

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

**«НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
АРХИТЕКТУРНО-СТРОИТЕЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (СИБСТРИН)»**

На правах рукописи

МАТЮШЕНКО Евгений Николаевич

**РЕАГЕНТНОЕ УДАЛЕНИЕ ФОСФОРА ИЗ СТОКОВ
ВНУТРИПЛОЩАДОЧНОЙ КАНАЛИЗАЦИИ**

Специальность 05.23.04 – Водоснабжение, канализация, строительные системы
охраны водных ресурсов

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
кандидат технических наук, доцент
АМБРОСОВА Галина Тарасовна

Новосибирск – 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	4
1 Анализ современного состояния вопроса удаления из бытовых сточных вод фосфора	14
1.1 Причины антропогенного эвтрофирования водоемов	14
1.2 Методы удаления фосфора из сточной жидкости	17
1.3 Выводы по главе 1	50
2 Методика исследований	51
2.1 Стратегия исследований	51
2.2 Объекты и методы исследований	55
2.3 Выбор метода обработки экспериментальных данных	57
3 Результаты экспериментальных исследований по выявлению закономерностей обогащения фосфором сточных вод на очистных сооружениях канализации	59
3.1 Определение мест интенсивного обогащения сточных вод фосфором	59
3.2 Результаты экспериментальных исследований по выявлению закономерностей обогащения сточных вод в процессе центрифугирования ...	65
3.3 Выводы по главе 3	71
4 Результаты экспериментальных исследований процессов химического удаления фосфора из иловой воды илоуплотнителей и фугата декантеров	72
4.1 Особенности снижения концентрации фосфора железно- и алюминий содержащими реагентами	72
4.2 Использование кальций- и магнией содержащих реагентов на степень снижения концентрации фосфора в сточной жидкости	81
4.3 Оценка достоверности полученных экспериментальных зависимостей	97

4.4 Рекомендации и предложения по внедрению узла реагентной очистки возвратных потоков на городских очистных сооружениях канализации	112
4.4 Выводы по главе 4	114
5 Технико-экономическое сравнение вариантов	116
5.1 Расчет экономических показателей	116
5.2 Технико-экономические показатели технологических схем удаления фосфора	128
5.3 Выводы по 5 главе	128
Заключение	130
Библиографический список	131
Приложение А Схема очистных сооружений канализации города Искитима	147
Приложение Б Схема очистных сооружений канализации города Новосибирска	148
Приложение В Расчет узла физико-химической очистки от фосфатов по II варианту	149
Приложение Г Расчет узла физико-химической очистки от фосфатов по III варианту	152
Приложение Д Затраты на оплату электроэнергии	157
Приложение Е Акт о внедрении диссертационной работы в проект модернизации Новосибирских очистных сооружений канализации	158
Приложение Ж Патент на способ очистки сточной жидкости от фосфатов и сульфатов	159
Приложение И Патент на способ удаления фосфора из сточной жидкости	160
Приложение К Патент на способ удаления фосфора из сточных вод внутриплощадочной канализации канализационных очистных сооружений ..	161

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. В последние десятилетия приоритетным направлением в области очистки городских и промышленных сточных вод стало удаление биогенных элементов (азота, фосфора, серы) из стоков до нормативных показателей в связи с их негативным воздействием на водные объекты. В советское время при проектировании очистных сооружений главным образом требовалось снизить органические вещества, оцениваемые по биохимическому потреблению кислорода (БПК), не учитывая при этом важность удаления из сточной жидкости биогенных элементов, способствующих эвтрофированию водоемов. Эвтрофирование или «цветение» в свою очередь создает массу проблем: в первую очередь – происходит насыщение природной воды канцерогенными веществами в результате разложения флоры и фауны водоема, вызванное нарушением кислородного баланса и увеличением агрессивности воды. Это приводит к более быстрому разрушению строительных материалов, конструктивных элементов сооружений, находящихся в воде (ГЭС, опоры мостов и др.). Кроме этого, в результате метаболизма водорослей водоем приобретает неэстетичный внешний вид, снижаются органолептические показатели качества (вкус, цвет, запах) природной воды. Стоит отметить и то, что использовании такой воды для питьевых целей непосредственно наносит вред здоровью человека.

Многолетние исследования выявили, что в первую очередь «цветение» вызывает растворенный фосфор. Снизить его негативное воздействие возможно только при снижении концентрации в сбрасываемых стоках ниже предельно-допустимой концентрации (ПДК) 0,2 мг/л (в пересчете на фосфор), в особенности при сбросе стоков в особо охраняемые или уязвимые водные объекты. С принятием технологического нормирования в области очистки сточных вод этот показатель стал ощутимо мягче – 0,7 мг/л, а в ряде случаев еще выше. Добиться данного показателя на стадии биологической очистки практически невозможно без ввода реагентов, что при большой производительности сооружений просто невыгодно, особенно при постоянно меняющемся количественном и качественном составе

поступающих стоков. Большое влияние на процесс очистки в целом оказывают возвратные потоки от сооружений по обработке осадков при сбросе в приемную камеру очистных сооружений. Поступление этих сточных вод будет способствовать увеличению концентрации взвешенных веществ на 50–70 мг/л, азота аммонийного на 5–10 мг/л, а фосфора на 1–1,5 мг/л. В связи с этим возникает необходимость в очистке именно данных высококонцентрированных стоков.

Одним из наиболее перспективных методов удаления фосфора из сточной жидкости является реагентный метод, основанный на взаимодействии отрицательно заряженных ионов PO_4^{3-} с положительно заряженными ионами металлов, входящих в состав реагентов.

Вся научно-исследовательская работа была разбита на несколько этапов. Первый этап был посвящен изучению мест наибольшего обогащения сточной жидкости фосфором на действующих очистных сооружениях. На втором этапе проверялись апробированные реагенты (хлорное железо и оксихлорид алюминия) с целью подтверждения декларируемых эффектов удаления фосфора из сточных вод. На третьем этапе изучалось влияние солей кальция и магния на эффект удаления фосфора из стоков в комплексе с щелочным реагентом (гидроксид натрия). Четвертый этап исследований посвящен изучению ввода только гидроксида натрия на эффект удаления фосфора за счет связывания ионов кальция и магния, содержащихся в сточной воде.

Проведенные экспериментальные исследования позволили определить места наибольшего обогащения фосфором на действующих очистных сооружениях канализации (ОСК), подобрать оптимальные реагенты, при использовании которых наносится минимальный вред окружающей среде.

На основании результатов выполненных исследований подобраны оптимальные дозы вводимых реагентов и определены наиболее приемлемые места их ввода.

При рассмотрении и определении технико-экономических показателей вариантов очистки сточных вод от фосфора был выбран наиболее эффективный и

экологичный вариант, который может быть реализован как на вновь строящихся, так и на существующих ОСК.

Степень разработанности темы исследования. Несмотря на достаточно большое внимание, уделяемое проблеме очистки сточных вод от соединений фосфора, многими авторами постоянно проводятся новые исследования, разрабатываются новые технологии и совершенствуются уже существующие. Основными методами очистки сточных вод являются биологический, физико-химический и комбинированный методы.

Наиболее экологичным из существующих способов очистки бесспорно является биологический метод. Однако данный метод малоэффективен и нестабилен при постоянно меняющемся как по количеству, так и по составу стоке.

Комбинированный метод позволяет добиться требуемого качества очистки при сбросе сточной жидкости в водный объект, однако главным недостатком данного метода являются высокие строительные затраты и невозможность реализовать этот метод на функционирующих ОСК.

Из всех известных методов самым простым в технологическом исполнении является реагентный способ извлечения фосфора из сточных вод. Однако и данный метод имеет недостатки, прежде всего связанные с невозможностью повторного использования осадка при применении в качестве реагентов железо- или алюминийсодержащих коагулянтов.

Вопросом удаления биогенных элементов, в частности удаления фосфора из сточной жидкости занималось большое число отечественных специалистов. Следует отметить труды Н.А. Залётовой, Е.А. Соловьёвой, Б.Г. Мишукова, Д.А. Даниловича, А.С. Сироткина, Т.В. Вдовиной, Г.Т. Амбросовой, Т.А. Бойко, О.В. Ксенофонтовой, Е.С. Гогиной, Б.В. Васильева, Е.И. Пупырева, М.И. Алексеева, Л.В. Сагадеевой, Н.С. Жмур, О.М. Меркель и других отечественных ученых. Большой вклад в развитие биологической очистки внесли зарубежные коллеги М. Хенце, П. Армоэс и другие. Большая часть работ посвящена биологическому или реагентному удалению фосфора из стоков на стадиях механической или

биологической очистки, и, почти никак, не затрагивают очистку возвратных потоков перед их сбросом в приемную камеру ОСК.

Цель работы заключается в технологическом и экономическом обосновании технологии очистки стоков внутриплощадочной канализации от фосфора реагентным методом, предусматривающей их предварительную физико-химическую обработку с последующим сбросом в приемную камеру очистных сооружений для доочистки.

Задачи исследования:

- выявить места интенсивного обогащения сточных вод внутриплощадочной канализации фосфором;
- определить влияние скорости и времени центрифугирования на процесс высвобождения фосфора из клетки в фугат;
- проверить реагенты (известь, хлорид кальция, хлорид и сульфат магния, хлорное железо, оксихлорид алюминия) при добавлении гидроксида натрия (NaOH) на эффективность удаления фосфатов из сточных вод;
- экспериментально установить влияние ионов кальция и магния, содержащихся в сточной воде на эффект удаления фосфора при различных значениях pH среды;
- разработать технологию очистки возвратных потоков от фосфора с определением технико-экономических показателей.

Объектом исследования являлись возвратные потоки, образующиеся в результате очистки сточных вод и обработки осадков на очистных сооружениях г. Новосибирска и г. Искитима.

Предметом исследования является реагентный метод очистки сточных вод и технические средства для ее реализации на городских ОСК.

Научная новизна:

- экспериментально установлена закономерность высвобождения фосфора при обезвоживании в поле центробежных сил сырого осадка и уплотнённого избыточного активного ила при различной скорости и продолжительности центрифугирования;

- обоснована целесообразность применения для удаления фосфора из сточных вод комплексов: магний- и кальцийсодержащих реагентов с добавлением гидроксида натрия для уменьшения объемов образующегося химического осадка;
- экспериментально установлено влияние катионов кальция и магния, содержащихся в сточной жидкости на эффект удаления фосфора при различных значениях pH среды;
- разработана технологическая схема очистки высококонцентрированных стоков внутриплощадочной канализации от фосфора.

Теоретическая значимость работы заключается в том, что доказана возможность и эффективность применения комплекса реагентов (известь или соли магния в сочетании с гидроксидом натрия), что позволяет снизить объём образующегося осадка и использовать осадок в качестве органоминерального удобрения для сельского или лесопаркового хозяйства. Изучена возможность применения только гидроксида натрия для удаления фосфора из сточной жидкости. Изучена закономерность высвобождения фосфора из сырого осадка, активного ила и его смеси от времени и скорости центрифугирования.

Практическая значимость диссертационного исследования заключается в возможности определять места наибольшего обогащения сточной жидкости фосфором, определять причины высвобождения фосфора в возвратных потоках площадки ОСК, экономически обоснована и предложена эффективная схема очистки возвратных потоков, позволяющая при минимальных строительных затратах в сочетании с биологической очисткой добиться требуемых показателей при сбросе сточной жидкости в водный объект любой категории.

Методология и методы исследования включали аналитическое обобщение известных научных и технических результатов, методов создания новых технических решений, лабораторные исследования по стандартным и современным методикам. Теоретической базой служили труды вышеуказанных специалистов.

Положения, выносимые на защиту:

– результаты экспериментальных исследований по определению закономерностей высвобождения фосфора при обезвоживании в поле центробежных сил сырого осадка и уплотнённого избыточного активного ила при различной скорости и продолжительности центрифугирования;

– результаты исследований по изучению влияния доз вводимых кальций- и магнийсодержащих реагентов с добавлением NaOH на эффект удаления фосфора при различных значениях pH;

– результаты экспериментальных исследований по изучению влияния ионов кальция и магния, присутствующих в сточных водах на эффект удаления фосфора из сточной жидкости при различных значениях pH среды;

– технологическая схема очистки высококонцентрированных стоков внутриплощадочной канализации от фосфора с определением основных технико-экономических показателей.

Область исследования соответствует паспорту научной специальности 05.23.04 «Водоснабжение, канализация, строительные системы охраны водных ресурсов», а именно п. 3 «Методы очистки природных и сточных вод, технологические схемы и конструкции используемых сооружений, установок, аппаратов и механизмов», п. 7 «Применение коагулянтов, флокулянтов, катализаторов, сорбентов и других реагентов для очистки сточных и природных вод, обработки шламов и осадков».

Степень достоверности и апробация результатов обоснована применением современных контрольно-измерительных приборов и оборудования; подтверждена применением современного математического аппарата обработки экспериментальных данных; обеспечена длительностью проведения теоретических и экспериментальных испытаний в лабораторных и производственных условиях с использованием в эксперименте реальных сточных вод очистных сооружений г. Новосибирска и г. Искитима, большого количества проведенных экспериментов и выполненных анализов с использованием

современного оборудования Nach-Lange и кюветных тестов LCK для определения основных показателей, характеризующих качество сточных вод.

Основные результаты диссертационного исследования были представлены на конференциях различного уровня: XVII Всероссийская научно-техническая конференция для студентов, аспирантов и молодых учёных «Наука. Промышленность. Оборона (НПО) – 2016» (г. Новосибирск, НГТУ, 22–24 апреля 2016); 12-й Международный водный форум «Вода: экология и технология» – «ЭКВАТЕК-2016» (г. Москва, ВДНХ, 26–28 апреля 2016); VI Всероссийская научно-техническая конференция молодых учёных, аспирантов и студентов «Неразрушающий контроль: электронное приборостроение, технологии, безопасность» (г. Томск, ТПУ, 23–27 мая 2016 г.); Третья крымская международная научно-практическая конференция «Безопасность среды жизнедеятельности – 2016» (г. Симферополь, г. Судак, 26–30 сентября 2016); 8-я Международная конференция по актуальным проблемам архитектуры и строительства (г. Ереван, НУАСА, 26–28 октября 2016); X Всероссийская научно-техническая конференция «Актуальные вопросы архитектуры и строительства» (г. Новосибирск, НГАСУ (Сибстрин), 11–13 апреля 2017); 69-я Международная научная конференция по проблемам архитектуры и строительства (г. Казань, КГАСУ, 12 апреля 2017); XVIII Всероссийская научно-техническая конференция для студентов, аспирантов и молодых учёных «Наука. Промышленность. Оборона (НПО) – 2017» (г. Новосибирск, НГТУ, 19–21 апреля 2017); Международная конференция «Экологически безопасные технологии природообустройства и водопользования: теория и практика» (г. Новосибирск, НГАСУ (Сибстрин), 19–20 июня 2017); 9-я Международная конференция по актуальным проблемам архитектуры и строительства (г. Батуми, 13–18 сентября 2017); IV международная научно-практическая конференция «Методология безопасности среды жизнедеятельности – 2017» (Республика Крым, г. Симферополь, г. Судак, 25–29 сентября 2017); XI Всероссийская научно-техническая конференция «Актуальные вопросы архитектуры и строительства» (г. Новосибирск, НГАСУ (Сибстрин); 3–5 апреля 2018), XI Международный водно-химический Форум (г. Минск, Институт физико-

органической химии НАН Беларуси, 22–25 мая 2018); Юбилейная региональная научно-практическая конференция «Вопросы проектирования, строительства и эксплуатации систем сооружений водоснабжения и водоотведения» (г. Новосибирск, СГУПС, 23 ноября 2018); XII Всероссийская научно-техническая конференция «Актуальные вопросы архитектуры и строительства» (г. Новосибирск, НГАСУ (Сибстрин), 2–4 апреля 2019).

Результаты исследований могут быть использованы при проектировании новых или реконструкции существующих ОСК населенных пунктов РФ.

Внедрение результатов диссертационной работы: данные использованы в МУП г. Новосибирска «ГОРВОДОКАНАЛ» для внедрения в проект реконструкции очистных сооружений канализации г. Новосибирска при переходе предприятия на технологическое нормирование.

Публикации. Результаты диссертационного исследования отражены в 23 печатной работе, общим объемом 8,12 п.л. и лично автором 3,75 п.л., в том числе, 7 работ опубликованы в изданиях, рекомендованных ВАК РФ, из которых 2 работы индексированы в международной наукометрической базе Scopus; имеется 3 патента на изобретение.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и семи приложений; изложена на 161 странице машинописного текста, содержит 28 таблиц и 36 рисунков в основном тексте, 1 таблицу и 2 рисунка в приложениях; список литературы включает 138 наименований.

Во введении обосновывается актуальность темы исследования, сформулированы цели, задачи, приводятся общие сведения о выполнении научно-исследовательской работы.

В первой главе рассматриваются причины и последствия попадания биогенных элементов в водоём, дается характеристика методов удаления из сточной жидкости фосфора, перечисляются достоинства и недостатки способов.

Во второй главе описаны стратегия, объекты и методы исследований с выбором метода обработки экспериментальных данных. Все исследования

проводились на реальных сточных водах ОСК г. Новосибирска и г. Искитима. Для исследований использовались следующие стоки: осветлённая вода после первичный отстойников, иловая смесь из аэротенков, биологически очищенная сточная жидкость, иловая вода уплотнителей сырого осадка и избыточного активного ила, отстойная и дренажная вода аварийных иловых карт, фугат и фильтрат фильтр-прессов.

Работа была разбита на несколько этапов. Первоначально были изучены данные лабораторно-производственного контроля двух крупнейших в Новосибирской области действующих городских ОСК Искитима и Новосибирска за период 2014–2019 гг. Следующий этап был посвящён изучению мест наибольшего обогащения сточной жидкости фосфором на этих комплексах, для этого были изучены особенности технологических схем очистки стоков этих объектов, выявлены места наибольшего обогащения сточных вод фосфором (фугат, фильтрат, иловые и дренажные воды), проведены поисковые опыты по методам удаления фосфора из высококонцентрированных возвратных потоков. На втором этапе проверялись апробированные реагенты (хлорное железо и оксихлорид алюминия) с целью уточнения фактических эффектов удаления фосфора из сточных вод. На третьем этапе изучалось влияние солей кальция и магния на эффективность удаления фосфора при различных значениях рН. Изучению влияния рН на эффект удаления фосфора за счет связывания ионов кальция и магния, содержащихся в сточной воде, посвящён четвертый этап исследований.

В *третьей главе* представлены результаты экспериментальных исследований по выявлению мест интенсивного обогащения фосфором стоков внутриплощадочной канализации, влиянию центрифугирования на высвобождение фосфора в фугат при различных скоростях вращения ротора центрифуги и продолжительности центрифугирования.

Четвертая глава посвящена исследованиям по удалению фосфора различными реагентами на различных стадиях очистки сточной жидкости с последующей обработкой результатов эксперимента в программном комплексе для

статистической обработки данных SPSS (версия 13.0) и получением функциональных зависимостей.

В пятой главе приведена технико-экономическая оценка сравниваемых вариантов удаления фосфора из сточной жидкости реагентным методом. Для определения технико-экономических показателей было рассмотрено три варианта. Первый вариант – существующая схема очистки стоков ОСК г. Новосибирска с определением выплат за водопользование без строительства дополнительных сооружений для удаления фосфора. Второй вариант – ввод реагента в поток циркулирующего активного ила с осаждением кристаллического осадка во вторичных отстойниках. Третий вариант предусматривает удаление фосфора на стадии очистки высококонцентрированных стоков внутриплощадочной канализации реагентным методом с осаждением органокристаллического осадка в отстойниках.

В заключении изложены краткие выводы диссертационного исследования.

ГЛАВА 1

АНАЛИЗ СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ ВОПРОСА УДАЛЕНИЯ ИЗ БЫТОВЫХ СТОЧНЫХ ВОД ФОСФОРА

1.1 Причины антропогенного эвтрофирования водоемов

Рост городов, интенсивное развитие хозяйственной деятельности современного общества ставит перед государством задачу по улучшению экологической ситуации. Для ее решения в нашей стране предпринимаются меры по улучшения экологической обстановки на крупных водных объектах и восстановлению естественного равновесия. Одной из наиболее значимых мер неоспоримо является повышение качества очистки городских и промышленных сточных вод перед их сбросом в водоемы.

В последние десятилетия приоритетным направлением в области очистки сточных вод стало удаление биогенных элементов (азот, фосфор, сера) из стоков до нормативных показателей в связи с негативным воздействием на водные объекты. Именно биогенные элементы способствуют протеканию такого процесса, как эвтрофирование или «цветение» водоемов [80]. Эвтрофикация носит сезонный характер и может быть вызвано естественными процессами или в результате деятельности человека. Естественное эвтрофирование водоёмов характерно, прежде всего, для непроточных озёр, прудов и искусственно созданных водохранилищ.

Процесс эвтрофирования водоёмов сопровождается чрезмерным развитием сине-зелёных одноклеточных (*Chlorella*, *Scenedesmus*, *Ankistrodesmus*, *Anabaena* и *Oscillatoria*) и диатомовых водорослей (*Asterionella*, *Synedra*, *Melosira*) [44]. При разложении водорослей в воду выделяются ядовитые вещества (полипептиды, аммиак, фенолы и сероводород), увеличивается агрессивности воды. Это приводит к более быстрому разрушению строительных материалов, конструктивных элементов и сооружений, находящихся в воде (ГЭС, опоры мостов, водозаборные сооружения и др.). Кроме этого, в результате метаболизма водорослей водоем

приобретает неэстетичный внешний вид, происходят мутации флоры и фауны, снижаются органолептические показатели качества (вкус, цвет, запах) природной воды, а длительное употребление такой воды вызывает проблемы со здоровьем [44, 46, 65, 79].

Однако, в большей степени, эвтрофирование носит антропогенный характер, и вызвано сбросом неочищенных или недостаточно очищенных городских и промышленных сточных вод, попаданием в грунтовые воды минеральных удобрений, применяемых в сельском хозяйстве, и затем поступлением в водоемы [34, 44, 52, 117]. Снизить полностью антропогенное воздействие невозможно, однако необходимо стремиться к его минимизированию.

На общую продуктивность водоемов влияет концентрация биогенов. При концентрации в воде водоёма свободного CO_2 7,2 г азота и 1 г фосфора воспроизводят 115 г водорослей, на минерализацию которых в последующем затрачивается 142 г кислорода [95].

Так как снизить концентрацию углекислоты в воде практически невозможно, поэтому единственным способом борьбы с «цветением» является сведение к минимуму концентраций азота и фосфора, поступающих в водоёмы.

Фосфор, содержащийся в сточных водах, представлен целым рядом соединений: растворённый неорганический ортофосфат (средние и кислые соли ортофосфорной кислоты), растворённый неорганический полифосфат (молекулы с двумя или несколькими атомами фосфора, кислорода или атомами водорода), растворённый органический фосфор, органический фосфор во взвешенных веществах. Суммарное количество перечисленных соединений представляет собой общий фосфор [32, 43, 116].

Важную роль в процессе самоочищения водоёма играют водоросли. В процессе роста они способны усваивать как простые органические вещества (белки, углеводы, нуклеиновые кислоты и другие), так и соединения азота и фосфора. При чрезмерном развитии водорослей наблюдается обратный процесс – вторичное загрязнение водоёма [46].

Многолетние исследования отечественных и зарубежных исследователей выявили, что в большей степени процесс эвтрофикации провоцирует растворенный фосфор [23]. Поэтому для торможения данного процесса необходимо в первую очередь удалять соединения фосфора до 0,2 мг/л, при которой протекание данного процесса невозможно.

В Российской Федерации имеется ряд водоёмов, экологическая обстановка которых вызывает серьёзную озабоченность со стороны экологов. В первую очередь крупные озёра и реки европейской части России – Ладожское и Онежское озера, река Волга с крупными притоками (Кама, Ока).

Однако за Уралом проблема эвтрофирования не менее актуальна. Как показали многолетние наблюдения, огромное количество водоёмов, в основном это небольшие пресноводные озёра и пруды, в летний период подвержены сильнейшему эвтрофированию. Эти водоёмы не являются источниками водоснабжения, поэтому местными властями не предпринимаются никакие шаги по их восстановлению и сохранению. Как отметил министр природных ресурсов и экологии РФ Сергей Донской, 80% очистных сооружений населённых пунктов требуют полной модернизации.

Пример эвтрофирования представлен на рисунке 1.1, на котором изображены небольшие водоёмы на территории рабочего поселка Сузун и одного из озёр Черепановского района Новосибирской области.

Действующие в настоящее время ОСК Российской Федерации, запроектированные для удаления взвешенных веществ и БПК_{полн} из сточной жидкости, не предусматривали удаление биогенных элементов (азота и фосфора) из сточной жидкости. Доочистка на микрофильтрах или барабанных сетках и фильтрах с зернистой загрузкой применялась в исключительных случаях.

Согласно [74, 75] при сбросе в водоем очищенной сточной жидкости устанавливаются жёсткие требования к её качеству. Однако с введением и утверждением технологического нормирования предприятия водопроводно-коммунального хозяйства переходят на новые стандарты, описанные в [75]. В данном документе собран и систематизирован обширный материал по

существующим технологиям в области очистки сточных вод СССР и РФ. Согласно справочнику, все технологии разделены на наилучшие доступные технологии (НДТ), для которых устанавливаются менее жёсткие требования, чем необходимые в настоящее время требования для рыбохозяйственных водоёмов. Согласно приложению Б [75] наиболее жёсткие требования по фосфору составляют 0,7 мг/л при реагентной очистке стоков (что более чем в 3,5 раза выше ПДК). Более низких значений по фосфору возможно достичь только с применением сооружений доочистки стоков.



Рисунок 1.1 – Водоёмы в р.п. Сузун и в Черепановском районе Новосибирской области

Представляет интерес сравнительная оценка известных методов удаления фосфора из сточной жидкости биологическим, физико-химическим и комбинированным способами.

1.2 Методы удаления фосфора из сточной жидкости

1.2.1 Биологические методы удаления фосфора из сточной жидкости

Из всех известных методов удаления фосфора биологический является самым экологичным [112]. На сегодняшний день биологический метод удаления фосфора достаточно изучен. Принцип его действия основан на жизнедеятельности микроорганизмов активного ила, которые для построения живой клетки и переноса

энергии потребляют фосфор. По мнению ряда исследователей [57, 114, 129, 136], количество фосфора, необходимое на синтез клетки определяется в 3–9% в пересчете на массу сухого вещества. Чем выше количество загрязнений, тем выше потребление фосфора микроорганизмами [134].

Согласно [79, 92] при аэробной биологической очистке снимается примерно 50% фосфатов. Однако, как показывают расчёты и данные эксплуатации ряда ОСК, работающих, как правило, в режиме нитрификации, эта величина не превышает 10–30% [43, 64, 66]. Для достижения требуемых нормативных показателей для сброса в водоемы рыбохозяйственного назначения этот показатель должен быть не менее 90%. Даже устройство в аэротенках наряду с аэробными зонами, аноксидных и анаэробных зон не всегда может обеспечить столь высокого эффекта при высоком значении фосфора в поступающем потоке.

В основе биологического метода удаления фосфора лежит способность бактерий родов *Acinetobacter*, *Acetobacter*, *Nocardia*, *Rhodocyclus*, *Candidatus Accumulibacter phosphatis* и группой нитчатых «*Chloroflexi*» и *N. limicola* накапливать большие количества растворимых ортофосфатов в клетках в форме нерастворимого полифосфата при аэробном состоянии, а в анаэробном или аноксидном выделять их в окружающую среду [10, 32, 34, 39, 79].

