ , представленная в таблице 2.3, представляет собой массу частиц, отнесенную к единице занятого ими объема, включающего не только объем пор, но и объем промежутков между частицами в слое.

Насыпная плотность определяется по формуле (2.2) как отношение массы топлива, свободно насыпанного в мерный сосуд к объему этого сосуда:

$$\rho_n = \frac{m}{V_{\text{сл}}} = \frac{m}{V_{\text{п}} + V_{\text{пр}}}, \quad (2.2)$$

где  $V_{\text{сл}}$  - объем слоя топлива, включающий объемы твердого вещества  $V_m$ , пор внутри частиц  $V_{\text{п}}$  и промежутков между частицами  $V_{\text{пр}}$ . С помощью насыпной плотности оценивается поглощающая адсорбционная способность слоя карбонатного шлама [81].

Таблица 2.3. Результаты определения гранулометрического состава шлама

Размеры зерен, мм	Масса, г	Процент от первоначальной массы	Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	Средний расчетный диаметр зерна, мм
первоначальная масса $m=50$ г				
>1,4	12,65	25	0,63	11,6
1,0÷1,4	2,39	5	0,54	1,84
0,5÷1,5	4,73	9	0,49	0,6
0,09÷0,5	25,86	52	0,61	0,1
<0,09	4,37	9	0,49	0,05

Как видно из таблицы 2.3. 52% от первоначальной массы шлама составляет фракция с размерами зерен 0,09÷0,5 мм.

Получены сорбционные характеристики шлама, среди которых пористость равна 73%, суммарная пористость по ацетону составляет 0,1 см<sup>3</sup>/г, суммарный объем пор по воде – 9,39 см<sup>3</sup>/г, сорбционная емкость шлама по йоду – 5,93 %, удельная поверхность – 22 м<sup>2</sup>/г. Карбонатный шлам является отходом, поэтому его использование в качестве сорбционного материала для очистки сточных вод является перспективным.

В предлагаемой технологии шлам водоподготовки адсорбирует загрязняющие примеси и выступает в качестве материала-носителя клеток активного ила, в

связи с этим происходит процесс биосорбционной (адсорбционно-биологической) очистки сточных вод.

Для использования шлама в качестве сорбционного материала была проведена предварительная подготовка отхода. Для этого шлам высушивался в сушильном шкафу при температуре  $115^{\circ}\text{C}$  в течение 40 минут до влажности  $3\pm 0,2\%$ .

При проведении эксперимента использовали шлам фракции с размером зерен  $0,09\div 0,5$  мм, который имеет развитую удельную поверхность.

Для исследования механизма биосорбционной обработки стоков был проведен модельный эксперимент на реальных сточных водах первой (основной) группы КЗСК, в котором использовали опытную установку, воспроизводящую работу сооружений биологической очистки – аэротенков и вторичных отстойников. Лабораторная установка изображена на рисунке 2.3.



Рис.2.3. Лабораторная установка очистки сточных вод

Параллельно проводились исследования биологической очистки сточных вод активным илом в контрольной установке, представляющей упрощенную модель сооружений биологической очистки.

Схема лабораторной установки представлена на рисунке 2.4. Принцип работы установки состоял в следующем: сточные воды первой группы подавались на опытный аэротенк 1, в котором происходит пневматическая аэрация за счет атмосферного воздуха. Концентрация растворенного кислорода в аэротенке составляла не менее  $2-4 \text{ мг/дм}^3$ .

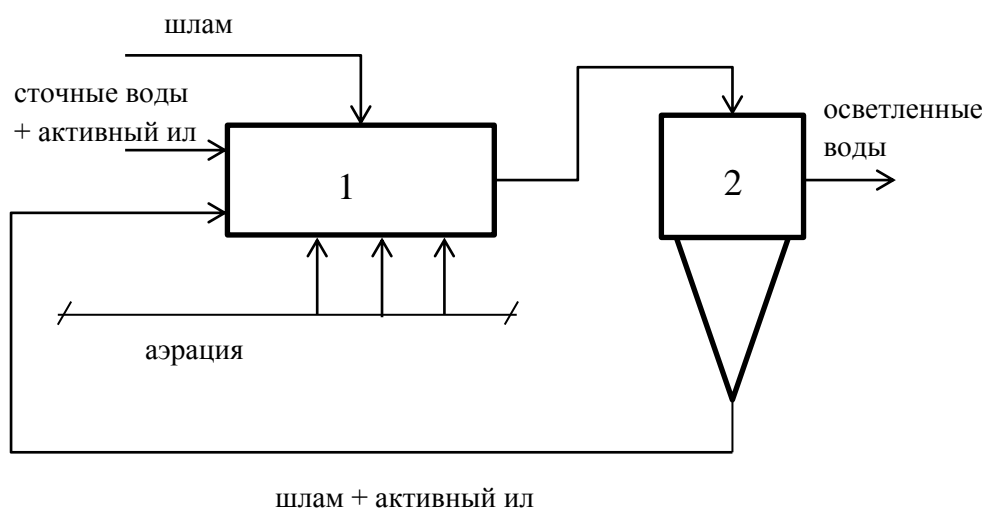


Рис.2.4. Схема лабораторной установки

1– опытный аэротенк, 2– опытный вторичный отстойник.

Сточные воды в присутствии шлама и микроорганизмов активного ила пребывали в аэротенке в течение 12 часов, после чего самотеком перетекали во вторичный отстойник 2, где происходило разделение сточных вод и смеси шлама и активного ила за счет отстаивания в течение 2 часов.

Концентрация активного ила поддерживалась на том же уровне, что и в производственных аэротенках –  $1,5-2,0 \text{ г/дм}^3$ .

Аналитический контроль показателей качества очистки сточных вод проводился в соответствии с унифицированными методами очистки сточных вод, состояние активного ила оценивали путем его микроскопирования. Установлено отсутствие негативного воздействия введенной дозы шлама на биоценоз активного ила. Микроскопирование показало присутствие значительного количества флокулообразующих бактерий *Zoogloea ramigera*, колеровок *Rotaria rotatoria* и реснитчатых инфузорий *Vorticella campanula*, что свидетельствует об эффективном протекании биологического окисления.

В модельном эксперименте высушенный шлам вводился в аэротенк в количестве от 100 до 900 мг/дм<sup>3</sup> [82]. Нижний предел дозирования шлама выбран на основании существующих литературных данных [83]. Максимальной является доза равная 900 мг/дм<sup>3</sup>, так как дальнейшее добавление шлама увеличивает зольность активного ила за счет значительного количества привнесенной минеральной массы. Это может приводить к недостаточному приросту микроорганизмов из-за снижения метаболической активности [84].

В процессе исследований качества сточной воды изучалась зависимость концентрации фосфат-ионов, аммонийного азота, БПК<sub>5</sub> и ХПК от концентрации добавленного шлама. Количественное измерение данных примесей проводилось из проб осветленной воды после вторичного отстойника. Концентрация фосфат-ионов в исходной воде составляла 0,65 мг/дм<sup>3</sup>, аммонийного азота –1,6 мг/дм<sup>3</sup>, БПК<sub>5</sub> – 95 мг О<sub>2</sub>/ дм<sup>3</sup>, ХПК –330 мг О<sub>2</sub>/ дм<sup>3</sup>.

**Методика определения концентрации фосфат-ионов** [85] основана на взаимодействии ортофосфатов с молибдатом аммония в кислой среде с образованием молибдофосфорной кислоты, её восстановлении аскорбиновой кислотой в присутствии хлорида сурьмы с последующим фотометрическим измерением окрашенной в синий цвет восстановленной формы молибдофосфорной кислоты (молибденовой сини) при длине волны 670 нм.

Для проведения лабораторного измерения концентрации фосфат-ионов необходимо приготовить раствор смешанного молибденово-кислого реактива следующим образом: в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup> наливают 300 см<sup>3</sup>



дистиллированной воды, приливают при перемешивании 144 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты. После охлаждения полученного раствора до комнатной температуры в ту же мерную колбу при перемешивании приливают раствор молибдата аммония, хлорида сурьмы с винной кислотой (0,235 г хлорида сурьмы и 0,6 г винной кислоты на 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды), сульфаминовой кислоты. Объём раствора в колбе доводят дистиллированной водой до метки.

Определение концентрации фосфат-ионов происходит следующим образом: к 50 см<sup>3</sup> пробы, профильтрованной в день отбора через плотный бумажный фильтр, приливают 2 см<sup>3</sup> молибденово-кислого реактива и оставляют не менее чем на 2 минуты. Далее прибавляют 0,5 см<sup>3</sup> раствора аскорбиновой кислоты, закрывают пробирку завинчивающейся пробкой и перемешивают. Одновременно проводят холостое определение с 50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды.

Полученный раствор тщательно перемешивают. Через 15 минут измеряют оптическую плотность раствора на КФК-1 в режиме 2 при длине волны 670 нм в кюветах с толщиной слоя 50 мм (для менее насыщенной фосфатами пробы) или 20 мм (для более насыщенной). Таким образом, определяют оптическую плотность раствора  $d$ . Затем рассчитывают значение фосфат-ионов в пробе по формулам (2.3) и (2.4):

$$C_{PO_4^{3-}} = \frac{d - 0,0033}{0,2742} \quad (2.3)$$

для кюветы с толщиной слоя 20 мм (до значения  $d=0,280$ );

$$C_{PO_4^{3-}} = \frac{d - 0,0056}{0,7268} \quad (2.4)$$

для кюветы с толщиной слоя 50 мм (до значения  $d=0,370$ )

Затем подсчитывается окончательное значение по формуле (2.5):

$$X_{PO_4^{3-}} = \frac{C_{PO_4^{3-}} \cdot 50}{V_{np}} \quad (2.5)$$

где  $X_{PO_4^{3-}}$  - массовая концентрация ортофосфатов в анализируемой пробе, мг/дм<sup>3</sup>  $PO_4^{3-}$ ;  $C_{PO_4^{3-}}$  - массовая концентрация фосфат-ионов, найденная по градуировочно-

му графику,  $\text{мг/дм}^3$ ;  $V_{\text{пр}}$  - объём анализируемой пробы воды, взятый для анализа без разбавления,  $\text{см}^3$ ;  $50 \text{ см}^3$  - общий объём раствора в пробирке.

Аналогично проводят определение фосфат-ионов в холостой пробе.

Результаты по определению концентрации фосфат-ионов в очищенных сточных водах, полученные в процессе проведения испытаний биосорбционной и биологической очистки, представлены на рисунке 2.5.

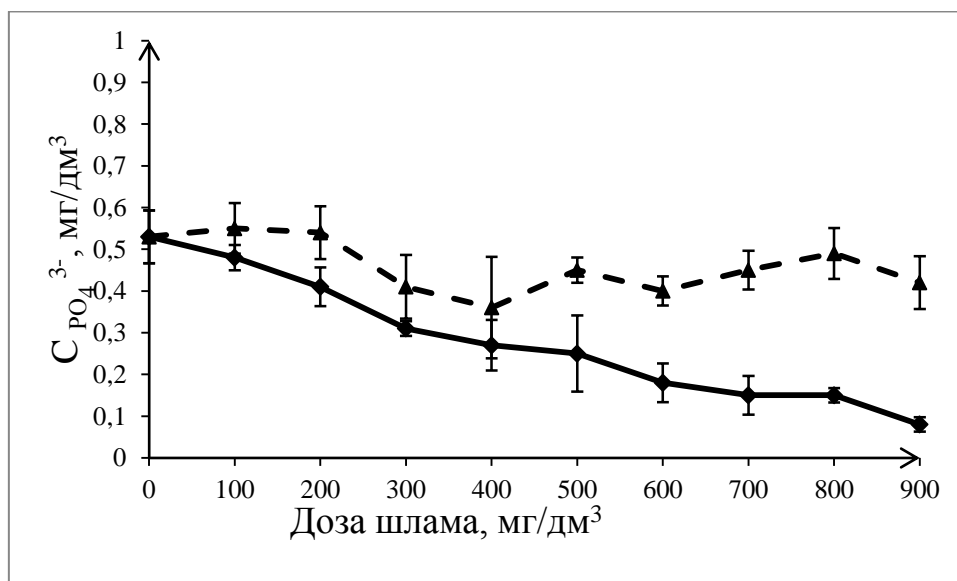


Рис. 2.5. Изменение концентрации фосфат-ионов

(— — биологическая очистка; — биосорбционная очистка шламом)

На рисунке 2.5 приведены результаты, полученные при проведении традиционной биологической очистки и биосорбционной очистки карбонатным шламом. Зависимость, представленная на рисунке 2.4 свидетельствует о том, что чем выше доза шлама, тем ниже концентрация фосфат-ионов в стоке. Максимальное снижение примеси достигается при дозе равной  $900 \text{ мг/дм}^3$ . Очевидно, что биосорбционная очистка имеет более высокую эффективность, чем биологическая очистка стоков.

**Определение аммонийного азота** проводилось в соответствии с [86] титриметрическим методом определения с предварительной отгонкой аммиака в раствор борной кислоты.

Ход определения концентрации в сточных водах аммонийного азота заключается в следующем: для отгонки берут 400 см<sup>3</sup> сточной воды и нейтрализуют до рН=7 разбавленной кислотой (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) или щелочью (NaOH), определив необходимое количество титрованием отдельной порции. Затем приливают 25 см<sup>3</sup> фосфатного буферного раствора, всыпают несколько кусочков пористого материала и нагревают. В приемник наливают 50 см<sup>3</sup> поглощающего раствора (0,02 н H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) и отгоняют 300 см<sup>3</sup> жидкости. Количественно переносят отгон в мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup>, разбавляют дистиллированной водой и перемешивают.

Затем отъединяют приемник, наливают в него несколько капель раствора бромфенолового синего или метилового красного и титруют 0,02 н раствором серной кислоты до изменения окраски индикатора. Проводят холостой опыт со всеми примененными в анализе реактивами.

Расчет производится по формуле (2.6):

$$C_{NH_4^+} = \frac{(b-a) \cdot f \cdot 0,36 \cdot 1000}{V_{\text{пр}}} \quad (2.6)$$

где  $b$  – объем 0,02 н раствора КОН, израсходованный на титрование холостой пробы, см<sup>3</sup>;  $a$  – объем 0,02 н раствора КОН, израсходованный на титрование отгона, см<sup>3</sup>;  $f = 0,98$  – коэффициент пересчета;  $V_{\text{пр}}$  – объем отобранной пробы без разбавления, см<sup>3</sup>.

Полученные в процессе проведения экспериментов результаты по определению концентрации аммонийного азота в очищенных сточных водах представлены на рисунке 2.6.

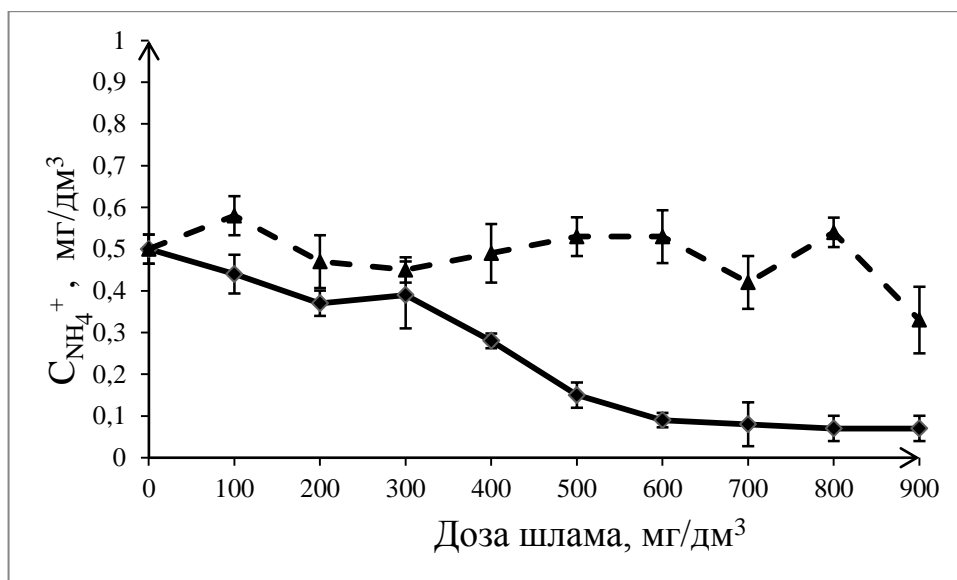


Рис. 2.6. Изменение концентрации аммонийного азота  
(— — биологическая очистка; — биосорбционная очистка шламом)

Из рисунка 2.6 видно, что максимальное снижение концентрации аммонийного азота достигается при дозе шлама равной 600 мг/дм<sup>3</sup>. Дальнейшее увеличение вводимой дозы не влияет на эффективность протекания процесса биосорбции. При дозе шлама равной 600 мг/дм<sup>3</sup> биосорбционная очистка превосходит по эффективности традиционную биологическую очистку по аммонийному азоту на 29 %.

**Определение биохимической потребности в кислороде пятисуточное (БПК<sub>5</sub>)** скляночным методом [87] сущность которого заключается в следующем: исследуемую сточную воду после двухчасового отстаивания разбавляют чистой водой, взятой в таком количестве, чтобы содержащегося в ней кислорода с избытком хватило для полного окисления всех органических веществ в сточной воде. Определив содержание растворенного кислорода в полученной смеси, ее оставляют в закрытой склянке на 5 суток, определяя содержание кислорода по их истечении. Уменьшение количества кислорода в воде показывает, сколько его за это время израсходовано на окисление органических веществ, находящихся в сточной воде.

Для определения БПК<sub>5</sub> сточных вод необходимо произвести предварительное разбавление сточной воды. Необходимое предварительное разбавление мож-

но ориентировочно рассчитать по результату ХПК следующим образом. Значение ХПК, выраженное в мг  $O_2$  дм<sup>3</sup>, делят на 4 или 5. Полученный результат говорит о том, во сколько раз надо разбавить анализируемую воду. Разбавление производят следующим образом: в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup> наливают отмеренный пипеткой объем исследуемой воды и доливают до метки разбавляющую воду. Колбу закрывают пробкой и ее содержимое тщательно перемешивают несколько раз. При разбавлении необходимо следить, чтобы разбавляющая вода и полученная в результате смесь имели температуру 18-20 °С, а  $7 < pH \leq 8,3$ .

Разбавленную описанным выше способом сточную воду наливают сифоном в 2 калиброванные склянки, вместимостью 150 см<sup>3</sup> для инкубации, наполняя доверху, и закрывают притертыми пробками так, чтобы под пробками не оказалось пузырьков воздуха. Таким же образом наполняют другие 2 калиброванные склянки разбавляющей водой (контрольный опыт).

В одной из склянок с испытуемой водой и в одной из склянок с разбавляющей водой сразу же определяют растворенный кислород. Производится фиксация концентрации растворенного кислорода для чего вводят отдельными пипетками 1 см<sup>3</sup> раствора хлорида марганца (растворяют 210 г хлорида марганца ( $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ ) в 300-350 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, фильтруют в мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup> и доливают дистиллированной водой до метки на колбе) и 1 см<sup>3</sup> раствора иодида калия (растворяют 15 г йодида калия в 20 см<sup>3</sup>, а 50 г гидроксида натрия в 50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, затем полученные растворы смешивают в мерной колбе вместимостью 100 см<sup>3</sup> и доводят объем дистиллированной водой до метки на колбе). Пипетку каждый раз погружают до половины склянки и по мере вливания поднимают вверх. Затем быстро закрывают пробкой, чтобы не осталось пузырьков воздуха и тщательно перемешивают 15-20 кратным переворачиванием склянки. Склянки с зафиксированными пробками помещают в темное место для отстаивания осадка.

После того, как отстоявшийся осадок будет занимать менее половины высоты склянки к пробе приливают 1 мл серной кислоты  $H_2SO_4$  1:4 (по объему).