Особенностью бактерий рода *Acinetobacter* является высокая потребность в фосфоре на синтез клетки, достигающая 30–40% от массы сухого вещества микроорганизма [53, 136]. Следует заметить, что по данным исследований Залётовой Н.А., главная роль в изъятии фосфора из сточной жидкости принадлежит не *Acinetobacter*, как это принято считать, а такой культуре, как *bac Cereus* [42].

Ружицкой О.А. отмечается, что удалять фосфор возможно одноклеточной водорослью *Chlorella* sp. [93]. Известно, что для интенсивного ее развития требуется железо (0,2–0,8 мг/л), которое в требуемом количестве содержится в стоках (до 1,5 мг/л). Наряду с железом *Chlorella* требуется и фосфор. Развитие *Chlorella* возможно в аэротенках на стальном загрузочном материале.

Для организации процесса биологического удаления фосфора из сточных вод одним из основных условий является последовательное прохождение иловой смеси

анаэробно-аноксидно-оксидных зон. Поэтапное применение таких зон необходимо для создания оптимальных условий развития бактерий *Acinetobacter*, присутствующих в обычной иловой смеси в незначительном количестве и потребляющих летучие жирные кислоты (ЛЖК), образующиеся вследствие гидролиза органического субстрата в анаэробной зоне [17, 53, 96].

В бескислородных условиях *Acinetobacter* потребляют ЛЖК и преобразовывают их в запасные вещества, используя для этого энергию полифосфатных связей с выделением фосфора в ил. В аэробной зоне, запасённое в клетках органическое вещество, окисляется. Выделенная энергия используется бактериями для поглощения ортофосфата из водной среды, преобразования его в полифосфат (для повторения цикла) и роста. Поскольку в анаэробной зоне гетеротрофные бактерии активного ила не получают достаточно субстрата для роста, использование описанного фосфатно-гликогенного цикла даёт преимущество фосфат-аккумулирующим (ФАО) бактериям и позволяет им сформировать значительную часть биомассы ила. Запасённый в клетках полифосфат выводится из сооружений с избыточным активным илом [13, 17, 118, 123].

На сегодня в мировой практике очистки стоков имеется целый ряд технологий биологической очистки от соединений фосфора по технологиям анаэробно-аноксидно-оксидной обработки: технология A^2/O [24, 75, 118, 120, 131], Bardenpho [108, 111, 121, 132, 137], Phoredox [24, 38, 88, 118], УСТ и МУСТ, М-МУСТ, МІSАН [3, 16, 33, 59, 70, 75, 94, 103, 111, 115, 130], Дефанокс и М-Дефанокс [48, 57, 58], JHB [21, 100, 101, 131, 138], Uni [101, 105], удаление фосфора с предварительной ацидофикацией [17, 37] и другие. Выбор той или иной схемы очистки зависит от конкретных условий проектирования станции очистки сточных вод.

Метод A^2/O или Three-Stage Bardenpho (от сокращения Anaerobic–Anoxic–Oxic), разработанный в США, представляет собой систему, включающую в себя три зоны блока биологической очистки, часто полностью разделённых друг от

друга: анаэробная, аноксидная, аэробная (рисунок 1.2) [131]. По данной технологии запроектированы аэротенки Берлинской станции Рулебен.

Имеется два контура циркуляции нитрифицированного активного ила. Внешний контур предполагает циркуляцию ($R_i=100\%$) в системе аэробная зона–вторичный отстойник–денитрификатор–анаэробная зона, внутренний контур ($R_i=100–300\%$) – аэробная зона–анаэробная–аэробная зона. Данная схема является одной из самых первых, предложенной для удаления не только азота, но и фосфора из сточных вод.

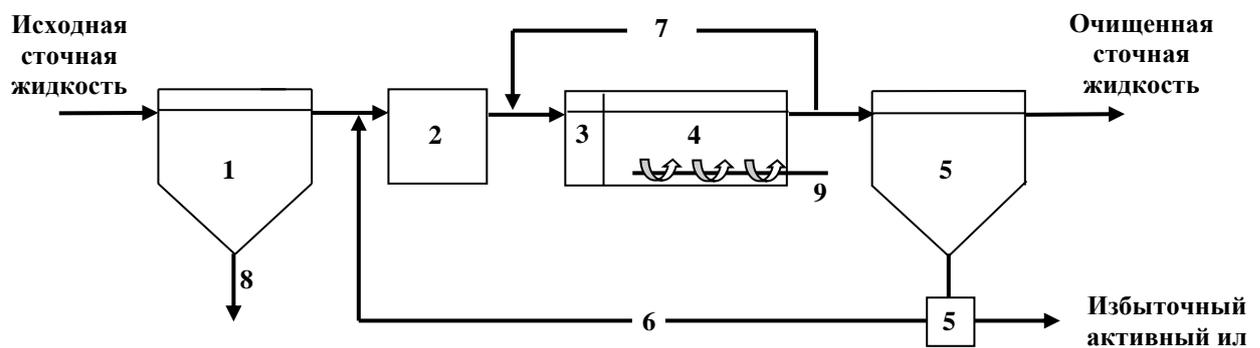


Рисунок 1.2 – Способ удаления фосфора методом A^2/O : 1 – первичный отстойник; 2 – анаэробная зона; 3 – аноксидная зона; 4 – аэробная зона; 5 – вторичный отстойник; 6 – внешний контур активного ила; 7 – внутренний контур циркуляции активного ила; 8 – сырой осадок; 9 – подача воздуха

Достоинством данной схемы является экологичность, простота эксплуатации, низкие капитальные и эксплуатационные затраты. Однако эффективность удаления фосфора из стоков невысока (редко превышает 70–80%) [табл. 4.5, 75] из-за поступления в анаэробную зону нитратов с возвратным активным илом.

Метод Bardenpho [от сокращения BAR (в честь разработчика данной схемы Barnard) DENitrificationPhosphorus] представляет собой систему, включающую анаэробную, бескислородную, аэробную зоны (рисунок 1.3). Так же, как и в предыдущей схеме, в методе Bardenpho есть внутренний и внешний контуры циркуляции активного ила.

Степень рециркуляции внутреннего контура составляет $R_i=400–500\%$, по внешнему – $R_i=200\%$. К сожалению, в зону 2 предусмотрена подача

нитрифицированного активного ила, содержащего нитраты и нитриты. Известно, что гидролиз органических загрязнений происходит при полном отсутствии кислорода, следовательно, возможно замедление процесса образования ЛЖК, что снижает скорость изъятия фосфатов из обрабатываемой сточной жидкости.

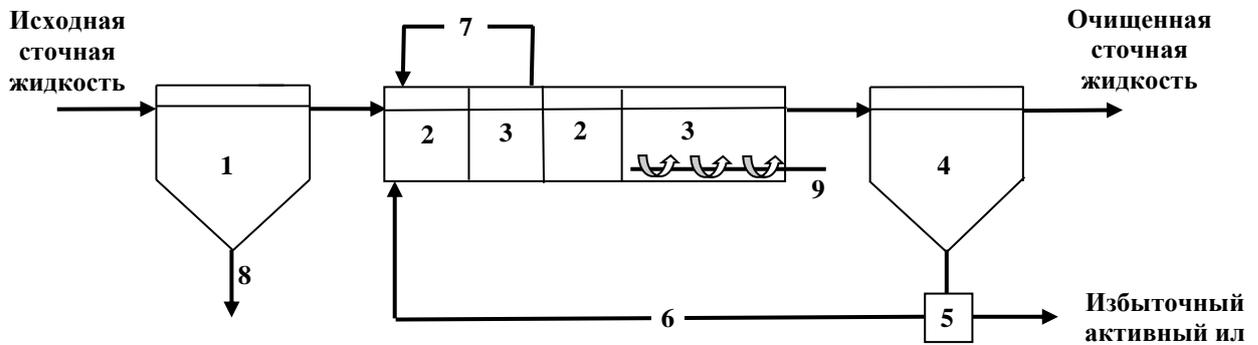


Рисунок 1.3 Способ удаления фосфора методом Bardenpho: 1 – первичный отстойник; 2 – аноксидная зона; 3 – аэробная зона; 4 – вторичный отстойник; 5 – насосная станция; 6 – нитрифицирующий активный ил; 7 – денитрифицирующий активный ил; 8 – сырой осадок; 9 – подача воздуха

Разновидностью схемы 1.3 является схема Five-Stage Bardenpho – Phoredox (PNOsphorusREDuctionOXidation), изображенная на рисунке 1.4 [132]. Данная технология применена на ОСК г. Зеленограда (Московская область) и спального микрорайона Южное Бутово (г. Москва). Пятикратная циркуляция активного ила осуществляется в аэротенках карусельного типа.

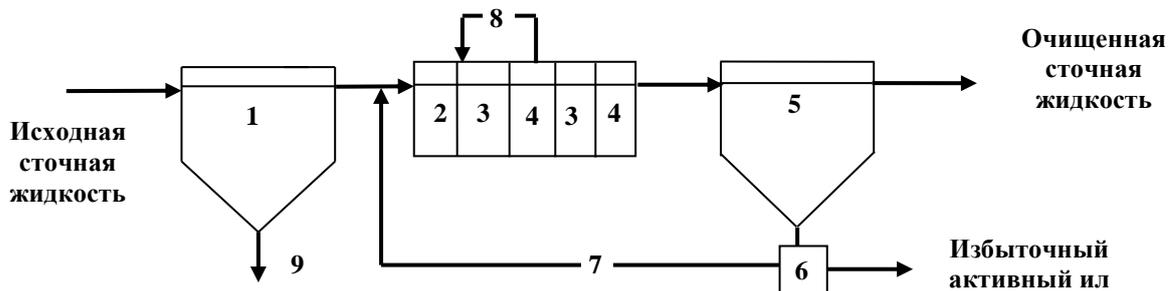


Рисунок 1.4 – Принципиальная схема биологической очистки стоков методом Phoredox: 1 – первичный отстойник; 2 – анаэробная зона; 3 – аноксидная зона; 4 – аэробная зона (с функцией нитрификатора); 5 – вторичный отстойник; 6 – насосная станция; 7 – циркуляция активного ила по внешнему контуру; 8 – циркуляция активного ила по внутреннему контуру; 9 – сырой осадок

В данной схеме ЦАИ ($R_i=100\%$) по внешнему контуру из вторичных отстойников направляется в анаэробную зону, а иловая смесь из аэробной зоны по внутреннему контуру ($R_i=300-500\%$) возвращается в первую аноксидную зону. В анаэробной зоне происходит рост ФАО, которые обеспечивают «жадное» поглощение фосфатов.

Разновидностью способа Vardenpho являются схемы UCT, МУСТ, М-МУСТ и МІSАН, позволяющие снизить концентрацию фосфатов максимум до 80% [75]. По этой технологии работают многие сооружения в США, Канаде, европейских странах, Российской Федерации.

Технологическая схема UCT (University of Cape Town) является модификацией метода Phoredox (рисунок 1.4), уменьшающая концентрацию нитратов, поступающих в анаэробную зону (рисунок 1.5) [131]. Это достигается тем, что по внешнему контуру ЦАИ попадает в анаэробную зону, предварительно пройдя аноксидную, в которой удаляются нитраты и нитриты (для повышения эффективности удаления фосфатов).

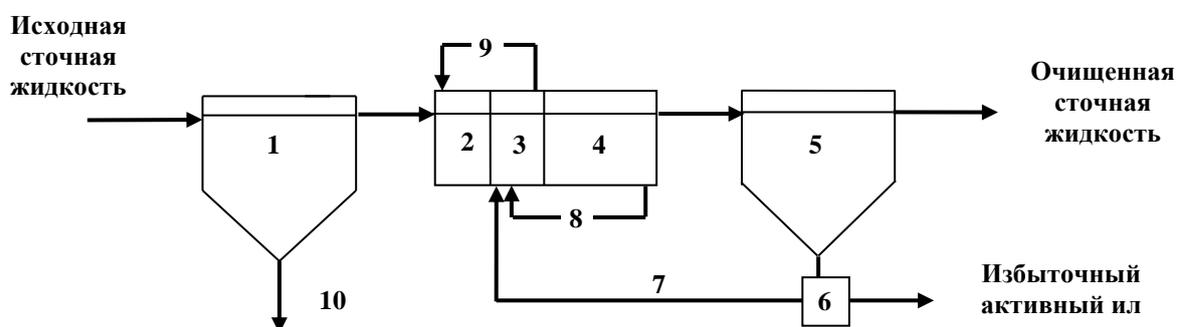


Рисунок 1.5 – Принципиальная схема биологической очистки Кейптаунского университета (UCT): 1 – первичный отстойник; 2 – анаэробная зона; 3 – аноксидная зона; 4 – аэробная зона (с функцией нитрификатора); 5 – вторичный отстойник; 6 – насосная станция; 7 – циркуляция активного ила по внешнему контуру; 8 – циркуляция активного ила по внутреннему контуру; 9 – возврат иловой смеси из аноксидной зоны в анаэробную зону; 10 – сырой осадок

Анаэробная зона предназначена для продуцирования ЛЖК (уксусной, масляной, пропионовой, муравьиной и других кислот карбонового ряда). В бескислородной зоне гетеротрофные анаэробы используют органический субстрат для восстановления нитратов и нитритов до элементарного азота. В аэробной зоне

происходит доокисление невостребованной в денитрификаторе органики с последующим окислением аммонийного азота до азота нитритного и нитритного.

Приведенная схема предусмотрена для удаления из сточной жидкости как азота, так и фосфора. Циркуляция активного ила предусмотрена по трем контурам. Для осуществления процессов нитрификации-денитрификации в азротенке, то есть восстановления нитратов нитрифицированного активного ила, предусмотрен первый внутренний контур рециркуляции ($R_i=100-200\%$). Для поддержания в биологической системе расчетной дозы активного ила предусмотрен внешний контур ($R_i=100\%$) из вторичного отстойника в аноксидную зону. Второй внутренний контур – это циркуляция иловой смеси из аноксидной в анаэробную зону ($R_i=100-200\%$). По данной схеме предусмотрены достаточно высокие значения степени рециркуляции, что может привести не только к увеличению эксплуатационных затрат, но и повышению концентрации растворённого кислорода в анаэробной зоне.

Рассмотренная выше схема не позволяет осуществить одновременного удаление азота и фосфора из-за несоответствия необходимого возраста активного ила для процессов нитрификации-денитрификации и дефосфатирования. Для эффективного протекания нитрификации-денитрификации важно чтобы обновление активного ила в системе происходило за 8–14 суток [11, 87]. В то же время для удаления фосфора возраст активного ила должен быть не менее 1–3 суток. Снижение фосфора происходит только за счёт его использования на прирост биомассы.

По технологии Кейптаунского университета запроектированы или реконструированы некоторые ОСК Российской Федерации – г. Москва (Люберецкие очистные сооружения), г. Санкт-Петербург (Северная станция аэрации, Юго-Западные и Сестрорецкие очистные сооружения), ОСК г. Якутска и г. Подольска. Как показывает практика использования таких схем, можно добиться стабильного снижения соединений азота и фосфора в сточной жидкости до 0,7 мг/л.

С целью исключения попадания нитратов и нитритов в анаэробную зону даже в случае, когда концентрация нитратов превышает денитрификационную

мощность сооружения биологической очистки был предложен модифицированный процесс УСТ (рисунок 1.6). В данном технологическом решении аноксидная зона разделена на две зоны.

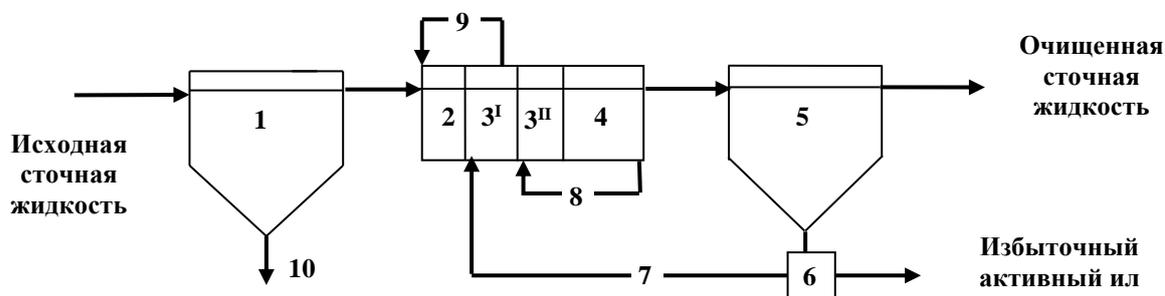


Рисунок 1.6 – Принципиальная схема биологической очистки УСТ modification: 1 – первичный отстойник; 2 – анаэробная зона; 3^I – первая аноксидная зона; 3^{II} – вторая аноксидная зона; 4 – аэробная зона (с функцией нитрификатора); 5 – вторичный отстойник; 6 – насосная станция; 7 – внешний контур циркуляции иловой смеси; 8 – внутренний циркуляционный контур иловой смеси в зону 3^{II}; 9 – возврат иловой смеси из аноксидной зоны в зону 3^I; 10 – сырой осадок

Несмотря на высокий эффект очистки, схемы УСТ и УСТ modification имеют ряд недостатков. Во-первых, на действующих ОСК внедрение данных схем имеет большие экономические затраты, во-вторых, степень биологической очистки зависит от качества поступающих стоков. Как отмечалось выше, главную роль в процессе биологического удаления фосфора играет наличие ЛЖК, которые определяют скорость денитрификации.

Одной из перспективных схем биологического удаления фосфора является технология MISAN (рисунок 1.7), предложенная специалистами Ганноверского университета.

Особенностью данного метода является отдельная денитрификация иловой смеси после аэробной зоны и возвратного активного ила. Подача осветлённой сточной жидкости осуществляется, как и в предыдущих схемах, в анаэробную зону, в которую также поступает часть иловой смеси из первой аноксидной зоны. Из анаэробной зоны иловая смесь с высоким содержанием органики и азота проходит во вторую аноксидную зону. Одновременно часть иловой смеси из анаэробной зоны направляется в первую аноксидную зону, где происходит его смешение с

циркулирующим активном илом. Смесь активного ила и сточной жидкости из второй аноксидной зоны подается в аэробную зону. Рецикл иловой смеси после аэробной зоны осуществляется во вторую аноксидную зону.

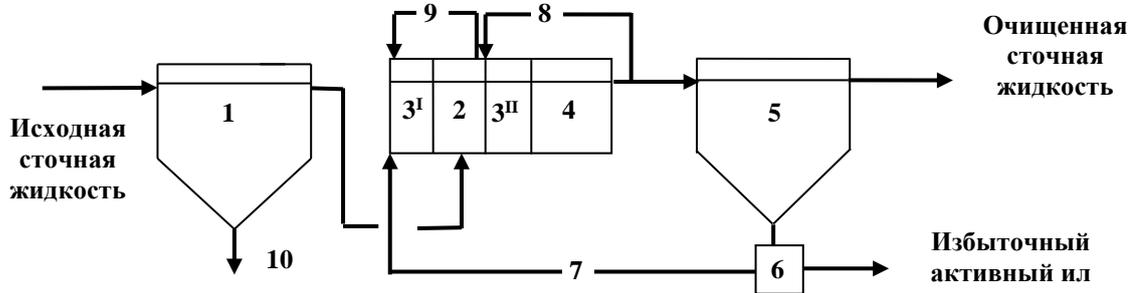


Рисунок 1.7 – Принципиальная схема биологической очистки MISAH: 1 – первичный отстойник; 2 – анаэробная; 3^I – первая аноксидная зона; 3^{II} – вторая аноксидная зона; 4 – аэробная зона (с функцией нитрификатора); 5 – вторичный отстойник; 6 – насосная станция; 7 – циркуляция активного ила по внешнему контуру; 8 – циркуляция активного ила по внутреннему контуру; 9 – возврат ила из анаэробной в аноксидную зону; 10 – сырой осадок

Данная технологическая схема предпочтительна в том случае, когда на сброс очищенных сточных вод введены жесткие требования. Основное отличие от предыдущих схем – способ эксплуатации аноксидной зоны. Данная технологическая схема обеспечивает самый высокий уровень защиты анаэробной зоны от поступления в нее нитратов и кислорода из других зон. Однако, MISAH среди вышперечисленных способов наиболее восприимчива к нарушениям в режимах эксплуатации.

На рисунке 1.8 изображена принципиальная схема очистки сточных вод Пушкинской станции аэрации (г. Санкт-Петербург), работающей по технологии JNB (Johannesburg process) modification [138]. Принцип работы данной схемы заключается в следующем: примерно 20% расхода сточной жидкости и весь ЦАИ направляется в анаэробную зону, где происходит восстановление нитратов. Другая часть осветлённых стоков поступает в селектор. Вследствие отсутствия кислорода воздуха из клеток микроорганизмов происходит высвобождение фосфора (концентрация фосфора по сравнению с исходной может увеличиться в 2 раза). Далее иловая смесь направляется в аноксидную зону, где смешивается с

нитратсодержащей иловой смесью. На последнем этапе предусмотрена аэробная зона.

Как показали исследования, представленные в [21, 102], по этой схеме, можно добиться снижения фосфора не более чем на 69%.

Йоханнесбургский процесс (рисунок 1.8) несколько менее эффективен, чем процесс UST modification, так как недостаточно полно протекает процесс денитрификации, однако при этом он значительно проще в управлении.

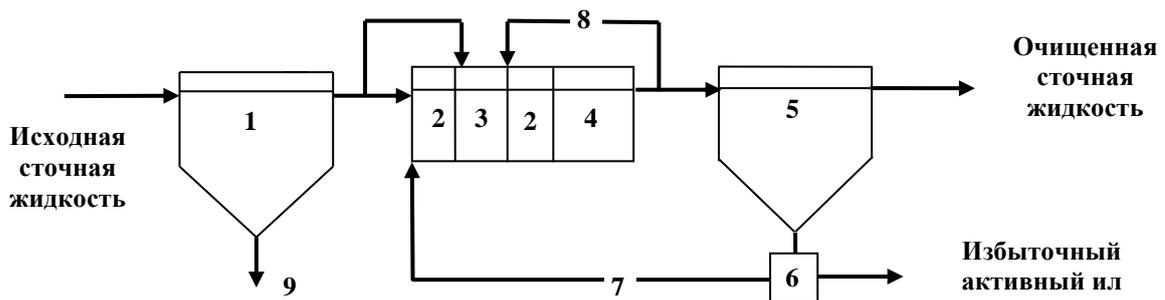


Рисунок 1.8 – Принципиальная схема биологической очистки JNB modification: 1 – первичный отстойник; 2 – аноксидная зона; 3 – анаэробная зона; 4 – аэробная зона (с функцией нитрификатора); 5 – вторичный отстойник; 6 – насосная станция; 7 – внешний контур ЦАИ; 8 – внутренний контур ЦАИ; 9 – сырой осадок

Большой вклад в изучение биологических процессов очистки сточных вод от соединений азота и фосфора был внесен специалистами Санкт-Петербурга [2, 4, 20, 21, 70, 100–105]. Так на основании предыдущей схемы Соловьевой Е.А. была разработана адаптивная схема очистки хозяйственно-бытовых сточных вод «Uni» (рисунок 1.9). Отличительной особенностью данной схемы от предыдущей является дробное впуск ЦИА: часть потока направляется по внешнему контуру в первую аноксидную зону, выполняющую роль предденитрификатора, оставшаяся часть – во вторую аноксидную зону в зависимости от содержания легкоокисляемой органики и $N-NO_3^-$ в ЦАИ. При низком содержании азота нитратного в циркулирующем потоке, весь ил подается во вторую аноксидную зону. Маневренная зона выполняет роль нитрификатора-денитрификатора, то есть может выполнять роль как аноксидной, так и аэробной зоны (например, при снижении температуры стоков). Внешний контур нитратсодержащей иловой смеси

включается периодически либо постоянно при излишнем накоплении нитратов в анаэробной зоне. К достоинству данной схемы можно отнести более гибкую работу предденитрификатора за счет возможности регулирования подачи расходов осветленной сточной жидкости и ЦИА. Данная схема очистки бытовых сточных вод применена на канализационных очистных сооружениях г. Сочи.

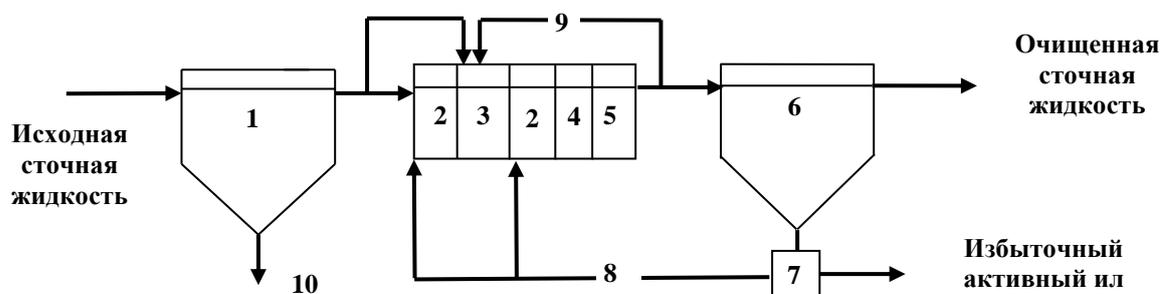


Рисунок 1.9 – Принципиальная схема биологической очистки «Uni»: 1 – первичный отстойник; 2 – аноксидная зона; 3 – анаэробная зона (денитрификатор); 4 – маневренная зона; 5 – аэробная зона (с функцией нитрификатора); 6 – вторичный отстойник; 7 – насосная станция; 8 – внешний контур ЦИА; 9 – внутренний контур ЦИА; 10 – сырой осадок

Как отмечалось выше, принцип биологического удаления фосфора основан на жизнедеятельности специфических микроорганизмов, «жадно» поглощающих фосфор. Для этого их необходимо в достаточной степени обеспечить низкомолекулярными ЛЖК, а также создать условия, при которых они смогли бы эти ЛЖК потреблять.

В схеме с предварительной ацидофикацией, изображенной на рисунке 1.10 [17], в ацидофикаторе осуществляется ферментативный гидролиз и кислотообразование, осуществляемый факультативными анаэробами. Для продуцирования ЛЖК смесь сырой осадок выдерживается в течение 3–5 суток при постоянной его рециркуляции.

Для обеспечения высокого удаления фосфора (до 70%) окисление органических веществ в анаэробной зоне должно протекать с большим приростом массы ила [42], что не всегда возможно обеспечить при постоянно меняющемся качественном и количественном потоке поступающих на ОСК стоков, в особенности для ОСК малой мощности.

По классической технологии очистки сточной жидкости, в первичных отстойниках осуществляется два параллельных процесса: осветление сточной жидкости и уплотнение сырого осадка. Вследствие этого процесс ацидофикации сырого осадка малоэффективен, поэтому требуется либо строительство отдельных сооружений для уплотнения осадка, или изменение режима работы первичных отстойников. Так, на Люберецких очистных сооружениях, производительностью 500 тыс. м³/сут в сентябре 2009 г. было предложено отделить процесс осветления стоков от уплотнения осадка. Для этого, часть отстойников выполняет функцию осветления, часть – уплотнения сырого осадка. При этом подача стоков в отстойники-уплотнители не прекращается, а лишь снижается в 3–5 раз. Как показали исследования, проводимые в течение полугода, после внедрения ацидофикации эффективность очистки по фосфору возросла почти в 2 раза, до 93–98% против 40–55% до внедрения соответственно.

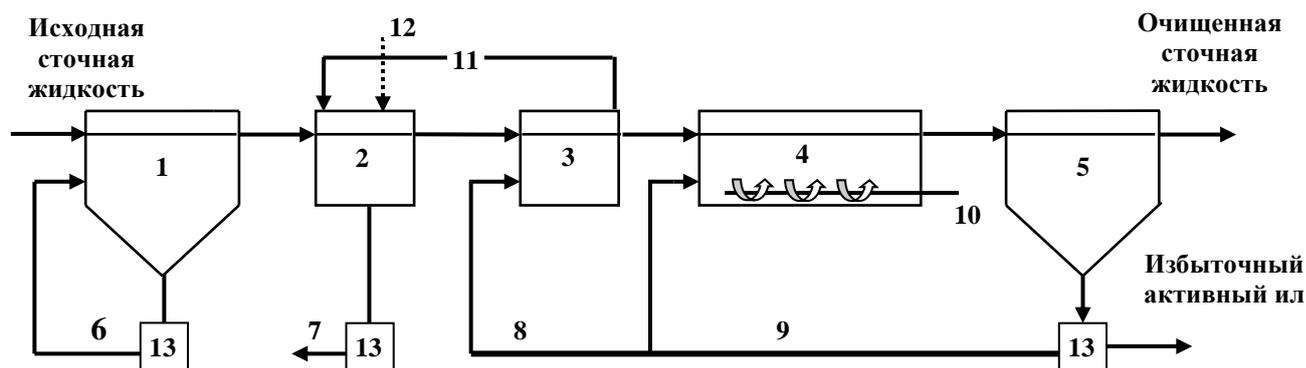


Рисунок 1.10 – Технологическая схема биологического метода удаления фосфора с предварительной ацидофикацией стока: 1 – первичный отстойник; 2 – анаэробная зона; 3 – аноксидная зона; 4 – аэробная зона; 5 – вторичный отстойник; 6 – циркулирующий сырой осадок; 7 – удаление ИАИ из анаэробной зоны; 8, 9 – ЦАИ (нитрифицированный); 10 – воздух; 11 – ЦИА (денитрифицированный); 12 – питательный субстрат; 13 – насосная станция

Данная технология не нашла широкого применения в нашей стране вследствие устройства многочисленных рециклов сырого осадка и большого количества сооружений и их объемов.

Более целесообразно осуществить перевод одного или нескольких первичных отстойников в режим сбрасывания сырого осадка в течение 10–12 ч, что позволит улучшить работу биоблока, особенно при работе сооружений в режиме нитрификации-денитрификации. Согласно эксплуатационным данным Юго-Западных сооружений г. Санкт-Петербурга, Пушкинской и Сестрорецкой станций аэрации [101, 104, 105] применение ферментаторов в целом позволяет повысить эффективность очистки стоков по фосфору.

Биологические методы удаления самые экологичные, достаточно экономичны, однако недостаточно эффективны особенно при совмещении способов удаления азота и фосфора.

1.2.2 Физико-химические методы удаления фосфора из сточной жидкости

Самым простым в реализации методом, не требующим устройства дополнительных сооружений, является физический метод, заключающийся в отстаивании сточной жидкости в первичных отстойниках без ввода реагентов. Эффект удаления фосфора зависит от эффекта удаления взвешенных веществ. Метод малоэффективен, так как фосфор возможно извлечь из сточной воды максимум на 10% [8, 9]. Некоторые авторы отмечают, что на стадии первичного отстаивания концентрация фосфора увеличивается до 5% или остается без изменений [116, 117]. Возможно, это связано с погрешностью проведения химических анализов, либо с частичным гниением сырого осадка, оседающего в отстойнике, в результате чего высвобождается фосфор. Снижение фосфора (незначительно) возможно из-за связи фосфат-ионов с ионами тяжелых металлов, присутствующих в сточной жидкости, и образовании труднорастворимых солей ортофосфорной кислоты.

Среди физико-химических методов для удаления соединений фосфора могут использоваться: адсорбционный, электрокоагуляционно-флотационный, биогальванический, очистка в магнитном поле, кристаллизация и реагентный [9,

88, 113, 118]. Из вышеперечисленных методов в каждом конкретном случае должен выбираться тот, который является наиболее эффективным, дешевым, доступным в реализации и простым в эксплуатации. Для очистки городских сточных вод наиболее целесообразно использовать реагентную очистку стоков.

Наиболее часто в отечественной и зарубежной практике используют соли алюминия и соли железа: сульфат железа (II) и хлорид железа (III) [12, 63]. Некоторые авторы отмечают об использовании дорогих хлорированного сульфата железа FeSO_4Cl и алюмината натрия $\text{Na}_2\text{O} \times \text{Al}_2\text{O}_3$ [4]. Характеристики реагентов, применяемых для связывания фосфора в трудно растворимую соль, приведены в таблице 1.

Таблица 1.1 – Характеристики наиболее часто применяемых реагентов для удаления фосфора

№ п/п	Химическая формула реагентов	Характеристики реагентов		
		Доля H_2O , %	Доля реагирующего вещества, %	Стоимость, тыс. руб/т
1.	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	48,8	$\text{Al}^{3+}=7,9$	60–80
2.	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	55,9	$\text{Al}^{3+}=6,8$	27–35
3.	ОХА	79–78	$\text{Al}_2\text{O}_3 =21–22$	30–40
4.	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	40	$\text{Fe}^{3+}=20,7$	80–100
5.	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	45,3	$\text{Fe}^{2+}=20,1$	20–30
6.	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	40	$\text{Fe}^{3+}=19,9$	140–150
7.	CaO	–	$\text{Ca}^{2+}=71,5$	15–25

Как видно из таблицы 1.1, наибольшая доля реагирующего вещества в реагенте приходится на кальций и железо. Из всех перечисленных реагентов самым агрессивным в отношении железобетонных конструкций и металла является хлорид железа, а самыми дорогими считаются соли алюминия и железа. При использовании этих реагентов образуется химический осадок, подлежащий обезвоживанию и утилизации на специальных полигонах. Применение извести приводит к образованию максимального количества осадка. Однако при использовании извести образуется осадок, относящийся к четвертому классу опасности и является низкосортным органоминеральным удобрением.

Влияние дозы вводимого реагента на эффект удаления фосфора, а также ПДК [31] ионов вводимого реагента приведены в таблице 1.2.

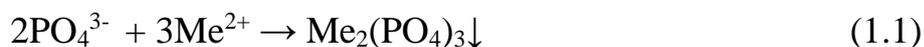
По литературным данным количество вводимых реагентов, прежде всего алюминия и железа, сильно варьируется. Так, для очистки хозяйственно-бытовых сточных вод на 1 г фосфора требуется 1,9–2,5 г Fe^{3+} [60, 117], иногда до 5–8 г, а при вводе на стадии осветления стоков до 7–12 г Fe^{3+} [62, 85, 101, 103] и 3–4 г Al^{3+} [117], однако, как отмечается авторами, на практике данные соотношения необходимо увеличивать по обоим металлам на 30% по причине участия в химических реакциях других веществ, присутствующих в стоках (карбонат- и гидрокарбонат-ионы, сульфид-ионы, гидроксил-ион и др.) [22, 101]. Для производственных стоков эти значения еще выше: по Fe^{3+} до 5 г, по Al^{3+} до 7 г [107]. Такие различия в дозах вводимого реагента, очевидно, связаны из-за разных условий проведения экспериментальных исследований авторами, а также качественного состава сточных вод. К сожалению, литературный обзор отечественной и зарубежной литературы показал, что практически отсутствуют данные об использовании магнийсодержащих реагентов. Так, только в [60] отмечается этот реагент и рекомендуется соотношение $\text{Mg}:\text{P} = 1,5:1$.

Таблица 1.2 – Эффект удаления фосфора в зависимости от дозы вводимого реагента

№ п/п	Ион металла	Доза вводимого реагента $\text{Me}^+:\text{P}$	Эффект удаления фосфора, %	Допустимая остаточная концентрация Me^+ в очищенных стоках при сбросе в водоём рыб.-хоз. /ком.-быт. назначения, мг/л
1.	Al^{3+}	1:1	75	0,04/0,2
		1,5:1	85	
		2:1	95	
2.	Fe^{3+}	1:1	75	0,1/0,3
		1,25:1	85	
		1,5:1	95	
3.	Ca^{2+}	350–450:1	около 100	180/ –

Примечание: активная часть реагента обозначена как Me^+ .

При использовании реагентных методов обработки сточных вод отрицательно заряженные ионы PO_4^{3-} взаимодействуют с положительно заряженными ионами реагента Me^{2+} (уравнение 1.1) с образованием труднорастворимых соединений:



Данный осадок вызывает коагуляцию образовавшихся зародышей и дозародышей кристаллов ортофосфорной кислоты и коллоидных частиц, а также адсорбирует незначительную часть органических соединений, содержащих фосфор.

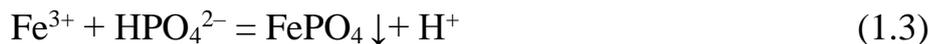
Среди факторов, влияющих на скорость протекания процессов кристаллизации являются: концентрации реагирующих веществ и ионов металлов, способных при различных рН вступать в реакцию, температура и активная реакция среды, интенсивность и способ перемешивания, продолжительность контакта сточной жидкости с вводимым реагентом и присутствие веществ, ускоряющих или затормаживающих процесс кристаллизации за счет снижения энергии активации реакции и другие факторы.

Первостепенным на кристаллообразование труднорастворимой соли влияет время контакта (индукционный период) реагирующих веществ, зависящий от условий кристаллизации. Для большинства соединений он составляет от получаса до суток. Кристаллизация протекает только в пересыщенных растворах, а их можно создать концентрацией реагирующих веществ, рН или температурой [9]. Важную роль в процессе образования кристаллов отводится перемешиванию. Чем оно интенсивнее, тем быстрее протекает данный процесс. Перемешивание может осуществляться мешалками или воздухом. Как правило, на ОСК применяется пневматическое перемешивание путем барботирования. Чем меньше размер пузырька воздуха и чем их количество больше, тем интенсивнее протекает зарождение кристаллов труднорастворимых соединений за счет увеличения соударений частиц.

Для солей железа и алюминия благоприятны невысокие значения рН, кристаллы ортофосфорной кислоты образуются при рН от 5,5 до 6,5 – для солей алюминия, для солей железа – оптимальное значение рН лежит в пределах 8 [4, 63], хотя возможно образование этих кристаллов при более высоких значениях. Для солей щелочноземельных металлов благоприятно увеличение рН до 10,5–11 [9, 10, 12, 13, 50]. При рН более 11 происходит растворение ранее образовавшихся кристаллов.

Существенное влияние оказывает присутствие в сточной воде ряда веществ, ускоряющих или тормозящих зарождения кристаллов. Например, при высокой концентрации хлоридов наблюдается интенсивное кристаллообразование. В то же время высокое содержание органики в стоках будет затормаживать этот процесс приводя к повышению дисперсности кристаллов.

Механизм процесса удаления фосфора состоит в химическом взаимодействии вводимых ионов алюминия, железа, кальция или магния со свободными ион-фосфатами (PO_4^{3-}), присутствующими в сточной жидкости, с образованием труднорастворимых солей ортофосфорной кислоты AlPO_4 , FePO_4 , $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$, MgNH_4PO_4 , CaNH_4PO_4 .



Двухосновные соли ортофосфорной кислоты образуются при обязательном присутствии азота аммонийного. Основой для образования MgNH_4PO_4 в щелочной среде является соединение MgHPO_4 . Присутствующий в щелочной среде аммиак NH_3 внедряется в структуру MgHPO_4 с образованием двухосновной соли MgNH_4PO_4 . По аналогичной схеме происходит образование двухосновной соли кальция CaNH_4PO_4 .

Практически все соли ортофосфорной кислоты, кроме K_3PO_4 , Na_3PO_4 , $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, нерастворимы или имеют малую растворимость. Характеристики трудно растворимых солей ортофосфорной кислоты приведена в таблице 1.3 [28].

Следует отметить, что при взаимодействии ортофосфата с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ помимо образования труднорастворимого соединения $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$ образуется струвит $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при наличии в стоках магния и азота. Такая соль является побочным продуктом при производстве азотно-туковых удобрений и относится к

низкосортному минеральному удобрению из-за небольшого содержания фосфатов. Известно, что это удобрение применяется в основном для максимального наращивания зеленой массы.

Стоит отметить, что, кроме этого, ион-фосфат может вступать в различные реакции и с другими компонентами, находящимися в сточной воде [5], образуя хорошо растворимые соединения.

Одним из применяемых реагентов для удаления ион-фосфатов из хозяйственно-бытовых сточных вод является ОХА или другого алюмосодержащего реагента. Коагулянт обычно вводят перед вторичными отстойниками или сооружениями доочистки сточных вод. При этом обеспечивается высокий эффект очистки сточных вод от фосфатов и сокращается расход ОХА на 20–30%, чем при введении их перед первичными отстойниками или аэротенками за счет снижения органики и взвешенных частиц в очищенной воде [27].

Таблица 1.3 – Влияние температуры и pH среды на растворимость солей ортофосфорной кислоты

№ п/п	Химическая формула реагентов	Значения показателей		
		T, °C	pH _{оптим}	Растворимость, мг/л
1.	Ортофосфат алюминия $AlPO_4 \cdot 2H_2O$	при 20°C при 100°C	4–5,5	нерастворимая нерастворимая
2.	Ортофосфат железа $FePO_4 \cdot 2H_2O$	при 20°C при 100°C	5–5,5	слаборастворимая 67 мг/л
3.	Ортофосфат магния-аммония $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$	при 20°C	10,5–11	520 мг/л
4.	Ортофосфат кальция-аммония $CaNH_4PO_4 \cdot 7H_2O$	при 20°C	10,5–11	нерастворимая
5.	Гидроксид-фосфат кальция $Ca_5OH(PO_4)_3 \cdot 6H_2O$	при 20°C	10,5–11	нерастворимая

Однако применение этих реагентов имеет ряд серьёзных недостатков. Во-первых, происходит вторичное загрязнение ионами металлов, а также хлоридами и сульфатами воды водоемов, концентрации которых жестко регламентируются. Во-вторых, существенно сдерживает применение данного способа высокая стоимость реагентов (таблица 1.1). В-третьих, осадок, образующийся в результате

химического осаждения, является непригодным для дальнейшего использования из-за содержания в нем ионов металлов.

Для снижения стоимости эксплуатационных затрат и достижения высокого эффекта очистки целесообразно использование извести. Полученный осадок с содержанием ортофосфатов может использоваться в качестве низкосортного органоминерального удобрения. В [26] отмечено, что также при использовании извести и доведении pH до 11 происходит снижение Coli-форм до 99%.

К недостаткам применения извести на разных этапах очистки (как биологически очищенной сточной жидкости, так и внутриплощадочных возвратных потоков) относятся большой объем образующегося осадка, из-за высокой дозы вводимого реагента (до 350–450 мг/л по CaO) для доведения pH до 10 и более [10, 11, 36, 50]. Осадок необходимо утилизировать, а при удалении этим способом на стадии доочистки доочищенных стоков требуется снижение pH до 8,5, поэтому необходимо строительство карбонизаторов.

Рассмотрим технологическую схему с использованием вышеперечисленных реагентов, вводимых на разных стадиях очистки, изображенную на рисунке 1.11. Процесс осаждения фосфора может осуществляться на различных стадиях очистки сточной жидкости.

Рассмотрим каждый из вариантов ввода реагентов. Благодаря вводу извести на стадии первичного отстаивания повышается эффективность работы отстойников; снижается нагрузка на сооружения биологической очистки; за счёт коагуляционных и сорбционных процессов дополнительно удаляются нефтепродукты, ионы тяжелых металлов и другие вещества; снижается запах и патогенность; образующийся осадок позволяет использовать данный осадок в качестве гуминового удобрения. Для повышения эффекта осветления по взвешенным веществам до 70–75% и по БПК до 40–50% [89] одновременно с вводом реагента может вводиться флокулянт дозой 0,5–1 г/л. Возможен ввод железосодержащего реагента, например ферросульфата (Ferix-3). При проведении Соловьевой Е.А. испытаний было установлено, что при вводе $Fe_2(SO_4)_3$ перед

первичными отстойниками с дозой 4–5 мг/л по Fe^{3+} , концентрация фосфора фосфатов снижалась до 0,8–2,1 мг/л (по фосфору) [104, 105].

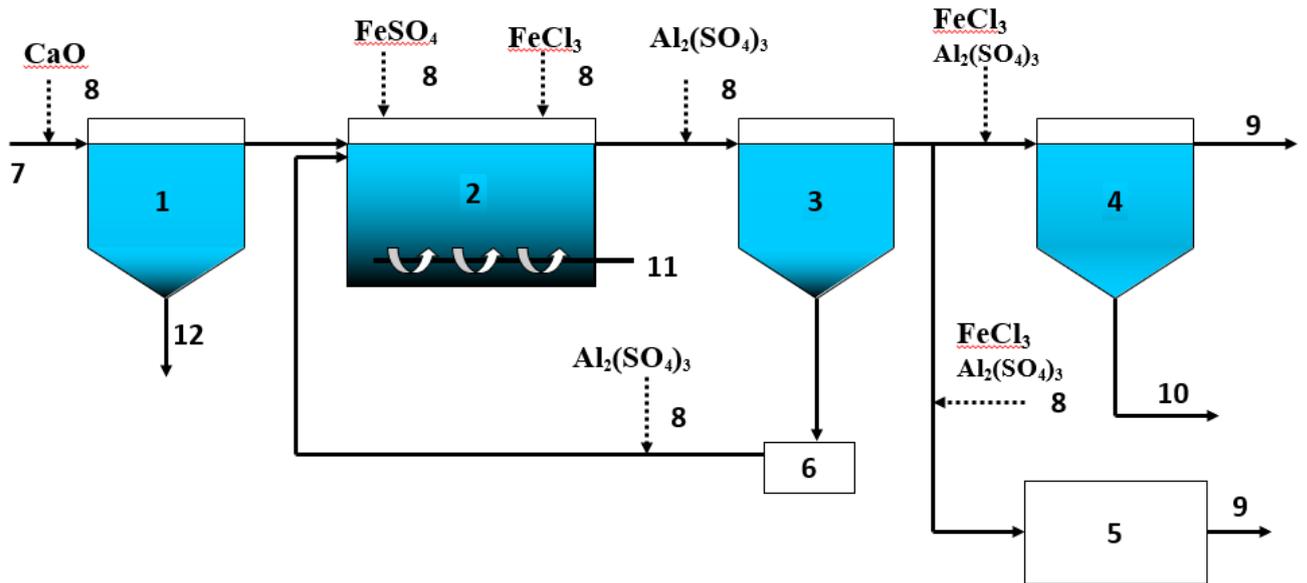


Рисунок 1.11 – Технологическая схема удаления фосфора при вводе реагентов на различных этапах очистки: 1 – первичный отстойник; 2 – аэротенк; 3 – вторичный отстойник; 4 – третичный отстойник; 5 – фильтр с зернистой загрузкой; 6 – насосная станция; 7 – исходная сточная жидкость; 8 – реагент; 9 – сточная жидкость после доочистки; 10 – химический осадок; 11 – воздух; 12 – сырой осадок

Существенным недостатком схемы для предварительного удаления фосфора является образование больших объёмов осадка (смесь сырого осадка с химическим). При несвоевременной выгрузке осадка он чрезмерно уплотняется, что создает сложности при его удалении. При этом зольность осадка резко увеличивается и может достигать 50–55% [101]. Возможна дестабилизация работы аэротенков. Дестабилизация происходит из-за низкой концентрации фосфатов, а не высоких значений рН. В биологической системе, работающей с повышенной концентрацией азота аммонийного в режиме нитрификации и денитрификации, образуется достаточно количество азотной кислоты, способной нейтрализовать щелочную среду поступающих в аэротенки осветленных стоков. Это обусловлено тем, что для нормального протекания процессов биологической очистки в аэротенке концентрация фосфатов не должна быть ниже 1,5–2 мг/л. Острый

дефицит этого биогенного элемента обязательно спровоцирует процесс «вспухания» активного ила и его массовый вынос из вторичных отстойников [11, 12], что дополнительно приведет к увеличению фосфатов в очищенной воде. При работе сооружений в режиме нитрификации-денитрификации глубокое осветление приводит к дефициту органических веществ, тем самым ослабевает процесс денитрификации [101]. В соответствии с п. 6.2 [99] остаточная концентрация фосфора в осветлённой сточной жидкости должна удовлетворять соотношению $\text{БПК}_{\text{полн}}:\text{N}:\text{P}=100:5:1$.

Следующая технология применения реагентов – симультанное осаждение. Реагент возможно вводить как в начало и в конец аэротенка, так и в поток циркулирующего активного ила.

Качество очищенной воды по фосфору, помимо дозы реагента и его вида, зависит от содержания взвешенных веществ в очищенной воде после вторичных отстойников. Так, при введении в аэротенк 20–25 мг/л реагента по Fe_2O_3 , либо 15–17 мг/л по Al_2O_3 достигается удаление общего фосфора на 75–80% при остаточном содержании взвешенных веществ 10–15 мг/л. При более высоких концентрациях взвеси в очищенной воде (до 40 мг/л) снижение фосфора в среднем составляет не более 60%. Заметное влияние содержания взвешенных веществ на эффективность удаления фосфора связано со значительным содержанием фосфора во взвешенных веществах [41]. Введение реагента на стадии биологической очистки может как интенсифицировать биологический процесс, так и затормозить его. О влиянии ионов металлов на биологическое сообщество активного ила сильно разнятся. Так, Залётова Н.А. отмечает, что подавление процесса начинается при нагрузках по реагенту более 5 мг $\text{Me}_2\text{O}_3/\text{г}$ беззольного вещества ила [38]. В [86] указывается, что при вводе в иловую смесь сульфата алюминия не рекомендуется принимать дозу более 18 мг/л по оксиду алюминия (по иону алюминия 9,5 мг/л), а сульфата железа – 15 мг/л по оксиду железа (по иону железа 10,5 мг/л). Однако исследования по изучению токсического воздействия соединений алюминия на биоценоз активного ила, проведенные авторами [90] показали, что при вводе сульфата алюминия при концентрации металла до 64 мг/л данный реагент не оказывает никакого

токсичного действия на биоценоз активного ила. Авторами было установлено, что биоценоз не проявлял заметных признаков угнетения даже при дозе алюминия 128 мг/л. Возможно, отсутствие негативного влияния ионов алюминия при столь высоких дозах связано с незначительной продолжительностью экспозиции, которая составила всего 18–20 ч. Авторами также было установлено, что при равных молярных дозах наблюдалась большая токсичность ионов железа, чем ионов алюминия.

Специалистами Казанского НИТУ был исследован гидроксихлорид алюминия (ГОХА) на лабораторной установке по биологической очистке сточной жидкости с дозой ила 2 г/л, состоящей из двух рабочих емкостей, в одну из которых вводился реагент, вторая – контрольная система. Дозы реагента ГОХА варьировались и составили 20–35 мг/л с шагом 5 мг/л. Эффективность удаления фосфатов оценивалась по истечении 0,25 ч. Как выявили лабораторные исследования, ГОХА позволяет добиться высокого эффекта удаления фосфатов (до 99,9%) при дозе 25 мг/л, однако оказывает токсичное воздействие на биосообщество активного ила. Авторами отмечается, что токсичность вероятно связана с высоким содержанием алюминия в растворе реагента (9,77%). Однако возможно это связано с высоким содержанием хлора, являющимся сильнейшим окислителем. При этом окисление ила происходит с интенсивным явлением пенообразования в аэротенках. Вместе с этим будет происходить увеличение концентраций хлоридов и ионов алюминия. Несмотря на высокую эффективность изъятия фосфатов и улучшение седиментационных свойств активного ила применения ГОХА невозможно на биологическом этапе очистки сточной жидкости [19, 25].

Учеными Фридланд С.В., Галанцевой Л.Ф и Нуруллином А.А. были проведены исследования по введению гидроксида кальция в аэротенк, показавшие, что происходит снижение эффективности очистки по фосфору в сравнении с вводом гидроксида кальция перед первичными отстойниками [110]. По-видимому, снижение связано с трудностью поднять рН до оптимальных значений. На стадии

первичного отстаивания рН можно поднять до 9,5–10 без каких-либо последствий для аэротенка.

При использовании солей трёхвалентного железа возможна их подача как перед вторичными отстойниками, так и в аэротенки. Многолетние исследования, проведенные Соловьевой Е.А. на Сестрорецких канализационных очистных сооружениях Санкт-Петербурга по изучению места ввода реагента выявили следующее: при подаче реагента с дозой 3–4 мг/л по Fe^{3+} в распределительную чашу вторичных отстойников наблюдается неравномерное распределение реагента между отстойниками. На основании проведённых исследований по снижению общего фосфора при вводе железосодержащего реагента перед вторичными отстойниками позволяет добиться достаточно высокого эффекта (до 80–85%) [40, 101, 105]. Однако оптимальной точкой ввода реагента является поток циркулирующего активного ила. Установлено, что при вводе реагента в количестве 1,5–2 мг по Fe^{3+} концентрация фосфора фосфатов снижается до нормативных значений, установленных при сбросе в рыбохозяйственные водоемы.

Однако при введении солей железа перед вторичными отстойниками наблюдается повышенное содержание ионов железа в биологически очищенной сточной жидкости, превышающее допустимые значения для сброса в водоёмы (для водоемов рыбохозяйственного назначения концентрация общего железа не должна превышать 0,1 мг/л, для водоёмов культурно-бытового назначения – 0,3 мг/л). Также при введении реагента перед вторичными отстойниками следует тщательно измерять расход циркулирующего активного ила, в противном случае будет происходить дополнительный вынос ионов железа с очищенной водой [20]. Объясняется это тем, что при постоянной циркуляции ила в системе, железо не выводится полностью, а постепенно накапливается. Поэтому введение реагента перед вторичными отстойниками рекомендуется осуществлять либо в комплексе с микрофильтрами и зернистыми фильтрами, либо после подачи реагента дополнительно вводить флокулянт [89]. К сожалению, флокулянт, хотя и незначительно, но затормаживает биохимические процессы.

При вводе реагентов на стадии биологической очистки возникает ряд проблем: кристаллы прочно закрепляются на аэраторах, внутренней поверхности запорной арматуры и оборудовании. Зачастую, удаление данных отложений производится не только вручную, но требует дополнительного термического воздействия. За счет абразивного действия кристаллов (по твёрдости кристаллы ортофосфорной кислоты близки к твердости песка) резко сокращается срок службы оборудования (насосы, мешалки и т.п.) и увеличиваются таким образом эксплуатационные затраты. Удельный вес иловой смеси с кристаллами ортофосфорной кислоты намного выше удельного веса обычной иловой смеси, поэтому для поддержания такой смеси во взвешенном состоянии требуется больший расход воздуха, что также увеличивает эксплуатационные затраты. Избыточный активный ил, обогащённый ионами железа и алюминия, не может использоваться в качестве органоминерального удобрения. При обработке осадка очистной станции в аэробных стабилизаторах или метантенках, часть кристаллов ортофосфорной кислоты, может растворяться с образованием свободных ион-фосфатов. Значение рН в аэробных стабилизаторах при глубоком распаде органических веществ может снижаться до 5 единиц, что приводит к полному растворению кристаллов.