Склянку закрывают пробкой и содержимое тщательно перемешивают. Далее раствор переливают в колбу, ополаскивая притертую крышку этим же раствором, и титруют раствором тиосульфата натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (2,5 г тиосульфата натрия ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) переносят в мерную колбу вместимостью  $500 \text{ см}^3$ , растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора до метки на колбе) до желто-соломенного цвета. Затем прибавляют несколько капель 0,5 %-ного раствора крахмала и продолжают титровать до исчезновения синей окраски.

Вычисление результатов измерений концентрации растворенного кислорода (КРК) в воде ( $\text{мг/дм}^3$ ) производится по формуле (2.7):

$$\text{КРК} = \frac{8 \cdot f \cdot V_T \cdot 1000}{V - V_{\text{MnCl}_2 + \text{KI}}} \quad (2.7)$$

где  $f$  – фактор, определяющий концентрацию раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , моль/ $\text{дм}^3$ ;  $V_T$  – объем тиосульфата натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , пошедший на титрование,  $\text{см}^3$ ;  $V$  – вместимость кислородной склянки,  $\text{см}^3$ ;  $V_{\text{MnCl}_2 + \text{KI}}$  – суммарный объем растворов хлорида марганца и иодида калия, добавленных в склянку,  $\text{см}^3$ ;

Затем определяют КРК непосредственно в пробе. Для этого разбавляют пробу дистиллятом в соотношении 1:20 и проделывают те же действия, что и с разбавляющей пробой.

Оставшуюся склянку с испытуемой водой и склянку с контрольной разбавляющей водой помещают в термостат и выдерживают в нем при  $18-20 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 5 суток. Через 5 суток достают склянки из термостата и определяют в них содержание кислорода.

БПК<sub>5</sub> сточной воды рассчитывается по формуле (2.8):

$$\text{БПК}_5 = (C_{x1} - C_{x2}) \cdot (C_{p1} - C_{p2}) \cdot N \quad (2.8)$$

где  $C_{x1}$  – содержание КРК в пробе до инкубации,  $\text{мг/дм}^3$ ;  $C_{x2}$  – содержание КРК в пробе после инкубации,  $\text{мг/дм}^3$ ;  $C_{p1}$  – содержание КРК в разбавляющей воде до инкубации,  $\text{мг/дм}^3$ ;  $C_{p2}$  – содержание КРК в разбавляющей воде после инкубации,  $\text{мг/дм}^3$ ;  $N$  – величина разбавления (1:20).

Полученные в процессе проведения экспериментов результаты по определению БПК<sub>5</sub> в очищенных сточных водах представлены на рисунке 2.7.

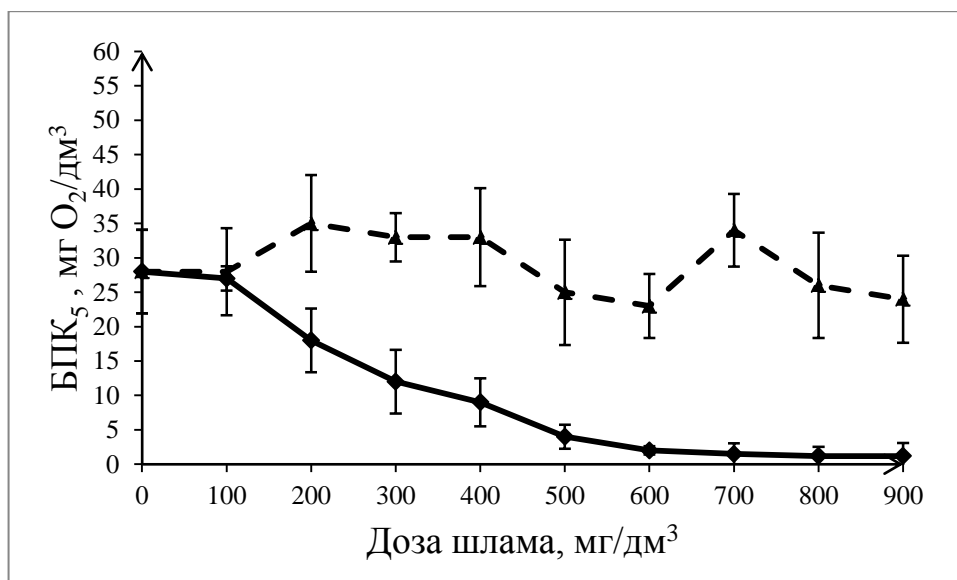


Рис. 2.7. Изменение показателя БПК<sub>5</sub>

(— — биологическая очистка; — биосорбционная очистка шламом)

Биосорбционная очистка по показателю БПК<sub>5</sub> имеет также более высокую эффективность, чем биологическая очистка. Максимальный эффект биосорбции при очистке сточных вод по показателю БПК<sub>5</sub>, как видно из рисунка 2.7, достигается при дозе равной 700 мг/дм<sup>3</sup>.

**Определение химического потребления кислорода (ХПК)** титриметрическим методом [88] основано на окислении органических веществ избытком бихромата калия в растворе серной кислоты при нагревании в присутствии катализатора - сульфата серебра. Остаток бихромата калия находят титрованием раствором соли Мора и по разности определяют его количество.

Для проведения опыта отбирают такой объем анализируемой сточной воды, чтобы на окисление расходовалось не более 20 см<sup>3</sup> стандартного раствора бихромата калия с концентрацией 0,025 моль/дм<sup>3</sup> эквивалента, затем разбавляют до 50 см<sup>3</sup> дистиллированной водой и переносят в круглодонную колбу вместимостью 300 см<sup>3</sup>. Прибавляют 12 г сульфата ртути (II), 5 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты, перемешивают до растворения сульфата ртути, затем вливают 25 см<sup>3</sup> стандартного раствора бихромата калия, малыми порциями добавляют 70 мл концентрированной серной кислоты, 0,4-0,5 г. сульфата серебра, вводят в колбу несколько кусочков пемзы, закрывают пробкой, соединенной с обратным холодиль-

ником, и нагревают до слабого кипения, которое поддерживают 2 часа. Затем охлаждают, обмывают стенки холодильника 25 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и переносят содержимое этой колбы в коническую колбу, вместимостью 500 см<sup>3</sup>, обмывая стенки первой колбы несколько раз дистиллированной водой. Добавив дистиллированную воду до объема 350 см<sup>3</sup>, вводят 10-15 капель раствора N-фенилантраниловой кислоты (0,25 г реактива растворяют в 12 см<sup>3</sup> раствора гидроксида натрия и разбавляют дистиллированной водой до 250 см<sup>3</sup>) и оттитровывают избыток бихромата раствором соли Мора.

Параллельно проводят холостой опыт: для этого берут 50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и проводят ее через все ступени анализа.

ХПК, выраженное числом миллиграммов кислорода на 1 дм<sup>3</sup> сточной воды, вычисляют по формуле (2.9):

$$\text{ХПК} = \frac{(V_x - V_T) \cdot f \cdot 2 \cdot 1000 \cdot C_m}{V_{\text{пр}}} \quad (2.9)$$

где  $V_x$  – объем соли Мора, израсходованный на титрование холостого анализа, см<sup>3</sup>;  $V_T$  – объем соли Мора, израсходованный на титрование пробы, см<sup>3</sup>;  $f$  – фактор раствора соли Мора;  $C_m$  – концентрация соли Мора в растворе, моль/дм<sup>3</sup>;  $V_{\text{пр}}$  – объем анализируемых сточных вод, см<sup>3</sup>.

Полученные в процессе проведения экспериментов результаты по определению ХПК в очищенных сточных водах представлены на рисунке 2.8.

В соответствии с рисунком 2.8 максимальному снижению показателя ХПК соответствует доза шлама равная 900 мг/дм<sup>3</sup>, биосорбционная очистка имеет преимущество над биологической.



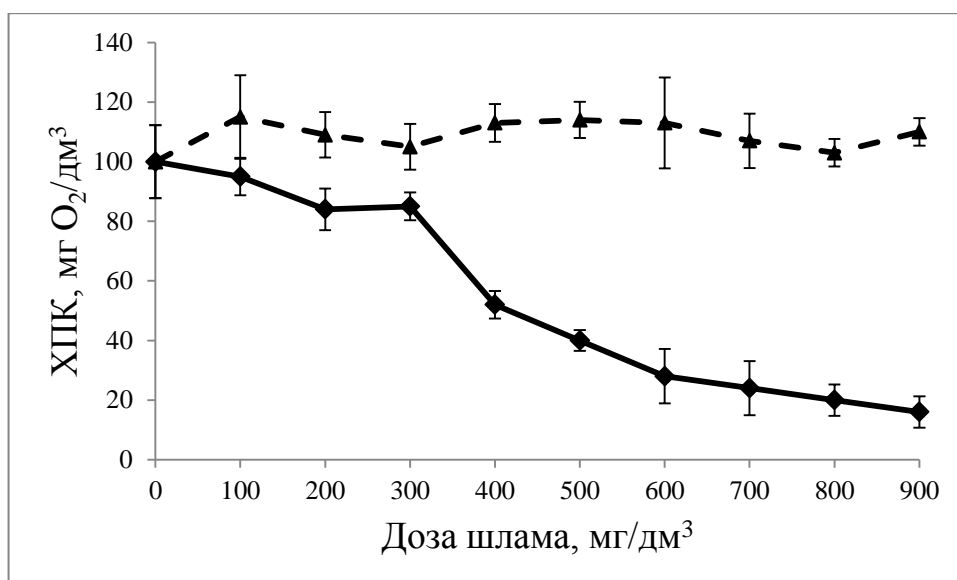


Рис. 2.8. Изменение показателя ХПК:

(— — биологическая очистка; — биосорбционная очистка шламом)

Исходя из результатов экспериментальных исследований, представленных на рисунках 2.5-2.8, видно, что биосорбционная очистка превосходит по эффективности традиционную биохимическую очистку в среднем на 33% по фосфат-ионам, 29 % по аммонийному азоту, 25 % по ХПК, 22 % по БПК<sub>5</sub>. Максимальному снижению концентрации фосфат-ионов и ХПК способствовала концентрация шлама равная 900мг/дм<sup>3</sup>, аммонийного азота – 600 мг/дм<sup>3</sup>, показателя БПК<sub>5</sub> – 700мг/дм<sup>3</sup>.

В аэротенке совмещаются процессы сорбции и биохимического окисления за счет одновременного использования шлама и активного ила.

## 2.2. Физико-химические и технологические показатели качества осветленной воды вторичных отстойников

После стадии биосорбционной очистки воды, содержащей обработку стока активным илом и карбонатным шламом при дальнейшем отстаивании во вторичном отстойнике, образуются осветленные воды, которые после обеззараживания попадают в водоем [89]. Этим объясняется необходимость контроля вод на со-

держание различных загрязняющих веществ при введении нового способа биосорбционной очистки карбонатным шламом.

В связи с тем, что шлам относится к V классу опасности и в основном представлен соединением карбоната кальция, в работе проведен контроль осветленной воды на остаточное содержание общей жесткости, pH, хлорид-ионов, ионов железа и сухого остатка при дозировании  $900 \text{ мг/дм}^3$  карбонатного шлама [90]. Также проведено определение концентрации взвешенных веществ и значения илового индекса.

Все эксперименты проводились в трех аналитических повторностях.

1. **Общая жесткость** осветленной воды определяется в соответствии с [91] комплексонометрическим титрованием.

В коническую колбу вносят  $100 \text{ см}^3$  отфильтрованной испытуемой воды или меньший объем, разбавленный до  $100 \text{ см}^3$  дистиллированной водой. При этом суммарное количество вещества эквивалента ионов кальция и магния во взятом объеме не должно превышать 0,5 моль. Затем прибавляют  $5 \text{ см}^3$  аммиачного буферного раствора (10 г хлористого аммония ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) растворяют в дистиллированной воде, добавляют  $50 \text{ см}^3$  25 %-ного раствора аммиака и доводят до  $500 \text{ см}^3$  дистиллированной водой), 5-7 капель индикатора эриохрома черного Т и сразу же титруют при сильном взбалтывании 0,05 н раствором трилона Б до изменения окраски в точке эквивалентности (окраска должна быть синей с зеленоватым оттенком).

Общую жесткость воды ( $J_{\text{общ}}$ ), мг-экв/дм<sup>3</sup>, вычисляют по формуле (2.10):

$$J_{\text{общ}} = \frac{V_{\text{T}} \cdot C_{\text{T}} \cdot 1000}{V_{\text{x}}} \quad (2.10)$$

где  $V_{\text{T}}$  - объем раствора трилона Б, затраченный на титрование, см<sup>3</sup>;  $C_{\text{T}}$  - нормальная концентрация раствора трилона Б, мг-экв/дм<sup>3</sup>;  $V_{\text{x}}$  - объем анализируемой пробы воды, см<sup>3</sup>.

Результаты определения общей жесткости осветленной воды представлены в таблице 2.4.

Таблица 2.4. Результаты определения общей жесткости

Номер пробы	Объем раствора трилона Б, затраченный на титрование, мл, $V_T$	$J_{общ}$ , мг-экв/дм <sup>3</sup>
0 (холостая проба)	1,0	1,0
1	10,4	10,4
2	10,7	10,7
3	10,3	10,3

Таким образом, средняя жесткость осветленной воды после обработки шламом составила 10,47 мг-экв/дм<sup>3</sup>.

2. **Значение рН** измерялось по [92] на приборе АНИОН 4100. Среднее значение после трехкратного измерения рН осветленной воды, прошедшей биосорбционную очистку сточных вод карбонатным шламом равно 7,9 единиц.

3. **Концентрацию хлорид-ионов** определяли в соответствии с [93] меркуриметрическим методом, основанном на образовании малодиссоциированного соединения хлорида ртути (II) при прибавлении раствора азотнокислой ртути к анализируемой воде. Избыток ионов ртути после связывания хлоридов вступает в реакцию с дифенилкарбазидом, в результате чего образуется окрашенное в фиолетовый цвет соединение.

Определение хлоридов происходит следующим образом: к 100 см<sup>3</sup> анализируемой пробы добавляют 10 капель 1%-ного спиртового раствора дифенилкарбазида и титруют 0,05 н раствором азотнокислой ртути (таблица 2.5). Точка эквивалентности определяется по изменению цвета до фиолетового окрашивания.

Концентрацию хлорид-ионов рассчитывают по формуле (2.11):

$$C_{Cl^-} = \frac{C_{Hg(NO_3)_2} \cdot V_{Hg(NO_3)_2} \cdot 1000}{V}, \quad (2.11)$$

где  $C_{Cl^-}$  – концентрация хлорид-ионов, мг-экв/дм<sup>3</sup>;  $C_{Hg(NO_3)_2}$  – концентрация раствора азотнокислой ртути, равная 0,05 н;  $V_{Hg(NO_3)_2}$  – объем раствора азотнокис-

лой ртути, затраченного на титрование,  $\text{см}^3$ ;  $V$  – объем пробы, взятой для анализа,  $\text{см}^3$ .

Таблица 2.5. Содержание хлоридов в водной вытяжке шлама

Номер пробы	Объем раствора азотнокислой ртути, израсходованного на титрование, $\text{см}^3$ , $V_{Hg(NO_3)_2}$	Концентрация хлоридов, $\text{мг-экв/дм}^3$ , $C_{\text{Cl}^-}$
1	0,009	0,0045
2	0,012	0,006
3	0,01	0,005

Таким образом, средняя концентрация хлоридов в осветленной воде после обработки шламом составила  $0,0052 \text{ мг-экв/дм}^3$ . В переводе на стандартные единицы представления для БОС концентрация хлоридов составит  $0,18 \text{ мг/дм}^3$ .

Низкое содержание хлорид-ионов в водной вытяжке из шлама свидетельствует о том, что изменения химического состава воды после применения биосорбционной обработки воды карбонатным шламом не происходит.

4. **Концентрация общего железа** определяется по [94] фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой, основанном на взаимодействии ионов железа в щелочной среде с сульфосалициловой кислотой с образованием окрашенного в желтый цвет комплексного соединения. Интенсивность окраски, пропорциональную массовой концентрации железа, измеряют при длине волны  $400 - 430 \text{ нм}$ .

При массовой концентрации общего железа не более  $2,00 \text{ мг/дм}^3$  отбирают  $50 \text{ см}^3$  исследуемой воды и помещают в коническую колбу вместимостью  $100 \text{ см}^3$ . Затем к  $50 \text{ см}^3$  добавляют  $0,20 \text{ см}^3$  соляной кислоты плотностью  $1,19 \text{ г/см}^3$ . Пробу воды нагревают до кипения и упаривают до объема  $35-40 \text{ см}^3$ . Раствор охлаждают до комнатной температуры, переносят в мерную колбу вместимостью  $50 \text{ см}^3$ , ополаскивают 2-3 раза по  $1 \text{ см}^3$  дистиллированной водой, сливая эти порции в ту же

мерную колбу. Затем к полученному раствору прибавляют 1 см<sup>3</sup> хлористого аммония, 1 см<sup>3</sup> сульфосалициловой кислоты, 1 см<sup>3</sup> раствора аммиака (1:1), тщательно перемешивая после добавления каждого реактива. По индикаторной бумаге определяют значение pH раствора, которое должно быть  $\geq 9$ . Если pH менее 9, то прибавляют еще 1-2 капли раствора аммиака (1:1) до pH  $\geq 9$ .

Объем раствора в мерной колбе доводят до метки дистиллированной водой, выдерживают 5 мин до появления окраски. Измеряют оптическую плотность окрашенных растворов, используя фиолетовый светофильтр ( $\lambda=400-430\text{нм}$ ) и кюветы с толщиной оптического слоя 2-3 см, по отношению к 50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, в которую добавлены те же реактивы. Массовую концентрацию общего железа находят по градуировочному графику.

Массовую концентрацию железа  $C_{Fe}$  в анализируемой пробе, мг/дм<sup>3</sup>, с учетом разбавления вычисляют по формуле (2.12):

$$C_{Fe} = \frac{C_{Fe}^{гp} \cdot 50}{V} \quad (2.12)$$

где  $C_{Fe}^{гp}$  - концентрация железа, найденная по градуировочному графику, мг/дм<sup>3</sup>;  
 $V$  - объем воды, взятый для анализа, см<sup>3</sup>; 50 см<sup>3</sup> - объем, до которого разбавлена проба.

Результаты представлены в таблице 2.6.

Таблица 2.6. Концентрация общего железа  
в осветленной воде после обработки шламом

Номер пробы	Концентрация железа по градуировочному графику, мг/дм <sup>3</sup> , $C_{Fe}^{зp}$	$X$ , мг/дм <sup>3</sup>
0 (холостая проба)	0,064	0,064
1	0,26	0,26
2	0,23	0,23
3	0,25	0,25

За окончательный результат анализа, представленного в таблице 2.6, следует принять среднее значение  $0,25 \text{ мг/дм}^3$ , что вполне удовлетворяет требованиям, предъявляемым к качеству не только сточной, но и питьевой воды.

5. **Определение сухого остатка** весовым методом [95] проводится следующим образом:  $500 \text{ см}^3$  профильтрованной воды выпаривают в предварительно высушенной до постоянной массы фарфоровой чашке. Выпаривание ведут на водяной бане с дистиллированной водой. Затем чашку с сухим остатком помещают в термостат при  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  и сушат до постоянной массы.

Сухой остаток  $C$ ,  $\text{мг/дм}^3$ , вычисляют по формуле (2.13)

$$C = \frac{(m - m_1) \cdot 1000}{V} \quad (2.13)$$

где  $m$  - масса чашки с сухим остатком,  $\text{мг}$ ;  $m_1$  - масса пустой чашки,  $\text{мг}$ ;  $V$  - объем воды, взятый для определения,  $\text{см}^3$ .

Результаты представлены в таблице 2.7.

Таблица 2.7. Содержание сухого остатка в осветленной воде

Номер пробы	Масса чашки с сухим остатком, $m$ , $\text{мг}$	$C$ , $\text{мг/дм}^3$
1	484,5	853
2	481	846
3	484	852

Среднее содержание сухого остатка в соответствии с таблицей 2.7. в осветленной воде после проведения трех параллельных экспериментов составляет  $850,3 \text{ мг/дм}^3$ .