Возможен ввод реагентов в схеме с фильтрами с повышенной грязеемкостью. Такая схема позволяет обеспечить высокое качество очищаемого стока и меньшее количество реагента по сравнению с предыдущими схемами. Но при форсированном режиме фильтрации возможен быстрый вынос с очищенной водой отложений из фильтрующей загрузки. Сброс в камеру гашения напора очистных сооружений промывной воды, содержащей кристаллы ортофосфорной кислоты, создает дополнительную нагрузку на сооружения как по воде, так и по фосфору.

Фильтры, загруженные зернистой загрузкой, снимают в основном лишь взвешенные вещества, в том числе и кристаллы ортофосфорной кислоты. Для удаления веществ, находящихся в растворённом виде (PO_4^{3-}) возможно применение фильтров «Оксипор», сочетающих фильтрацию и боокисление [89]. Фильтры загружаются керамзитом с фракцией 5–10 мм. Подача воздуха осуществляется в

среднюю часть фильтра. Процессы биоокисления органики протекают в верхней части фильтра, а задержание взвеси – в нижней. Фильтр позволяет снизить фосфор до 60%. Для увеличения эффекта снижения фосфора до 90% предусматривается ввод коагулянта в количестве 5–6 мг/л по Al_2O_3 [2].

Удаления фосфора возможно осуществить за счет заполнения фильтров алюмосодержащей загрузкой. Однако в статических условиях эффект удаления фосфора алюмосодержащими реагентами не превышает 50% [119]. В динамических условиях эффект удаления фосфора возрастает при определённых условиях. Необходима низкая скорость фильтрации 1,5–2,5 м/ч [67, 68], при которой можно снизить концентрацию фосфора до нормативных показателей. Не маловажным является и размер зёрен адсорбента. В [61] авторами был исследован активный оксид алюминия с размером гранул 1,1–1,3 мм и длиной экструдов 3–6 мм. Исследования проводились на реальных стоках станции КОС-50. При скорости фильтрования 6,5 м/ч был достигнут высокий эффект удаления фосфатов.

Исследования, проводимые с искусственным алюмосодержащим реагентом «Глинт» и гранулированного активного угля (ГАУ) марки АГ-3 на Северной станции аэрации (г. Санкт-Петербург) [91] показали, что данные сорбенты инертны к фосфат-ионам. Снижение фосфора после фильтрации сорбентом «Глинт» составило всего 1,7%, а средняя эффективность ГАУ – отрицательная (–3,7%). Увеличение фосфора ГАУ вызвано, скорее всего ресорбцией фосфора из задержанных на фильтрующей загрузке хлопьев активного ила.

Специалистами Томского политехнического университета была изучена возможность применения природного цеолита Бадинского месторождения для удаления фосфора при доочистке сточной жидкости. Исследования проводились на модельных растворах. Регулирование скорости фильтрования модельного раствора через колонку с цеолитом от 0,7 до 25 мл/мин позволило подобрать наиболее оптимальные условия для удаления фосфатов: при скорости фильтрования 0,7 мл/мин эффективность удаления фосфат-анионов составила 78 % [71].

Недостатками технологии доочистки сточной жидкости являются: увеличение капитальных затрат на строительство дополнительных сооружений и

эксплуатационных затрат, вследствие необходимости периодической промывки фильтров регенерационными растворами и периодической замены фильтрующей загрузки. При сбросе промывных вод в голову сооружений не решается проблема удаления фосфора; промывную воду следует также очищать от фосфора, что увеличивает капитальные и эксплуатационные затраты. Также, главным препятствием при внедрения алюмосодержащих сорбентов является их высокая стоимость.

Ввод реагентов и отделение химического осадка от очищенных стоков может осуществляться на третьей ступени очистки. К технологическим схемам физико-химического удаления фосфора из биологически очищенных сточных вод можно отнести технологию очистки городских сточных вод в городе Виндхук в Намибии и крупномасштабные ОСК, расположенные на берегу озера Тахо в США подщелачиванием известью. Схема обеспечивает высокий эффект очистки сточных вод по фосфору, однако недостатком данного метода является значительное увеличение капитальных затрат на строительство дополнительных сооружений (третичных отстойников, а при использовании извести – карбонизаторов, необходимых для снижения рН до требуемого значения при сбросе в водный объект).

В странах СНГ проблема загрязнения водных объектов биогенными элементами не менее актуальна. На основании экспериментальных данных и теоретических расчетов Иванченко А.В. была разработана технологическая схема, представленная в [45]. В данной технологии очистка стоков от фосфатов осуществляется сульфатом железа, путём ввода реагента во вторичные отстойники. Образовавшийся осадок направляется на хранение на иловые площадки. Дополнительно биологически очищенная сточная жидкость подвергается доочистке в биопрудах с вводом гипохлорита кальция в качестве одновременно обеззараживающего реагента и реагента для удаления остаточного фосфора. Несмотря на высокий эффект удаления фосфора, позволяющий достичь норм ПДК, технологическая схема не лишена многих недостатков: сложная технологическая схема, осадок, содержащий ионы железа нельзя использовать в качестве

органоминерального удобрения, использование биопрудов невозможно в средних и северных широтах. С вводом гипохлорита кальция происходит дополнительное загрязнение хлоридами.

Фокичевой Е.А. после проведения лабораторных исследований отмечается, что наиболее целесообразным является ввод сульфата железа перед аэрируемыми песколовками. Обусловлено это тем, что при меньших дозах вводимого реагента, за счет подачи воздуха обеспечивается переход двухвалентного железа в трехвалентное, и происходит хорошее перемешивание реагента со сточной жидкостью, поэтому не требуется строительство камеры реакции [108]. Однако, как и при вводе извести имеется ряд недостатков: повышение зольности осадка, большие дозы реагентов и др.

В последние годы учеными Московского государственного строительного университета изучались вопросы глубокого удаления фосфора из бытовых сточных вод на стадии биологической очистки с помощью армированного загрузочного материала. Суть метода заключается в оборудовании аэротенков загрузочным материалом в виде стальной проволоки, предназначенной для развития прикрепленной биомассы. Как показали исследования [92, 93] возможно добиться снижения фосфатов на 60–70%. Удаление фосфатов при данном способе связано, прежде всего, с протекающими на поверхности загрузки коррозионными процессами. Исследования проводились на стадии биологической очистки в аэротенке и на стадии доочистки биологически очищенных сточных вод.

В проведенных исследованиях отмечается, что на загрузочном материале и стальной проволоке протекают не только биологические процессы, но и процессы биологической коррозии. При этом отмечается, что чем больше образуется прикрепленной микроорганизмов на загрузочном материале, тем меньше растворённого железа находится в сооружениях очистки сточных вод (за счёт снижения площади контакта поверхности металла с водой), и, следовательно, снижается эффект очистки по фосфатам, что свидетельствует о физико-химической природе удаления фосфатов. Чем больше ионов железа выделяется в раствор, тем выше эффект очистки.

Однако данный метод имеет ряд недостатков, связанных, прежде всего, с нестабильностью поступающих стоков на городские ОСК и дороговизной металлической проволоки. Расход стальной проволоки зависит от концентрации фосфатов и БПК в сточной жидкости. Так, при высоких значениях фосфора требуется большой расход железосодержащего материала, а при высоких значениях БПК расход стальной проволоки наоборот снижается. При чрезмерном высвобождении ионов железа избыточный активный ил не может использоваться в сельском хозяйстве в качестве удобрения, а также ионы железа будут оказывать ингибирующее воздействие на биоценоз активного ила. Главным же недостатком является невозможность управлять процессом.

Одним из методов, позволяющим добиться высокого эффекта удаления фосфора из сточных вод является метод электролиза. Электролитическая очистка сточных вод может производиться растворимыми или нерастворимыми анодами. Как правило, в качестве анодов применяют растворимые электроды, изготавливаемые из сплавов двух- или трехвалентных металлов. Наиболее часто аноды изготавливают из железа или алюминия. Таким образом при растворении анода ионы Fe^{3+} или Al^{3+} попадают в раствор и связываются с ион-фосфатом. Недостатком этого метода является их частая замена. При использовании в качестве электродов нерастворимых анодов возникает необходимость строительства реактентного хозяйства и ввода дорогостоящих реагентов. Также, как и в способе удаления фосфора из сточных вод на стадии биологической очистки с помощью армированного загрузочного материала данным процессом практически невозможно управлять.

Для снижения затрат на замену стальных электродов возможно введение в очищаемую сточную жидкость растворов, содержащих ионы, способные связываться с ион-фосфатом в труднорастворимую соль. Одними из таких ионов являются ионы магния и кальция, находящиеся в морской воде. В [49] описывается опыт электролитической очистки растворимыми стальными анодами в присутствии ионов магния и кальция, полученными путём добавления черноморской воды. Средняя концентрация ионов кальция и магния в Черном море

составляет 660 мг/л ионов магния и 210 мг/л ионов кальция [49]. Общая же жёсткость Черного моря составляет 65,5 мг-экв/л [30].

Камышниковой Е.В. [49] проводился опыт по удалению фосфора из искусственно приготовленных стоков методом электролиза с вводом различного количества морской воды, содержащей ионы кальция и магния. Исходный объём стоков составлял 3,5 л, исходная $C_p=2,3$ мг/л. Эксперимент состоял из трех серий опытов по электрохимической обработке воды. Первая серия опытов – обработка холостой пробы, без добавления морской воды; вторая – с добавлением 10 мл морской воды на литр раствора; третьей – 20 мл черноморской воды. Отбор проб растворов осуществлялся через 16 и 33 мин после начала электролиза. Шестнадцатиминутный электролиз холостой пробы позволил снизить концентрацию фосфатов (по PO_4^{3-}) на 66% и на 79% при тридцати трёхминутной обработке, что соответствует конечной их концентрации около 0,8 мг/л и 0,5 мг/л соответственно. Шестнадцатиминутный электролиз первой серии опытов позволил достичь более глубокой очистки 89% и на 98% при тридцати трёхминутной обработке, что соответствует конечной их концентрации около 0,3 мг/л и менее 0,05 мг/л соответственно. Увеличение дозы морской воды до 20 мл/л при времени электролиза в 16 мин позволило снизить концентрацию фосфатов менее 0,05 мг/л. При дальнейшей обработке фосфаты в пробах не были обнаружены. Несмотря на высокий эффект удаления фосфора, главным недостатком, как отмечалось выше, являются высокие материальные затраты на приобретение электродов и высокая потребность в электроэнергии, а также ограниченная область применения.

В ряде случаев используется очистка возвратных потоков (фугата, иловой воды) по технологии MAP (magnesium ammonium phosphate) с введением магнийсодержащих реагентов. Такая технология применена на очистной станции г. Берлина [105]. Применение данного метода позволяет снизить влияние возвратных потоков при смешении с исходным потоком. Однако используемая в г. Берлине схема нерациональна по причине очистки отдельно каждого потока с применением большого количества сооружений, что резко повышает капитальные и эксплуатационные затраты.

Проблема удаления фосфора актуальна не только для очистки хозяйственно-бытовых сточных вод, но также производственных стоков. Так, сточные воды мясокомбинатов и других предприятий пищевой промышленности имеют высокие значения фосфатов, ХПК, взвешенных веществ, сульфатов. Как правило эти предприятия имеют локальные ОСК, после чего стоки сбрасываются в городскую водоотводящую сеть.

Как и для городских сточных вод в промышленности наиболее распространён физико-химический метод удаления фосфатов с использованием реагентов (соли железа, алюминия или известь). Иногда требуется одновременное доведение нескольких показателей до норм ПДК, например, сульфатов и фосфатов.

Существуют способы отдельного осаждения сульфатов и фосфатов: сульфаты осаждают хлоридом бария $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ [28], а фосфаты путём ввода в сточную жидкость одного из возможных реагентов (сернокислого железа $Fe_2(SO_4)_3$, сернокислого закисного железа $FeSO_4$, сернокислого алюминия $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ или хлорного железа $FeCl_3 \cdot 6H_2O$) [50].

Недостатком этого способа являются крайне медленное осаждение кристаллов $BaSO_4$, которые по размерам близки к коллоидным частицам. Минимальная продолжительность их осаждения составляет шесть и более часов. При такой продолжительности требуется увеличение капитальных затрат на строительство дополнительного количества отстойников физико-химической очистки.

Несмотря на широкое применение указанных выше реагентов, с целью снижения материальных затрат и повышения качества очистки отечественными и зарубежными специалистами предпринимаются попытки внедрения новых химреагентов: ALTON (реагент на базе глинозема) [132], Lupreal (модифицированный алюминат натрия), Aluminiumsulfat-Losung (сульфат алюминия), коагулянты Аква-Аурат и СКИФ (полиоксихлориды алюминия различной модификации), Бопак-Е (ОХА), ГРАЛС (алюминий сернокислый), алюминий хлоридрат, композиционные коагулянты (УНИКО-СА и УНИКО-ОХА) [18, 27, 84, 126, 127], полимерные гидрогели [130], Biokat P 500, на основе

солей железа и алюминия [54–54]. Изучаются вопросы применения отходов производства: доменный шлак, отработанный катализатор крекинга углеводородов нефти, Polinite, шлам ТЭЦ и другие [97, 98, 122, 125, 135], вспененный бетон [133], природные материалы и сорбенты (легкоплавкая глина, трепел, мел, доломит, цеолиты, бентониты, гидроокись алюминия) [1, 97], осадок водопроводных очистных сооружений [97, 118]. Сдерживание применения вышеперечисленных реагентов связано с низким эффектом удаления фосфора, высокой стоимостью и малой изученностью.

Главным недостатком реагентного метода остается его неэкологичность при использовании реагентов, содержащих соли алюминия и железа, и вторичное загрязнение, в зависимости от применяемых реагентов, ионами железа, алюминия, а также хлоридами и сульфатами, и, как результат, загрязнение водоемов-приемников сточных вод. Поэтому возникает необходимость в поиске реагентов, при использовании которых наносится минимальный вред окружающей среде при минимальных затратах.

1.2.3 Комбинированные методы удаления фосфора из сточной жидкости

Среди известных методов удаления из сточной жидкости соединений фосфора привлекателен комбинированный метод, основанный на биологических и физико-химических методах (рисунок 1.12).

Комбинированный метод или метод Phostrip [6–8, 10, 11, 17, 42, 47, 76, 77, 101, 124] основан на способности живой клетки в анаэробных условиях выделять в окружающую среду фосфор. По этой схеме сточная жидкость проходит полную биологическую очистку, а иловая смесь направляется в илоуплотнители (дефосфатизаторы). Перед подачей в дефосфатизатор в активный ил вводят уксусную кислоту или иловую воду ацидофикатора при его наличии. Это позволяет в короткий срок погрузить аэробную систему в анаэробную [69, 119], что позволяет снизить объемы сооружений. В илоуплотнителе в анаэробных условиях бактерии выделяют ортофосфаты. Уплотненный активный ил (УАИ), частично

освободившийся от фосфора, возвращается в аэротенк, где в присутствии питательного субстрата, поступающего со сточной жидкостью, а также растворённого кислорода, начинает «жадно» поглощать фосфор из сточной жидкости. Систему можно зарегулировать таким образом, что количество фосфора, удаляемого из илоуплотнителя равно количеству фосфора, извлекаемого из сточной жидкости.

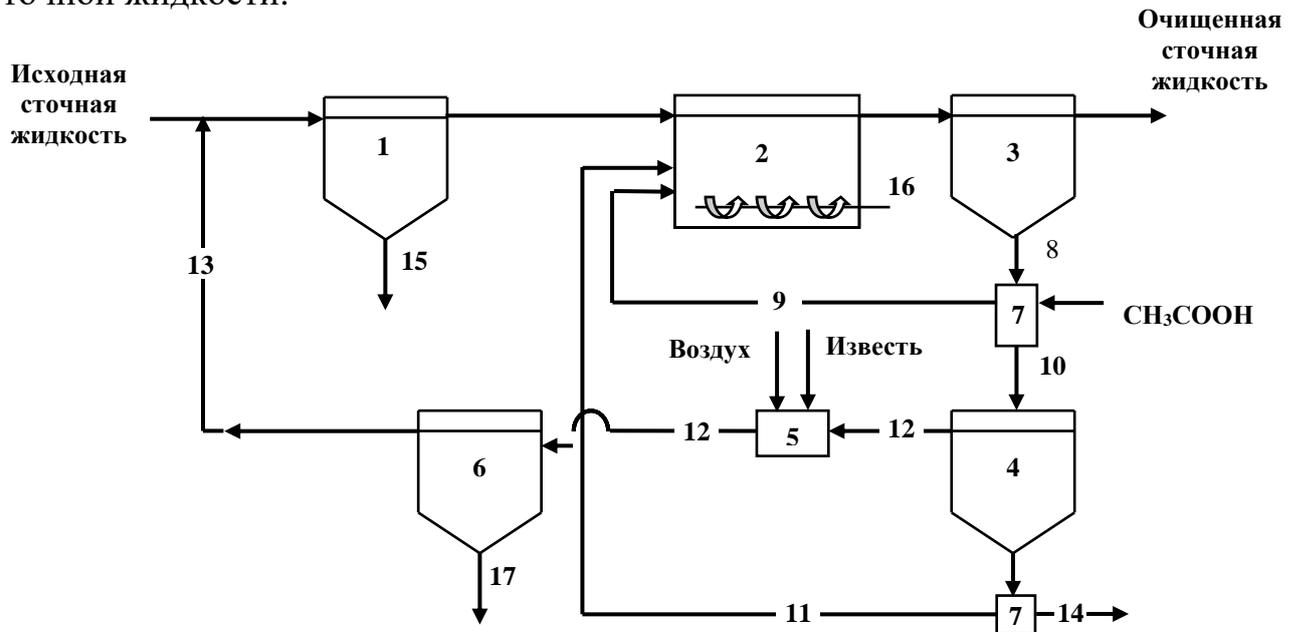


Рисунок 1.12 – Комбинированный метод удаления фосфора: 1 – первичный отстойник; 2 – аэротенк; 3 – вторичный отстойник; 4 – илоуплотнитель-дефосфатизатор; 5 – камера реакции; 6 – отстойник физико-химической очистки; 7 – насосная станция; 8 – активный ил; 9 – ЦИА; 10 – неуплотненный активный ил; 11 – УАИ, обедненный фосфором; 12 – иловая вода, обогащенная PO_4^{3-} ; 13 – возвратный поток, обедненный PO_4^{3-} ; 14 – избыточный УАИ; 15 – сырой осадок; 16 – воздух; 17 – органокристаллический осадок

Способ очистки сточных вод от фосфатов осуществляется следующим образом. Осветлённая сточная жидкость из первичных отстойников подаётся в аэротенк, где подвергается биологической очистке благодаря бактериям, простейшим и микроскопическим животным, обитающим в активном иле. Иловая смесь из аэротенков направляется во вторичные отстойники, в которых происходит её разделение на биологически очищенную сточную жидкость и неуплотнённый активный ил. Биологически очищенная сточная жидкость направляется на дальнейшую очистку и обеззараживается, а неуплотненный активный ил из

вторичных отстойников подаётся в илоуплотнитель-дефосфотизатор. В уплотнителе-дефосфотизаторе благодаря длительному нахождению (5–24 часа) протекают два процесса: уплотнение и высвобождение фосфора из клеток активного ила.

Процесс дефосфатирования сопровождается выделением из живых клеток бактерий в окружающую среду ион-фосфатов (PO_4^{3-}). Для интенсификации процесса в уплотнитель-дефосфатизатор возможен ввод питательного субстрата в виде кислот карбонового ряда, например, уксусной. Иловая вода, обогащенная ионами PO_4^{3-} поступает в камеру реакции, куда вводится реагент (известь) и воздух. Известь вводят в количестве 350–450 мг/л для повышения рН иловой воды до 10,5–11. При таких значениях возможно практически 100% связывания свободных PO_4^{3-} в труднорастворимые соли кальция или магния. Перемешивание воздухом необходимо как для смешения реагентов со сточной жидкостью, так и создания благоприятных условий для протекания процессов кристаллизации труднорастворимых солей кальция $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$ или магния $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Из камеры реакции иловая вода, обогащённая ионами PO_4^{3-} с известью поступает в отстойник физико-химической очистки, в котором происходит осаждение кристаллов и частиц активного ила, которые могут выноситься из илоуплотнителя.

Так как расход возвращаемой в приемную камеру ОСК иловой воды невелик, ее нейтрализация стоков не требуется.

Уплотнённый активный ил, обеднённый ионами PO_4^{3-} выгружается из илоуплотнителя-дефосфатизатора. Большая его часть, а именно, циркулирующий активный ил, возвращается в аэротенк, где он начинает «жадно» поглощать фосфор из сточной жидкости, а избыточный уплотнённый активный ил направляется на обработку, после которой может использоваться в сельском хозяйстве.

Установлено, что применение комбинированного метода удаления фосфора из сточной жидкости позволяет снизить концентрацию фосфора в среднем на 93–95%, резко снизить эксплуатационные затраты за счёт сокращения количества расходуемых реагентов и объёма образующегося осадка, а также исключить затраты на размещение осадка на специализированном полигоне, так как

образующийся осадок можно использоваться в качестве органоминерального удобрения при достаточном содержании в нем биогенных элементов.

К достоинствам метода можно отнести: экологичность, стабильность и высокий эффект очистки (до 95% по фосфору), возможность применения на ОСК любой производительности. Однако этот метод сложно реализовать на существующих ОСК при реконструкции, за счет строительства дополнительных сооружений.

1.3 Выводы по главе 1

1. Поступление в водоем со сточными водами биогенных веществ вызывает в нем нарушение естественного равновесия, в частности, их эвтрофикацию. Многолетнее изучение данного процесса выявили, что в большей степени процесс эвтрофикации провоцирует растворенный фосфор.

2. Введение технологического нормирования в Российской Федерации в области очистки стоков в зависимости от производительности сооружений, сбрасываемой в водоем, ставит задачу поиска эффективных методов удаления биогенных элементов до установленных нормативов.

3. Из всех известных на сегодняшний день методов наиболее перспективным методом удаления фосфора из сточной жидкости является физико-химический.

4. Теоретические исследования и анализ литературных источников по проблеме очистки от фосфора показал противоречивость данных о количестве реагентов, требуемых для удаления фосфора.

5. Недостаточно изучены реагенты щелочноземельных металлов для удаления фосфатов из сточных вод (соли магния, хлорид кальция и их комплексы).

6. Анализ литературных данных показал, что недостаточно изучены способы удаления фосфатов из высококонцентрированных сточных вод промышленных предприятий, а также высококонцентрированной сточной жидкости внутриплощадочной канализации.

ГЛАВА 2

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Стратегия исследований

Как уже отмечалось неоднократно, одним из наиболее эффективных способов удаления фосфора является физико-химический.

Анализ научно-технической литературы, а также данных лабораторно-производственного контроля функционирующих ОСК, позволил сформулировать основную цель работы – обосновать технологию очистки стоков внутриплощадочной канализации от фосфора реагентным методом, предусматривающей их предварительную физико-химическую обработку с последующим сбросом в приемную камеру очистных сооружений для доочистки.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

- выявлены места интенсивного обогащения сточных вод внутриплощадочной канализации фосфором;
- определено влияние скорости и времени центрифугирования на процесс высвобождения фосфора из клетки в фугат;
- проверены реагенты (известь, хлорид кальция, хлорид и сульфат магния, хлорное железо, оксихлорид алюминия) при добавлении гидроксида натрия (NaOH) на эффективность удаления фосфатов из сточных вод;
- экспериментально установлено влияние ионов кальция и магния, содержащихся в сточной воде на эффект удаления фосфора при различных значениях pH среды;
- разработана технология очистки возвратных потоков от фосфора с определением технико-экономических показателей с сравнением широко применяемых вариантов удаления фосфора.

В работе приведены опыты, имеющие наибольшее количество определяемых показателей, так как провести во всех экспериментах наиболее полные анализы не представлялось возможным в виду дороговизны импортных реактивов.

Опираясь на данные [75], технологии реагентного или биолого-химического удаления фосфора необходимо предусматривать на ОСК со сбросом в водные объекты категории Б. К данной категории относится большая часть водных объектов в России. Рассматривая Новосибирскую область, необходимо отметить, что подавляющая часть канализационных очистных сооружений относится к небольшим или средним по производительности очистным сооружениям: так, на сегодня функционируют модульные установки очистки сточных вод в р.п. Маслянино – 1 тыс. м³/сут, п. Озеро-Карачи – 1,05 м³/сут, р.п. Ордынское – 1,4 тыс. м³/сут, р.п. Горный – 7 тыс. м³/сут и г. Куйбышев – 14 тыс. м³/сут. Проектные решения имеются в с. Здвинск – 0,65 тыс. м³/сут, р.п. Сузун – 1 тыс. м³/сут, п.г.т. Мошково – 1,6 м³/сут, г. Болотное – 3,7 м³/сут, г. Татарск – 4 тыс. м³/сут, г. Черепаново – 4,2 тыс. м³/сут, г. Барабинск – 5 тыс. м³/сут, п.г.т. Коченево – 6 м³/сут и г. Карасук – 8,7 тыс. м³/сут. И лишь очистные сооружения канализации городов Новосибирск и Искитим значительно превосходят по проектной производительности все остальные – 830 тыс. м³/сут и 50 тыс. м³/сут соответственно. Почти на всех перечисленных объектах проектом предусмотрено химическое удаление фосфора на стадии биологической очистки стоков (ввод коагулянта в конец аэротенка или во вторичный отстойник). Объясняется это тем, что концентрация фосфатов в поступающем стоке очень высокая (не менее 10 мг/л в пересчете на фосфор), так как большую часть расхода станций составляет привозной высококонцентрированный сток выгребных ям и биологическим путем снизить фосфор до нормативных значений невозможно. На Новосибирских ОСК, которые относятся к сверхкрупным по производительности, рекомендуется удаление фосфора ацидофикацией, биолого-химическим либо биолого-химическим удалением фосфатов с ацидофикацией [табл.5.8, 75].

Вся научно-исследовательская работа была разбита на несколько этапов. Первоначально были изучены данные лабораторно-производственного контроля действующих ОСК Искитима и Новосибирска за период 2014–2019 гг. Первый этап был посвящён определению мест наибольшего обогащения сточной жидкости фосфором на действующих очистных сооружениях с определением концентраций

основных показателей качества стоков по сооружениям. Данный этап выполнялся по причине выявления разночтений данных, проводимых ранее. Были изучены технологические схемы очистки хозяйственно-бытовых сточных вод ОСК Искитима (приложение А) и Новосибирска (приложение Б), выявлены места наибольшего обогащения сточных вод фосфором, проведены поисковые опыты с определением требуемых показателей сточной жидкости.

На ОСК Искитима преаэраторы являются первым сооружением, в котором наблюдается увеличение концентрации фосфатов. Включение преаэраторов (биокоагуляторов) в технологическую линию было необходимо исключительно для повышения качества осветлённой сточной жидкости, т.е. для снижения концентрации органических загрязнений, поступающих в аэротенки. Устройство преаэраторов не только увеличивает эффект осветления, но и уменьшает объем избыточного активного ила, снижает затраты на электроэнергию за счет уменьшения количества нагнетаемого воздуха. Отрицательной стороной данного проектного решения является интенсивное дефосфатирование из-за контакта сырого осадка и активного ила в течение длительного нахождения в условиях с пониженными концентрациями кислорода. Следующим местом увеличения фосфатов в сточной воде является регенератор аэротенка. Увеличение концентрации фосфора в регенераторе связано с самоокислением активного ила, вызванным низкой фактической нагрузкой на активный ил по органическим веществам. Наибольшее высвобождение фосфора в сток наблюдается при обработке осадков, а именно в метантенках (за счет распада органических веществ) и в цехе механического обезвоживания (ЦМО) осадков после центрифуг.

На Новосибирских ОСК, в связи с наличием большего количества сооружений по очистке сточной жидкости и обработке осадков, сооружениями, в которых происходит высвобождение фосфатов в отводимый сток являются: уплотнители избыточного активного ила, узел сбрасывания осадков в метантенках, уплотнители смеси сырого осадка (СО) и избыточного активного ила (ИАИ), ЦМО и иловые площадки.

В соответствии с принятой схемой обработки осадков ИАИ подается в радиальные уплотнители. В теплый период года поступающий для уплотнения ил наиболее быстро погружается в анаэробные условия, что способствует значительному обогащению иловой воды фосфором. Затем УАИ подается в цех ЦМО осадка на сгустители, после подвергается центрифугированию. Сырой осадок с влажностью 94,5–95% из первичных отстойников поступает в метантенки. УАИ может, при необходимости, направляться для совместной обработки с СО в метантенк. Анаэробно-сброженный осадок после уплотнения в радиальных уплотнителях сырого осадка подвергается обезвоживанию в поле центробежных сил. Для интенсификации данного процесса вводятся раствор флокулянта (Zetag 8180 или Гринлайф К-60 – в зависимости от времени года). В ЦМО до недавнего времени центрифуги использовались для обезвоживания УАИ, а фильтр-прессы для смеси СО и УАИ. С марта 2018 г. фильтр-прессы заменены на декантеры фирмы Flottweg. Одним из мест обогащения фосфором являются и иловые площадки, на которые иногда выгружают и не обработанный осадок (при отсутствии флокулянтов или при большом избытке поступающего на обезвоживание осадка).

На втором этапе исследований проверялась эффективность широко используемых в отечественной и зарубежной практике коагулянтов, таких как соли железа и алюминия с целью подтверждения эффектов удаления фосфора из сточных вод на различных стадиях очистки сточной жидкости, различных значениях активной реакции среды и дозы вводимого реагента. Решение проверить данные реагенты связано разночтениями, выявленными в ходе литературного обзора, в количествах вводимых реагентах.

Третий этап был посвящён изучению влияния кальцийсодержащих реагентов и малоизученных солей магния на эффект удаления фосфора из сточных вод в комплексе с NaOH. Ионы магния, как и ионы кальция являются макроэлементами, необходимыми живой клетке и не оказывающими негативного воздействия. Реагенты, содержащие магний (как и кальцийсодержащие), образуют кристаллический осадок, относящийся к низкосортным органоминеральным

удобрениям. С целью снижения объёма осадка, образующегося в результате химического взаимодействия фосфат-ионов и ионов магния, в сточную жидкость был осуществлён ввод NaOH для повышения pH.

Так как в сточной жидкости содержатся ионы кальция и магния решено было изучить влияние этих элементов на осаждение фосфатов при введении NaOH. Это было изучено на четвертом этапе исследований.

2.2 Объекты и методы исследований

Для исследований были использованы реальные сточные воды и осадки ОСК Новосибирска и Искитима. Для исследований использовались следующие виды стоков: осветлённая сточная жидкость после первичный отстойников, иловая смесь из аэротенков, иловая вода уплотнителей СО и ИАИ, дренажная вода, поступающая с иловых полей, фугат и фильтрат фильтр-прессов.

На первом этапе исследований использовались лабораторные медицинские центрифуги СМ-50 (скорость вращения ротора 1000–16000 об/мин) и ОПн-3м (скорость вращения ротора 500–2700 об/мин).

В пробах до и после центрифугирования определялись взвешенные вещества, ХПК, азот аммония, фосфор, pH, температура. Использовались общепринятые методики: ХПК – с помощью кюветных тестов LCK, основанный на бихроматном методе, N-NH₄ – с реактивом Несслера [83], P-PO₄ – фотометрический с аскорбиновой кислотой [82], взвешенные вещества – весовым методом [81]. Фосфор и азот аммония на начальном этапе, определялся на фотометре КФК-3. Для определения взвешенных веществ использовались весы лабораторные ВТ-150 и сушильный шкаф SNOL 67/350.

На последующих этапах исследований оценивались следующие показатели: температура, pH, ХПК, азот аммонийный, азот нитратный, фосфор, железо, сульфаты, хлориды, кальций, магний, общая жесткость кюветными тестами LCK. Данные показатели наиболее четко характеризуют качество сточной жидкости до и после очистки.

Температура является одним из важных показателей, определяющих скорость кристаллизации. В [9] установлено, что повышение температуры увеличивает скорость образования зародышей и дозародышей кристаллов. Известно, что изменение температуры влияет на габитус (форму) кристаллов.

Активная реакция среды (рН), как и температура, существенно влияет на процесс кристаллизации. Так, при различных значениях рН могут образовываться разные виды кристаллического осадка. Активная реакция также влияет на перенасыщение раствора.

ХПК – количество кислорода, требуемое для окисления органических веществ сточной воды, а также соединений серы, фосфора и азота [51]. Этот показатель в сравнении с БПК_{полн} и взвешенными веществами в расчете ОСК не используется. По нему определяется необходимая степень разбавления при определении БПК_{полн}. ХПК является общепринятым показателем, по которому оценивается качество сточной жидкости. За рубежом ХПК используется для расчета сооружений биологической очистки.

Азот – важнейший элемент химического анализа, так как наряду с фосфором является необходимым элементом питания живой клетки. Азот, присутствующий в сточных водах, представлен в виде органических и неорганических соединений. Органическая часть азота, как правило, представлена в виде частиц органического происхождения. Неорганический азот – это восстановленные формы азота NH_4^+ и NH_3 , а также окисленные формы NO_2^- и NO_3^- (в исходной сточной жидкости, как правило, отсутствуют). Наличие азота аммонийного является необходимым условием образования $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Железо также является основным показателем качества сточных вод. Источник железа в стоках – промышленные предприятия (машиностроительные, электронные, приборостроительные и др.) и наличие железа за счет взаимодействия природной и сточной воды с трубопроводами.

Хлориды – элемент, концентрация которого практически не изменяется на протяжении всей очистки на ОСК. Этот показатель указывает на правильность отбора пробы.

Кальций, магний и общая жесткость – не являются обязательными анализами, однако, при использовании в качестве реагента извести или солей магния необходимо вести контроль изменения данных значений, так как за счёт повышения рН происходит связывание ионов магния и кальция, находящихся в исходной сточной воде. Кроме того, при сбросе очищенных стоков в водоемы рыбохозяйственного назначения данные вещества жестко регламентируются.

Определение фосфатов, ХПК, соединений азотной группы, железа, хлоридов, сульфатов, а также общей жёсткости, ионов кальция и магния осуществлялись с помощью современных кюветных тестов LCK на спектрофотометре DR3900 Lange. Фотометрическая погрешность прибора составляет $\pm 1\%$ (0,5...2,0 Abs) или $\pm 0,005$ А (0,0...0,5 Abs). Для кипячения проб при выполнении анализа ХПК использовался терморектор LT 200 цифровой.

Измерение рН среды и температуры проводились рН-метром-термометром «Нитрон-рН», состоящим, собственно, из рН-метра и датчиков для измерения активной реакции среды и температуры. Принцип работы прибора основан на применении метода прямой потенциометрии.

Перемешивание колб поочередно осуществлялось на лабораторном шейкере «ПЭ-6500» российской фирмы «Экрос».

2.3 Выбор метода обработки экспериментальных данных

Выбор рационального планирования эксперимента и метода обработки полученных экспериментальных данных является неотъемлемой частью любых исследований. При проведении экспериментальных исследований необходимо было осуществить обработку полученных данных, с целью выявления погрешностей измерения и усреднения полученных данных с построением графиков кривых. Обработка результатов эксперимента необходима для получения эмпирической математической зависимости. При выборе рационального планирования эксперимента и методов обработки за основу был выбран математический метод регрессии [14, 15, 73, 109], применяемый в теории

вероятностей и математической статистике. Регрессионный анализ позволяет корректно оценить вид математической зависимости и выбрать модель, описывающую изучаемый процесс с наименьшей ошибкой. Для обработки полученных данных была выбрана нелинейная регрессия.

Уравнениями нелинейной регрессий могут служить полиномы любой степени, полиномы Чебышева, дробно-степенные и показательные функции и любые другие нелинейные функции.

На основании проведенных опытов в главе 4 приводится оценка достоверности полученных экспериментальных данных для различных групп реагентов.

ГЛАВА 3

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО ВЫЯВЛЕНИЮ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ОБОГАЩЕНИЯ ФОСФОРОМ СТОЧНЫХ ВОД НА ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЯХ КАНАЛИЗАЦИИ

3.1 Определение мест интенсивного обогащения сточных вод фосфором

В зависимости от принятой технологической схемы очистки сточных вод образуются высококонцентрированные стоки внутриплощадочной канализации: иловая вода после илоуплотнителей, фугат после центрифуг, фильтрат после фильтр-прессов или вакуум-фильтров, анаэробно сброженный сырой осадок, выгружаемый из метантенков, иловая вода после аэробных стабилизаторов, иловая вода, поступающая с иловых полей и другие стоки, сброс которых в «голову» очистных сооружений без очистки приводит к увеличению ряда показателей. Однако, как известно из ряда данных [7, 10, 11, 17, 76, 77, 101, 105] именно на стадии обработки осадков значительно увеличивается концентрация фосфора. При сбросе данных стоков в приемную камеру очистных сооружений, происходит увеличение концентрации.

Выбор схемы обработки осадков городских сточных вод напрямую влияет на степень обогащения сливных вод и фугата фосфатами. Большая часть ОСК нашей страны, в зависимости от производительности, запроектированы и построены по следующим схемам: избыточный активный ил отдельно уплотняется в илоуплотнителях различной конструкции, сырой осадок первичных отстойников подвергается анаэробной обработке при термофильном или мезофильном режимах в метантенках. В ряде случаев принималась совместная анаэробная обработка или аэробная стабилизация, а также уплотнение. Последнее приводит к резкому увеличению фосфора фосфатов в сливной воде, особенно при длительном нахождении в бескислородных условиях (более 5–7 часов) и высокой температуре стоков. Безусловно, на процесс выделения фосфора в окружающую среду влияют

такие показатели, как доза ила, рН среды, окислительно-восстановительный потенциал.

После обработки вышеперечисленные осадки подвергаются совместному или разделённому обезвоживанию, как правило, в поле центробежных сил (центрифуги, декантеры). Изучение факторов, влияющих на обогащение сточных вод фосфором отражены в ряде работ [9, 17, 60, 69, 101, 104, 105].

Как отмечено в главе 2, на Искитимских ОСК первичным местом насыщения стоков фосфором считаются преаэраторы, в которые подаётся весь избыточный активный ил. По данным эксплуатации, за счёт нахождения иловой смеси в данном сооружении, концентрация фосфора может увеличиваться на 1–2 мг/л.

Дальнейшее дефосфатирование возможно, особенно в тёплый период, в первичных отстойниках. Процесс осветления сточной жидкости сопровождается увеличением $P-PO_4^{3-}$ примерно на 1–2,5 мг/л.

На стадии регенерации активного ила, как отмечалось выше, высвобождение фосфора из клеток биоценоза активного ила происходит из-за низкой фактической нагрузки по органическим загрязнениям; при этом сточная жидкость ориентировочно обогащается фосфатами на 0,2–0,5 мг/л.

При анаэробном сбраживании осадков происходит повышение концентрации $P-PO_4^{3-}$ до 40–50 мг/л в зависимости от глубины распада органических веществ. Ориентировочно за счёт сброса фугата в приемную камеру ОСК Искитима, концентрация фосфатов в поступающем на очистку потоке сточной жидкости может увеличиваться примерно на 1–1,5 мг/л.

На ОСК Новосибирска, как указано в главе 2, местами наибольшего обогащения возвращаемых в «голову» сооружений стоков являются сооружения по обработке осадков. На данном объекте во избежание выноса фосфора в сливные воды осуществляется раздельное уплотнение избыточного активного ила и обработка сырого осадка.

По проекту на Новосибирских ОСК предусмотрены радиальные илоуплотнители диаметром 30 м. Согласно данным технологического контроля

концентрация $P-PO_4^{3-}$ в иловой воде после уплотнителей возрастает с 4–6 мг/л до 25–30 мг/л, в зимний период концентрация фосфора может составлять 5–15 мг/л.

Однако основным источником повышения концентраций при смешении исходного и возвратных потоков является узел метантенков и обезвоживания осадков. Ориентировочно, концентрация фосфора возрастает до 35–50 мг/л (по P) – в летний период и 12–20 мг/л – в зимний за счёт распада органических веществ, микроорганизмов и простейших.

Первоначально обезвоживание осадков предусматривалось в вакуум-фильтрах. Как известно, технология обезвоживания осадка на вакуум-фильтрах предусматривает устройство промывного резервуара, в который подают воздух и техническую воду. Промытый осадок затем попадает в осадкоуплотнитель. Однако в связи с заменой вакуум-фильтров на более современное оборудование, это сооружение стало использоваться для дополнительного сгущения СО, что также способствует увеличению концентрации фосфора более чем на 60–70 мг/л (по P) в отводимом из сооружения потоке.

Рассмотрим подробно места наибольшего обогащения фосфором сточной жидкости на ОСК Новосибирска. Для отслеживания изменения концентрации фосфора на сооружениях были отобраны пробы в следующих сооружениях: в первичном отстойнике, в аэротенке, во вторичном отстойнике, в илоуплотнителе избыточного активного ила, в уплотнителе сырого осадка и ИАИ, в фугате после центрифуг и в фильтрате после фильтр-прессов, в сыром осадке и в иловой воде, поступающей с иловых площадок. Отбор проб производился в летний и осенне-зимний период.

Отобранные и привезенные с Новосибирских ОСК пробы были отфильтрованы, первоначально через медицинскую марлю (для задержания крупных включений), а затем через фильтр «синяя лента». Фильтрация через бумажный фильтр необходимо для того, чтобы определить только растворенный фосфор в сточных водах. Затем в профильтрованных пробах были определены фосфор, азот аммонийный, ХПК, железо, концентрации ионов кальция и магния, жесткость, а также замерены рН и температура сточных вод.

Результаты замеров фосфора произведены с использованием тестов LCK349, LCK350 и представлены в таблице 3.1. Для определения других показателей использовали: LCK303 (азот аммонийный), LCK339 (нитрат ионы), LCK341(нитрит ионы), LCK327 (жёсткость), LCK311 (хлориды), LCK321 (железо), LCK153 (сульфаты), LCK514 (ХПК).

Как видно из таблицы 3.1, минимальная концентрация фосфора характерна для аэротенка и вторичного отстойника. Несмотря на то, что сооружения биологической очистки сточных вод не рассчитаны на удаление фосфора, в зимний период происходит снижение фосфора в аэротенках до норм ПДК. Это связано, возможно, с относительно большим приростом активного ила, потребляющим фосфор на синтез клетки. Однако на выходе из вторичных отстойников концентрация фосфора значительно увеличивается (примерно в три раза). Связано это с длительным нахождением активного ила в отстойниках и выносом его из сооружения. После уплотнения ИАИ концентрация фосфатов возрастает и может составлять 20 мг/л (в среднем увеличение составляет 6–20 раз). Чем выше доза ила и время уплотнения ИАИ, тем выше концентрация фосфора. На этом объекте при образовании большого количества ИАИ производится его совместное уплотнение с сырым осадком, при этом концентрация фосфора увеличивается в этих уплотнителях в 3–4 раза.

Наибольшее увеличение концентрации фосфора наблюдается при обезвоживании осадка в поле центробежных сил и может достигать 100 мг/л. Кроме фосфора при центрифугировании значительно увеличивается концентрация аммонийного азота (до 90 мг/л), ХПК (до 900 мг/л), кальция (до 110 мг/л) и магния (до 50 мг/л). Все данные характерны для профильтрованных проб и отражают только растворимую часть загрязнений. Связано это с тем, что, возможно, в процессе центрифугирования при скорости вращения ротора 3000–3500 об/мин у бактерий и простейших нарушается проницаемость цитоплазматических мембран клеток или нарушается целостность клеток. В результате происходит выделение из клеток фермента (энзима), в состав которых входит углерод, фосфор, азот, кальций, магний и другие.

Таблица 3.1 – Показатели сточной жидкости, отобранной для выявления мест обогащения фосфором

Наименование сооружений	Показатели качества сточной жидкости									
	Фосфор, мг/л	Азот аммония, мг/л	ХПК, мг/л	Железо, мг/л	Кальций, мг/л	Магний, мг/л	рН			
Песколовки	2,6 – 4,5	26,2 – 43,0	200,0 – 465,0	0,5 – 1,2	62,7 – 80,0	16,0 – 18,5	6,7 – 7,2			
Первичный отстойник	2,7 – 10,7	27,1 – 43,5	177,0 – 250,0	0,2 – 0,9	67,1 – 75,1	16,2 – 18,2	6,9 – 7,1			
Аэротенк	0,1 – 2,5	0,8 – 6,7	28,7 – 49,7	–	64,0 – 73,2	14,7 – 15,2	6,9 – 7,2			
Вторичный отстойник	0,1 – 3,5	2,9 – 9,3	11,5 – 44,6	0,1 – 0,2	32,6 – 62,0	8,9 – 14,7	7,0 – 7,2			
Смесь иловой воды после уплотнителей СО и ИАИ	35,6 – 42,1	29,1 – 35,0	579,0 – 650,0	–	69,2 – 72,1	15,1 – 16,7	6,2 – 6,5			
Иловая вода после уплотнителей ИАИ	11,0 – 25,0	18,4 – 21,8	21,8 – 115,0	–	45,7 – 68,7	16,7 – 20,5	6,5 – 6,8			
Фильтрат после фильтр-прессов	7,7 – 33,2	17,5 – 55,4	370,0 – 578,0	–	72,5 – 108,0	19,8 – 22,2	6,5 – 6,6			
Фугат после центрифуг	18,1 – 80,0	36,0 – 205,0	373,0 – 856,0	–	55,6 – 111,0	22,1 – 40,9	6,3 – 6,7			
Сырой осадок	10,0 – 57,3	34,0 – 63,0	121,0 – 2720,0	–	79,1 – 144,0	24,1 – 32,6	5,9 – 6,2			
Иловая вода с ИП	18,4 – 34,1	56,0 – 85,0	139,0 – 200,0	–	–	–	7,0 – 7,1			

К таким ферментам можно отнести, например, киназы (фосфотрансферазы), катализирующие перенос фосфатной группы от молекулы аденозинтрифосфата (АТФ) на различные субстраты. Кроме этого, процесс центрифугирования осуществляется в анаэробных условиях. В создавшихся бескислородных условиях не будут происходить процессы окисления органики и выделяться энергия для образования АТФ. В результате клетка начнет освобождаться от всего лишнего, в том числе и от АТФ, которая подвергается гидролизу.

Фильтр-прессование осуществляется при рабочем давлении 4–6 атм. Обогащение фильтрата ион-фосфатами происходит за счёт механического разрушения частиц осадка. Фактически концентрация фосфора в фильтрате составляет 20–30 мг/л. В зимний период за счёт разбавления сырого осадка технической водой концентрация фосфора в фугате и фильтрате составляет 20–25 мг/л и 10–15 мг/л соответственно. Все вышеупомянутые внутриплощадочные стоки сбрасываются в «голову» очистных сооружений, а иловая вода илоуплотнителей может также сбрасываться перед сооружениями биологической очистки. Поступление сточных вод по обработке и обезвоживанию осадков будет способствовать увеличению концентрации фосфора на 0,8–0,9 мг/л, что при смешении с исходным потоком повысит концентрацию фосфора до 3,5–5 мг/л (по фосфору).

На случай остановки ЦМО или отсутствия в требуемом количестве флокулянта, предусмотрены аварийные иловые площадки на искусственном основании каскадного типа и с отводом поверхностной воды. Образующиеся дренажные сточные воды также сбрасываются в приемную камеру. Однако в связи с тем, что работа данных сооружений непостоянна, поступление этих стоков не оказывает существенного воздействия на работу станции, особенно в весенне-летний период, когда происходит разбавление стоков атмосферными и талыми водами. Так, в весенне-летний период, при большом разбавлении талыми и дождевыми водами концентрация взвешенных веществ составляет 100–200 мг/л, азота аммонийного до 85 мг/л, фосфора фосфатов до 35 мг/л.

3.2 Результаты экспериментальных исследований по выявлению закономерностей обогащения сточных вод в процессе центрифугирования

Как отмечалось выше, наибольшее увеличение концентрации фосфора наблюдается при центрифугировании. На данном этапе работы проводились исследования по изучению влияния центрифугирования на процесс выделения фосфора в зависимости от продолжительности центрифугирования и скорости вращения ротора. Исследования проводились в осенне-зимний период с использованием активного ила и сырого осадка, привезённых с ОСК Новосибирска.

Суть эксперимента на первом этапе заключалась в следующем: отобранные на Новосибирских ОСК осадки (активный ил из аэротенков первой очереди и сырой осадок) подвергались центрифугированию при скоростях вращения ротора центрифуги 2000–4000 об/мин в течение 5–10 мин.

В процессе проведения исследований определялись взвешенные вещества, ХПК, азот аммония, фосфор, рН и температура в исходных пробах и после центрифугирования по общепринятым методикам. Фосфор и азот аммония определялся на фотометре КФК-3. Контрольный анализ был осуществлен на спектрофотометре DR3900 с использованием тестов LCK349 и LCK350. Достоверность полученных результатов подтверждается использованием известных методик проведения эксперимента, применением современного измерительного оборудования, числом повторений эксперимента (число параллельных измерений – четыре, надежность опыта – не менее 80%).

Ход проведения и результаты исследований с активным илом.

Активный ил из аэротенков первой очереди Новосибирских ОСК отбирался и помещался в анаэробные условия на 16–18 ч. Это было необходимо для моделирования процесса уплотнения ила в илоплотнителе. Затем надильная вода аккуратно сливалась, а уплотненный активный ил использовался для центрифугирования. После уплотнения в отфильтрованной пробе определялись вышеперечисленные физико-химические показатели. Затем уплотненный

активный ил разливался по пробиркам соответствующего объёма; пробирки помещались в центрифуги на необходимое время (от 5 до 10 минут). В процессе центрифугирования иловая смесь разделялась на две фракции: уплотнённый осадок ила на дне пробирки и надильовую воду, обогащённую фосфором (рисунок 3.1). Иловая вода сливалась из пробирок в единую ёмкость и в ней определялись также фосфор. Исследования с сырым осадком проводились по этой же методике (рисунок 3.2 и 3.3).

Экспериментальные исследования проводились в осенне-зимний период с различной концентрацией уплотнённого активного ила и сырого осадка. Каждый опыт был повторен 4 раза. В ходе проведения опытов погодные условия отличались: в одни дни отбора проб шел снег или дождь, в другие атмосферных осадков не наблюдалось. В соответствии с этим ниже приводятся данные опытов для разных погодных условий. Объясняется это тем, что при длительном по времени выпадения снега или дождя, происходит разбавление стоков работающими снегоплавильными станциями, расположенными в Новосибирске.