По результатам исследований осветленной воды установлено, что отклонения значения рН, содержания хлоридов, общего железа и сухого остатка при введении дозы шлама равной  $900 \text{ мг/дм}^3$  от нормативов допустимых сбросов, установленных на КЗСК отсутствуют [96].

В график лабораторного аналитического контроля состава сточных вод определение жесткости не включается, так как она практически не изменяется в

процессе их биологической очистки. Однако, при эксплуатации сооружений биологической очистки совместно с шламом очень важно знать значение жесткости очищаемых сточных вод, так как шлам в основном представлен соединением карбоната кальция [97]. Предлагается сравнение значения с существующим нормативом ПДК в соответствии с СанПиН 2.1.4.559-96 «Питьевая вода». При введении дозы шлама равной  $900 \text{ мг/дм}^3$  наблюдается повышение общей жесткости относительно нормы в 1,5 раза [96].

Значение жесткости существенно влияет на биохимическое окисление загрязняющих веществ и проявление токсичности различных поллютантов неорганической природы, присутствующих в сточных водах, а следовательно, на состояние ила и его биохимическую активность. Уже давно установлено, что токсическое действие многих солей щелочных, щелочноземельных и тяжелых металлов снижается в жесткой морской воде. Физико-химически это явление объясняется тем, что высокоминерализованные воды, содержащие соли кальция, калия, натрия, магния и бария снижают растворимость токсических веществ, образуя с ними нерастворимые соединения, в результате токсичность их в десятки раз уменьшается. С биологической точки зрения, снижение токсичности вышеупомянутых соединений в жесткой воде следует объяснить тем, что с одной стороны, ионы кальция влияют на клеточную проницаемость, уменьшая тем самым проникновение яда внутрь клетки и, с другой стороны, повышают буферную способность воды. Поэтому токсичность солей тяжелых металлов и фторидов в мягкой и дистиллированной воде более высокая, чем в жесткой.

Таким образом, существует тесная зависимость устойчивости активного ила к ингибированию тяжелыми металлами в зависимости от жесткости очищаемых сточных вод [97]. Несмотря на то, что в рамках работы не рассматривается вопрос извлечения тяжелых металлов и снижения их токсического действия на активный ил, увеличение рН воды до слабощелочной среды следует рассматривать как достоинство предлагаемой технологии.

Проведенные исследования свидетельствуют об отсутствии угнетающего воздействия шлама на микроорганизмы активного ила, однако при дозе шлама

равной  $900 \text{ мг/дм}^3$  происходит увеличение общей жесткости осветленной воды и «проскок» ионов кальция. Таким образом, несмотря на более выраженный эффект очистки сточных вод по снижению концентрации фосфат-ионов, показателей БПК<sub>5</sub> и ХПК, дозирование шлама в количестве  $900 \text{ мг/дм}^3$  по сухому веществу следует признать недопустимым.

Рекомендуемая доза сорбционного материала для введения в аппарат биологической очистки выбрана равной  $600 \text{ мг/дм}^3$  по сухому веществу. Данная доза шлама способствовала снижению в осветленных водах экспериментального аэротенка концентрации фосфат-ионов в среднем на 72 %, аммонийного азота на 94 %, значения БПК<sub>5</sub> на 98 %, а так же ХПК на 91 % [98].

Степень очистки сточных вод по всем исследуемым показателям при введении выбранной дозы соответствует НДС в водоем, что подтверждается результатами в таблице 2.8.

Таблица 2.8. Сравнительная оценка качества осветленной воды при дозировании  $600 \text{ мг/дм}^3$  шлама

Показатель	Значение, $\text{мг/дм}^3$	НДС в водоем, $\text{мг/дм}^3$
$\text{PO}_4^{3-}$	0,18	0,2
$\text{NH}_4^+$	0,09	0,5
БПК	2	2
ХПК	28	30

Наиболее благоприятным для очистки сточных вод в аэротенке является соотношение БПК:N:P равное 100:5:1, так как данные условия оптимальны для жизнедеятельности микроорганизмов активного ила, однако на БОС КЗСК данное соотношение не всегда соблюдается. При избытке или недостатке азота и фосфора в сточных водах происходит повышение илового индекса, в связи с чем качество очистки сточных вод снижается из-за нарушения процесса разделения очищенной воды и активного ила [97]. Повышенные значения показателя илового индекса характерны для сточных вод первой линии.



Конструкция аэротенков-смесителей предполагает достаточно высокие нагрузки на активный ил, в связи с чем происходит повышение илового индекса. Данный процесс влечет за собой повышенный вынос из сооружений биологической очистки взвешенных веществ. Подобная проблема характерна для очистных сооружений КЗСК, где на первой линии очистки в технологическую схему включены аэротенки-смесители.

Шлам представляет особый интерес на станциях очистных сооружений и по той причине, что он не только повышает эффективность очистки сточных вод, но и выполняет функцию осадителя. На поверхности материала образуется биопленка из микроорганизмов активного ила, за счет которой происходит задержание биоценоза ила, следовательно, снижается его вымывание из аппаратов биологической очистки вод [99].

Для экспериментального подтверждения повышения седиментационных свойств активного ила в работе проведен контроль очищенной воды на содержание взвешенных веществ и определение илового индекса. Концентрацию взвешенных веществ определяли гравиметрическим методом [100], основанном на выделении их из пробы фильтрованием воды через стандартный бумажный беззольный фильтр и взвешивании осадка на фильтре после высушивания его до постоянной массы. Определение общего содержания примесей осуществляют выпариванием известного объема нефильтованной анализируемой воды на водяной бане, высушиванием остатка при 105 °С до постоянной массы и его взвешиванием.

Также установлена зависимость изменения илового индекса от введенной дозы шлама по [101].

Иловый индекс равен объему, занимаемому 1 г сухого вещества активного ила через 30 мин отстаивания в цилиндре. Для этого пробу иловой смеси взбалтывают, наливают 100 см в цилиндр и отстаивают течение 30 мин, затем измеряют объем, занимаемый активным илом. Ил отфильтровывают через предварительно взвешенный фильтр и высушивают в сушильном шкафу при температуре 105°С. После высушивания фильтр охлаждают, взвешивают. Разность между массой

фильтра перед определением и после составляет масса сухого вещества активного ила.

Результаты опытных исследований представлены в таблице 2.9.

Таблица 2.9. Относительное изменение концентрации взвешенных веществ и илового индекса при дозировании шлама

Доза шлама, мг/дм <sup>3</sup>	Содержание взвешенных веществ после отстаивания, мг/дм <sup>3</sup>	Иловый индекс, см <sup>3</sup> /г
0	24,97	132
300	9,85	105
600	6,09	82
900	5,45	78

Полученные значения достигаются после отстаивания сточных вод во вторичном отстойнике в течение 2 часов. Дозирование шлама позволяет повысить эффективность очистки сточных вод по взвешенным веществам, так как образование на его поверхности биопленки способствует утяжелению активного ила, за счет чего повышаются седиментационные свойства активного ила. Результаты исследований свидетельствуют о том, что максимальный эффект снижения взвешенных веществ достигается при дозировании шлама в количестве 600-900 мг/дм<sup>3</sup> и после стадии отстаивания во вторичном отстойнике концентрация взвешенных веществ не превышает нормы допустимого сброса взвешенных веществ в водоем, которая составляет 7,75 мг/дм<sup>3</sup>.

Снижение значения илового индекса свидетельствует об эффективной работе систем биоочистки: ил имеет плотную структуру, отсутствуют рыхлые мелкие хлопья. Снижение илового индекса также объясняется щелочной природой шлама, так как повышение рН воды до слабощелочной среды способствует снижению роста нитчатых бактерий и позволяет подавить вспухание активного ила. Наличие на поверхности шлама значительного количества заряженных ионов Ca<sup>2+</sup> способствует электростатическому взаимодействию материала с активным илом, кото-

рый при условии  $4 < \text{pH} < 9$  рассматривается как отрицательно заряженный. Таким образом, шлам вызывает конгломерацию частиц ила, что положительно сказывается на работе вторичных отстойников [102].

### **2.3. Кинетические закономерности биосорбционной очистки сточных вод карбонатным шламом**

Кинетические экспериментальные исследования, устанавливающие зависимость снижения концентрации фосфат-ионов, аммонийного азота, показателей БПК<sub>5</sub> и ХПК во времени, проводились с целью определения механизма биосорбционной очистки сточных вод, оценки эффективности проведения процесса во времени.

Доза шлама соответствовала оптимальной для процесса биосорбционной очистки – 600 мг/дм<sup>3</sup>. Время проведения эксперимента составляло 12 часов. Концентрации примесей и значения показателей определяли каждый час в течение первых 4 часов и через 12 часов с начала проведения эксперимента. Аналитический контроль качества воды проводился из проб, отобранных из модельного аэротенка. На рисунке 2.9 представлена кинетическая зависимость снижения концентрации фосфат-ионов при проведении биологической и биосорбционной очистки.

Из рисунка 2.9 видно, что кинетическая кривая изменения концентрации фосфат-ионов при проведении биосорбционной очистки показывает, что в течение первых 4 часов происходит резкое снижение фосфат-ионов, далее процесс протекает с меньшей скоростью и через 12 часов эффективность очистки составляет 72%. При этом адсорбционное равновесие за исследуемый период не достигается.

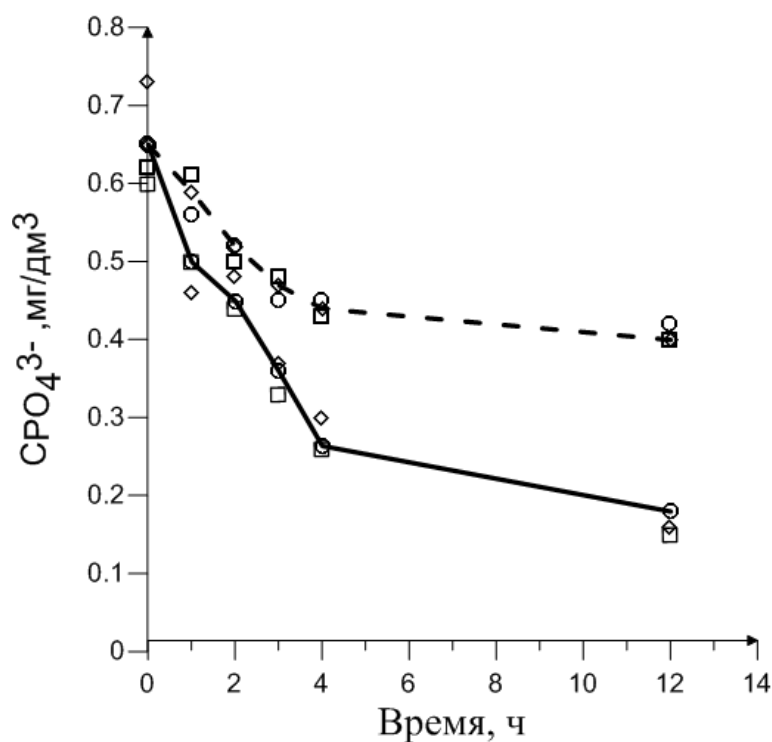


Рис.2.9. Кинетическая кривая изменения концентрации фосфат-ионов (— — биологическая очистка; — биосорбционная очистка шламом)

Очистка от фосфат-ионов может объясняться аккумуляцией примеси в хлопьях ила. При высоких концентрациях элемента в хлопьях активного ила происходит накопление фосфат-ионов, что может приводить к повышенным значениям концентрации загрязнителя в очищенных водах. Седиментационные свойства биоценоза активного ила при введении шлама интенсифицируются, снижается вынос ила из аэротенка, в связи с чем происходит снижение концентрации фосфат-ионов.

Помимо адсорбции при очистке сточных вод от фосфат-ионов может происходить хемосорбция. Катионы  $\text{Ca}^{2+}$  способны вступать в реакцию с анионами  $\text{PO}_4^{3-}$  с образованием на поверхности шлама малорастворимых кристаллов фосфата кальция. Вследствие значительной удельной поверхности материала удаление фосфат-ионов проходит с высокой эффективностью.

На рисунке 2.10 представлена кинетическая зависимость снижения концентрации аммонийного азота.

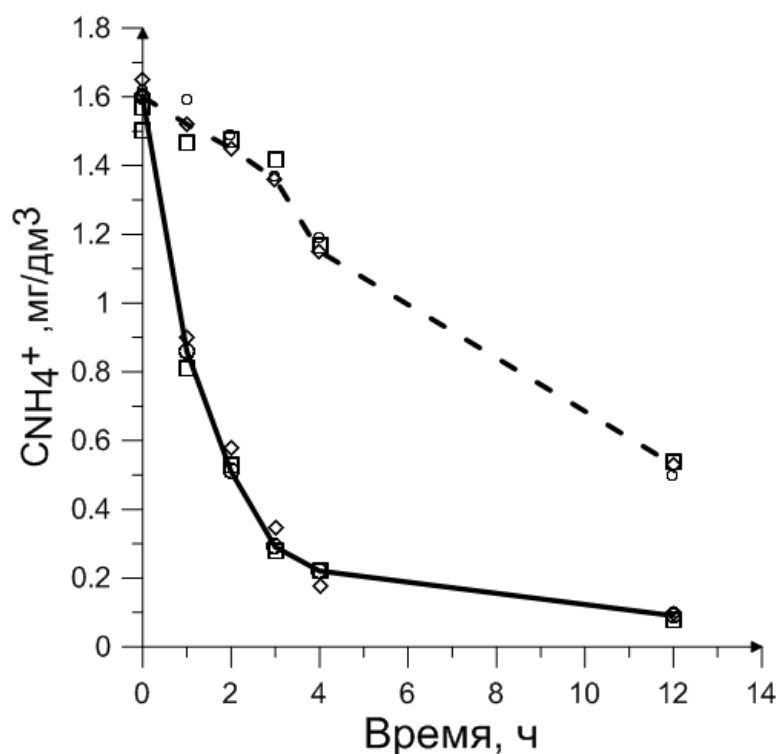


Рис. 2.10. Кинетическая кривая изменения концентрации аммонийного азота (— — биологическая очистка; — биосорбционная очистка шламом)

Из рисунка 2.10 видно, что кинетическая кривая изменения концентрации аммонийного азота при биосорбционной очистке показывает, что процесс реализуется в течении первых трех часов контакта со сточной водой, далее происходит более плавное снижение и через 12 часов эффективность очистки составляет 94%.

Аммоний не извлекается адсорбцией на активных углях без дополнительной обработки хлорированием, однако применение биосорбционной технологии очистки карбонатным шламом позволяет проводить его эффективное удаление.

При введении карбонатного шлама происходит изменение рН в сторону слабощелочной среды, что приводит к увеличению скорости роста нитрифицирующих бактерий, реализующих окисление аммонийного азота до нитритов, а затем нитратов. Таким образом, создается оптимальная среда для проведения процесса нитрификации.

С другой стороны, аммонийный азот эффективно удаляется за счет более интенсивной адсорбции и последующего окисления органического субстрата, влияющего на процесс нитрификации. Данный процесс реализуется за счет нит-

рифицирующих микроорганизмов, однако в случае наличия органических веществ в значительном количестве, их окисление осуществляется гетеротрофными микроорганизмами, потребляющими аммонийный азот в процессе конструктивного обмена, а также необходимый кислород. Гетеротрофы конкурируют с нитрифицирующими бактериями за данные элементы, в связи с чем происходит торможение процесса нитрификации. Интенсивная сорбция органических веществ карбонатным шламом способствует снижению их количества в растворе, а дальнейшее окисление гетеротрофными микроорганизмами повышает эффективность удаления аммоний-иона.

Как видно из рисунка 2.10 при проведении традиционной очистки процесс нитрификации тормозится в первые часы за счет присутствия органических соединений.

Также важное значение имеет то, что твердая поверхность стимулирует способность нитрифицирующих микроорганизмов к иммобилизации на ней, за счет чего происходит образование биопленки, интенсифицирующей процессы окисления аммонийного азота [103].

Таким образом, эффективная очистка от аммонийного азота происходит за счет более полного удаления органических примесей, наличия твердого пористого материала и изменения значения рН, что влияет на интенсивный рост нитрифицирующих бактерий.

Накопление фосфат-ионов и аммонийного азота, являющихся биогенными элементами, необходимыми для жизнедеятельности микроорганизмов активного ила, имеет важное значения для интенсивного роста биопленки.

Интенсивное снижение показателя БПК<sub>5</sub> на рисунке 2.11 при биосорбционной очистке в течение первых четырех часов сменяется более плавным.

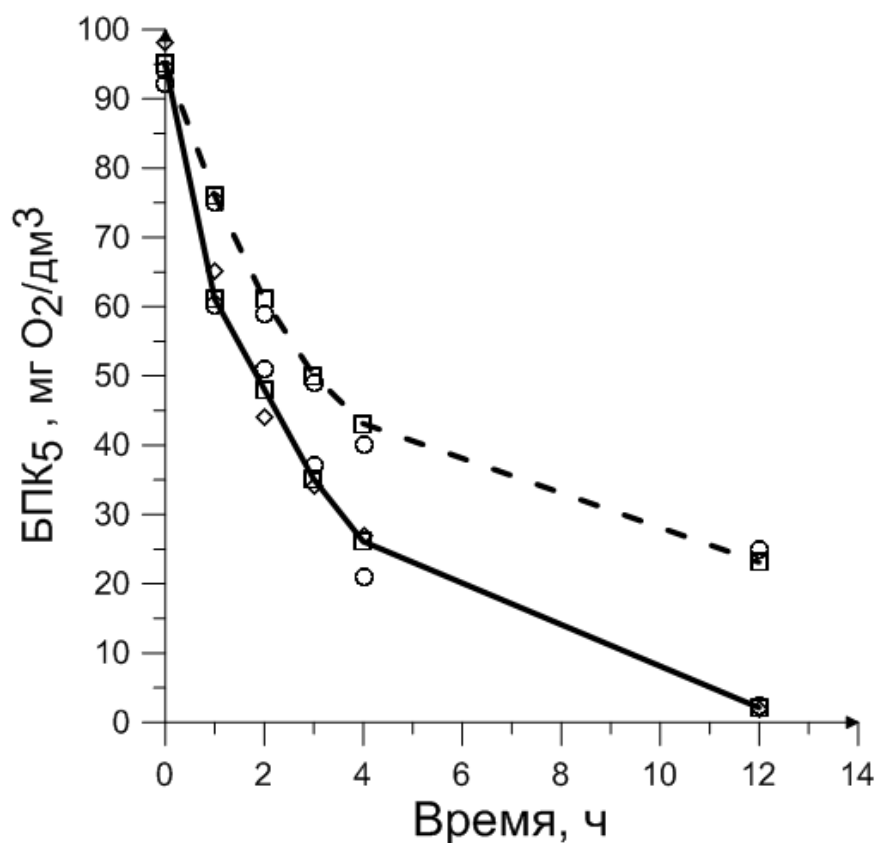


Рис.2.11. Кинетическая кривая изменения БПК<sub>5</sub>

(— — биологическая очистка; — биосорбционная очистка шламом)

Подобное изменение БПК<sub>5</sub> объясняется тем, что при проведении процесса биосорбции происходит прикрепление активного ила к поверхности шлама с образованием биопленки, за счет которой эффективность очистки от органических загрязнений возрастает в первые часы контакта. При проведении биосорбционной очистки БПК<sub>5</sub> снижается на 98%.

Кинетическая кривая изменения показателя ХПК (рисунок 2.12) показывает, что в первые 2 часа контакта со сточной водой процесс биосорбции протекает с максимальной интенсивностью – концентрация снижается на 88%, далее происходит более плавное снижение показателя с наступлением сорбционного равновесия.

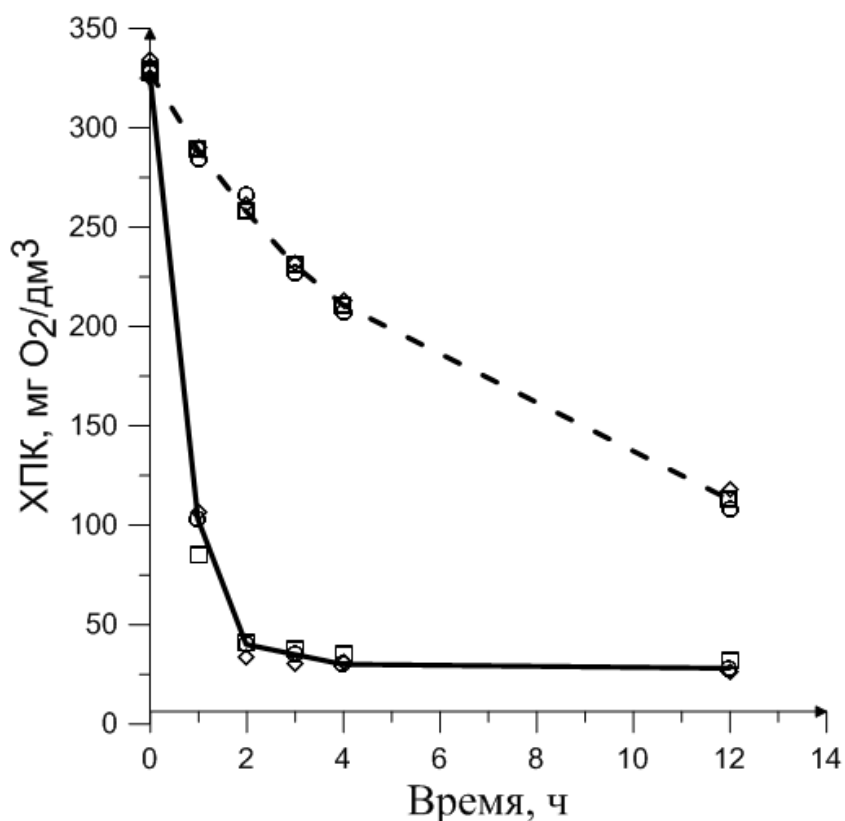


Рис. 2.12. Кинетическая кривая изменения ХПК

(— — биологическая очистка; — биосорбционная очистка шламом)

Эффективность очистки по показателю ХПК за время проведения эксперимента составляет 91%. Резкое снижение показателя ХПК связано с сорбцией биорезистентных компонентов шламом водоподготовки. Как видно из рисунка 2.12 при проведении биологического окисления биорезистентные компоненты не извлекаются из сточных вод.

Внешний вид кинетических экспериментальных кривых изменения БПК<sub>5</sub> и ХПК процесса биосорбционной очистки обусловлен совмещением двух протекающих процессов: адсорбции шламом и биохимического окисления активным илом. Значительное снижение концентраций в первые часы свидетельствует о протекании физической сорбции шламом, которая обусловлена силами межмолекулярного взаимодействия. Дальнейшее постепенное снижение концентрации загрязняющих примесей свидетельствует о протекании их биологической трансформации, как и при проведении традиционной биоочистки. Характер кинетиче-



ских кривых показывает, что процесс адсорбции имеет более высокую скорость, чем процесс биохимического окисления [104].

Процесс биосорбционной очистки воды происходит следующим образом: при дозировании шлама в модельный аппарат происходит интенсивная сорбция примесей из сточных вод, а также сорбция кислорода на поверхности шлама. Далее происходит диффузия адсорбата и его окисление – физическая сорбция снижается во времени и одновременно происходит рост биопленки на поверхности шлама. Таким образом, начинает превалировать стадия биохимического окисления примесей сточных вод активным илом. В начальный период в этой стадии происходит закрепление и развитие микрофлоры в виде биопленки на шламе. Пористая структура карбонатного шлама предполагает как механическую адсорбцию микропорами органических загрязнений, так и их адсорбционное извлечение макропорами, размер которых позволяет проникать микроорганизмам активного ила, образовывать биопленку и проводить биохимическое окисление.

Сорбционные свойства шлама также обусловлены наличием на его поверхности функциональных групп гуминовых веществ, которые могут хорошо сорбировать органические загрязнения при очистке сточных вод, обладающих как гидрофильными, так и гидрофобными свойствами [105].

Анализ, проведенный в работе [106] свидетельствует о том, что наиболее высокой адсорбционной способностью гуминовые кислоты обладают по отношению к спиртам, сложным эфирами. Далее по мере убывания находятся циклические эфиры, ароматические кетоны, простые эфиры, алкены, алканы. Таким образом, гуминовые вещества, представленные на поверхности шлама способствуют очистке сточных вод от органических примесей.

На полярной поверхности шлама происходит электростатическое взаимодействие активных центров и функциональных групп, несущих отрицательный и положительный заряды с примесями сточных вод.

В следующий период увеличивается вклад в биосорбционный процесс биохимического окисления растущей биопленкой, а после ее вызревания скорость биохимической очистки достигает максимального значения и процесс биосорб-

ции, как и большинство биохимических процессов, стабилизируется. Толщина образовавшейся биопленки, состоящей из микроорганизмов активного ила, зависит от места прикрепления к поверхности, вида потребляемых примесей и времени роста.

Активный ил также обладает сорбционными свойствами, однако значительно более слабыми, чем карбонатный шлам.

Современные способы интенсификации биологической очистки сточных вод имеют огромное значение. Биосорбционные процессы сочетают преимущества физико-химических и биохимических методов очистки производственных стоков [107]. Исследуемые сточные воды содержат как биорезистентные, так и биоразлагаемые компоненты загрязняющих примесей. Адсорбционный метод имеет высокую эффективность при очистке сточных вод от биорезистентных примесей, проведение биохимического окисления наиболее оптимально для очистки от биоразлагаемых органических соединений.

При биосорбционной очистке протекает целый ряд взаимосвязанных процессов [108,109].

- адсорбция загрязняющих веществ поверхностью сорбционного материала;
- развитие биопленки;
- адгезионно-сорбционное изъятие загрязнений биопленкой;
- диффузия загрязнений внутри биопленки;
- биохимическое окисление загрязняющих веществ микроорганизмами, закрепленными на поверхности сорбционного материала;
- электростатическое взаимодействие поверхности с примесями
- отторжение биопленки от поверхности сорбционного материала.

Таким образом, интенсификация очистки сточных вод обусловлена сорбцией примесей на поверхности шлама, которая снижается во времени и образованием биопленки [110]. Результаты кинетических исследований свидетельствуют о том, что процесс биосорбции загрязнений шламом протекает с большей эффек-

тивностью за более короткий промежуток времени, чем процесс биохимической очистки сточных вод.

#### 2.4. Определение токсичности шлама методом биотестирования

Для проведения экологической экспертизы биосорбционной технологий очистки сточных вод карбонатным шламом и токсикологической оценки сточных вод, содержащих карбонатный шлам ( $600 \text{ мг/дм}^3$ ), проведен экспресс-контроль качества воды на острую летальную токсичность рыб вида *Poecillia reticulata* Pet. и ракообразных *Daphnia magna* Str.

Эксперимент на острую летальную токсичность культуры гуппи вида *Poecillia reticulata* Pet. и ракообразных *Daphnia magna* Str. проводили в соответствии с методикой [111], основанной на установлении различия между количеством погибших особей в анализируемой пробе (опыт) и воде, которая не содержит токсических веществ (контроль).

Критерием острой летальной токсичности является гибель 50% рыб и более в опыте по сравнению с контрольным образцом за 96 ч биотестирования. В процессе исследований протестированы водная вытяжка шлама ( $600 \text{ мг/дм}^3$ ) и вытяжка, разбавленная культивационной водой в соотношении 1:1. На рисунке 2.13 представлена проба с неразбавленной водной вытяжкой шлама. Контрольной пробой выступала культивационная вода, отстаившаяся в течение 4 часов. Объем каждой пробы составлял  $5 \text{ дм}^3$ , все пробы подвергались дополнительной аэрации микрокомпрессором. В качестве биообъекта использовались двухдневные рыбы вида *Poecillia reticulata* Pet. с плотностью посадки равной десять особей на каждую пробу. Продолжительность биотестирования составляет 96 ч, при этом во время биотестирования рыб не кормят.



Рис. 2.13. Проба водной вытяжки шлама с гуппи

Результаты биотестирования представлены в таблице 2.10.

Таблица 2.10. Результаты биотестирования при определении токсического действия водной вытяжки шлама на гуппи

Время, ч	Количество выживших рыб, шт.													
	Культивационная вода				Кратность разбавления 1:1				% выживших рыб	Неразбавленная				% выживших рыб
	повторность			$\bar{X}$	повторность			$\bar{X}$		повторность			$\bar{X}$	
	1	2	3		1	2	3			1	2	3		
96	10	10	10	10	10	10	10	10	100	10	10	10	10	100

где  $\bar{X}$  – среднее арифметическое значение.

По результатам токсикологического анализа видно, что водная вытяжка шлама не оказывает острого токсического воздействия – процент количества выживших рыб составляет 100%.

При испытании дафний критерием острой летальной токсичности является гибель 50% дафний и более в опыте по сравнению с контролем за 48 часов биотестирования. В опыте использовали односуточных дафний вида *Daphnia magna* Str. Плотность посадки дафний в опыте и контроле составляла 10 экземпляров на 100 см<sup>3</sup>.

Неразбавленную водную вытяжку шлама, а также разбавленные растворы вытяжки кратностью разбавления 1:1, 1:3, 1:7, 1:15 и контрольную культивационную воду наливали в стеклянные сосуды по 100см<sup>3</sup>. Повторность в опыте и контроле трехкратная.

В каждый опытный и контрольный сосуд помещают по 10 однодневных дафний. Их быстро переносят стеклянной трубкой диаметром 5-7 мм, погрузив ее в воду. После чего все лабораторные стаканы помещаются в климатостат Р2, который поддерживает необходимые условия по фотопериоду, температуре, интенсивности света. Устройство экспонирования рачков УЭР-3, представленное на рисунке 2.14, создает равные для всех экспонируемых проб условия при биотестировании за счет кругового вращения кассеты с пробами со скоростью равной 6 об/мин. При этом отсутствует травмирующее воздействие на самих рачков.



Рис. 2.14. Пробы с дафниями в устройстве экспонирования рачков

Результаты исследования представлены в таблице 2.11.

Таблица 2.11. Результаты биотестирования при определении токсического действия водной вытяжки шлама на дафний

Опыт	Количество выживших дафний, шт			$\bar{X}$	Процент выживших дафний, %
	1	2	3		
Контроль	9	10	10	9,66	-
Неразбавленная	5	6	8	6,33	34,47
1:1	6	8	8	7,33	24,12
1:3	8	6	7	7	27,54
1:7	6	7	8	7	27,54
1:15	7	10	9	8,66	10,35

Таким образом, анализируемая водная вытяжка шлама не оказывает острого токсического воздействия – процент погибших дафний ниже 50%.

На основании проведенного биотестирования установлено, что водная вытяжка шлама не оказывает острого токсического действия на рыб вида *Poecilia reticulata* Pet. и ракообразных *Daphnia magna* Str. Полученные результаты подтверждают, что отход является практически неопасным и относится к V классу опасности для окружающей природной среды.

## **2.5. Модернизация технологической схемы очистки сточных вод первой линии Казанского завода синтетического каучука**

Основными проблемами работы сооружений биологической очистки промышленных сточных вод является как количественная, так и качественная нестабильность входных потоков, а также срывы эксплуатационных режимов. Система аэротенк-отстойник позволяет обеспечить нормируемые показатели только с вероятностью 80 - %. При этом запас в объемах сооружений не может гарантировать увеличения вероятности в силу специфики этих систем [112-114]. Таким образом, классическая схема биологической очистки оправдывает себя только при постоянстве состава сточных вод.

Подобная технологическая нестабильность также характерна для КЗСК. На заводе имеют место частые залповые сбросы и «пиковые» нагрузки на системы очистки сточных вод, ведущие к постоянному изменению состава стока.

Предлагаемая биосорбционная технология очистки стоков шламом ТЭС позволяет решить данную производственную проблему, так как фиксированные на поверхности носителей микроорганизмы обладают высокой физиологической активностью [108] и незначительной чувствительностью к залповому сбросу и токсичному воздействию компонентов сточных вод [115].

Результаты экспериментальных исследований позволили предложить модифицированную технологическую схему очистки сточных вод первой линии КЗСК, представленную на рисунке 2.15 [116].

Биологическая очистка сточных вод первой линии представлена трехсекционными аэротенками-смесителями и радиальными вторичными отстойниками. Сток после первичного отстойника 4 поступает на стадию биоочистки в периферийный лоток аэротенков-смесителей 5. Подача сточных вод в аэротенки производится во второй коридор каждой секции, активный ил подается в первый коридор из регенератора 9, где происходит восстановление его метаболической активности.

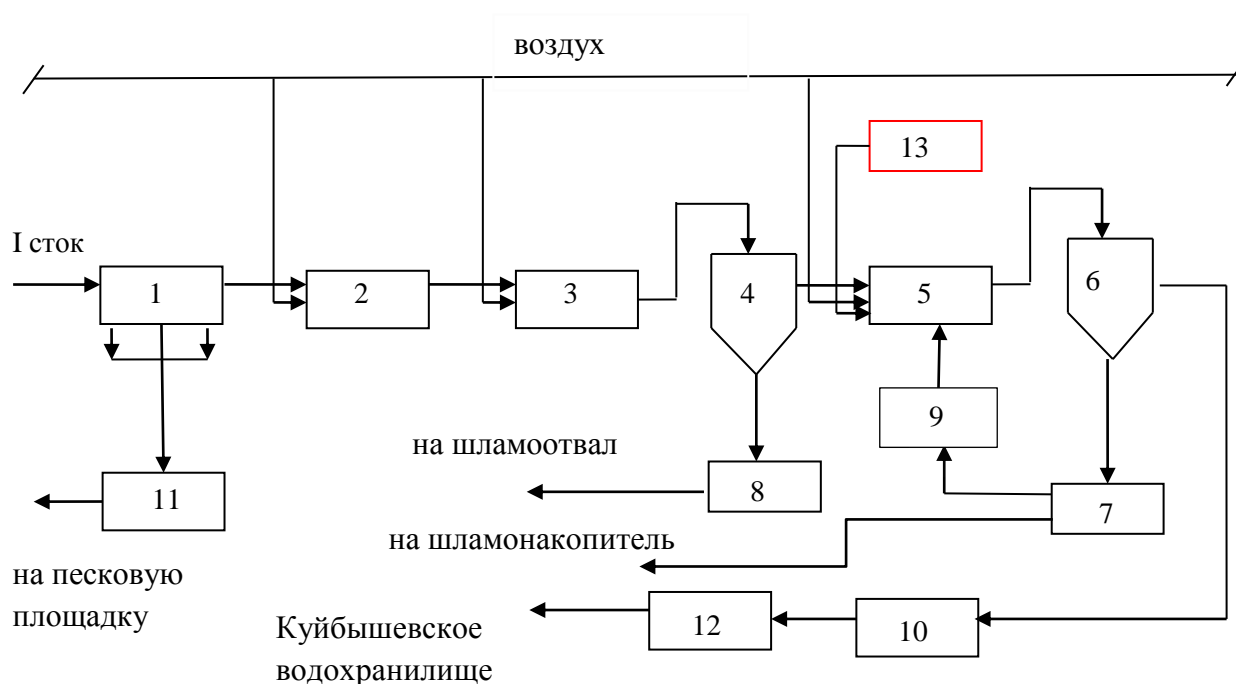


Рис. 2.15. Модифицированная технологическая схема очистки сточных вод

1 – песколовка, 2 – аэратор–усреднитель, 3 – смеситель, 4 – первичный отстойник, 5 – аэротенк–смеситель, 6 – вторичный отстойник, 7 – накопитель шлама и активного ила после вторичного отстойника, 8 – накопитель шлама после первичного отстойника, 9 – регенератор активного ила, 10 – резервуар–дезинфектор, 11 – бункер песка, 12– камера очищенных стоков, 13 –бункер хранения сырого карбонатного шлама.

Во втором и третьих коридорах аэротенка происходит смешивание сточных вод с активным илом, а также поглощение им различных примесей для последу-



ющего их окисления. Воздух подается в аэротенк по стальным трубам, распределяется через пористые фильтросные трубы по всему его объёму, перемешивает сточные воды с активным илом и насыщает их кислородом, необходимым для жизнедеятельности микроорганизмов.

Регенерация активного ила, то есть восстановление его поглощающей и окисляющей способности, протекающая в регенераторе 9, заключается в доокислении поглощенных в аэротенке примесей. Этот процесс протекает при интенсивной аэрации воздухом, подаваемым также через пористые фильтросные трубы, уложенные в два ряда.

Смесь сточных вод с илом из аэротенка 5 через примыкающий к нему канал по подземному трубопроводу поступает во вторичный радиальный отстойник 6 для отделения осадка от биологически очищенных сточных вод.

Осевший во вторичном отстойнике активный ил удаляется илонасосами, представляющих собой систему сосудов, установленных на подвижной форме. Осадок через сосуды поступает в горизонтальную трубу и под действием гидростатического давления удаляется в накопитель шлама и активного ила 7, из которого возвратный ил центробежным насосом, установленном в помещении иловой станции, подается в регенератор 9. Количество циркулирующего активного ила зависит от степени загрязненности сточных вод. После его регенерации активный ил подается в первый коридор аэротенка 5. В случае образования избыточного активного ила, материал перекачивается по трубопроводам в двухсекционный шламонакопитель, расположенный в поселке Отары Республики Татарстан. Сточные воды, осветленные во вторичных отстойниках 6, через периферийные круговые лотки поступают в резервуар-дезинфектор 10, и центробежным насосом откачиваются в камеру очищенных стоков 12, где происходит их разбавление чистой водой кратностью 1:28 и далее через рассеивающий выпуск поступают в Куйбышевское водохранилище.

При модернизации существующей схемы очистки сточных вод предприятия необходимо установить дополнительный бункер хранения сырого неосушенного шлама (влажность 60 %) 13. Шлам по транспортерной ленте дозируется в зону

аэрации аэротенка 5, где происходит биосорбционная очистка сточных вод. Капитальные затраты на реализацию незначительны, так как внедрение не требует реконструкции существующей технологической схемы. Это подтверждается и близостью географического расположения двух предприятий: Казанской ТЭЦ-1 и КЗСК [117].

При биосорбционном методе очистки, реализуемом в аэротенках, при минимальных капитальных вложениях достигается стабилизация системы очистки и высокие показатели качества очищенных сточных вод. Достоинством использования биосорбционных материалов также является простота их конструкции и условий эксплуатации [58].

Для корректировки дозирования отхода расчет массового расхода добавочного шлама производится по формуле (2.14):

$$D_{III}^{\partial об} = (1 - R_i) \cdot D_{III}^{\partial ф} \cdot q_v \quad (2.14)$$

где  $D_{III}^{\partial об}$  – массовый расход добавочного шлама, кг/ч;  $R_i$  – степень рециркуляции шлама и активного ила;  $D_{III}^{\partial ф}$  – эффективная доза шлама, равная 0,6 кг/м<sup>3</sup>,  $q_v$  – расчетный расход сточных вод, м<sup>3</sup>/ч.

В настоящее время в соответствии с регламентом БОС КЗСК после биологической очистки в аэротенках биоценоз активного ила попадает во вторичные отстойники, где происходит его разделение с очищенными сточными водами. Из вторичных отстойников уплотненный активный ил направляется в регенераторы, где при интенсивной аэрации проводится восстановление его метаболической активности. Регенератор конструктивно совпадает с аэротенком. После восстановления окислительной способности активного ила осуществляется его возврат в коридор аэротенка.

В предлагаемой технологии происходит совместная регенерация активного ила и шлама в регенераторах с последующим их возвратом в цикл биосорбционной очистки воды [118].

Существуют способы регенерации сорбентов, заключающиеся в их аэрации в воде. Некоторые виды сорбатов способны окисляться при температуре 25-30 °С и атмосферном давлении на 45-65 % [119,120].