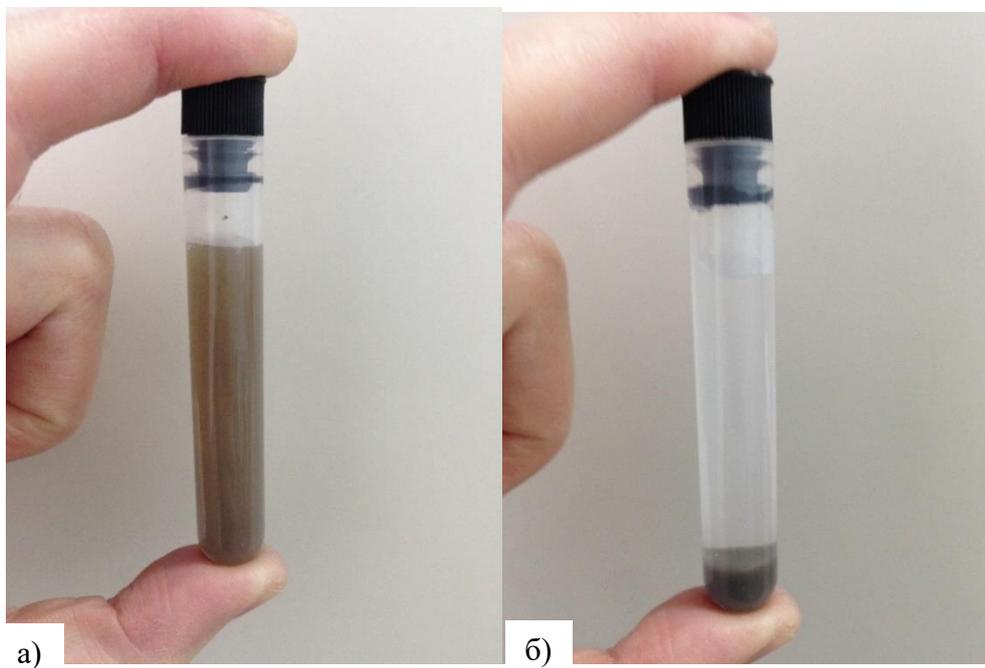


Рисунок 3.1 – Исследования по центрифугированию УАИ: а) пробирка с уплотненным активным илом при дозе ила 3,1 г/л до центрифугирования; б) тоже после центрифугирования при скорости вращения 2000 об/мин

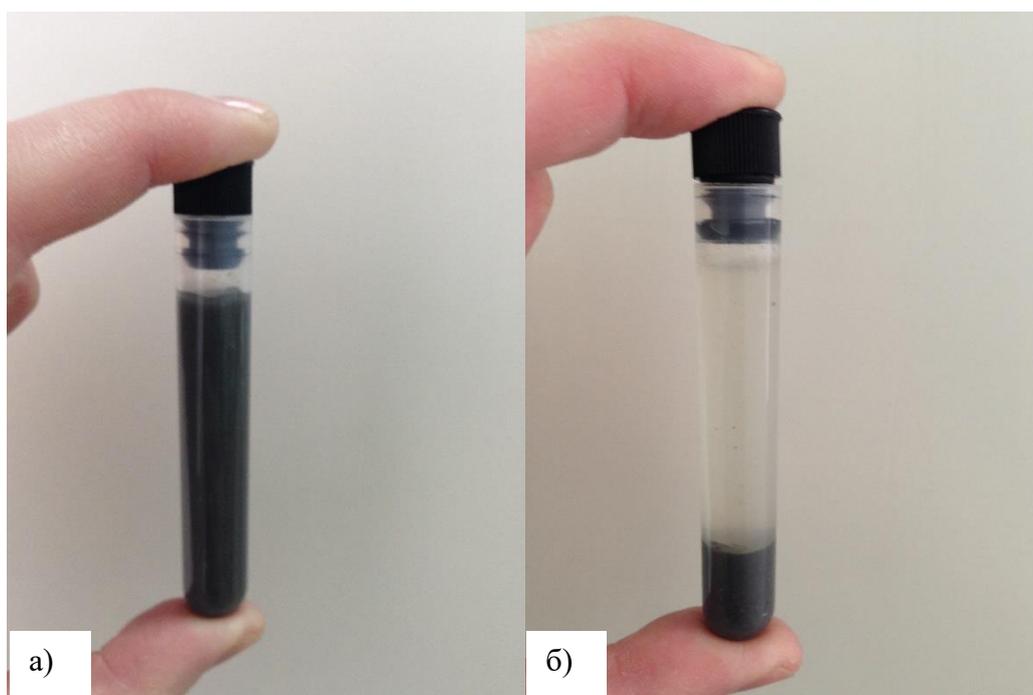


Рисунок 3.2 – Исследования по центрифугированию СО: а) пробирка с сырым осадком при концентрации 41 г/л до центрифугирования; б) тоже после центрифугирования при скорости вращения 2000 об/мин

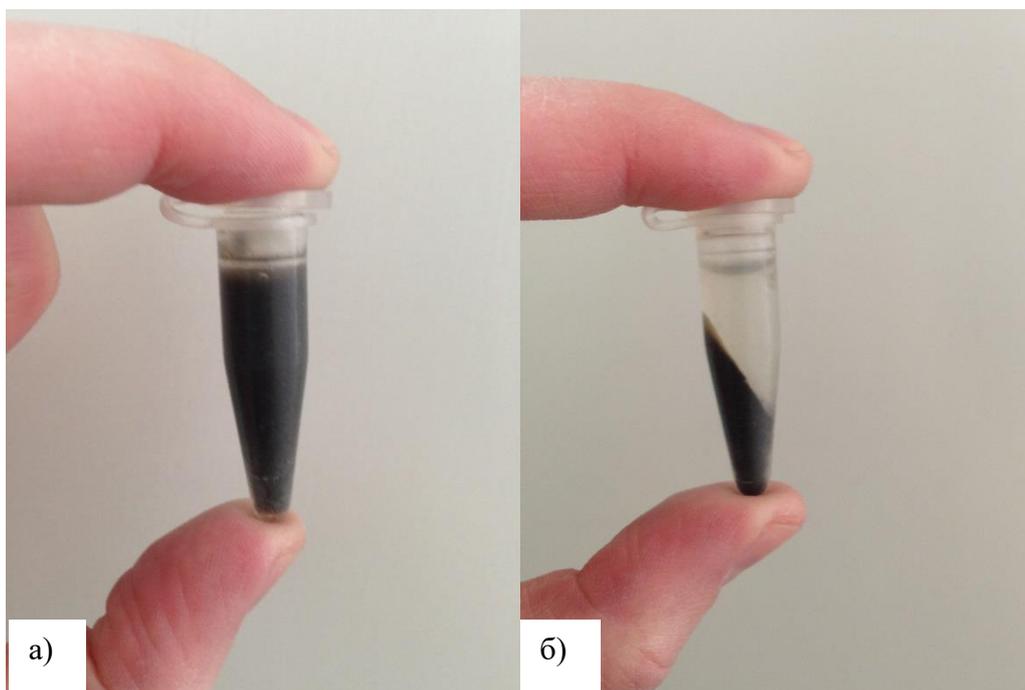


Рисунок 3.3 – Исследования по центрифугированию СО: а) пробирка с сырым осадком при концентрации 41 г/л до центрифугирования; б) тоже после центрифугирования при скорости вращения 3000 и 4000 об/мин

Ниже представлен опыт с сырым осадком ($a_{CO}=41$ г/л) и уплотненным активным илом ($a_i=3,1$ г/л). Концентрация фосфора в уплотненном активном иле

составила 0,1 мг/л (обор производился из конца аэротенка), в сыром осадке – 6,6 мг/л. Как видно из вышеприведенных данных, концентрация фосфора в обоих видах осадка довольно низкие, и не характерны для городских стоков и осадков. Объясняется это тем, что, во-первых, для эксперимента был взят активный ил из аэротенков первой очереди Новосибирских ОСК, работающих более стабильно и при более высокой дозе ила, чем вторая очередь, при этом эпизодически концентрация фосфора в аэротенке составляла менее 0,2 мг/л, доза ила 1,5 г/л (при обычной дозе в 2,5–3,5 г/л для первой очереди). Во-вторых, активный ил сгущался в течение всего 5 часов при $t=20^{\circ}\text{C}$, после чего была определена доза ила (3,1 г/л). Возможно, если бы емкость с илом отстаивалась около суток, концентрация фосфора увеличилась значительно, по сравнению с исходной. Необходимо отметить, что низкие концентрации фосфора в сыром осадке связаны с тем, что кроме незначительного разбавления атмосферными осадками, как и с активным илом, в зимний период происходит разбавление технической водой, которую вводят в уплотнители сырого осадка для не замерзания осадка в уплотнителях, куда загружается избыточный активный ил и сырой осадок. Результаты замеров концентрации фосфора от времени центрифугирования и скорости вращения центрифуги для уплотненного активного ила с дозой ила 3,1 г/л приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Значения концентраций фосфора в иловой воде уплотненного активного ила после центрифугирования

Скорость вращения ротора, об/мин	Значение фосфора (мг/л) в иловой воде при центрифугировании в течение, мин					
	5	6	7	8	9	10
2000	0,11	0,15	0,15	0,18	0,19	0,19
3000	2,3	2,6	3	3,2	3,3	3,4
4000	3,6	3,9	4,4	4,5	4,6	4,6

Как видно из таблицы процесс увеличение концентрации фосфора практически не зависит от времени центрифугирования, а зависит от скорости вращения ротора. Чем выше скорость вращения ротора, тем больше

высвобождается фосфора из клетки. Так, при скорости вращения ротора 2000 об/мин не происходит высвобождения фосфора по сравнению с исходной очень низкой концентрацией.

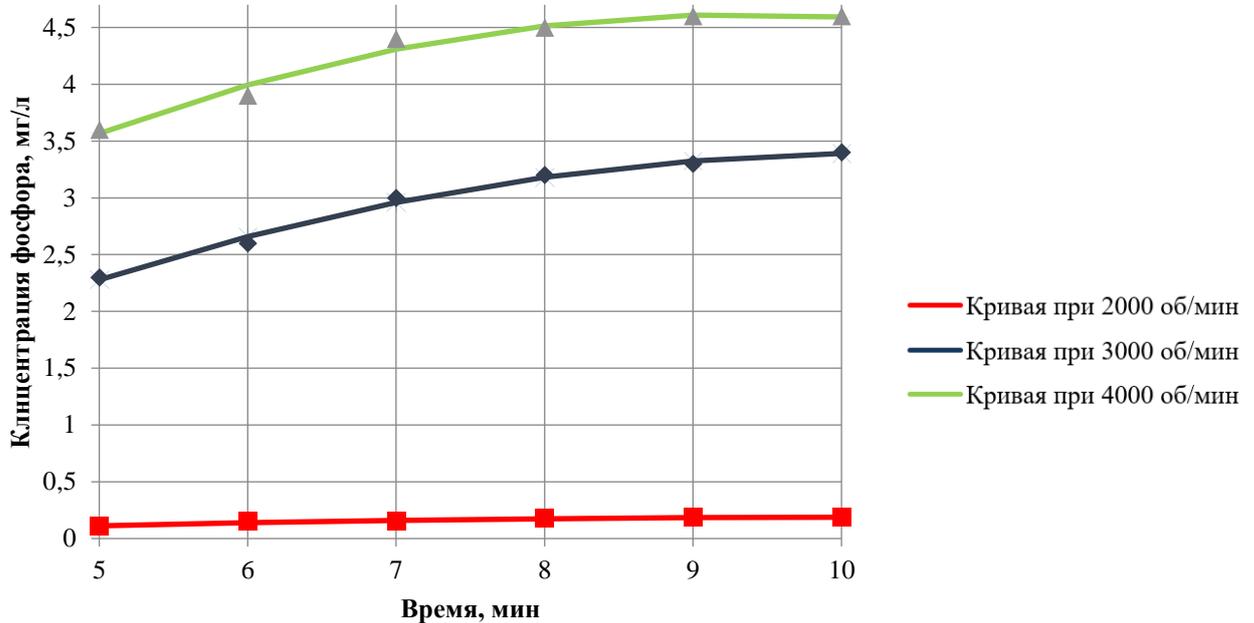


Рисунок 3.4 – Изменение концентрации фосфора в активном иле при центрифугировании

В некоторых пробах во время проведения исследований при скорости вращения ротора 2000 об/мин концентрация фосфора снижалась (очевидно вызвано погрешность измерений). В других опытах 2000 об/мин концентрация практически не меняется и при усреднении идёт в виде прямой линии. Однако при 3000 об/мин концентрация фосфора увеличилась в 30 раз. Примерно с такой же скоростью вращается ротор производственных центрифуг. Если сравнивать данные таблицы 3.1, где наибольшее увеличение фосфора наблюдалось именно в фугате центрифуг, то опыты подтвердили такое увеличение. Так, если усреднить полученные значения при центрифугировании в 3000 об/мин (3 мг/л) и сравнить с исходной концентрацией фосфора 0,1 мг/л получим, что увеличение произошло в 30 раз. Это в 2 раза меньше, чем получилось в производственных условиях, однако в производственных условиях доза ила в илоуплотнителе не менее 10 г/л, а в проведенном эксперименте – 3,1 г/л, что в 3 раза меньше. При скорости вращения ротора 4000 об/мин концентрация фосфора увеличилась не значительно по

сравнению с 3000 об/мин (в среднем на 1 мг/л). При этом во всех опытах при времени центрифугирования свыше 8 мин концентрация фосфора почти не меняется.

Результаты исследований с сырым осадком.

В таблице 3.3 приведены данные по центрифугированию сырого осадка ($a_{CO}=41$ г/л). Исходная концентрация фосфора – 6,6 мг/л. Сырой осадок для опытов был отобран в тот же день, что и активный ил. В данном опыте концентрация фосфора определялась LCK350. Графическое изображение данных таблицы 3.3 представлен на рисунке 3.5.

Таблица 3.3 – Значения концентраций фосфора в иловой воде сырого осадка после центрифугирования

Скорость вращения ротора, об/мин	Значение фосфора (мг/л) в иловой воде при центрифугировании в течение, мин					
	5	6	7	8	9	10
2000	7,4	7,8	7,6	7,9	8,4	8,1
3000	16,1	16,2	16,9	17,1	17,7	17,9
4000	23,0	23,5	23,9	25,1	25,5	25,7

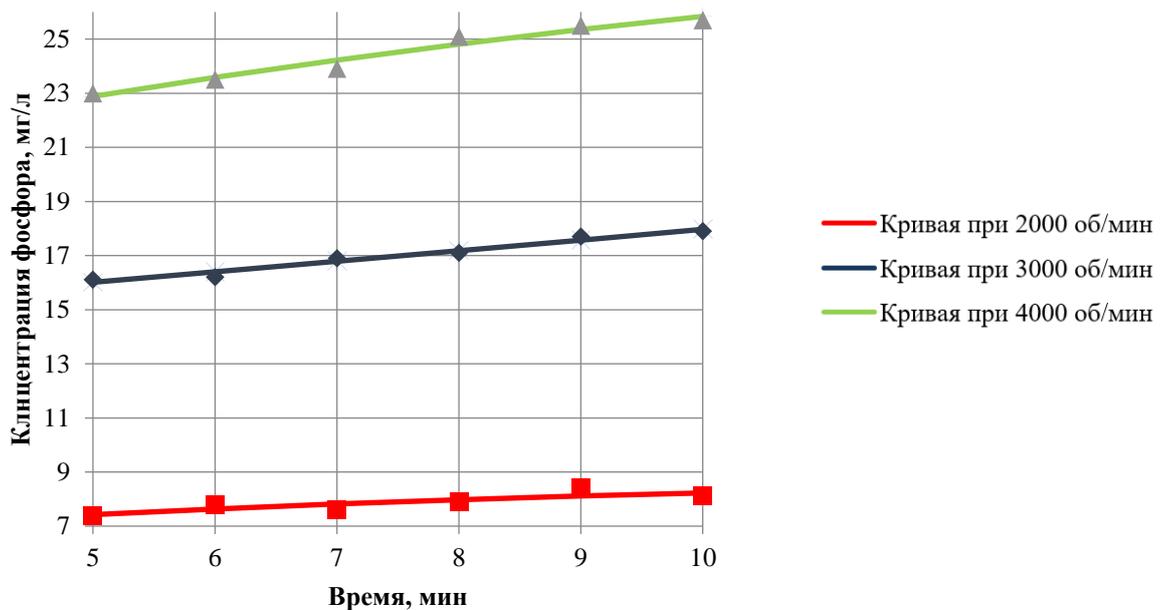


Рисунок 3.5 – Изменение концентрации фосфора в сыром осадке при центрифугировании

Как и в предыдущем опыте высвобождения фосфора практически не зависит от времени центрифугирования, а зависит от скорости вращения ротора. Так, при скорости вращения ротора 2000 об/мин увеличение концентрации фосфора составило в среднем 15–16%. Однако при 3000 и 4000 об/мин концентрации фосфора увеличились значительно и составила при 3000 об/мин 17 мг/л, что в 2,6 раза больше исходной; при 4000 об/мин – 24,5 мг/л, что в 3,7 раза больше исходной концентрации фосфора.

3.3 Выводы по главе 3

1. В результате исследований было выявлено изменение концентрации фосфора в сточной жидкости и осадке при движении по ОСК: в первичном отстойнике, в аэротенке, во вторичном отстойнике, в илоуплотнителе избыточного активного ила, в уплотнителе сырого осадка и ИАИ, в фильтрате после центрифуг и фильтр-прессов, в сыром осадке и в иловой воде, поступающей с иловых площадок.

2. Определены места наибольшего обогащения сточных вод фосфором ОСК, показавшие, что наибольшее увеличение фосфора наблюдается в цехе обезвоживания осадков городских сточных и на стадии уплотнения осадков.

3. Проведенные лабораторные испытания с уплотненным активным илом и сырым осадком показали, что увеличение концентрации фосфора практически не зависит от времени центрифугирования, а зависит от скорости вращения ротора; чем выше скорость вращения ротора, тем выше степень высвобождения фосфора.

4. В ходе исследований установлено, что при центрифугировании активного ила на увеличение концентрации фосфора влияет доза ила; чем она выше, тем выше степень высвобождения фосфора.

ГЛАВА 4

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПРОЦЕССОВ ХИМИЧЕСКОГО УДАЛЕНИЯ ФОСФОРА ИЗ ИЛОВОЙ ВОДЫ ИЛОУПЛОТНИТЕЛЕЙ И ФУГАТА ДЕКАНТЕРОВ

4.1 Особенности снижения концентрации фосфора железом- и алюминий содержащими реагентами

Как подробно рассмотрено в главе 1, физико-химический метод удаления фосфора из сточных вод предполагает ввод реагентов на различной стадии очистки.

Данная технология глубокого удаления фосфора предусматривает обработку сточных вод в сооружениях механической очистки (подача реагента перед песколовками или первичными отстойниками), биологической очистки (аэротенках), перед сооружениями доочистки сточных вод, а также на стадии очистки высококонцентрированных внутриводоочисточных сточных вод.

Как уже отмечалось в главе 1, для солей железа и алюминия благоприятны невысокие значения pH. Именно поэтому основной задачей на начальном этапе исследований была проверка эффективности железом- и алюминий содержащих реагентов в широком диапазоне pH.

Эти исследования также проводились на возвратных потоках (иловая вода и фугат) ОСК Искитима и Новосибирска с различными показателями.

В качестве исследуемых реагентов были выбраны наиболее часто используемые в области очистки городских сточных вод реагенты: хлорид железа и ОХА.

Ход проведения всех опытов заключался в следующем: предварительно профильтрованные стоки в объеме 200 мл разливались в 15 конических колб. Из 15 проб формировались три группы, каждая состоящая из 5 колб. В каждую группу вводились разные дозы реагентов. В опытах использовали растворы реагентов 10% концентрации. В каждой из пяти колб трех групп создавали разное значение активной реакции среды путем ввода NaOH 10% концентрации или лимонной

кислоты 5% концентрации. По достижению требуемой величины рН колбы герметизировались и ставились на перемешивающее устройство ПЭ–6500 на 20 минут с частотой колебаний 350 в минуту. После перемешивания смеси стоков с реагентами фиксировались данные по температуре и величине водородного показателя. Для измерения остаточных концентраций определяемых химических показателей исследуемые образцы фильтровались через бумажный фильтр «синяя лента».

4.1.1 Удаление фосфора из иловой воды хлоридом железа

В задачи данного исследования входило изучение влияния количества вводимого реагента ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) на эффект удаления фосфатов из иловой воды при различных рН.

В проведенных опытах с хлоридом железа концентрацией фосфора составила 17,6 мг/л. Средняя температура и рН в опыте были равны соответственно 14°C и 7,3 единиц. В данном опыте кроме фосфора определялись показатели по группе азота и ХПК. Концентрация азота аммонийного составила 13,1 мг/л, азота нитратного – 0,53 мг/л; азота нитритного – 0,06 мг/л и ХПК – 92 мг/л.

В каждую группу вводили разные дозы реагентов, а именно: на 1 г фосфора приходилось 0,8; 1,3 и 1,8 г железа Fe^{3+} . В опыте были созданы разные значения рН (4, 5, 6, 7 и 8).

Столь низкие значения рН взяты согласно рекомендациям [50], где указано, что для двух- и трёхвалентного железа оптимальными значениями для удаления фосфатов является рН=4–8. Хлопья гидроксида железа, образующиеся в результате коагуляции, практически не растворимы при рН>4,1. Соотношение выбиралось так же, ссылаясь на [50], в котором отмечается, что необходимая доза трёхвалентного железа должна превышать в 1,3–1,5 раза стехиометрическое соотношение. В результате в первый ряд (1:0,8) добавили 0,14 мл 10% раствора хлорного железа, во второй (1:1,3) – 0,22 мл и в третий (1:1,8) – 0,31 мл.

Хлорид железа представляет собой соль, образованную слабым основанием и сильной кислотой, то есть в воде коагулянт подвергается ступенчатому гидролизу. Гидролиз сопровождается выделением катионов водорода и понижением рН. Именно поэтому при вводе хлорида железа произошло незначительное снижение рН в колбах.

После ввода реагента значения активной реакции среды были доведены до требуемых – 4, 5, 6, 7 и 8. Отклонения полученных значений рН находились в пределах 0,01–0,09 единиц шкалы рН. После 20-минутного перемешивания на ПЭ-6500, как описывалось ранее, были замерены рН и температура. Так, при низких значениях рН произошло незначительное увеличение рН (не более, чем на 0,05), а для проб с при рН=8, произошло снижение рН примерно на 0,2 шкалы рН. Объясняется это тем, что несмотря на герметизацию проб, из-за взаимодействия раствора с воздухом, к сожалению, находящимся в колбе, в результате которого происходит растворение диоксида углерода, наблюдалось снижение рН.

Также в результате перемешивания произошло значительное увеличение температуры в некоторых колбах. Это вызвано тепловым движением частиц при перемешивании жидкости, а также нагревом за счёт окружающей среды. В первый день начала эксперимента (утром) температура была около 16,5°C, однако к окончанию эксперимента температура в лаборатории достигла 18°C.

Остаточные концентрации фосфора в отфильтрованных пробах для различных соотношений $P:Fe^{3+}$ приведены в таблице 4.1. Графическое представление данных таблицы 4.1 показано на рисунке 4.1.

Как видно из таблицы, эффект удаления фосфатов связан с увеличением рН среды, а не наоборот, как указано в [50]. По-видимому, данное явление обусловлено тем, что кроме ионов железа, которые более активны при низких значениях рН в реакцию вступают ионы кальция и магния, содержащиеся в сточной воде. Для подтверждения или опровержения данной гипотезы был проведен дополнительный эксперимент. Общеизвестно, что ионы щелочноземельных металлов способны вступать в реакцию с фосфором при высоких рН. Так, в пробу №15 (рН=8 и $P:Fe^{3+}=1:1,8$) после завершения эксперимента ввели NaOH и

повысили рН до 9,5 и 10,5. Результаты замеров по фосфору и эффект извлечения фосфора представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.1 – Влияние вводимого реагента (Fe^{3+}) на эффект удаления фосфора при высоких значениях рН

Исследуемый диапазон рН	Исходное значение фосфора, мг/л	Эффект удаления фосфора при соотношении вводимого Fe^{3+}					
		1:0,8		1:1,3		1:1,8	
		C_p , мг/л	Э_p , %	C_p , мг/л	Э_p , %	C_p , мг/л	Э_p , %
рН=4	17,6	14,1	19,9	15,4	12,5	13,8	21,6
рН=5		12,4	29,5	13,7	22,2	12,8	27,3
рН=6		11,1	36,9	7,97	54,7	6,96	60,5
рН=7		9,1	48,3	6,22	64,7	3,99	77,3
рН=8		8,24	53,2	6,27	64,4	3,94	77,6

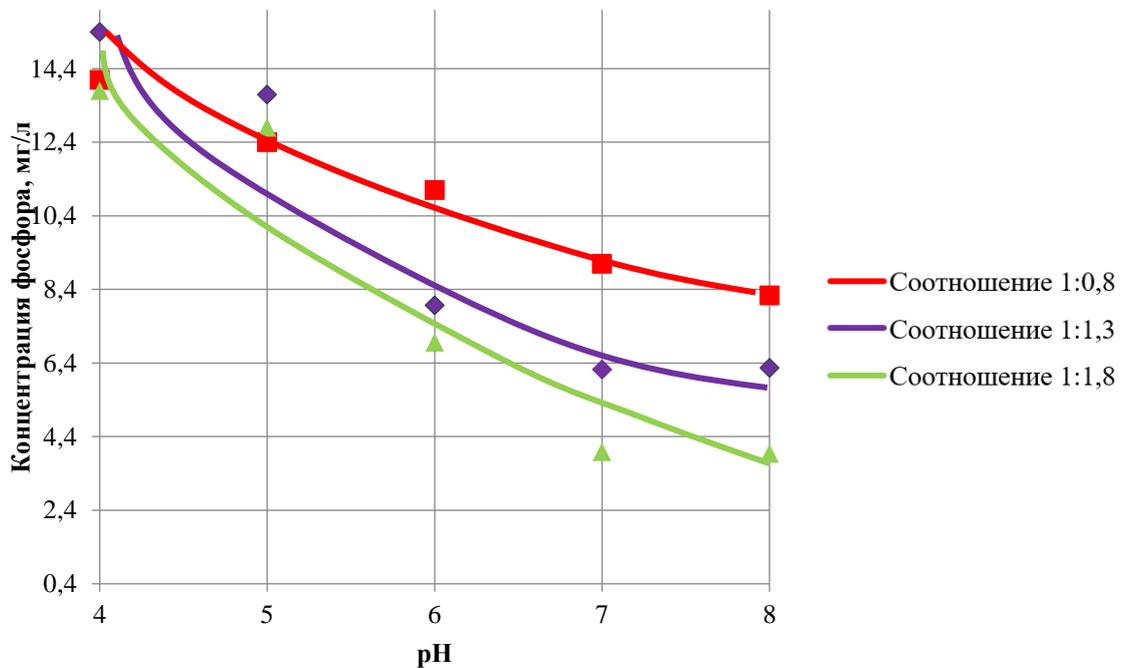


Рисунок 4.1 – Изменение концентрации фосфора от рН при вводе хлорида железа

Как видно из таблицы 4.2 после увеличения рН до 9,5 и 10,5 раствором гидроксида натрия эффект удаления фосфора резко увеличился. Так при рН=10,5 и $\text{P}:\text{Fe}^{3+}=1:1,8$ наблюдается наивысший эффект (97,2%), а концентрация фосфора составила 0,49 мг/л. Результаты показали, что предположение о влиянии на эффект

удаления фосфора ионов кальция и магния, находящихся в сточной воде, возможно, верны.

Таблица 4.2 Влияние вводимого реагента (Fe^{3+}) на эффект удаления фосфора при высоких значениях рН

Исследуемый диапазон рН	Исходное значение фосфора, мг/л	Эффект удаления фосфора при соотношении вводимого Fe^{3+}					
		1:0,8		1:1,3		1:1,8	
		C_p , мг/л	Э_p , %	C_p , мг/л	Э_p , %	C_p , мг/л	Э_p , %
рН=9,5	17,6	2,71	84,6	1,56	91,1	1,27	92,8
рН=10,5		0,81	94,4	0,59	96,7	0,49	97,2

В проведенных опытах количество вводимого гидроксида натрия соответствует 0,13 мл на 200 мл сточной жидкости для рН=8 и $\text{P}:\text{Fe}^{3+}=1:1,8$. Для рН=9,5 и $\text{P}:\text{Fe}^{3+}=1:1,8$ общий объем вводимого гидроксида натрия составил 0,18 мл (16,2 мг/л) на 200 мл, а для рН=10,5 и $\text{P}:\text{Fe}^{3+}=1:1,8$ – 0,21 мл (18,9 мг/л) NaOH на 200 мл.

Снижение фосфатов требуется до значений, соизмеримых с концентрацией фосфора в исходном потоке (3–5 мг/л), что уже достигается при рН=9,5. Однако полученный осадок будет содержать катионы металлов.

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием известных методик проведения эксперимента, применением современного измерительного оборудования, числом повторений эксперимента (число параллельных измерений – четыре, надежность опыта – не менее 80%).

В главе 1 отмечалось, что при очистке высококонцентрированных промышленных стоков также существует проблема очистки от соединений фосфора.

С целью повышения очистки концентрированных сточных вод от фосфатов и сульфатов был разработан новый способ очистки сточной жидкости от фосфатов и сульфатов. При проведении исследований использовалась реальная сточная жидкость предприятия по производству корма для домашних животных, расположенного на территории промышленно-логистического парка Новосибирской области. По данному способу, сточные воды после полной

биологической очистки поступают на физико-химическую очистку, осаждение фосфатов и сульфатов осуществляется в две ступени: на I ступени осаждаются фосфаты путём ввода хлорного железа $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с небольшим избытком, а также происходит отделение осадка в отстойниках физико-химической очистки I ступени; на II ступени осаждаются сульфаты в виде труднорастворимой соли BaSO_4 , образующейся в результате добавления в предварительно подкисленную соляной кислотой сточную жидкость с $\text{pH}=4$ хлорида бария $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в количестве 130–640 мг/л при концентрации сульфатов 150–350 мг/л и активного ила в количестве от 100 до 300 мг/л и фильтрата с мельчайшими кристалликами BaSO_4 , получаемого при обезвоживании осадка, образующегося на II ступени очистки. Данный способ защищен патентом Российской Федерации №2593877 и описан в [78].

Проводимые исследования выявили возможность применения железосодержащих реагентов, однако их эффективность возможно при значительном увеличении дозы реагентов. Недостаток хлорного железа состоит в высокой коррозионной активности по отношению к железу и бетону, а также высокой стоимости.

4.1.2 Удаление фосфора из иловой воды оксихлоридом алюминия

Следующим этапом исследования было изучение влияния алюминийсодержащего реагента (ОХА) на эффект удаления фосфора из иловых вод. ОХА представляет жидкость светло-серо-зеленоватого цвета.

ОХА был выбран из-за более высокого содержания алюминия, по сравнению с сернокислым алюминием (см. табл. 1, глава 1). Данный реагент был произведён в г. Новосибирске ЗАО «Сибресурс». Паспортные характеристики ОХА марки «А» представлены в таблице 4.3.

В проведенных опытах с ОХА использовали иловую воду ОСК г. Искитим с исходной концентрацией по фосфору 6,39 мг/л. Средняя температура смеси и pH были равны 17,5 °С и 7,1 единиц. Были определены исходные концентрации азота

аммонийного (18,45 мг/л), нитритов (0,054 мг/л), нитратов (0,65 мг/л) по N и ХПК (258 мг/л).

Таблица 4.3 – Паспортные характеристики ОХА марки «А»

Наименование показателей	Нормы по ТУ 2152 – 001 – 59254368 – 2013	По анализу
Плотность, г/см ³ , в пределах	1,08 – 1,50	1,336
рН	0,5 – 5,0	3,66
Массовая доля алюминия по Al ₂ O ₃ %, в пределах	10 – 25	21,81
Атомное соотношение Al ³⁺ /Cl ⁻ , в пределах	0,5 – 2,2	1,70
Массовая доля железа, %, не более	1,5	0,12

Как и в опыте с хлорным железом исходная сточная жидкость разливалась в 15 колб, в каждую колбу вводили по 200 мл сточной жидкости и сформировали три группы, каждая состоящая из 5 колб. В каждую группу вводили разные расчётные дозы реагентов, а именно: на 1 г фосфора приходилось 1; 2 и 4 г Al³⁺. В опытах использовали раствор 10% концентрации ОХА (данная концентрация была взята из-за того, что оригинальный ОХА имел достаточную вязкость и дозировать реагент автоматическими дозаторами сложно). В каждой из пяти колб трех групп создавали разное значение рН (5, 6, 7, 8 и 9), корректировка значений рН также проводилась путём ввода NaOH или лимонной кислоты. Дальнейший ход проведения опыта аналогичен предыдущему. Достоверность полученных результатов подтверждается использованием известных методик проведения эксперимента, применением современного измерительного оборудования, числом повторений эксперимента (число параллельных измерений – три, надежность опыта – не менее 60%).

Соотношение и рН выбиралось, ссылаясь на [50], в котором указывается на соотношение 1–2 по отношению к фосфору. В колбы добавлялось различное количество реагента, в соответствии с заданным соотношением реагирующих веществ (т.е., в первый ряд было добавлено 0,011 мл 10% раствора ОХА, во второй – 0,022 мл, и, наконец, в третий – 0,044 мл).

ОХА, как и хлорное железо, образованно слабым основанием и сильной кислотой, то есть в воде коагулянт подвергается ступенчатому гидролизу. Гидролиз сопровождается выделением катионов водорода и понижением рН, что подтверждают данные значений рН и температуры после ввода ОХА исследуемых проб, в которых произошло незначительное снижение показателей. Гидролиз вводимого коагулянта протекает очень быстро, в течение одной–двух минут. Вследствие большого разбавления, гидроксиды алюминия, как и железа, образуют дисперсные системы. Золи гидроксидов металлов имеют положительный заряд вследствие адсорбции катионов металла, образующего гидроксид, на коллоидной частице. Фосфат-, сульфат-, хлорид-ионы солей являются противоионами. От величины водородного показателя зависит и знак заряда коллоидного раствора. В кислой и нейтральной среде золь $\text{Al}(\text{OH})_3$ имеет положительный заряд. Потенциалоопределяющими будут ионы Al^{3+} . В слабощелочной среде знак заряда коллоидного раствора $\text{Al}(\text{OH})_3$ становится отрицательным, так как роль потенциал образующих ионов уже выполняют $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ или OH^- . Противоионами будут в таких коллоидных частицах катионы металлов. Как отмечалось в первой главе, на процесс образования кристаллов влияет температура. В данном случае, при низких температурах адсорбция золями гидроксидов металлов потенциалоопределяющих ионов протекает с большей силой. Поэтому данные системы более устойчивые.

После измерения исходных значений рН среды производилась корректировка гидроксидом натрия. Для достижения значения рН=8 требуется вводить 15–30 мг/л NaOH, для рН=9: 60–70 мг/л щелочи. При рН>8,5 происходит растворение ранее образованного гидроксида алюминия с образованием метаалюминатов и тетрагидроксоалюмината натрия. Таким образом вводимый раствор гидроксида натрия идет не только на повышение рН среды, но и образование сложных неорганических соединений.

После перемешивания произошло значительное увеличение температуры в некоторых колбах. Увеличение температуры составило от 0,5–1,5 °С (в зависимости от дозы вводимого реагента) Это вызвано механическим

воздействием при перемешивании жидкости, а также нагревом за счёт окружающей среды.

В процессе коагуляции $Al(OH)_3$, протекающей за время перемешивания проб, коллоидные примеси и образовавшиеся кристаллы фосфата алюминия, находящиеся в сточной жидкости, захватываются и оседают вместе с гидроксидом алюминия в виде студенистых хлопьев белого и светло-серого цвета, хорошо оседающий на дно колб.

Результаты замеров остаточных концентраций фосфора представлены в таблице 4.4. Графически таблица 4.4 представлена на рисунке 4.2.

Таблица 4.4 – Влияние вводимого реагента (Al^{3+}) на эффект удаления фосфора при высоких значениях рН

Исследуемый диапазон рН	Исходное значение фосфора, мг/л	Эффект удаления фосфора при соотношении вводимого Al^{3+}					
		1:1		1:2		1:4	
		C_p , мг/л	\mathcal{E}_p , %	C_p , мг/л	\mathcal{E}_p , %	C_p , мг/л	\mathcal{E}_p , %
рН=5	6,39	5,48	14,2	5,48	14,2	4,68	26,8
рН=6		4,22	34,0	4,02	37,1	2,87	55,1
рН=7		3,64	43,0	3,55	47,6	2,22	65,3
рН=8		3,50	45,3	2,76	56,8	1,6	74,9
рН=9		2,10	67,1	2,06	67,8	1,24	80,6

Как видно из таблицы 4.4 при рН=9 и соотношении 1:4 достигается наивысший эффект удаления фосфора из сточной жидкости. Однако, значение концентрации фосфора составляет 1,24 мг/л, что значительно превышает норму ПДК (0,2 мг/л) при сбросе в рыбохозяйственные водоёмы I категории и показатели НДТ (0,7 мг/л) [75].

Применение ОХА позволяет увеличить скорость коагуляции органических и неорганических частиц, в результате которой образуется быстро выпадающий и хорошо отфильтрованный флок. Также ОХА обладает большей способностью к полимеризации, что ускоряет хлопьеобразование и осаждение коагулированной взвеси, и позволяет отказаться от использования флокулянтов.

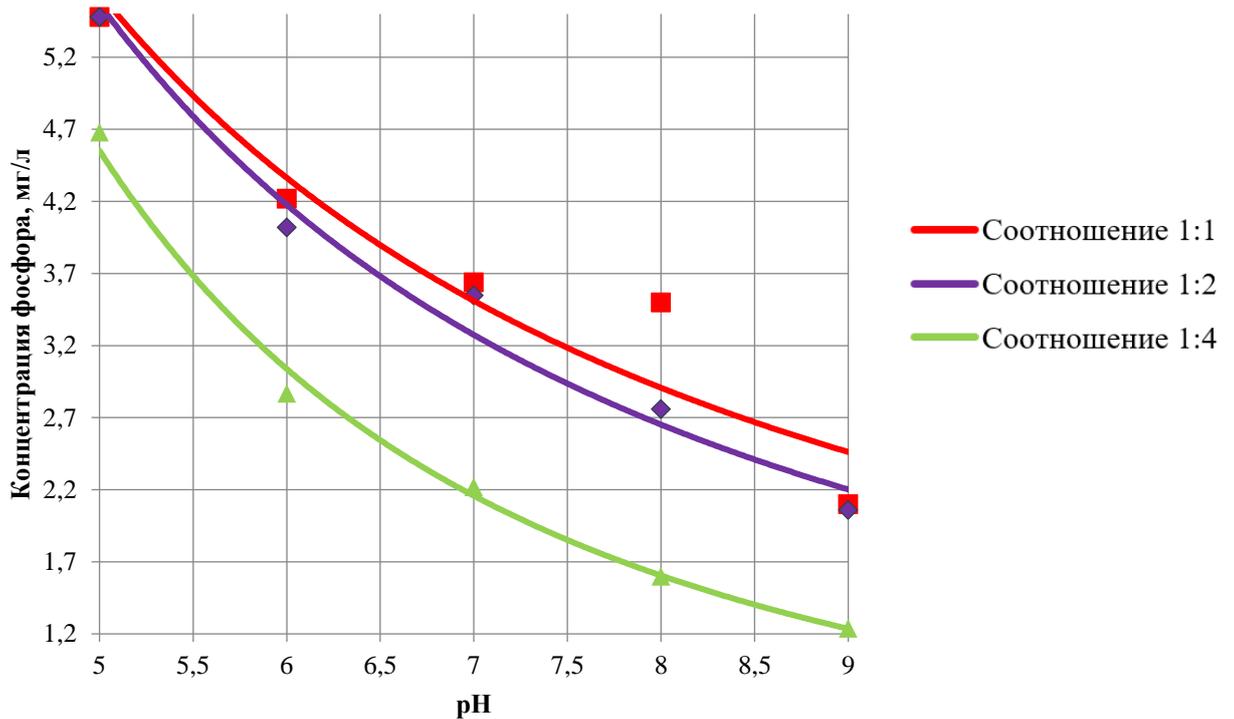


Рисунок 4.2 – Изменение концентрации фосфора от pH при вводе ОХА

Используя соли алюминия и железа при низких значениях pH и малых дозах вводимых реагентов достичь норм ПДК практически невозможно. Для достижения требуемых показателей соотношение вводимого реагента необходимо увеличивать в несколько раз, что приведет к значительному увеличению эксплуатационных расходов, так эти реагенты имеют высокую стоимость, и образованию большего объема осадка, которое нельзя использовать в качестве низкосортного органоминерального удобрения из-за наличия ионов железа и алюминия.

4.2 Использование кальций- и магнийсодержащих реагентов на степень снижения концентрации фосфора в сточной жидкости

4.2.1 Удаление фосфора из иловой воды известью

Следующим этапом исследования было изучение влияния количества вводимой извести на эффект удаления фосфатов из сточных вод при различных pH.

Известь была выбрана потому, что данный реагент является дешёвым, доступным и экологичным по сравнению с солями железа и алюминия. Как отмечалось в главе 1, для достижения требуемой очистки сточных вод по фосфору требуется вводить большие дозы извести (350–450 мг/л) [50]. При этом образуются большие объёмы химического осадка. С целью снижения объёма осадка было принято решение исследовать её эффективность в сочетании с гидроксидом натрия.

В проведенных опытах с известью использовали иловую воду ОСК г. Новосибирск с исходной концентрацией по фосфору 11,4 мг/л. Средняя температура смеси и рН были равны 18 °С и 7,3 единиц. В данной опыте кроме фосфора определялись показатели по группе азота (в пересчете на N), ХПК, хлориды, железо, жёсткость, концентрация ионов кальция и магния, которые составили:

- Азот аммонийный – 20,2 мг/л;
- Азот нитратный – 4,79 мг/л;
- Азот нитритный – 0,23 мг/л;
- ХПК – 97,2 мг/л;
- Хлориды – 36,6 мг/л;
- Железо – 0,47 мг/л;
- Кальций – 80,7 мг/л;
- Магний – 19,5 мг/л;
- Жёсткость – 5,6 °Ж (5,6 мг-экв/л).

В каждую группу вводили разные расчётные дозы реагентов, а именно: на 1 г фосфора приходилось 1,3; 3 и 6 г Ca^{2+} . В опытах использовали 10% раствор извести, приготовленной из 70% известковой пасты. В каждой из пяти колб трёх групп создавали разное значение рН (9; 9,5; 10; 10,5 и 11). В первый ряд было добавлено 0,037 мл 10% раствора извести, во второй ряд – 0,066 мл, и, наконец, в третий – 0,13 мл). Корректировка значений рН осуществлялась путём ввода гидроксида натрия. Диапазон активной реакции среды был выбран исходя из предыдущего опыта. Низкие значения рН неоднократно показывали невысокий, а порой совсем низкий эффект удаления фосфора. Поэтому в данной серии

экспериментов взят диапазон рН=9–11 с шагом 0,5. Также в [50] говорится, что при высоком значении рН достигается наивысший эффект удаления фосфора. Дальнейший ход проведения опыта аналогичен опытам с хлоридом железа и ОХА.

Для достижения рН=9 требуется вводить 45–60 мг/л гидроксида натрия, для рН=9,5: 80–90 мг/л, для рН=10: 155–185 мг/л, для рН=10,5: 200–215 мг/л и для рН=11: 270–315 мг/л.

При вводе извести даже в небольших количествах происходит значительное увеличение активной реакции среды, вызванное ее диссоциацией, при этом происходит и увеличение температуры (в исследуемых пробах увеличение температуры составило около 2°C). После перемешивания температура растворов незначительно возросла (на 0,15–0,2 °C), что показывает продолжение химической реакции. Однако рН проб после перемешивания немного снизилась, что связано с растворением CO₂ в растворах.

После этого в профильтрованных пробах определяли остаточные концентрации фосфора. Результаты представлены в таблице 4.5 и рисунке 4.3.

Таблица 4.5 Влияние вводимого реагента (Ca²⁺) на эффект удаления фосфора при высоких значениях рН

Исследуемый диапазон рН	Исходное значение фосфора, мг/л	Эффект удаления фосфора при соотношении вводимого Ca ²⁺					
		1:1,3		1:3		1:6	
		C _p , мг/л	Э _p , %	C _p , мг/л	Э _p , %	C _p , мг/л	Э _p , %
рН=9,0	11,4	2,60	77,2	2,60	77,2	1,90	79,8
рН=9,5		2,40	78,9	1,80	84,2	0,82	92,8
рН=10,0		0,30	97,4	0,28	97,5	0,28	97,5
рН=10,5		0,28	97,5	0,24	97,9	0,29	97,5
рН=11,0		0,16	98,6	0,18	98,4	0,17	98,5

Как показал опыт, даже при введении малого количества реагента достигается значительный эффект извлечения фосфора.

Как видно из таблицы 4.5 известь позволяет достичь значений ПДК=0,2 мг/л при рН равной 11. При этом стоит отметить, что количество вводимого реагента было в несколько раз меньше, чем рекомендуется [50]. Это в очередной раз подтверждает гипотезу, что в химической реакции участвуют не только ионы

вводимого реагента, но и активные ионы кальция и магния, находящиеся в исследуемой сточной жидкости. Как известно, при известковании, кроме удаления фосфора происходит снижение щелочности обрабатываемой воды.

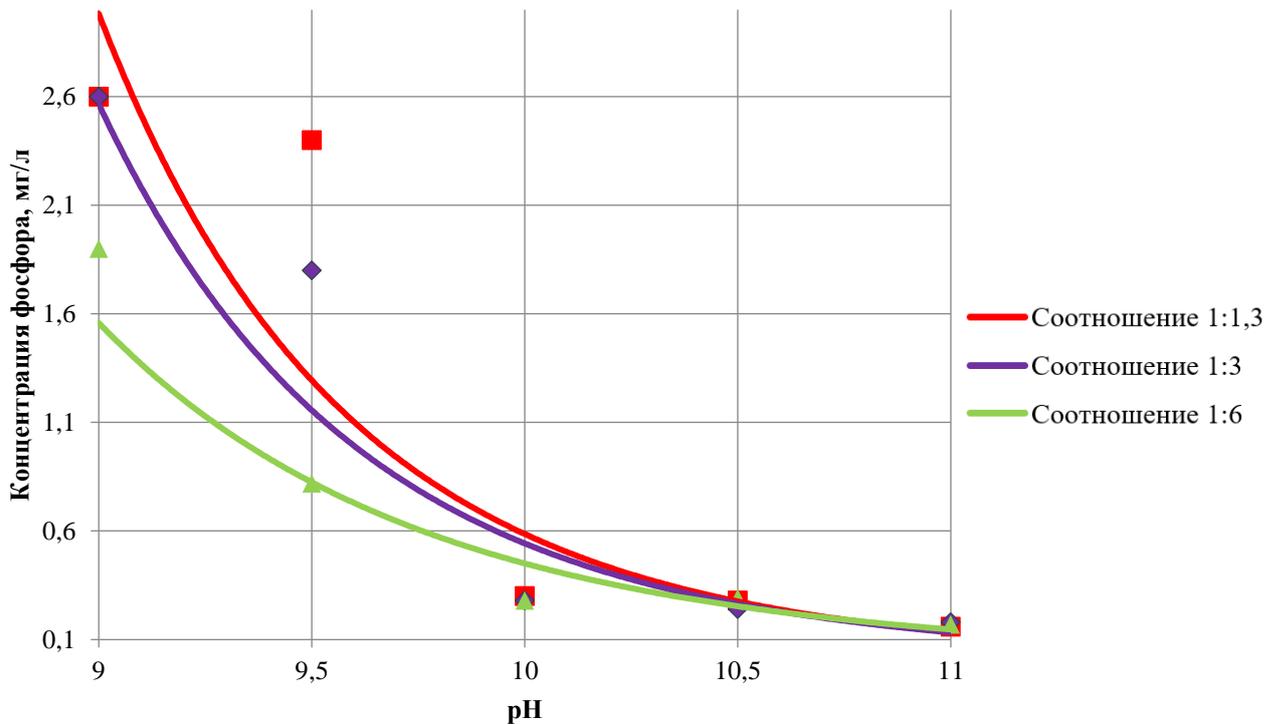


Рисунок 4.3 – Изменение концентрации фосфора от pH при вводе извести

При использовании извести можно достичь почти полного удаления фосфора при pH более 10,5 с образованием осадка, пригодного для повторного использования. Невысокие дозы вводимого реагента значительно снижают количество химического осадка, подлежащего вывозу с площадки очистных сооружений канализации, снижая эксплуатационные затраты на его транспортировку к месту размещения.

4.2.2 Удаление фосфора из иловой воды сульфатом и хлоридом магния

На сегодняшний момент остаются малоизученными соли магния, способные, по предположению, также извлекать из сточных вод соединения фосфора при высоких pH, как и известь. С этой целью были исследованы два реагента: сульфат и хлорид магния.

В задачи данных исследований входило изучение влияния количества вводимых солей магния на эффект удаления фосфатов в зависимости от рН.

Для исследований был взят семиводный сульфат магния ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). В проведенных опытах использовали натуральную иловую воду илоуплотнителей ОСК г. Искитима первой очереди с исходной концентрацией по фосфору 26 мг/л. Средняя температура смеси и рН были равны 16 °С и 7,2 единиц. Кроме фосфора определялись показатели по группе азота, ХПК, хлориды, железо, сульфаты, жёсткость, концентрация ионов кальция и магния. Исходные концентрации вышеуказанных показателей представлены ниже:

- Азот аммонийный – 32,6 мг/л;
- Азот нитратный – 0,84 мг/л;
- ХПК – 222 мг/л;
- Хлориды – 68,4 мг/л;
- Железо – 1,46 мг/л;
- Сульфаты – 52,2 мг/л;
- Кальций – 85,7 мг/л;
- Магний – 22 мг/л;
- Жесткость – 6,1 °Ж (6,1 мг-экв/л).

В каждую группу вводили разные расчётные дозы реагентов, а именно: на 1 г фосфора приходилось 1,3; 3 и 6 г Mg^{2+} . В колбы добавлялось различное количество реагента, в соответствии с заданным соотношением реагирующих веществ (т.е. в первый ряд было добавлено 0,68 мл $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, во второй ряд – 1,58 мл $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, и, наконец, в третий – 3,12 мл $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). В опытах использовали 10% раствор сернокислого магния. В каждой из пяти колб трёх групп создавали разное значение рН (9; 9,5; 10; 10,5 и 11). Корректировка значений рН проводилась путём ввода гидроксида натрия. Дальнейший ход проведения опыта аналогичен предыдущему: вначале корректировали рН, далее перемешивали, фильтровали и замеряли значения остаточных концентраций фосфора.

Для достижения $pH=9$ требуется вводить 85–90 мг/л гидроксида натрия, для $pH=9,5$: 145–170 мг/л, для $pH=10$: 250–270 мг/л, для $pH=10,5$: 330–365 мг/л и для $pH=11$: 365–510 мг/л. Результаты измерений представлены в таблице 4.6.

Как видно из таблицы 4.6 использование сульфата магния позволяет достичь значений ПДК=0,2 мг/л при pH равной 11 при соотношении фосфора к магнию как 1:3 и 1:6.

Таблица 4.6 – Влияние вводимого реагента (Mg^{2+}) на эффект удаления фосфора при высоких значениях pH

Исследуемый диапазон pH	Исходное значение фосфора, мг/л	Эффект удаления фосфора при соотношении вводимого Mg^{2+}					
		1:1,3		1:3		1:6	
		C_p , мг/л	\mathcal{E}_p , %	C_p , мг/л	\mathcal{E}_p , %	C_p , мг/л	\mathcal{E}_p , %
$pH=9,0$	26	11,4	56,2	9,41	63,8	8,21	68,4
$pH=9,5$		4,45	82,9	4,33	83,3	4,24	83,7
$pH=10,0$		2,67	89,9	2,40	90,8	2,10	91,9
$pH=10,5$		0,81	96,9	0,54	97,9	0,46	98,2
$pH=11,0$		0,38	98,5	0,22	99,2	0,15	99,4

На рисунке 4.4 представлены кривые изменения концентрации фосфора в зависимости от величины pH . Как видно из графика, доза вводимого реагента (сульфата магния) практически не влияет на эффективность удаления фосфора из сточной жидкости.

Дополнительно был исследован шестиводный хлорид магния ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$).

Концентрация фосфатов по фосфору составила – 8,4 мг/л. Средняя температура и pH были равны 16 °С и 7,3 единиц. В данной опыте кроме фосфора определялись показатели по группе азота, ХПК, хлориды, железо, сульфаты, жёсткость, концентрация ионов кальция и магния. Исходные концентрации вышеуказанных показателей представлены ниже:

- Азот аммонийный – 12,2 мг/л;
- Азот нитратный – 0,47 мг/л;
- Азот нитритный – 0,07 мг/л;
- ХПК – 312 мг/л;
- Железо – 0,98 мг/л;

- Кальций – 68,4 мг/л;
- Магний – 15,8 мг/л;
- Жесткость – 4,7 °Ж.

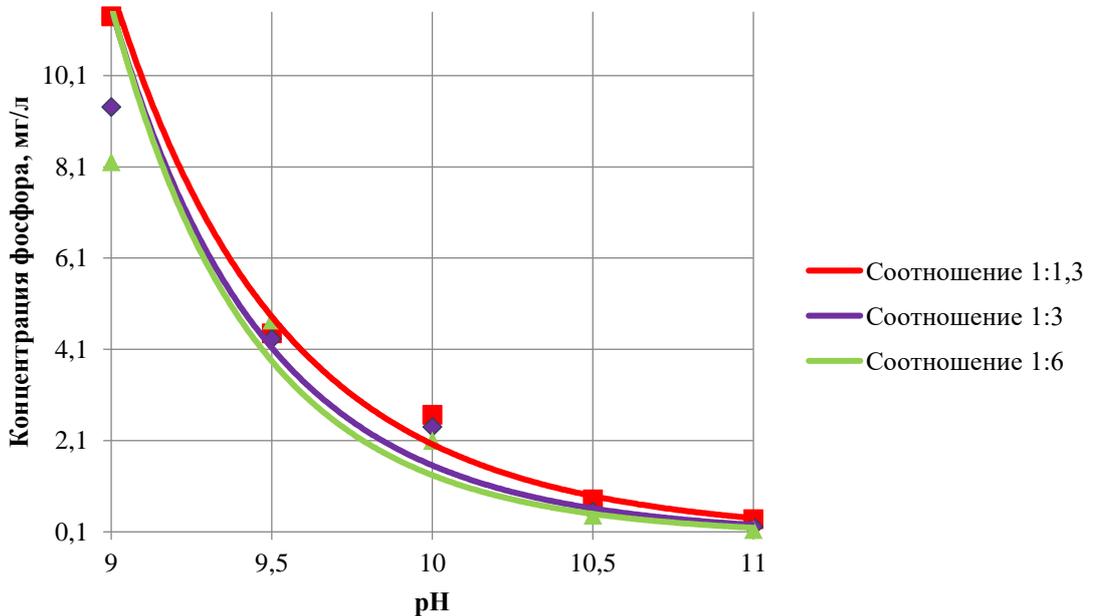


Рисунок 4.4 – Изменение концентрации фосфора от pH при вводе сульфата магния

В каждую группу вводили разные расчётные дозы реагентов, а именно: на 1 г фосфора приходилось 1,3; 3 и 6 г Mg^{2+} . В первый ряд было добавлено 0,27 мл $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, во второй ряд – 0,63 мл $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, и, наконец, в третий – 1,25 мл $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. В опытах использовали раствор 10% концентрации. В каждой из пяти колб трёх групп создавали разное значение pH (9; 9,5; 10; 10,5 и 11). Дальнейший ход проведения опыта аналогичен предыдущему.

При введении солей магния, как и солей кальция, и взаимодействии их с водой реакция протекает с выделением теплоты, то есть pH и температура растворов увеличивается. Увеличение температуры колебалось от 0,2–0,9°C.

Для достижения pH=9 требуется вводить 45–60 мг/л едкого натра, для pH=9,5: 65–95 мг/л, для pH=10: 120–145 мг/л, для pH=10,5: 160–190 мг/л и для pH=11: 230–315 мг/л. При вводе NaOH также происходит увеличение температуры раствора. Повышение температуры при введении гидроксида натрия связано с

происходящим взаимодействием растворяемого NaOH с молекулами водного раствора (растворителя).

После 20-минутного перемешивания в профильтрованных пробах определяли остаточные концентрации фосфора, представленные в таблице 4.7. На рисунке 4.5 представлены кривые изменения концентрации фосфора в зависимости от величины pH и дозы вводимого реагента.

Как видно из таблицы 4.7 использование хлорида магния позволяет достичь значений ПДК=0,2 мг/л при pH равной 11 при соотношении фосфора к магнию 1:3 и 1:6 (аналогично сульфату магния).

Таблица 4.7 – Влияние вводимого реагента (Mg^{2+}) на эффект удаления фосфора при высоких значениях pH

Исследуемый диапазон pH	Исходное значение фосфора, мг/л	Эффект удаления фосфора при соотношении вводимого Mg^{2+}					
		1:1,3		1:3		1:6	
		C_p , мг/л	Δ_p , %	C_p , мг/л	Δ_p , %	C_p , мг/л	Δ_p , %
pH=9,0	8,4	3,81	54,7	3,47	58,7	3,27	61,0
pH=9,5		1,23	85,4	1,23	85,4	1,20	85,7
pH=10,0		0,78	90,7	0,69	91,8	0,64	92,4
pH=10,5		0,50	94,0	0,48	94,3	0,48	94,3
pH=11,0		0,34	95,6	0,21	97,5	0,19	97,7

Используя магниевые содержащие реагенты в качестве реагента в сочетании с щелочным реагентом, для удаления фосфора можно добиться значений 0,7 мг/л при pH=10 и более и соотношении вводимого реагента 1:3 и 1:6. При использовании комплекса реагентом резко снижается объём химического осадка (за счёт того, что доведение pH до требуемого производится не введением избыточных доз сульфата или хлорида магния, а введением гидроксида натрия), что приводит к снижению капитальных затрат на строительство отстойников физико-химической очистки; при вводе данных солей с низкими дозами не происходит увеличения хлоридов и сульфатов сверх норм ПДК; образующийся и затем обезвоженный осадок возможно использовать как низкосортное органическое удобрение для рекультивации земель, в лесопарковом хозяйстве и т.д.