На основании представленных источников предполагается подавать шлам, который является сорбционным материалом, на регенерацию совместно с активным илом в регенераторы, установленные на очистных сооружениях КЗСК. После реализации предлагаемой биосорбционной технологии шлам совместно с активным илом выносится во вторичные отстойники 6. Часть осадка направляется в регенератор 9, реализуется замкнутый цикл оборота осадка на очистных сооружениях с его регенерацией [121]. При этом возникает проблема утилизации избыточного активного ила совместно с карбонатным шламом.

В практике очистки сточных вод одной из важнейших является проблема утилизации и переработки осадков, а именно избыточного активного ила, который представляется потенциально химически и бактериологически опасным веществом. Однако, биоценоз активного ила содержит значительное количество биогенных веществ – азота, фосфора, калия. Наряду с органическими веществами и микроэлементами они определяют их удобрительную ценность [122]. Таким образом, осадки сточных вод, выделяемые на очистных станциях, можно использовать как ценное удобрение, значительно повышающее урожайность овощных, зерновых, плодово-ягодных и цветочно-кормовых культур [123].

С другой стороны, в Республике Татарстан существует проблема подщелачивания кислых почв, которые составляют приблизительно 1400,5 тыс. га. Химический состав шлама представлен, в основном, карбонатом кальция. Достаточно высокое содержание кальция в отходах водоподготовки позволяет использовать их в качестве минеральных удобрений для известкования кислых почв. Содержание тяжелых металлов и радиоактивных изотопов в шламе значительно ниже предельно-допустимых концентраций, что не может оказать отрицательного воздействия на окружающую природную среду, в том числе на состояние почвенного плодородия. Потребность почвы в известковании с достаточной для практических целей точностью определяется по обменной кислотности (рН солевой вытяжки).

При значении рН солевой вытяжки 4,5 и ниже потребность в известковании сильная, 4,6-5 — средняя, 5,1-5,5 — слабая и при рН больше 5,5 — отсутствует. Ориентировочные нормы внесения в почву карбонатного шлама и недопала извести можно определить по величине рН солевой вытяжки [124].

Введение полученной смеси шлама и активного ила позволяет одновременно решать проблему подщелачивания и насыщения почв полезными минеральными элементами [125]. Шлам совместно с активным илом может поступать на шламонакопитель.

Происходит снижение экологической нагрузки за счет эффективной утилизации осадка водоподготовки. Решается проблема снижения минерализации подземных вод, засоления и отчуждения почв, используемых для хранения отхода на ТЭС, улучшается гидрохимическое состояние окрестных водных объектов.

### **Выводы:**

Таким образом, карбонатный шлам может быть использован в качестве сорбционного материала при биосорбционной очистке промышленных сточных вод с участием микроорганизмов активного ила. Использование отхода энергетики позволяет решить несколько задач производственно-промышленного и энергетического комплексов:

1. Интенсифицировать процесс биологической очистки сточных вод, повышая показатели качества осветленной воды без изменения конструкции аппаратов.
2. Снизить значение илового индекса и предотвратить избыточный вынос взвешенных веществ после вторичного отстойника.
3. Сократить экономические затраты биологической очистной станции КЗСК.
4. Проводить эффективную утилизацию отходов ТЭС.

### **ГЛАВА 3. РЕГРЕССИОННЫЙ АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ КИНЕТИЧЕСКОЙ ЗАКОНОМЕРНОСТИ БИОСОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД**

Процесс биосорбционной очистки производственных сточных вод карбонатным шламом представляется эффективным для снижения концентрации фосфат-ионов, аммонийного азота, показателей БПК<sub>5</sub> и ХПК на основании серии экспериментальных исследований. Для выявления зависимостей степени эффективности очистки от введенной дозы шлама представлен регрессионный анализ опытных значений. С целью исключения влияния различных погрешностей составлено математическое описание кинетической зависимости процесса биосорбционной очистки по ХПК, представленное в главе 3.

#### **3.1. Регрессионный анализ экспериментальных данных**

Математическое описание биотехнологических процессов может быть решено посредством применения ряда упрощенных моделей. Возможный путь описания зависимости снижения концентрации различных показателей от введенной дозы карбонатного шлама заключается в математической модели биосорбционного процесса очистки, построенной по принципу так называемых моделей «черного ящика».

В соответствии с этой моделью на входе в объект, который принципиально не рассматривается иначе как линейные или нелинейные регрессионные уравнения, задают значения уровней входных факторов (начальных концентраций компонентов среды), на выходе – непосредственно значение параметра оптимизации. Между тем в ходе процесса имеет место закономерное изменение исследуемых характеристик.

Экспериментальное измерение показателей БПК<sub>5</sub>, ХПК, концентрации аммонийного азота, фосфат-ионов в сточных водах проводилось в трех аналитических повторностях для исключения влияния случайных ошибок.

Полученные экспериментальные данные по исследованию зависимости снижения концентрации исследуемых показателей от введенной дозы шлама были аппроксимированы, а также выполнен их корреляционный анализ. Результаты модельного опыта описываются уравнениями регрессии, которые были получены методом наименьших квадратов. При анализе рис 3.1 и 3.2 видно, что зависимости эффективности очистки вод от фосфат-ионов и показателя ХПК имеют линейный вид:

$$\mathcal{E} = k \cdot D_{\text{шл}} + b \quad (3.1)$$

где  $\mathcal{E}$ - эффективность очистки, %;  $D_{\text{шл}}$ - доза введенного шлама, мг/дм<sup>3</sup>;  $k$ ,  $b$  - коэффициенты линейного уравнения зависимостей изменения эффективности очистки стоков от введенной дозы карбонатного шлама.

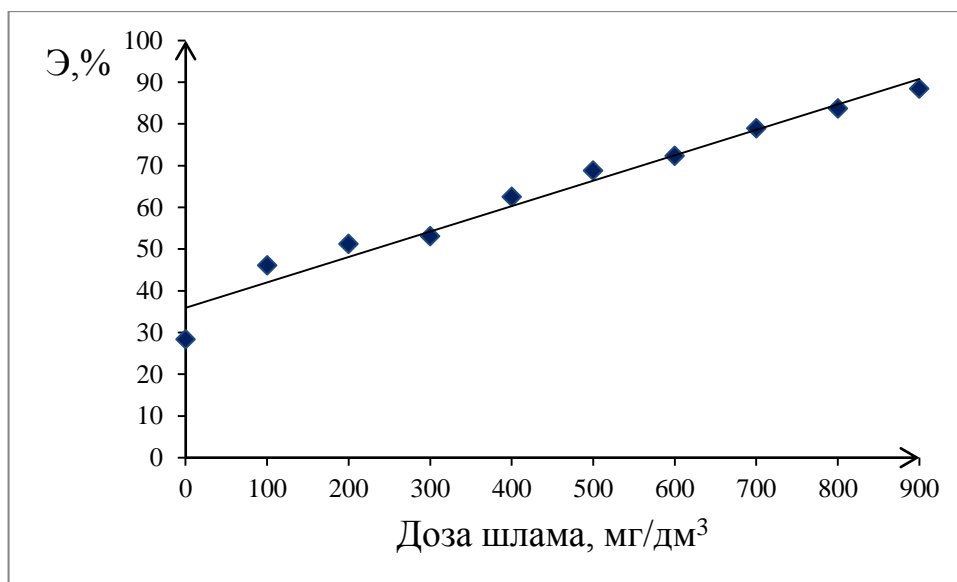


Рис. 3.1. Аппроксимация экспериментальных данных при снижении концентрации фосфат-ионов

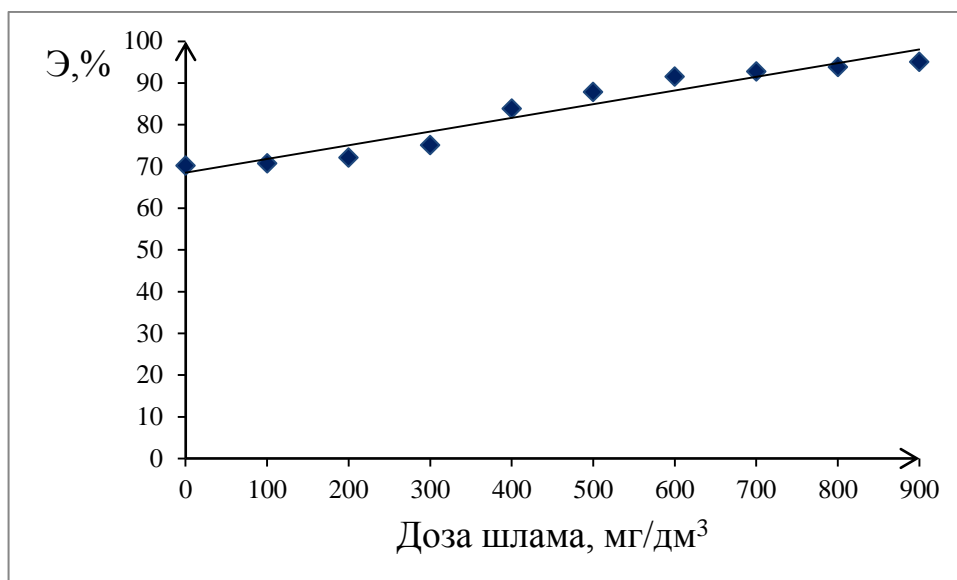


Рис. 3.2. Аппроксимация экспериментальных данных при снижении ХПК

Полученные уравнения регрессии сведены в общую таблицу 3.1, в которой приведены значения показателей достоверности аппроксимации, показывающие соответствие теоретической зависимости реальному распределению [126].

Таблица 3.1. Коэффициенты корреляции и коэффициенты линейного уравнения регрессии зависимостей эффектов очистки от введенной дозы шлама

Показатель	К	b	$Y=kx+b$	Показатель достоверности
$PO_4^{3-}$	6,09	29,78	$y = 6,09x + 29,78$	0,96
ХПК	3,28	65,20	$y = 3,28x + 65,20$	0,94

В соответствии с таблицей 3.1 показатели достоверности аппроксимации имеют высокие значения для обоих рассмотренных показателей, что подтверждает достоверность описания зависимостей линейными уравнениями. Высокое значение коэффициента корреляции по фосфат-ионам и ХПК свидетельствует о том, что эффективность очистки производственных сточных вод от данных загрязнений прямо пропорциональна введенной дозе шлама.

При рассмотрении зависимостей эффективности очистки от аммонийного азота и показателя БПК<sub>5</sub>, представленных на рисунках 3.3 и 3.4 видно, что функция имеет полиномиальный вид, описываемый уравнением (3.2):

$$\mathcal{E} = C_0 + C_1 \cdot D_{ш} + C_2 \cdot D_{ш}^2 + C_3 \cdot D_{ш}^3 \quad (3.2)$$

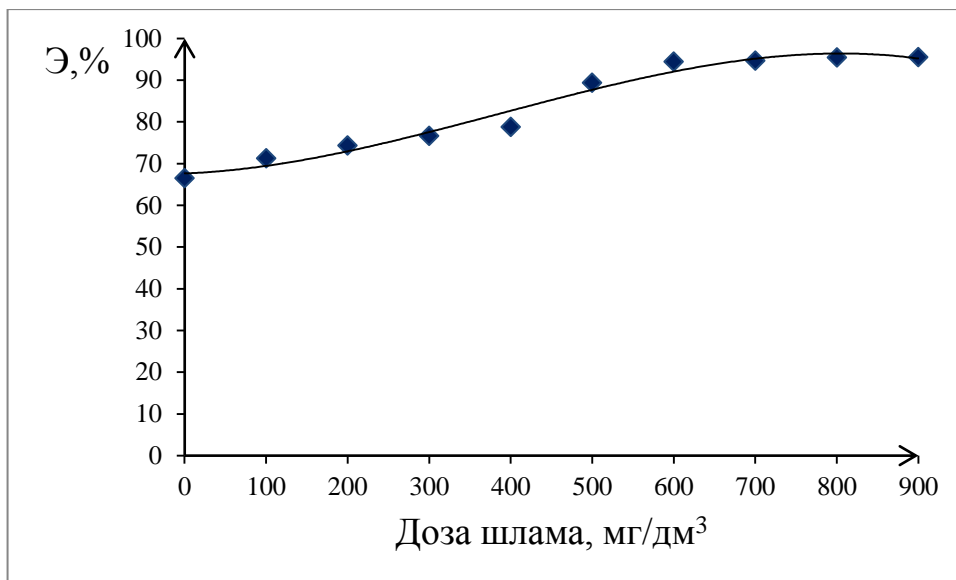


Рис. 3.3. Аппроксимация экспериментальных данных при снижении концентрации аммонийного азота

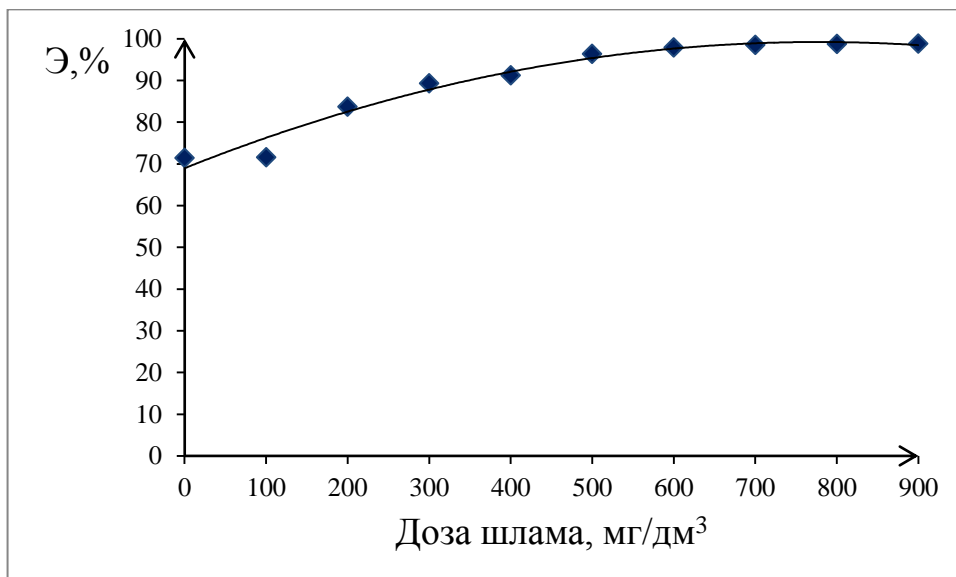


Рис. 3.4. Аппроксимация экспериментальных данных при снижении показателя БПК<sub>5</sub>



Полученные значения представлены в сводной таблице 3.2. Из представленных таблиц 3.1 и 3.2 видно, что коэффициент корреляции имеет высокие значения для всех исследуемых показателей качества сточных вод, что свидетельствует об удовлетворительном описании экспериментальных исследований выбранными зависимостями.

Таблица 3.2 Коэффициенты корреляции и коэффициенты полиномиального уравнения регрессии зависимостей эффектов очистки от введенной дозы шлама

Показатель	$C_0$	$C_1$	$C_2$	$C_3$	$Y = C_0 + C_1 \cdot x^1 + \dots$ $\dots + C_n \cdot x^n$	Показатель достоверности аппроксимации
$\text{NH}_4^+$	68,10	-1,81	1,44	-0,10	$y = -0,10 \cdot x^3 + 1,44 \cdot x^2 - 1,81 \cdot x + 68,10$	0,97
БПК <sub>5</sub>	60,69	8,78	-0,50	-	$y = -0,50 \cdot x^2 + 8,78x + 60,69$	0,97

### 3.2. Математическое описание процесса биосорбционной очистки сточных вод карбонатным шламом

Математическое моделирование любого биотехнологического процесса, аппарата или системы сводится к оценке скорости протекания биохимических процессов, которая определяется скоростью биохимической деятельности (роста) микроорганизмов в зависимости от одного или нескольких параметров среды, обеспечивающей протекание метаболических процессов.

Все изменения в системе подчиняются некоторым кинетическим зависимостям, которые являются по существу основой теории процесса культивирования микроорганизмов и биосинтеза продуктов метаболизма и являются объектами исследования кинетики биотехнологических процессов.

Кинетика биотехнологических процессов изучает закономерности изменения скорости роста микроорганизмов и биосинтеза продуктов метаболизма в зависимости от текущих концентраций субстратов, биомассы, продуктов метаболизма, температуры и рН среды [127].

Модель, описывающая кинетику процесса биохимического окисления активным илом загрязнений сточных вод КЗСК, состоит из следующих зависимостей (3.3-3.5):

$$\frac{dX}{dt} = \mu \cdot X - \hat{\mu} \cdot X \quad (3.3)$$

$$\mu = \mu_{\max} \frac{S}{K_s + S} \quad (3.4)$$

$$\hat{\mu} = K_g \quad (3.5)$$

где  $X$  – концентрация активного ила, г/дм<sup>3</sup>;  $t$  – время, ч;  $\mu$  – удельная скорость роста биомассы, мг/(г·ч);  $\hat{\mu}$  – удельная скорость отмирания биомассы в биотехнологическом процессе, мг/(г·ч);  $\mu_{\max}$  – максимальная скорость роста микроорганизмов при данных условиях, мг/(г·ч);  $K_s$  – константа полунасыщения, численно равная концентрации субстрата, при которой скорость роста культуры равна половине максимальной, кг/м<sup>3</sup>;  $K_g$  – константа Герберта, кг/м<sup>3</sup>.

Разность, представленная в уравнении (3.3) описывает процесс роста и отмирания микроорганизмов активного ила, так как после фазы интенсивного роста наступает его замедление с последующим отмиранием микроорганизмов.

Уравнение (3.4) представляет собой широко известную модель Моно, основанную на ферментативной кинетике протекающих в клетках биохимических превращений.

Без учета вымывания клеток рост биомассы описывается уравнением:

$$\frac{dX}{dt} = X(\mu) \quad (3.6)$$

Для микробиологических систем величина, лимитирующая рост, это – концентрация субстрата. Наиболее распространенная форма записи, учи-

тывающая насыщение скорости роста культуры по питательному субстрату, предложенная Моно [128]:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{\mu_m \cdot S}{K_s + S} X \quad (3.7)$$

Уравнение (3.5) определяется в соответствии с зависимостью Герберта. В этом уравнении принято, что удельная скорость отмирания биомассы является постоянной величиной.

Таким образом, процесс биохимического окисления органических загрязнений активным илом описывается дифференциальным уравнением:

$$\frac{dX}{dt} = \mu_{\max} \cdot \frac{S}{K_s + S} X - K_g \cdot X \quad (3.8)$$

Уравнение включает в себя процесс роста – уравнение Моно, учитывающее влияние на рост микроорганизмов концентрации субстрата и процесс отмирания микроорганизмов, описывающийся уравнением Герберта, в котором принимается условие постоянства отмирания биомассы.

Предположим, что прирост биомассы пропорционален убыли субстрата (3.9)[128]:

$$\frac{dX}{dt} = -\frac{1}{\alpha} \frac{dS}{dt} \quad (3.9)$$

Тогда получим уравнение (3.10) и (3.11):

$$\alpha = \frac{1}{Y}$$

$$\frac{dS}{dt} = -\alpha \frac{dX}{dt} \quad (3.10)$$

$$R_{\text{БО}} = \frac{dS_{\text{БО}}}{dt} = -\frac{1}{Y} \left[ \frac{\mu_{\max} \cdot S \cdot X}{K_s + S} - K_g \cdot X \right] \quad (3.11)$$

где  $\alpha^{-1}$  – экономический коэффициент, показывающий, какая часть поглощенного субстрата идет на приращение биомассы;  $Y$  – экономический коэффициент.

Знак «минус» в правой части уравнения (3.11) свидетельствует о том, что скорость потребления загрязнений в процессе биоокисления положительна лишь в случае убыли концентрации субстрата в среде.

Помимо процесса биохимического окисления активным илом значительный вклад в процесс биосорбции сточных вод вносит адсорбционная очистка, которая происходит на поверхности карбонатного шлама и на хлопьях активного ила.

При физической адсорбции скорость взаимодействия молекулы адсорбата с центром адсорбции очень велика и скорость адсорбции, особенно в пористых адсорбентах, определяется диффузией. В соответствии с принципом лимитирующей стадии реакции возможны три критических режима адсорбционного процесса: подвод вещества из ядра потока к внешней поверхности гранул адсорбента (или внешне-диффузионный процесс), миграция молекул в пористой структуре адсорбента (или внутренне-диффузионный процесс) и смешанный процесс. Во внешнедиффузионной области скорость массопереноса в основном определяется интенсивностью турбулентности потока, которая, в первую очередь, зависит от скорости жидкости. Во внутридиффузионной области интенсивность массопереноса зависит от вида и размеров пор адсорбента, форм и размера его зерен, размера молекул адсорбирующихся веществ, коэффициента массопередачи [129]. Значения коэффициентов переноса в стадиях равны и процесс рассматривается как смешанно-диффузионный.

Уравнение кинетики смешанно-диффузионного процесса при адсорбции шламом описывается следующей зависимостью:

$$\frac{dS_{III}}{dt} = \beta_2 \cdot (S - S_2^*) \quad (3.12)$$

где  $\beta_2$  – общий коэффициент массопередачи субстрата из жидкости в зерно шлама,  $s^{-1}$ ;  $S$ - текущая концентрация адсорбтива в потоке,  $mg/dm^3$ ;  $S_2^*$  - концентрация адсорбата в потоке равная равновесной концентрации в адсорбенте,  $mg/dm^3$ .

Общий коэффициент массопередачи является величиной, обратной общему сопротивлению в системе, которое складывается из сопротивления внешней массоотдачи и сопротивления внутренней массоотдачи, так как при расчете кинетики

адсорбции используется правило аддитивности сопротивлений. Также в число сопротивлений включается сопротивление, эквивалентное продольным квазидиффузионным эффектам, то есть факторам, понижающим эффективность массообмена из-за неидеальной структуры потока в зернистом слое адсорбента. Уравнение аддитивности сопротивлений:

$$\frac{1}{\beta_1} = \frac{1}{\beta_{\text{ж}}} + \frac{1}{\beta_{\text{т}}} + \frac{1}{\beta_{\text{пд}}} \quad (3.13)$$

где  $\beta_{\text{т}}$  и  $\beta_{\text{ж}}$  – коэффициенты массопереноса соответственно в твердой и жидкой фазах,  $\text{с}^{-1}$ ;  $\beta_{\text{пд}}$  – коэффициент массоотдачи, эквивалентный продольно-диффузионным эффектам,  $\text{с}^{-1}$ .

При «ленгмюровской» изотерме адсорбции, как показали Тодес и Биксон, для сопротивления, обусловленного продольно диффузионными эффектами, справедливо следующее уравнение (3.14) [130]:

$$1/\beta_{\text{пд}} = D^*/W^2 \quad (3.14)$$

где  $W$  – скорость потока,  $\text{м/с}$ ;  $D^*$  – коэффициент продольной диффузии.

Коэффициент  $D^*$  находится экспериментальным путем. Однако приближенно коэффициент диффузии можно определить:

$$D^* = Kr^2/\pi^2\tau_{0,5}, \quad (3.15)$$

где  $r$  – радиус гранулы шлама;  $K$  – коэффициент, зависящий от формулы гранул;  $\tau_{0,5}$  – время полуотработки адсорбционной емкости, то есть промежуток времени, прошедший от начала опыта от того момента, когда количество адсорбированного вещества достигнет 50 % от равновесной адсорбционной способности [131].

Коэффициент массопередачи в твердом теле определяется интенсивностью переноса адсорбтива внутри зерна и записывается в виде

$$\beta_{\text{т}} = 4\pi^2 D/d_s, \quad (3.16)$$

где  $D$  – коэффициент молекулярной диффузии,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;  $d_s$  – эквивалентный диаметр зерен слоя,  $\text{м}$ .

Коэффициент массопереноса процесса при адсорбционной очистке в слое адсорбента в жидкой фазе  $\beta_{\text{ж}}$  определяется по формуле (3.17):

$$\beta_{\text{ж}} = \frac{Sh \cdot D}{d_3} \quad (3.17)$$

Для нахождения коэффициента массопереноса в жидкой фазе необходимо определить критерий Шервуда, описываемый эмпирической формулой (3.18) [132]

$$Sh = 2 + 0,6 Re^{0,5} \cdot Pr^{\frac{1}{3}} \quad (3.18)$$

где  $Re$  – критерий Рейнольдса,  $Pr$  – критерий Прандтля.

Критерии Рейнольдса и Прандтля определяются по следующим соотношениям (3.19) и (3.20):

$$Re = \frac{u_{\text{ос}} \cdot d_3}{\nu} \quad (3.19)$$

$$Pr = \frac{\nu}{D} \quad (3.20)$$

где  $\nu$  – коэффициент кинетической вязкости жидкости,  $u_{\text{ос}}$  – скорость осаждения частицы шлама, принимаемая условно равной скорости пузыря  $u_{\text{ос}} \cong u_{\text{п}} = 0,25$  м/с.

Зависимость изменения концентрации загрязнений по времени, определяемая адсорбцией загрязнений активным илом определяется аналогичным образом по формуле (3.21):

$$\frac{dS_{\text{АИ}}}{dt} = \beta_1 \cdot (S - S_1^*) \quad (3.21)$$

где  $\beta_1$  – общий коэффициент массопереноса субстрата из жидкости в хлопок активного ила,  $\text{с}^{-1}$ ;  $S$  – текущая концентрация адсорбтива в потоке,  $\text{мг/дм}^3$ ;  $S_1^*$  – концентрация адсорбата в потоке, равновесная средней концентрации его в адсорбенте,  $\text{мг/дм}^3$ .

Для уточнения кинетических констант использована надстройка «Поиск решения» табличного процессора MS Excel, базовой моделью в которой является модель вида «целевая ячейка – изменяющаяся ячейка – ячейка ограничения». Данная надстройка позволяет определить, при каких значениях указанных влия-

ющих ячеек формула в целевой ячейке принимает минимальное значение. Для идентификации кинетических констант использован метод Ньютона [102].

Таким образом, в качестве адекватного описания кинетической зависимости процесса биосорбции карбонатным шламом предлагается модель, которая представлена следующими уравнениями (3.11), (3.12), (3.21), (3.22) [133]:

$$R_{\text{БО}} = \frac{dS_{\text{БО}}}{dt} = -\frac{1}{Y} \left[ \frac{\mu_{\text{max}} \cdot S \cdot X}{K_s + S} - K_g \cdot X \right] \quad (3.11)$$

$$R_{\text{Ш}} = \frac{dS_{\text{Ш}}}{dt} = \beta_2 \cdot (S - S_2^*) \quad (3.12)$$

$$R_{\text{АИ}} = \frac{dS_{\text{АИ}}}{dt} = \beta_1 \cdot (S - S_1^*) \quad (3.21)$$

$$\frac{dS}{dt} = -R_{\text{БО}} - R_{\text{АИ}} - R_{\text{Ш}} \quad (3.22)$$

Данные, полученные в результате численного моделирования биосорбционной очистки сточных вод по показателю ХПК представлены на рисунке 2.5 совместно с экспериментальными значениями.

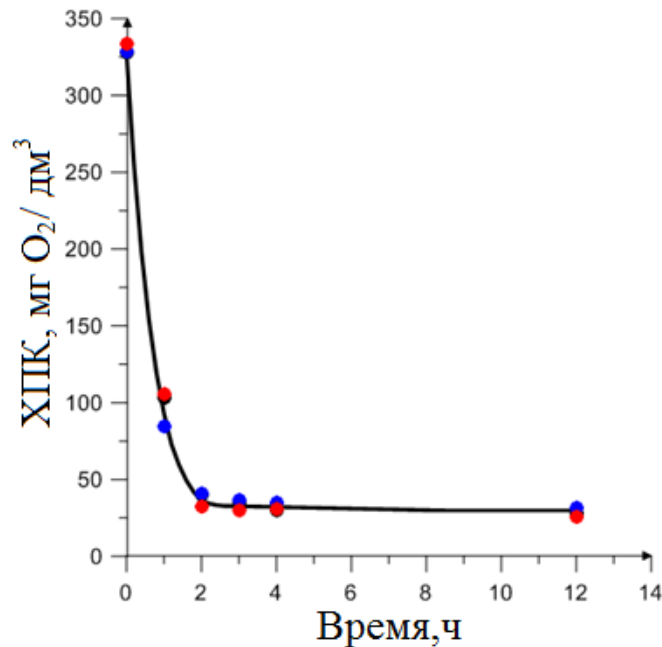


Рис. 2.5. Результаты математического описания кинетической зависимости биосорбционной очистки сточных вод по показателю ХПК

( — биосорбционная очистка сточных вод шламом;  
● — экспериментальные данные)

Полученное математическое описание процесса биосорбционной очистки сточных вод шламом ТЭС по показателю ХПК хорошо согласуется с экспериментальными кинетическими исследованиями. Относительная ошибка не превышает 10 %.

**Вывод:**

Математическое описание, основанное на базовых уравнениях кинетики биохимической и адсорбционной очистки сточных вод удовлетворительно описывает экспериментальные исследования, что свидетельствует о достоверности результатов опытов и возможности использования уравнений для моделирования динамики биосорбционной очистки карбонатным шламом загрязняющих веществ, находящихся в стоке КЗСК.



## **ГЛАВА 4. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА ЭКОНОМИЧЕСКОГО И ЭКОЛОГИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА БИОСОРБЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД**

Произведен расчет экономической эффективности от внедрения биосорбционной технологии путем сопоставления затрат и доходов, полученных КЗСК, рассчитан предотвращенный экологический ущерб при использовании биосорбционной технологии очистки сточных вод карбонатным шламом.

### **4.1. Расчет предотвращенного экологического ущерба при внедрении биосорбционной технологии очистки сточных вод карбонатным шламом**

К природоохранным мероприятиям относятся все виды хозяйственной деятельности, направленные на снижение и ликвидацию отрицательного антропогенного воздействия на окружающую природную среду, сохранение, улучшение и рациональное использование природно-ресурсного потенциала страны: строительство и эксплуатация очистных и обезвреживающих сооружений и устройств, развитие малоотходных и безотходных технологических процессов и производств, размещение предприятий и систем транспортных потоков с учетом экологических требований, рекультивация земель, меры по борьбе с эрозией почв, по охране и воспроизводству флоры и фауны, охране недр и рациональному использованию минеральных ресурсов [134].

Экономическая оценка предотвращенного экологического ущерба  $Y_{\text{п}}$  от сокращения объема загрязняющих веществ, сбрасываемых со сточными водами в водные объекты, определяется в соответствии с [135].

Оценка величины предотвращенного ущерба от загрязнения водной среды проводится на основе региональных показателей удельного ущерба, представляющих собой удельные стоимостные оценки ущерба на единицу (1 условную тонну) приведенной массы загрязняющих веществ.

Расчетные формулы имеют следующий вид (4.13):

$$Y_{\Pi} = \sum_{j=1}^n Y_{удrj}^B \cdot M_r^B \cdot K_3^B \cdot J_{\Delta} \quad (4.13)$$

где  $Y_{\Pi}$  - эколого-экономическая оценка величины предотвращенного ущерба водным ресурсам в рассматриваемом  $r$ -том регионе, (далее - предотвращенный ущерб), тыс. руб./год;  $Y_{удrj}^B$  - показатель удельного ущерба (цены загрязнения) водным ресурсам, наносимого единицей (условная тонна) приведенной массы загрязняющих веществ на конец расчетного периода для  $j$ -го водного объекта в рассматриваемом  $r$ -том регионе, руб./усл. тонну;  $\Delta M_r^B$  - приведенная масса загрязняющих веществ, снимаемых (ликвидируемых) в результате природоохранной деятельности и осуществления соответствующих водоохранных мероприятий в  $r$ -том регионе в течение расчетного периода, тыс.усл.тонн/год;  $K_3^B$  - коэффициент экологической ситуации и экологической значимости состояния водных объектов по бассейнам основных рек, определяется в соответствии с Постановлением Правительства РФ от 12 июня 2003 г. № 344;  $J_{\Delta}$  - индекс-дефлятор по отраслям промышленности, устанавливаемый Минэкономки России на рассматриваемый период.

$$M_r^B = M_1^B - M_2^B \quad (4.14)$$

где  $M_1^B$ ,  $M_2^B$  - приведенная масса сброса загрязняющих веществ в водные объекты рассматриваемого региона, соответственно, на начало и конец расчетного периода, тыс.усл.тонн;

Также в соответствии с Постановлением Правительства РФ от 12 июня 2003 г. № 344 «О нормативах платы за выбросы в атмосферный воздух загрязняющих веществ стационарными и передвижными источниками, сбросы загрязняющих веществ в поверхностные и подземные водные объекты, размещение отходов производства и потребления» следует в качестве множителя рассматривать коэффициент, учитывающий экологические факторы (состояние водных объектов), по бассейнам морей и рек, равный 1,35.

Приведенная масса загрязняющих веществ для  $k$ -го конкретного объекта или направления водоохранной деятельности в регионе рассчитывается по формуле (4.15):

$$M_k^B = \sum_{j=1}^N m_i^B \cdot K_{\text{э}i}^B \quad (4.15)$$

где:  $m_i^B$  - масса фактического сброса  $i$ -го загрязняющего вещества или группы веществ с одинаковым коэффициентом относительной эколого-экономической опасности в водные объекты рассматриваемого региона, т/год;  $K_{\text{э}i}^B$  - коэффициент относительной эколого-экономической опасности для  $i$ -го загрязняющего вещества или группы веществ (приложение 1);  $i$  - номер загрязняющего вещества или группы веществ;  $N$  - количество учитываемых загрязняющих веществ.

Расчетным путем установлено, что приведенная масса загрязняющих веществ, ликвидируемых в результате природоохранной деятельности, составляет 1,0501 усл.т./год.

$$U_{\text{удл}j}^B = 7612,1 \text{ руб/т}; K_{\text{э}}^B = 1,9 \cdot 1,35; J_{\text{д}} = 7,988.$$

$$U_{\text{п}} = 7612,1 \cdot 1,0501 \cdot 1,9 \cdot 7,988 \cdot 1,35 = 163787,5 \text{ руб/год}$$

Таким образом, предотвращенный экологический эффект водоему Куйбышевского водохранилища оценен в 167 тыс. руб/год.

## 4.2. Расчет экономического эффекта

### биосорбционной технологии очистки сточных вод карбонатным шламом

Износ оборудования и строительных конструкций очистных сооружений в настоящее время в среднем приближается к 90 %, так как большая часть существующих станций очистки сточных вод были введены в эксплуатацию в 60-70х годах прошлого века. Экологические нормативы, действующие в настоящее время в РФ, серьезно ужесточены по сравнению с существовавшими в Советском Союзе. Все это приводит к тому, что большинство очистных сооружений не справляются с очисткой сточных вод, и по большинству показателей нормативно допустимый сброс станций очистки превышен многократно.

Экономическое обоснование водоохраных мероприятий производится в соответствии с [136] путем сопоставления экономических результатов этих мероприятий с затратами, необходимыми для их осуществления.

В соответствии с проведенными исследованиями оптимальная доза шлама для введения в аппарат биологической очистки составляет  $600 \text{ мг/дм}^3$ . Все виды экономических показателей рассчитываются в соответствии с данной концентрацией введенного шлама.

#### 1. Расчет капитальных вложений.

К капитальным вложениям отнесены затраты на покупку и установку бункера для хранения шлама и транспортерной ленты для введения материала в производственный аэротенк.

##### 1.1. Покупка и установка бункера для хранения карбонатного шлама

В соответствии с проведенными исследованиями целесообразно введение влажного шлама ( $W=60\%$ ), а следовательно для хранения месячного запаса отхода необходимо возвести бункер, рассчитанный на хранение  $920,4 \text{ т}$  мокрого материала. В этом случае объем бункера составляет:

$$V_6 = 1,2 \cdot \frac{m}{\rho} = 1,2 \cdot \frac{920}{2,7} = 405,7 \text{ м}^3 \quad (4.1)$$

где  $V_6$  – объем бункера,  $\text{м}^3$ ,  $m$  – масса шлама,  $\text{кг}$ ,  $\rho$  – плотность вводимого шлама,  $\text{кг/м}^3$ . Формула учитывает 20%-ный запас объема.

Цена бункера для хранения мокрого шлама находится по формуле (4.2):

$$Ц = C_m + C_p + C_k \quad (4.2)$$

где  $Ц$  – цена оборудования,  $\text{руб.}$ ;  $C_m$  – стоимость материала,  $\text{руб.}$ ;  $C_p$  – стоимость строительно-монтажных работ,  $\text{руб.}$ ;  $C_k$  – стоимость конструктивных особенностей,  $\text{руб.}$

Предполагается установка открытого бункера кубической формы полуподземного типа с длиной ребра:

$$l = \sqrt[3]{V_6} = 7,4 \text{ м} \quad (4.3)$$

Тогда общая площадь бункера будет составлять:

$$S = 5 \cdot l^2 = 273,8 \text{ м}^2$$

Бункер предполагается выполнить из железобетона. Стоимость материала находим по формуле (4.4):

$$C_M = M_a \cdot C_M \quad (4.4)$$

где  $M_a$  – масса аппарата, кг;  $C_M$  – цена тонны материала, руб.

В таком случае, объем, занимаемый железобетоном при выполнении бункера кубической формы с диаметром стенки равном  $d=100\text{мм}=10$  см, будет определяться по формуле (4.5):

$$V_M = 8 \cdot l \cdot d^2 + 4 \cdot d^3 + S \cdot d^3 \quad (4.5)$$

$$V_M = 8 \cdot 7,4 \cdot 0,1^2 + 4 \cdot 0,1^3 + 273,8 \cdot 0,1 = 27,976 \text{ м}^3$$

Предлагается использовать монолитный железобетон марки (М-300), на 1 кв. 2013 года стоимость его  $1 \text{ м}^3$  равна 4000,0 - 4500,0 руб. Для армирования применяем арматуру марки А-III, диаметром 12-14мм, стоимость 1 т арматуры марки А-III составляет 30 000 руб/т. Для  $1 \text{ м}^3$  бетона необходимо 0,07 т арматуры. Тогда

$$27,98 \cdot 4500 + (27,98 \cdot 0,07 \cdot 30000) = 181947 \text{ руб.}$$

При возведении бункера следует учесть необходимость его гидроизоляции. Для расчета выбрана проникающая гидроизоляция «Пенетрон адмикс» стоимостью 135 руб/кг, с учетом расхода 4 кг гидроизоляции на  $1 \text{ м}^3$  бетона.

Общая стоимость гидроизоляции составит  $C_{Г} = 15107,04$  руб.

Стоимость выполнения работы составляет  $C_{Р} = 6631$  руб.

Таким образом, цена бункера будет равна:

$$C_1 = C_M + C_P + C_G = 181947 + 15107,04 + 6631 = 203685,04 \text{ руб.}$$

Для подачи шлама в бункер будет использоваться грузовой транспорт, с возможностью выгрузки материала.

1.2. Покупка транспортерной ленты для введения шлама в аэротенк.

В соответствии с техническим решением предполагается, что шлам будет транспортироваться с помощью транспортной ленты для средних условий эксплуатации, выполненной из резины типа 2 М ГОСТ 20-85, морозостойкой для эксплуатации при температуре от  $-60^{\circ}\text{C}$  до  $+60^{\circ}\text{C}$ . Лента предназначена для транспортирования глины, цемента мягких пород и других малоабразивных материалов кусками до 150 мм, руд черных и цветных металлов, крепких горных пород кусками до 100 мм, известняка, доломита, кокса, агломерата, шихты, концентрата рудного и других высокоабразивных и абразивных материалов кусками размером до 150 мм. Ширина ленты - 1600 мм; длина транспортной ленты - 5 м. Стоимость ленты составляет 3380 руб за  $1\text{ м}^2$ .

Цена материала:  $C_M = 5 \cdot 3380 = 16900$  руб.

Стоимость работ по установке определяется по формуле (4.6) и составит 11266,67 руб.

$$C_P = \frac{2}{3} \cdot C_M \quad (4.6)$$

Таким образом, цена транспортной ленты будет равна:

$$C_2 = C_M + C_P = 16900 + 11266,67 = 28166,67 \text{ руб}$$

Общие капитальные вложения составляют суммарные затраты на покупку и установку бункера для хранения шлама и транспортной ленты

$$K_3 = \sum_1^2 C = 203685,04 + 28166,67 = 231851,71 \text{ руб.}$$

## 2. Эксплуатационные затраты.

В случае реализации предложенного метода эксплуатационные затраты, необходимые для функционирования новой технологии в водоохранной системе будут следующие.

### 2.1. Транспортировка материала

Транспортировка влажного шлама от КТЭЦ-1 до КЗСК будет осуществляться грузовым транспортом. За год применения технологии понадобится  $M = 920,4$  т мокрого материала. Следовательно, с учетом вместимости грузового

транспорта равной  $V_m = 14$  т и затрат на горючие и смазочные материалы, затраты на транспортировку  $Tr$  будут приближенно рассчитаны по формуле (4.7). Также закладывается сумма на дополнительные непредвиденные расходы (Д).

$$Tr_1 = \frac{M}{V_m} \cdot C_{гсм} + Д = \frac{920,4}{14} \cdot 550 + 50000 = 86935 \text{ руб/год} \quad (4.7)$$

## 2.2. Закупка шлама на КТЭЦ-1

В связи с тем, что шлам на энергообъектах рассматривается в качестве отхода производства, данный вид затрат будет равен нулю.

## 2.3. Заработная плата сотрудникам КЗСК

В связи с тем, что на предприятии КЗСК имеет место повременно-премиальная система выплат заработной платы, то данный вид затрат не учитывается.

## 2.4. Амортизационные отчисления

Амортизационные отчисления при расчете экономического обоснования объектов очистных сооружений рассчитываются по формуле (4.8):

$$AO = 0,12 \cdot K3 = 27822,20 \text{ руб/год.} \quad (4.8)$$

## 2.5. Электрозатраты

В данном технико-экономическом обосновании энергозатраты расходуются только на перенос шлама с помощью транспортерной ленты в резервуар, что составляет менее 0,0001% от предложенных затрат, поэтому значение во внимание не принимается.

2.6. Транспортировка отработанного шлама совместно с активным илом на рекультивацию земель.

Затраты на транспортировку материала не учитываются, так как предполагается совместное поступление шлама и активного ила в шламонакопитель.

Суммарные эксплуатационные затраты за год определяются по формуле (4.9):

$$\text{ЭЗ} = Tr_1 + Tr_2 + AO \quad (4.9)$$

и составляют:

$$\text{ЭЗ} = 86935 + 27822 + 210160 = 114757 \text{ руб/год}$$

### 3. Определение приведенных затрат на водоохранное предприятие

Этот показатель характеризует затраты, которые необходимо сделать для реконструкции и модернизации очистных сооружений, систем многократного использования отработавшей в технологии воды (оборотные, последовательные, повторные, замкнутые системы технического водоснабжения) для сокращения сброса загрязняющих веществ в водный объект. Сокращение сброса загрязняющих веществ в водный объект, соответственно, снизит ущерб, наносимый водопользователем водной экосистеме.

Показатель DЗ за год определяется по формуле

$$DЗ = E \cdot KЗ + \text{ЭЗ} \quad (4.10)$$

где  $E$  – нормативный коэффициент, принимаемый равным  $E = 0,02$ .

$$DЗ = 231851,71 \cdot 0,02 + 114757 = 119394 \text{ руб/год.}$$

### 4. Определение предотвращенного водоохранными мероприятиями ущерба и годового экономического эффекта:

Величина чистого экономического эффекта определяется как разница между годовым экономическим результатом водоохранных мероприятий и приведенными затратами:

$$DU = \text{Э}_p - DЗ. \quad (4.11)$$

За экономический результат водоохранных мероприятий ( $\text{Э}_p$ ) принимается величина предотвращенного экологического ущерба от загрязнения водного объекта ( $Y_n$ ) с учетом прироста ранее упущенной выгоды ( $\Pi$ ). Данная величина определяется по формуле (4.12)

$$\text{Э}_p = Y_n + \Pi \quad (4.12)$$

Прирост упущенной выгоды ( $\Pi$ ) включает:

- получение дополнительной продукции (дополнительной прибыли);
- уменьшение годовых издержек у водопользователя от улучшения качества воды водного объекта в результате проведения водоохранных мероприятий;
- дополнительные поступления в бюджеты всех уровней.



В экспертных оценках этот показатель принимается в размере 10% от  $Y_{\text{п}}$ .

Тогда значение показателя прироста упущенной выгоды

$$П = 0,1 \cdot Y_{\text{п}} = 0,1 \cdot 163787 = 16378 \text{ руб/год}$$

Таким образом, годовой экономический результат водоохранных мероприятий рассчитывается по формуле (4.12) и составляет

$$\mathcal{E}_p = 163787 + 16378 = 180166 \text{ руб/год}$$

Чистый экономический эффект в соответствие с формулой (4.11) будет равен:

$$DU = 530166 - 180166 = 60772 \text{ руб/год}$$

Срок окупаемости ( $T$ ) капитальных вложений в водоохранные мероприятия рассчитывается по формуле (4.16):

$$T = \frac{KЗ}{DU} \quad (4.16)$$

и составляет:

$$T = \frac{231851}{60772} = 3,8 \text{ года.}$$

Таким образом, биосорбционная очистка сточных вод карбонатным шламом является рентабельной технологией и обладает видимым экономическим эффектом для КЗСК.

### **Выводы:**

Предлагаемая биосорбционная технология очистки сточных вод карбонатным шламом представляется рентабельной для внедрения на КЗСК. Капитальные затраты КЗСК при внедрении технологии являются незначительными и составят 232 тыс. руб., эксплуатационные затраты также невысокие – 114 тыс. руб/год. Годовой экономический эффект является положительным и равен 180 тыс. руб/год. Срок окупаемости предлагаемой технологии составит 3,8 года.

Размер предотвращенного экологического ущерба водоему Куйбышевского водохранилища Республики Татарстан, используемого для сброса очищенных сточных вод, составляет 163 тыс. руб./год. Внедрение биосорбционной техноло-

гии сократит сброс вредных примесей в природный водоем Куйбышевского водохранилища в размере около 1,05 т/год.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На основании данных экологического мониторинга сточных вод КЗСК выявлены приоритетные загрязняющие вещества, к которым относятся фосфат-ионы, аммонийный азот, ХПК, БПК<sub>5</sub>.

2. С использованием предложенного способа очистки сточных вод КЗСК в сточных водах снижается концентрация фосфат-ионов на 72 %, аммонийного азота на 94 %, значения БПК<sub>5</sub> на 98 %, ХПК на 91 % при оптимальной дозе шлама 600 мг/дм<sup>3</sup>.

3. С использованием методов регрессионного анализа описана зависимость изменения концентрации загрязняющих веществ в сточных водах от количества вносимого шлама и найдена оптимальная доза для реальных сточных вод КЗСК.

4. Для решения задачи ресурсосбережения и повышения качества очистки сточных вод КЗСК модернизирована технологическая схема процесса очистки сточных вод путем введения бункера хранения шлама, дозируемого в аэротенк.

5. Получены экспериментальные кинетические кривые изменения показателей качества очистки сточных вод, на основании которых разработано математическое описание биосорбционной очистки сточных вод при условии интенсивной аэрации.

6. Произведен расчет экономической эффективности, основанный на сопоставлении затрат и доходов от внедрения предлагаемых технологий. Годовой экономический эффект при внедрении биосорбционной технологии на КЗСК составит 180 тыс. руб./год.

7. Оценен размер предотвращенного экологического ущерба водоему, используемому для сброса очищенных сточных вод, который составляет 167 тыс. руб./год.

**БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК**

1. Поташников Ю.М. Утилизация отходов производства и потребления. Тверь: Издательство ТГТУ, 2004. 107 с.
2. Шевцов К.К. Охрана окружающей природной среды в строительстве. М.: Высш. шк., 1994. 240 с.
3. Медведев В.Т. Инженерная экология. М.: Гардарики, 2002. 687 с.
4. Дворкин Л.И., Дворкин О.Л. Строительные материалы из отходов промышленности. Ростов н/Д.: Феникс, 2007. 368 с.
5. Инженерно-экологический справочник / под ред. А.С. Тимонина. Калуга: Издательство Н. Бочкаревой, 2003. Т.3. 1024 с.
6. Лобачева Г.К. Состояние вопроса об отходах и современных способах их переработки. Волгоград: Изд-во ВолГУ, 2005. 176 с.
7. Ветошкин А.Г. Защита литосферы от отходов. Пенза: Изд-во Пенз. гос. ун-та, 2005. 182 с.
8. Найман С.М. Твердые отходы и их переработка. Казань: КГЭУ, 2006. 332 с.
9. Громогласов А.А. Водоподготовка. Процессы и аппараты. М.: Атомиздат, 1977. 325 с.
10. Василенко Л.В., Никифоров А.Ф., Лобухина Т.В. Методы очистки промышленных сточных вод. Екатеринбург: Урал. гос. лесотехн. университет, 2009. 174 с.
11. Гужулев Э.П., Шалай В.В., Гриценко В.И. Водоподготовка и водно-химические режимы в теплоэнергетике. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2005. 384с.
12. Водоподготовка: Справочник / С.Е. Беликов. М.: Аква-Терм, 2007. 240 с.
13. Справочник по водоподготовке котельных установок / О.В. Лившиц. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Энергия, 1976. 288 с.

14. Беспалов В.И., Беспалова С.У., Вагнер М.А. Природоохранные технологии на ТЭС. Томск: Издательство томского политехнического университета, 2007. 240 с.
15. Водоподготовка и водный режим энергообъектов низкого и среднего давления. Справочник / под ред. Ю.М. Кострикина [и др.]. М.: Энергоатомиздат, 1990. 252 с.
16. Рябчиков Б.Е. Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования. М.: ДеЛи принт, 2004. 328 с.
17. Инженерно-экологический справочник / под ред. А.С. Тимонина. Калуга: Издательство Н. Бочкаревой, 2003. Т.2. 884 с.
18. Стерман Л.С., Покровский В.Н. Физические и химические методы обработки воды на ТЭС. М.: Энергоатомиздат, 1991. 328 с.
19. Михалева З.А., Коптев А.А., Таров В.П. Методы и оборудование для переработки сыпучих материалов твердых отходов. Тамбов: Изд-во Тамб. гос. ун-та, 2002. 64 с.
20. Алексеев Л.С. Контроль качества воды: Учебник. 3-е изд., перераб и доп. М.: ИНФРА-М, 2004. 154 с.
21. Лаптев А.Г., Фарахов М.И. Гидромеханические процессы в нефтехимии и энергетике. Казань: Изд-во Казанск. Гос. ун-та. 2008. 729 с.
22. Стахов Е.А. Очистка нефтесодержащих сточных вод предприятий хранения и транспорта нефтепродуктов. Л.: Недра, 1983. 263 с.
23. Карюхина Т.А., Чурбанова И.Н. Химия воды и микробиология. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Стройиздат, 1995. 208 с.
24. Новиков А.В., Женихов Ю.Н. Улучшение качества природных и очистка сточных вод: учеб. пособие. Тверь: Изд-во ТГТУ, 2006. 112 с.
25. Воронов Ю.В., Алексеев Е.В., Саломеев В.П., Пугачев Е.А. Водоотведение: учебник. М. ИНФРА-М, 2007. 415 с.
26. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. 448 с.

27. Духин С.С., Сидорова М.П., Ярошук А.Э. Электрохимия мембран и обратный осмос. Л.: Химия, 1991. 192 с.
28. Шлёкова И.Ю. Экологическая эффективность биосорбционного способа очистки промышленных сточных вод ОАО «Газпромнефть-ОНПЗ»: дис. ... канд. биол. наук. Омск, 2009. 145 с.
29. Григорян М.Г., Свергузова С.В. Очистка железо- и цинксодержащих сточных вод шлаком // Экология и промышленность России. 2010. №9. С.45-47.
30. Лупандина Н.С., Кирюшина Н.Ю., Свергузова Ж.А., Ельников Д.А. Использование производственных отходов для очистки сточных вод // Экология и промышленность России. 2010. №5. С. 38-41.
31. Сорбент для удаления нефтехимических загрязнений из жидких сред и способ его получения: пат. 2459660 Рос. Федерация. № 2010145676/05; заявл. 09.11.2010; опубл. 27.08.2012, Бюл. № 24. 9 с.
32. . Способ получения сорбента на растительной основе: пат. 2471551 Рос. Федерация. № 2011108339/05; заявл. 03.03.2011; опубл. 10.01.2013, Бюл. № 1. 5 с.
33. Марченко Л.А., Боковикова Т.Н., Белоголов Е.А., Марченко А.А. Новый неорганический сорбент для очистки сточных вод // Экология и промышленность России. 2010. №1. С. 57-59.
34. Крылов И. О., Луговская И. Г., Коровушкин В. В., Макеев Д. Б. Влияние термической обработки на сорбционные и каталитические свойства шунгитовых пород // Экология и промышленность России. 2008. № 10. С.24-27.
35. Ермаков Д.В., Свиридов А.В., Ибатулина Ю.Р. Извлечение катионов меди (II) с помощью коллоидных сорбентов // Известия Челябинского научного центра УрО РАН. 2004. № 1. С. 164-167.
36. Свиридов А.В., Ганебных Е.В., Елизаров В.А. Алюмосиликатные сорбенты в технологиях очистки воды // Экология и промышленность России. 2009. № 11. С. 28-30.
37. Гранулированный наносорбент и способ его получения: пат. 2428249 Рос. Федерация. № 2009126840/05; заявл. 13.07.2009; опубл. 10.09.2011, Бюл. № 25. 10 с.

38. Боковикова Т.Н., Пирузян А.В., Найденов Ю.В. Сорбционная очистка сточных вод мясоперерабатывающих предприятий // Экология и промышленность России. 2009. № 6. С. 26-27.

39. Ксеник Т.В., Юдаков А.А., Перфильев А.В. Новый сорбент для очистки сточных вод от органических загрязнений // Экология и промышленность России. 2009. № 4. С. 19-21.

40. Способ получения гидрофобного алюмосиликатного адсорбента: пат. 2462304 Рос. Федерация. № 2011115589/05; заявл. 20.04.2011; опубл. 27.09.2012, Бюл. 27. №. 9 с.

41. Способ получения гранулированного сорбента: пат. 2462305 Рос. Федерация. № 2011112339/05; заявл. 01.04.2011; опубл. 27.09.2012, Бюл. № 27. 11с.

42. Способ биологической очистки сточных вод: пат. 2042650 Рос. Федерация. № 5012354/26; заявл. 12.08.1991; опубл. 27.08.1995.

43. Способ получения сорбента: пат. 2133148 Рос. Федерация. № 98108301/25; заявл. 12.05.1998; опубл. 20.07.1999.

44. Балтренас П.Б., Вайшис В.И., Бабелите В.И. Натуральное сырье для производства сорбента нефтепродуктов // Экология и промышленность России. 2004. № 5. С. 36-39.

45. Щепакин М.Б., Гафаров И.Г., Мишулин Г.М., Исрафилов И.Х. Эколого-технологический комплекс для очистки гидросферы от нефти и нефтепродуктов // Экология и промышленность России. 2000. № 11. С. 41-44.

46. Собгайда Н.А., Ольшанская Л.Н., Кутукова К.Н., Макарова Ю.А. Использование отходов производства в качестве сорбента нефтепродуктов // Экология и промышленность России. 2009. № 1. С. 36-38.

47. Yang J., Wang S., Lu Zh., Lou Sh. Converter slag-coal cinder columns for the removal of phosphorus and other pollutants // Journal of hazardous materials. 2009. V. 168. Is. 1. P. 331-337.

48. Devi R., Dahiya R.P. Chemical oxygen demand (COD) reduction in domestic wastewater by fly ash and brick kiln ash // Water, air and soil pollution. 2006. V. 174. P. 33-46.

49. Mendez A., Barriga S., Fidalgo J.M., Gasco G. Adsorbent materials from paper industry waste materials and their use in Cu(II) removal from water // *Journal of Hazardous Materials*. 2009. V. 165. Is. 1-3.– P. 736-743.
50. Radjenovic A. Removal of Ni(II) from Aqueous Solution by Low-Cost Adsorbents // *The Holistic Approach to Environment*. 2011. V. 3. Is.1. P.109-120.
51. Netpradit S., Thiravetyan P., Towprayoon S. Evaluation of metal hydroxide sludge for reactive dye adsorption in a fixed-bed column system // *Water Res.* 2004. V. 38. P. 71–78.
52. Netpradit S., Thiravetyan P., Towprayoon S. Adsorption of three azo reactive dyes by metal hydroxide sludge: effect of temperature, pH and electrolytes // *J. Colloid Int. Sci.* 2004. V. 270. P. 255-261.
53. Ortiz N.M., Pires A.F., Bressiani J.C. Use of steel convertor slag as nickel adsorbent to wastewater treatment // *Waste Manage.* 2001. V. 21. P. 631-635.
54. Radjenovic A., Malina J., Štrkalj A. Removal of Ni<sup>2+</sup> from aqueous solution by blast furnace sludge as an adsorbent // *Desal. Water Treat.* 2010. V. 2. Is.1. P.286-294.
55. Adsorbent for the treatment of wastewater: пат. 4081403 США. № 736528; заявл. 28.10.1976; опубл. 28.03.1978.
56. Таварткиладзе И.М. Сорбционные процессы в биофильтрах. М.: Стройиздат, 1989. 128 с.
57. Швецов В.Н., Яковлев С.В., Морозова К.М. Глубокая очистка природных и сточных вод на биосорберах // *Водоснабжение и санитарная техника*. 1995. № 11. С. 6-9.
58. Швецов В.Н., Яковлев С.В., Морозова К.М., Нечаев И.А. Очистка природных вод на биосорбере в условиях низких температур // *Водоснабжение и санитарная техника*. 1998. № 5. С. 12-15.
59. Weber W.J., Ying W.C. Integrated biological and physicochemical treatment for reclamation of wastewater // *Progr. in Wat. Technol.* 1978. V. 10 (1/2). P.217-233.



60. Сироткин А.С., Понкратова С.А., Шулаев М.В. Современные технологические концепции аэробной очистки сточных вод. Казань: Изд-во КГТУ, 2002. 164 с.
61. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. Л.:Химия, 1982. 168с.
62. Кошкина Л.Ю., Сироткин А.С., Гуляев В.В., Алексеева Т.А., Емельянов В.М. Биосорбционная очистка ПАВ-содержащих сточных вод с микробной регенерацией адсорбента // Химическая промышленность. 2001. № 9. С. 40-43.
63. Способ биологической очистки сточных вод от органических загрязнений: пат. 2023685 Рос. Федерация. № 4954561/26; заявл. 11.06.1991; опубл. 30.11.1994.
64. Воробьева Т.Г., Шлёкова И.Ю. Эколого-биологическое обоснование применения биосорбционного метода очистки сточных вод на Омском нефтеперерабатывающем заводе // Вестник Челябинского государственного педагогического университета. 2009. № 2. С. 296-305.
65. Безрукова Ж.Н. Разработка процесса и технологии извлечения серебра из растворов биосорбентами: автореф. дис. ... канд. техн. наук. М., 2006. 24 с.
66. Ahalya N., Ramachandra T.V., Kanamadi R.D. Biosorption of Heavy Metals // Res. J. Chem. Environ. 2003. V. 7. Is. 4. P. 71-79.
67. Yahaya Y.A. Biosorption of selected heavy metals by free and immobilized *puscnorus san-guineus* batch and column studies. Malaysia: Universiti Sains Malaysia, 2008. 165 p.
68. Wirojanagud W., Tantemsapya N., Tantriratna P. Precipitation of heavy metals by lime mud waste of pulp and paper mill // Songklanakarin J. Sci. Technol. 2004. V. 26. Is. 1. PP. 45-53.
69. Norton L., Baskaran K., McKenzie T. Biosorption of zinc using aqueous solutions using biosolids // Advances in Environmental Research. 2004. V. 8. PP. 629-635.
70. Alam M.Z. Biosorption of phenol from aqueous solution by biosolids // The Medical journal of Malaysia. 2004. V. 59. PP. 216-217.

71. Jaikumar V., Ramamurthi V. Effect of biosorption parameters kinetics isotherm and thermodynamics for acid green dye biosorption from aqueous solution by brewery waste // International journal of chemistry. 2009. V. 1. PP. 2-12.
72. Kratochvil D., Volesky B. Advances in the biosorption of heavy metals // Trends Biotechnol. 1998. V. 16. PP. 291-300.
73. Tabak H.H., Lens P., van Hullebusch E.D., Dejonghe W. Microbiolal processes and mechanisms affecting bioremediation of metal contamination and influencing meal toxicity // Rev. Environ. Sci. Biotechnol. 2005. V. 4. PP. 115-156.
74. Malik A. Metal bioremediation through growing cells // Environ. Int. 2004. V.30. Is. 2. PP. 261-278.
75. Yu Q., Kaewsarn P. Desorption of  $\text{Cu}^{2+}$  from a biosorbent derived from the marine alga *Durvillaea potatorum* // Separ. Sci. Technol. 2001. V. 36. Is. 7. PP. 1495-1507.
76. Тарадин Я.И., Образцов А.Г. Использование организационно-технических мероприятий для уменьшения количества и загрязненности цеховых стоков на заводах СК / Сточные воды СК: санитарно-токсикологическая характеристика и разработка методов очистки: материалы. Воронеж: Центральное черноземное книжное изд-во, 1969. С.3.
77. Воробьева Т.Г., Шлёкова И.Ю. Минимизация техногенного воздействия на гидросферу в промышленных центрах / Состояние биосферы и здоровье людей: сб. научн. тр. Пенза, 2007. С. 48-51.
78. Winkler F., Kuemmel R., Stiebert M. Eliminierung von Abwasserinhaltsstoffen durch Kombination biochemischer und grenzflaechenchemischer Mechanismen // Acta hydrochim. Hydrobiol. 1987. V. 15. № 3. PP. 281-296.
79. Бородай Е.Н. Ресурсосберегающая технология утилизации шлама водоподготовки на ТЭС: дис. ... канд. техн. наук. Казань: КГЭУ, 2011. 155 с.
80. Недзвецкая (Исхакова) Р.Я. Шлам осветлителей ТЭС – реагент совместной биологической очистки сточных вод промышленных предприятий / Радиоэлектроника, электротехника и энергетика: сб. науч. тр. М.: МЭИ, 2010. Т. 3. С. 167-168.

81. ГОСТ 2093-82 Топливо твердое. Ситовый метод определения гранулометрического состава. – М.:ИПК Издательство стандартов, 2001. – 20 с.

82. Недзвецкая (Исхакова) Р.Я. Использование шлама осветлителей ТЭС с целью дефосфатизации и деаминирования сточных вод промышленных предприятий / Тинчуринские чтения: материалы; под ред. Ю.Я. Петрушенко. Казань: КГЭУ, 2010. Т. 2. С. 154.

83. Николаев С.Г. Отходы осветлителей ТЭС, как возможный реагент дефосфатизации сточных вод [Электронный ресурс] // Электронный журнал «Энергорынок». 2007. № 7. URL: <http://www.e-m.ru/er/2007-03/23158/> (дата обращения: 02.12.2013 г.)

84. Применение шлама, образующегося на водоподготовительной установке ТЭС, в качестве сорбента при биологической очистке сточных вод: пат. 2443636 Рос. Федерация. № 2010122769; заявл. 03.06.2010; опубл. 27.02.2012, Бюл. № 6. 7 с.

85. ПНД Ф 14.1:2.248-07 Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовых концентраций ортофосфатов, полифосфатов и фосфора общего в питьевых и сточных водах фотометрическим методом. – М., 2007. – 11 с.

86. ГОСТ 29304-92 Нитрат аммония технический. Метод определения содержания аммонийного азота (титриметрический) после дистилляции. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2004.– 6 с.

87. РД 52.24.420-2006 Биохимическое потребление кислорода в водах. Методика выполнения измерений скляночным методом. – Ростов н/Д: Росгидромет, 2006. – 14 с.

88. ПНД Ф 14.1:2.100-97 Методика выполнения измерений химического потребления кислорода в пробах природных и очищенных сточных вод титриметрическим методом.– М., 2004. – 10 с.

89. Недзвецкая (Исхакова) Р.Я. Биосорбционные свойства шлама ТЭС в процессе биологической очистки сточных вод / Радиоэлектроника, электротехника и энергетика: сб. науч. тр. М.: МЭИ, 2011. Т. 3. С. 167-169.

90. Недзвецкая (Исхакова) Р.Я. Ресурсосберегающая технология утилизации шлама теплоэлектростанций при биологической очистке сточных вод промышленных предприятий / Республиканский конкурс научных работ студентов и аспирантов на соискание премии им. Н.И. Лобачевского: материалы. Казань: Научный издательский дом, 2011. С. 399.
91. ГОСТ Р 52407-2005 Вода питьевая. Метод определения общей жесткости.– М.: Стандартинформ, 2007. – 11 с.
92. ГОСТ 8.134-98 Шкала рН водных растворов. –М:Стандартинформ, 2007. – 7 с.
93. РД 52.24.402-2005 Массовая концентрация хлоридов в водах. Методика выполнения измерений меркуриметрическим методом. – М., 2005.– 15 с.
94. ГОСТ 4011-72 Вода питьевая. Методы измерения массовой концентрации общего железа. – М.: Стандартинформ, 2008. – 7 с.
95. ГОСТ 18164-72 Вода питьевая. Метод определения содержания сухого остатка. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2003.– 3 с.
96. Недзвецкая (Исхакова) Р.Я. Сорбционные свойства шлама химводоочистки ТЭС при биологической очистке сточных вод промышленных предприятий / Наука и инновации в решении актуальных проблем города: материалы; под ред. А. В. Ференца. Казань: Отечество, 2010. С.68-70.
97. Жмур Н.С. Технологические и биохимические процессы очистки сточных вод на сооружениях с аэротенками. М.: АКВАРОС, 2003. 512 с.
98. Николаева Л.А., Сотников А.В., Недзвецкая (Исхакова) Р.Я. Сорбционные свойства шлама осветлителей ТЭС при биологической очистке сточных вод промышленных предприятий // Энергетика Татарстана. 2010. № 3. С.76-80.
99. Николаева Л.А., Недзвецкая (Исхакова) Р.Я. Биосорбционная технология очистки сточных вод промышленных предприятий / Химические решения для водооборотных систем промышленных предприятий (Казань, 6-9 сентября 2011 г.): материалы. М.: Перо, 2011. С. 24-28.
100. ПНД Ф 14.1:2.110-97 «Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений содержания взвешенных веществ и общего содержа-

ния примесей в пробах природных и очищенных сточных вод гравиметрическим методом».

101. ГОСТ Р 50595-93 Вещества поверхностно-активные. Метод определения биоразлагаемости в водной среде. – М.: Издательство стандартов, 1994.– 37 с.

102. Сироткин А.С. Технологические и экологические основы биосорбционных процессов очистки сточных вод: дис. ... докт. техн. наук. Казань, 2003. 283 с.

103. Черногорова А.Е., Сухарев Ю.И., Багриновцева Е.О. Биосорбционные явления на глауконите при нитрификации в процессе очистки сточных вод активным илом // Известия Челябинского научного центра. 2000. №1. С.68-72.

104. Николаева Л.А., Исхакова Р.Я. Исследование кинетики биосорбционной очистки сточных вод промышленных предприятий шламом ХВО ТЭС // Энергосбережение и водоподготовка. 2013. № 6. С.21-23.

105. Ветрова О.В., Бурметьева М.С., Гавриленко М.А. Закрепление гуминовых кислот на поверхности силикагеля через слой полиметиленгуанидина // Известия Томского политехнического университета. 2013. Т. 322, № 3. С. 18-21.

106. Маслов С.Г., Тарновская Л.И. Термодинамика адсорбции соединений на гуминовых кислотах // Известия Томского политехнического университета. 2006. Т. 309, № 1. С. 98-103.

107. Шишкин Я.С. Снижение экологической нагрузки полигонов ТБО на объекты гидросферы на завершающих этапах жизненного цикла: дис. ... канд. техн. наук. Пермь, 2007. 124 с.

108. Сироткин А.С., Шагинурова Г.И., Ипполитов К.Г. Агрегация микроорганизмов: флоккулы, биопленки, микробные гранулы. Казань: «Фэн» АН РТ, 2007. 106 с.

109. Луценко Г.Н., Цветкова А.И., Свердлов И.Ш. Физико-химическая очистка городских сточных вод. М.: Стройиздат, 1984. 88 с.

110. Николаева Л.А., Недзвецкая (Исхакова) Р.Я. Технология биосорбционной очистки сточных вод шламом химводоочистки ТЭС / Энергоресурсоэффек-

тивность и энергосбережение (Казань, 7-9 декабря, 2011 г.): сб. науч. тр. Казань: ЦЭТ РТ при КМ РТ, 2011. Т.3. С.137-141.

111. Руководство по определению методом биотестирования токсичности вод, донных отложений, загрязняющих веществ и буровых растворов / Н.Н. Михеев – М.:РЭФИА, НИА-Природа, 2001. – 102 с.

112. Данилович Д.А. Козлов М.Н., Майжес О.В. Технологические мероприятия эксплуатации сооружений биологической очистки в аварийных и экстремальных условиях // Сб. статей и публикаций московского водоканала. 2008. вып. 1. С.154-163.

113. Козлов М.Н. Сооружения глубокой очистки сточных вод как элементы инфраструктуры водных объектов, обеспечивающие снижение рисков возникновения экстремальных ситуаций // Сб. статей и публикаций московского водоканала. 2008. вып. 1. С. 164-170.

114. Варезкин Ю.М., Михайлова А.Н., Поливанов А.Н. Эффективный способ восстановления работоспособности сооружений биохимической очистки сточных вод после аварийных ситуаций / Вода: Экология и технология: материалы. М.: 2000. С. 482-483.

115. Sirotkin A.S., Koshkina L.Yu., Axyanova A.V. About the mechanism of biological regeneration of adsorbents by wastewater treatment / ISEB'99 Meeting Biopolymer's: Abstracts. Leipzig, 1999. PP. 51-52.

116. Система биологической очистки сточных вод промышленных предприятий: пат. на полезную модель № 115777 Рос. Федерация. № 2011144998; заявл. 07.11.2011; опубл.10.05.2012, Бюл. № 13, 2 с.

117. Николаева Л.А., Недзвецкая (Исхакова) Р.Я. Ресурсосберегающая технология очистки сточных вод промышленных предприятий // Энергосбережение и водоподготовка. 2011. № 2. С. 28-30.

118. Николаева Л.А., Исхакова Р.Я. Исследование механизма биосорбционной очистки сточных вод промышленных предприятий шламом ТЭС / Повышение эффективности энергетического оборудования (Санкт-Петербург, 13-15 ноября, 2012 г.): материалы. СПб, 2012. Т. 1. С.862-866.

119. Шипки С. Мидзусери гидзюцу. 1976. Т.17. № 17. С.63.
120. Gitchel W.B., Meidl J.A., Burant W. AIChE Symposium Ser. 1975. V. 71. №. 151. 414 p.
121. Недзвецкая (Исхакова) Р.Я. Очистка сточных вод промышленных предприятий шламом водоподготовки ТЭС с возможностью его вторичной утилизации/ Тинчуринские чтения: материалы; под ред. Э.Ю. Абдуллазянова Казань: КГЭУ, 2012. Т. 2. С. 147.
122. Кириллов М.В., Асонов А.М. Перспективы использования активных илов станций аэрации в качестве органических удобрений // Аграрный вестник Урала. 2010. № 2. С. 43-45.
123. Евилевич А.З. Утилизация осадков сточных вод. М.: Стройиздат, 1979. 87 с.
124. Известкование кислых почв сельскохозяйственных угодий отходами водоподготовки Нижнекамской ТЭЦ [Электронный ресурс] / Конкурс русских экологических инноваций. URL: <http://eco.inno.ru/projects/?project=195&offset=4> (дата обращения: 03.09.2013).
125. Николаева Л.А., Недзвецкая (Исхакова) Р.Я. Биосорбционная технология очистки сточных вод промышленных предприятий // Водоочистка. 2013. № 9. С. 17-22.
126. Николаева Л.А., Недзвецкая (Исхакова) Р.Я. Очистка сточных вод промышленных предприятий на основе биосорбционной технологии // Теплоэнергетика. 2012. № 3. С. 78-80.
127. Дворецкий Д.С., Дворецкий С.И., Муратова Е.И., Ермаков А.А. Компьютерное моделирование биотехнологических процессов и систем: учеб. пособие. Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2005. 80 с.
128. Ризниченко Г.Ю. Лекции по математическим моделям в биологии. Часть 1. Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2002. 232 с.
129. Родионов А.И., Клушин В.Н., Систер В.Г. Технологические процессы экологической безопасности (основы энвайронменталистики). Калуга: Издательство Н. Бочкаревой, 2000. 800 с.

130. Шумяцкий Ю.И. Адсорбционные процессы: учебное пособие. М.: Изд-во РХТУ им. Менделеева, 2005. 164 с.

131. Ларин Б.М., Бушуев Е.Н. Основы математического моделирования химико-технологических процессов обработки теплоносителя на ТЭС и АЭС. М.:МЭИ, 2000. 310 с.

132. Соколов В.Н., Доманский И.В. Газожидкостные реакторы. Л.:«Машиностроение», 1976. 261 с.

133. Исхакова Р.Я. Математическая модель очистки сточных вод промышленных предприятий шламом химводоочистки ТЭС / Тинчуринские чтения: материалы; под ред. Э.Ю. Абдуллазянова. Казань: КГЭУ, 2013. Т. 2. С. 96-97.

134. Временная типовая методика определения экономической эффективности осуществления природоохранных мероприятий и оценки экономического ущерба, причиняемого народному хозяйству загрязнением окружающей среды. – М: Экономика, 1986. – 90 с.

135. Временная методика расчета предотвращенного экологического ущерба / под редакцией В.И. Данилов-Данильян – М., 1999. – 41 с.

136. Методика оценки экономической эффективности водоохранных мероприятий Программа ПРООН – ГЭФ экологического оздоровления бассейна Днепра 2000-2004 годы [Электронный ресурс]. URL: [http://www.dniprogef.net/first\\_stage-ru/otchety-po-proektam/drugie-otchyoty/identifikaciya-i-ocenka-abgoryachih-tochekbb-rossiya/mery-napravlennye-na-snizhenie-urovnya-zagryazneniya/metodika-ocenki-ekonomicheskoi-effektivnosti-vodoohrannyh-meropriyatii/](http://www.dniprogef.net/first_stage-ru/otchety-po-proektam/drugie-otchyoty/identifikaciya-i-ocenka-abgoryachih-tochekbb-rossiya/mery-napravlennye-na-snizhenie-urovnya-zagryazneniya/metodika-ocenki-ekonomicheskoi-effektivnosti-vodoohrannyh-meropriyatii/). (дата обращения: 15.01.2011)



**Приложение 1.** Расчет коэффициента относительной эколого-экономической опасности загрязняющих веществ

№ группы	Загрязняющие вещества	$k_{ij}^a$
1	2	3
I	Вещества и химические соединения преимущественно IV и III классов опасности	
1	Сульфаты, хлориды, соли жесткости ( $\text{Ca}^+$ , $\text{Mg}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Na}^+$ ), мочевины и др. хим. соединения с ПДК <sub>рх</sub> > 40,0 г/м <sup>3</sup>	0,05
2	Нитраты, карбомидная смола, лак битумный, кальций фосфорнокислый, метилхлорид, танниды и др. хим. соединения с ПДК <sub>рх</sub> от 5,0 до 40,0 г/м <sup>3</sup>	0,20
3	Взвешенные вещества	0,15
4	БПК <sub>полн</sub> , далапон, метилцеллюлоза, гуминовые кислоты, ОЖК, полиэфир, силикат калия, сульфат бария, углен (взвесь, волокно), фталевая кислота, этилен и др. хим. соединения с ПДК <sub>рх</sub> от 2,0 до 4,0 г/м <sup>3</sup>	0,30
5	Азот общий, алюминий, фосфор общий, железо общее, аммония - ион, ацетонитрил, бензол, диметилацетомид, карбомол, метазин, нитрат аммония ( $\text{NH}_4^*$ ), сероуглерод, сульфонол, сульфат аммония ( $\text{NH}^*$ ), толуол, гексан и др. хим. соединения с ПДК <sub>рх</sub> от 0,5 до 1,9 г/м <sup>3</sup>	1,00
II	Химические соединения III и II классов опасности	
6	Ацетат-ион (натрий уксуснокислый), бутилацетат, диметилформамид, лапрол, неонол, сульфанола НП-1, скипидар, формалин, фосфорнокислый калий, хлорат магния, этиленгликоль и др. хим. соединения с ПДК <sub>рх</sub> от 0,2 до 0,4 г/м <sup>3</sup>	3,50
7	Гликозин, масло легкое таловое, метанол, нефтеполимерная смола, родонид калия, свинец ( $\text{Pb}^{2*}$ ), СПАВ, стирол, фосфор пятихлористый, хлористый литий, барий и др. хим. соединения с ПДК <sub>рх</sub> от 0,06 до 0,15 г/м <sup>3</sup>	11,00

8	Ацетон, ацетофенон, аммиак, бутиловый спирт, нефть и нефтепродукты, масла, жиры и др. хим. соединения с ПДК <sub>рх</sub> от 0,02 до 0,05 г/м <sup>3</sup>	20,00
9	Капролактамы, кобальт, никель, марганец, мышьяк, цианиды, хром (Cr <sup>3*</sup> ), цинк, формальдегид и др. хим. соединения с ПДК <sub>рх</sub> от 0,006 до 0,019 г/м <sup>3</sup>	90,00
10	Атразин, ацетонилд, карбозолин, нафталин, пестициды, кадмий (Cd <sup>2*</sup> ) и др. хим. соединения с ПДК <sub>рх</sub> от 0,003 до 0,005 г/м <sup>3</sup>	250,00
11	Ванадий, гидрохинон, дихлорэтан, кадмий (Cd <sup>5*</sup> ), ксантагенты, медь, фенолы, хром шестивалентный и др. хим. соединения с ПДК <sub>рх</sub> от 0,001 до 0,002 г/м <sup>3</sup>	550,00
III	Высокотоксичные химические соединения I класса опасности	
12	Дибутилфосфат натрия, литий (гидрооксид), метол, синтанол ДС-10, циклогексан, ялан и др. хим. соединения с ПДК <sub>рх</sub> от 0,0009 до 0,0005 г/м <sup>3</sup>	2000,00
13	Алифитические амины, гидразин гидрат, димилин, дуал, катифор, поликарбацин, реглан, цинеб и др. хим. соединения с ПДК <sub>рх</sub> от 0,0004 до 0,0002 г/м <sup>3</sup>	5000,0
14	Анилин, бенз(а)пирен, додефилбензол, ИКВ-6-2 (ингибитор коррозии металлов), ртуть (Hg <sup>2+</sup> ), моноэтиламин, сулема, неонол ТО 20-3, суффикс, тетраэтилсвинец и др. хим. соединения с ПДК <sub>рх</sub> < 0,0001 г/м <sup>3</sup>	15000,00

Примечание. Указанные нормативы уточняются по мере необходимости Комитетом Российской Федерации по земельным ресурсам и землеустройству на основе данных Госкомстата России о поквартальной индексации цен на оборудование и материалы, применяемые при освоении новых земель, и стоимости соответствующих строительно-монтажных работ.