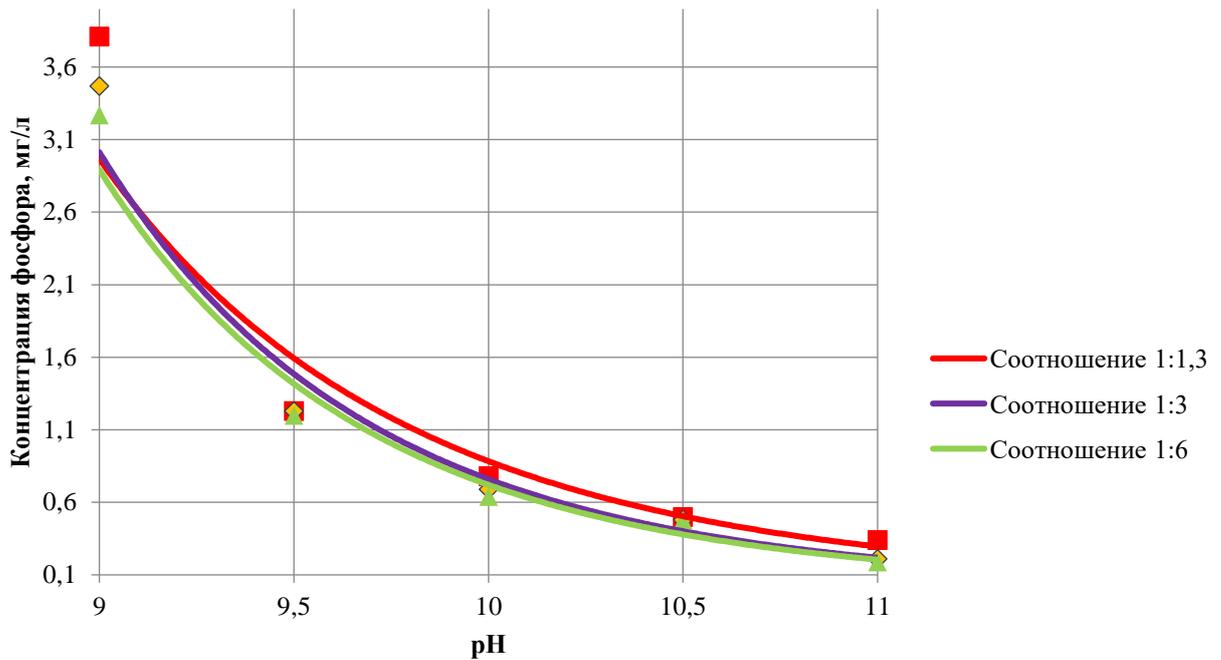


Рисунок 4.5 – Изменение концентрации фосфора от pH при вводе хлорида магния

4.2.3 Удаление фосфора из иловой воды и фугата подщелачиванием

Как показали предыдущие исследования, одним из возможных способов удаления фосфора является ввод только щелочи, например, гидроксида натрия. Ввод данной щелочи для повышения pH, несмотря на более высокую стоимость, по сравнению с известью, не будет приводить к резкому увеличению объемов химического осадка. В вышеописанных экспериментальных исследованиях были подобраны оптимальные дозы вводимых реагентов. Однако было принято решение о проверке гипотезы удаления фосфора щёлочью за счёт ионов магния и кальция, присутствующих в любой сточной воде. С этой целью было решено проверить, эффект снижения фосфора, если pH среды будет доведено до значений 9–11.

Экспериментальные исследования проводились со стоками, отобранными на Новосибирских ОСК. Опыты были проведены с различными концентрация фосфора с целью определения стадий очистки стоков от фосфора и объёма вводимого гидроксида натрия в зависимости от качества сточной жидкости.

На данном этапе концентрации фосфора в проведенных экспериментах были 8,4–75 мг/л соответственно. Так более низкие концентрации характерны для осветленных стоков и иловой воды, высокие – для фугата и фильтрата.

Ниже приводятся данные по удалению фосфора из иловой воды илоуплотнителей путем ввода гидроксида натрия. Концентрация фосфатов по фосфору составила 17,6 мг/л, азота аммонийного 41,8 мг/л, азота нитратного 0,43 мг/л, ХПК 85 мг/л, хлоридов 87,2 мг/л, железа 0,94 мг/л, сульфатов 22,4 мг/л, жесткости 6,2°Ж, кальция 90,5 мг/л и магния 20,1 мг/л. Средняя температура смеси и рН были равны 18 °С и 7,12 единиц.

Значения рН и температуры сточной жидкости до и после ввода щелочного реагента и 20-минутного перемешивания представлены в таблице 4.8. Количество NaOH, необходимого для повышения рН составило: для рН=9 – 83 мг/л; для рН=9,5 – 130 мг/л; для рН=10 – 195 мг/л; для рН=10,5 – 261 мг/л; для рН=11 – 311 мг/л исследуемой пробы. В зависимости от исходной рН среды и состава сточных вод эти значения могут варьироваться.

Таблица 4.8 – Значения рН и температуры сточной жидкости в опыте с вводом только гидроксида натрия

Исследуемый диапазон рН	Исходное значение рН и температуры сточной жидкости		Значение рН и температуры сточной жидкости при вводе NaOH			
			до перемешивания		после перемешивания	
	рН	Т, °С	рН	Т, °С	рН	Т, °С
рН =9	7,00	21,04	9,01	21,14	8,98	21,22
рН =9,5	7,12	21,08	9,51	21,22	9,51	21,36
рН =10	7,13	21,07	10,00	21,21	9,97	21,33
рН =10,5	17,13	21,02	10,51	21,20	10,49	21,34
рН =11	7,14	21,01	11,01	21,33	10,96	21,67

В результате ввода гидроксида натрия и перемешивания температура сточной жидкости увеличилась за счет теплового движения молекул исходных веществ, что приводит к увеличению числа соударений между ними. При

повышении температуры увеличивается запас внутренней энергии молекул, а значит и скорость химической реакции.

После перемешивания и фильтрования через бумажный фильтр были определены остаточные концентрации фосфора и рассчитаны эффекты удаления фосфора из сточной жидкости в исследуемых образцах. Данные представлены в таблице 4.9. Как видно из таблицы при высоких концентрациях фосфора и невысоких концентрациях азота аммонийного при введении только гидроксида натрия.

Таблица 4.9 – Эффект удаления фосфора из иловой воды при вводе гидроксида натрия

Исследуемый диапазон рН	Исходная концентрация фосфора, мг/л	Концентрация фосфора (C_p) в определяемых пробах, мг/л	Эффект очистки по фосфору (Δ_p), %
рН =9	17,6	3,40	80,7
рН =9,5		2,21	87,4
рН =10		1,55	91,2
рН =10,5		1,21	93,1
рН =11		0,70	96,0

Дополнительно в пробах, соответствующих рН=10 и рН=11, были определены жёсткость, концентрации кальция и магния, определены эффекты снижения данных показателей. Результаты измерений показали, что при рН=10 концентрация ионов кальция в пробе снизилась с 90,5 мг/л до 40,7 мг/л, а ионов магния с 20,1 мг/л до 18,9 мг. Таким образом, эффект удаления ионов кальция составил 55,5%, а магния – 6%. Общая жёсткость при этом снизилась с 2,6 °Ж до 1,3 °Ж (эффект составил около 42 %). Эффект удаления ионов кальция при рН=11 составил 64,3%, а магния – 22,4%, что соответствует 32,3 мг/л и 15,6 мг/л соответственно. Общая жёсткость снизилась до 1 °Ж (эффект составил около 53 %).

Проведенные дополнительно исследования с иловой водой илоуплотнителей с концентрацией фосфора до 26 мг/л и вводом только NaOH выявили следующее, что независимо от исходной концентрации фосфора в сточной жидкости наблюдается близкий эффект удаления в зависимости от рН. Объединённые

данные опытов с исходной концентрацией $C_{Ca}=68,4-90,5$ мг/л и $C_{Mg}=15,8-22$ мг/л при $pH>10,5$ показали, что эффект удаления кальция (Δ_{Ca}) и магния (Δ_{Mg}) составил 64,3–70,5% и 22,4–30,7% соответственно. Несмотря на то, что ион магния является более активным ионом, чем кальций, именно катион кальция связывает большую часть фосфат-ионов в труднорастворимую соль при высоких pH. Остаточные концентрации фосфора в проведенных опытах при этом составили 0,59–0,92 мг/л.

Из таблицы 4.9 видно, что уже при $pH=9$ концентрация фосфора ниже концентрации фосфора исходного потока, поступающего от города. Тем самым, сбрасывая такой сток в приемную камеру ОСК не будет происходить увеличение концентрации фосфора после смешения потоков.

Далее рассмотрены два опыта с фугатом при более высоких концентрациях фосфора. В таблице 4.10 приведены данные по удалению фосфора из фугата подщелачиванием NaOH. Физико-химические показатели качества фугата составили: фосфор 42,6 мг/л, ХПК – 411 мг/л, азот аммонийный – 100 мг/л, взвешенные вещества – 230 мг/л, кальций – 97,8 мг/л и магний 30,6 мг/л; температура составила 20,2 °С и 6,93 единицы. Ход проведения исследований аналогичен предыдущим. Количество NaOH, необходимого для повышения pH составило: для $pH=9$ – 193 мг/л; для $pH=9,5$ – 290 мг/л; для $pH=10$ – 380 мг/л; для $pH=10,5$ – 540 мг/л; для $pH=11$ – 607 мг/л исследуемой пробы. В зависимости от исходной pH среды и состава сточных вод эти значения могут варьироваться.

Таблица 4.10 – Эффект удаления фосфора из фугата при вводе гидроксида натрия

Исследуемый диапазон pH	Исходная концентрация фосфора, мг/л	Концентрация фосфора (C_p) в определяемых пробах, мг/л	Эффект очистки по фосфору (Δ_p), %
pH =9	42,6	20,9	50,9
pH =9,5		15,8	62,9
pH =10		12,2	71,4
pH =10,5		10,5	75,4
pH =11		10,3	75,8

В пробе, соответствующей рН=11 были определены концентрации кальция, магния и азота аммонийного, рассчитаны эффекты снижения данных показателей. Результаты измерений показали, что при рН=11 концентрация ионов Ca^{2+} в пробе снизилась почти на 62% с 97,8 мг/л до 37,3 мг/л, а ионов Mg^{2+} на 44% (с 30,6 мг/л до 17 мг/л). Концентрация N-NH_4^+ составила 59,4 мг/л (эффект составил 40,6%).

Следующий эксперимент был проведен также с фугатом, но при более высокой концентрации фосфора фосфатов (таблица 4.11). Концентрация N-NH_4^+ составила 205 мг/л, взвешенных веществ – 380 мг/л, кальций – 101 мг/л, магний – 37,3 мг/л. Температура и рН составили 19 °С и 6,9 соответственно. Количество NaOH , необходимого для повышения рН составило: для рН=9 – 193 мг/л; для рН=9,5 – 306 мг/л; для рН=10 – 373 мг/л; для рН=10,5 – 495 мг/л; для рН=11 – 585 мг/л исследуемой пробы. При рН=11 концентрация N-NH_4^+ снизилась с 205 до 39 мг/л (эффект составил 81%), а кальций и магний снизились до 7,3 и 7,1 мг/л соответственно ($\text{Э}_{\text{Ca}}=92,8\%$ и $\text{Э}_{\text{Mg}}=81\%$). Снижение данных показателей указывает на образование двухосновных солей кальция и магния.

Таблица 4.11 – Эффект удаления фосфора из фугата при вводе гидроксида натрия

Исследуемый диапазон рН	Исходная концентрация фосфора, мг/л	Концентрация фосфора (C_p) в определяемых пробах, мг/л	Эффект очистки по фосфору (Э_p), %
рН =9	75	27,8	62,9
рН =9,5		25,5	66,0
рН =10		24,8	66,9
рН =10,5		23,9	68,1
рН =11		17,8	76,3

При проведении опытов с фугатом было отмечено, что при достижении рН более 9 единиц скорость укрупнения и осаждения зародышей и дозародышей кристаллов резко повышается за счет присутствия в стоках отработанного флокулянта, вводимого для интенсификации обезвоживания осадка. Исследуемые образцы приобретали белесый оттенок (рисунок 4.6), по истечении 20–30 минут на

дне колб наблюдался хорошо сформированный осадок из хлопьев и минерального осадка, который, достаточно в большом количестве, присутствует в фугате.

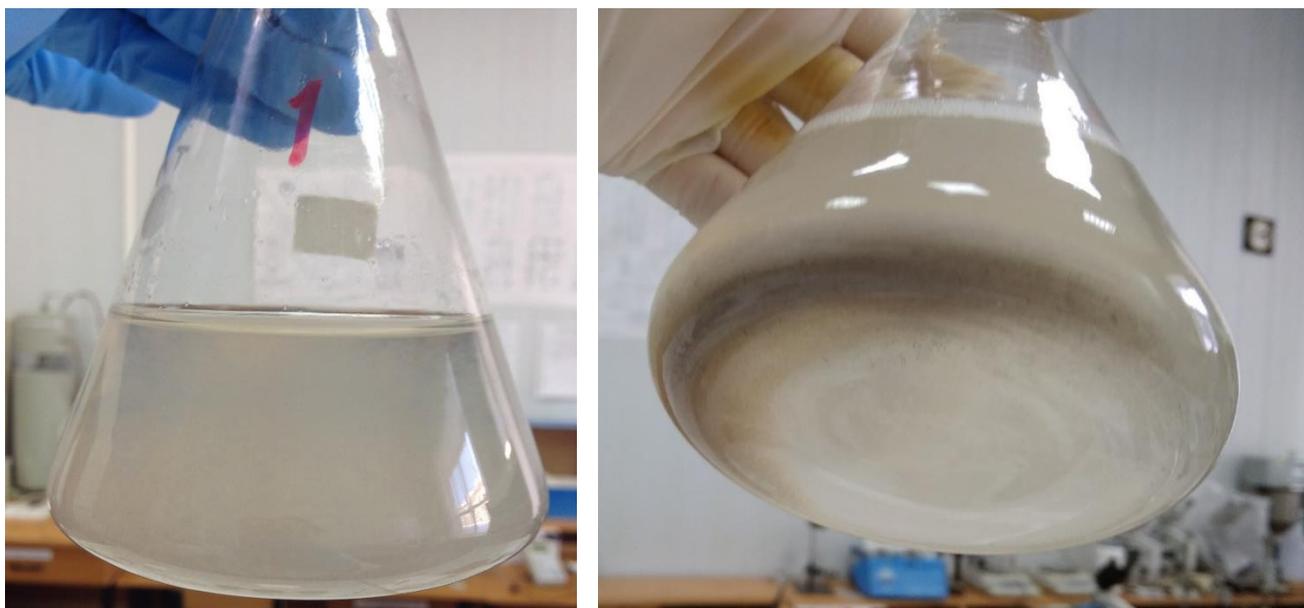


Рисунок 4.6 – Образование и осаждение осадка в фугате при подщелачивании NaOH

Повышение pH способствует также пенообразованию. Как упоминалось выше, фугат содержит отработанный флокулянт, интенсифицирующий мехобезвоживание. Очевидно, это происходит в связи с тем, что флокулянт, а также само повышение pH до высоких значений приводит к подавлению жизнедеятельности микроорганизмов, они погибают в анаэробных условиях, выделяя углекислоту, которая диссоциирует на воду и углекислый газ. Газ устремляется вверх, флотирует, адсорбируя на своей поверхности СПАВ или высокомолекулярные соединения с образованием пены (рисунок 4.7).

Как видно из таблиц 4.10 и 4.11, при высоких значениях фосфора в стоках (например, 50–85 мг/л) добиться его снижения до концентраций, соизмеримых с исходным потоком (2–4 мг/л), поступающим от населенного пункта даже при величине pH=10,5–11 не возможно. Для достижения концентраций фосфора ниже 5 мг/л предлагается ввод извести в соотношении $P:Ca^{2+} = (1-1,5)$ и гидроксида натрия, необходимых для повышения pH до 10,5–11.

На завершающем этапе исследований данного вопроса была изучена смесь высококонцентрированных стоков (фугат, иловая вода после уплотнителей ИАИ,

фильтра сгустителей), образующихся в большом количестве после обработки осадков сточных вод при вводе только подщелачивающего реагента и для сравнения с вводом извести в количестве 1 г кальция на 1 г фосфора.



Рисунок 4.7 – Исследуемые пробы до доведения рН до требуемых значений без пенообразования и после перемешивания с пенообразованием

После смешения каждого из видов стоков были определены основные физико-химические показатели качества: ХПК – 354 мг/л, азот аммония – 71 мг/л, фосфор фосфатов – 52,9 мг/л, взвешенные вещества – 7 г/л, кальция – 57,3 мг/л, магний – 15,5 мг/л, сульфаты – 36,6 мг/л, хлориды – 78,3, температура смеси составила 17,4°С и рН – 6,63. Ход проведения опытов аналогичен предыдущим, результаты сведены в таблицу 4.12.

При исследовании смеси было выявлено, что при невысокой жесткости стоков и высокой концентрации фосфатов даже при рН=11 эффект не выше 50%. Стоит отметить, что и концентрация взвешенных веществ в опыте очень высокая (7 г/л). Возможно, столь невысокий эффект связан и с тем, что при повышении рН до высоких значений происходит дополнительное обогащение

фосфором, что снижает в целом эффективность. Следовательно, при разработке схемы требуется в обязательном порядке включить барабанные сита для задержания большей части взвеси. При дополнительном вводе извести, как и в предыдущих исследованиях, наблюдается высокий эффект изъятия фосфора. Достижение значений фосфатов, равных исходным концентрациям фосфора в поступающем на ОСК стоке будет достигается при pH свыше 10,5.

Таблица 4.12 – Эффект удаления фосфора из смеси стоков перед сбросом в приемную камеру

Исследуемый диапазон pH	Исходная концентрация фосфора, мг/л	Концентрация фосфора (C_p) в определяемых пробах, мг/л		Эффект очистки по фосфору (Δ_p), %	
		при вводе только NaOH	с вводом извести	при вводе только NaOH	с вводом извести
pH =9	52,9	38,7	15,5	26,8	70,7
pH =9,5		34,8	12,9	34,2	75,6
pH =10		32,4	5,3	38,8	90,0
pH =10,5		30,0	4,0	43,3	92,4
pH =11		27,4	2,5	48,2	95,3

Таким образом, при физико-химической очистке стоков внутриплощадочной канализации и их сбросу в приемную камеру ОСК в общем потоке после смешения не будет происходить увеличение не только фосфора, но и других показателей (аммоний, взвешенные вещества, ионы кальция, магния и др.), что повышает эффективность работы ОСК, снижая нагрузку на сооружения механической и биологической очистки. На основании полученных результатов получен патент №2708310.

Результатом проведенной обширной работы по изучению данного способа является внедрение технологии в проект по реконструкции ОСК города Новосибирска.

4.3 Оценка достоверности полученных экспериментальных зависимостей

Для оценки достоверности проведённых экспериментальных исследований была выполнена математическая обработка полученных данных с различными реагентами в программном комплексе для статистической обработки данных SPSS версия 13.0 (аббревиатура англ. «Statistical Package for the Social Sciences» – «статистический пакет для социальных наук»).

Основу программы SPSS составляет SPSS Base (базовый модуль), предоставляющий разнообразные возможности доступа к данным и управления данными. Он содержит методы анализа, которые применяются чаще всего. Программа включает все процедуры ввода, отбора и корректировки данных, а также большинство предлагаемых в SPSS статистических методов. Наряду с простыми методиками статистического анализа, такими как частотный анализ, расчет статистических характеристик, таблиц сопряженности, корреляций, построения графиков, этот модуль включает t-тесты и большое количество других непараметрических тестов, а также усложненные методы, такие как многомерный линейный регрессионный, дискриминантный, факторный, кластерный и дисперсионный виды анализов, а также анализ пригодности (анализ надежности) и многомерное шкалирование.

Для обработки были взяты следующие опыты с реагентами: известь, ОХА, сульфат и хлорид магния, а также опыты только с вводом едкого натра.

На первом этапе обработки данных было решено проверить гипотезу о равенстве средних значений в проведённых экспериментах, основанного на дисперсионном анализе.

Дисперсия – это есть квадрат отклонение величины от её среднего значения. Поэтому в задачу дисперсионного анализа входит изучение степени отклонения функции от её среднего значения в результате воздействия факторов, контролируемых (или управляемых) и неконтролируемых (или случайных). Таким образом осуществляется оценка значимости фактора для функции отклика.

Проверка значимости фактора производится по критерию Фишера с выявлением статистических критериев (значимых или незначимых). Рассчитывался критерий Стьюдента (t-критерий). Уровень статистической значимости выбран 0,05.

Критерий Стьюдента – это статистический метод, позволяющий сравнить средние значения двух выборок и на основе результатов теста делать заключение о том, различаются ли они друг от друга статистически или нет. Для этого существуют методы оценки, которые позволяют сказать, допустимо ли в данном случае полагать, что данные распределены нормально или нет. Нормальное распределение данных характерно для количественных данных, на распределение которых влияет множество факторов, либо оно случайно.

При нормальном распределении данных из выборок возможно использование сравнения средних этих выборок. Существует три основных типа t-теста, которые применяются в различных ситуациях: одновыборочный критерий Стьюдента (one-sample t-test), двувыборочный для независимых выборок (independent two-sample t-test) и двувыборочный для зависимых выборок (dependent two-sample t-test). В данной работе был использован одновыборочный критерий Стьюдента. Одновыборочный t-тест выбран потому, что сравнивается выборка с общеизвестным средним.

Для оценивания были выбраны количество введенного гидроксида натрия, исходные рН, температура и фосфор, а также конечные рН, температура и фосфор. Сводные данные вышеперечисленных показателей, коэффициенты асимметрии и эксцессов графиков представлены в таблице 4.13.

Коэффициент асимметрии в теории вероятностей – величина, характеризующая асимметрию распределения данной случайной величины. В отличие от коэффициента асимметрии, коэффициент эксцесса характеризует компактность или «размытость» распределения, его островершинность или плосковершинность, что связано с разным характером группирования значений переменной вокруг среднего, то есть мера остроты пика распределения случайной величины.

Таблица 4.13 – Сводная таблица проверки гипотезы о средних значениях

Реагент		$pH_{кон}$	NaOH, мл	$pH_{исх}$	$C_{р\text{исх}}$, мг/л	$T_{исх}$, °C	$C_{р\text{кон}}$, мг/л	$T_{кон}$, °C	Доза реагента
Известь	Среднее значение	9,5000	0,2965	7,3200	11,530	16,500	3,6243	18,950	3,33
	N	30	30	30	30	30	30	30	30
	Стандартное отклонение	1,2456	0,2318	0,0000	0,1322	1,5256	4,0365	1,4953	2,090
	Минимальное значение	7,00	0,00	7,32	11,40	15,00	0,16	16,64	1
	Максимальное значение	11,00	0,71	7,32	11,66	18,00	11,66	21,00	6
	Коэффициент эксцесса	-0,404	-1,156	.	-2,148	-2,148	-0,233	-1,702	-1,554
	Коэффициент асимметрии	-0,645	0,401	.	0,000	0,000	1,116	-0,106	0,252
	Среднее значение	7,0000	0,1023	7,1000	8,1950	17,500	2,4037	19,387	7,00
	N	30	30	30	30	30	30	30	30
	Стандартное отклонение	1,4383	0,1508	0,0000	1,8358	0,5085	2,2165	0,4813	6,592
ОХА	Минимальное значение	5,00	0,00	7,10	6,39	17,00	0,01	18,31	1
	Максимальное значение	9,00	0,55	7,10	10,00	18,00	8,45	20,08	20
	Коэффициент эксцесса	-1,316	1,974	.	-2,148	-2,148	0,194	-0,696	0,107
	Коэффициент асимметрии	0,000	1,664	.	0,000	0,000	0,853	-0,437	1,192

Продолжение таблицы 4.13

Реагент		рН _{кон}	NaOH, мл	рН _{исх}	С _{р_{исх}} , мг/л	Т _{исх} , °С	С _{р_{кон}} , мг/л	Т _{кон} , °С	Доза реагента
Сульфат магния	Среднее значение	10,000	0,5673	7,1300	26,000	15,860	3,6295	17,916	3,33
	N	15	15	15	15	15	15	15	15
	Стандартное отклонение	0,7319	0,2922	0,0000	0,0000	0,0000	3,6046	0,6060	2,127
	Минимальное значение	9,00	0,19	7,13	26,00	15,86	0,15	17,06	1
	Максимальное значение	11,00	1,14	7,13	26,00	15,86	11,40	19,20	6
	Коэффициент эксцесса	-1,328	-0,810	.	.	.	0,043	-0,202	-1,615
	Коэффициент асимметрии	0,000	0,290	.	.	.	0,982	0,552	0,266
Хлорид магния	Среднее значение	10,000	0,3025	7,3400	5,2000	15,590	1,0424	20,237	3,33
	N	30	30	30	30	30	30	30	30
	Стандартное отклонение	0,7191	0,1670	0,0000	3,2547	0,0000	0,9270	0,6022	2,090
	Минимальное значение	9,00	0,09	7,34	2,00	15,59	0,14	19,07	1
	Максимальное значение	11,00	0,70	7,34	8,40	15,59	3,81	21,03	6
	Коэффициент эксцесса	-1,316	-0,523	.	-2,148	.	3,612	-1,057	-1,554
	Коэффициент асимметрии	0,000	0,567	.	0,000	.	1,967	-0,489	0,252

Окончание таблицы 4.13

Реагент		рН _{кон}	NaOH, мл	рН _{исх}	С _{р_{исх}} , мг/л	Т _{исх} , °С	С _{р_{кон}} , мг/л	Т _{кон} , °С	Доза реагента
Ввод едкого натра	Среднее значение	10,000	0,4620	7,3260	13,064	18,502	1,9326	19,000	
	N	25	25	25	25	25	25	25	
	Стандартное отклонение	0,7216	0,2947	0,1966	10,348	1,6743	2,2105	1,7848	
	Минимальное значение	9,00	0,09	6,95	1,22	16,06	0,06	16,10	
	Максимальное значение	11,00	1,12	7,50	28,50	20,95	10,10	21,67	
	Коэффициент эксцесса	-1,319	-0,448	0,342	-1,341	-0,943	7,182	-0,792	
	Коэффициент асимметрии	0,000	0,747	-1,398	0,200	-0,031	2,398	-0,353	
	Среднее значение	9,1923	0,3162	7,2531	11,264	16,831	2,4221	19,238	4,38
	N	130	130	130	130	130	130	130	105
	Стандартное отклонение	1,6059	0,2666	0,1350	7,7268	1,4971	2,8765	1,3188	4,234
Итого	Минимальное значение	5,00	0,00	6,95	1,22	15,00	0,01	16,10	1
	Максимальное значение	11,00	1,14	7,50	28,50	20,95	11,66	21,67	20
	Коэффициент эксцесса	0,561	0,309	-0,897	0,021	0,115	2,784	-0,414	6,635
	Коэффициент асимметрии	-1,103	0,896	-0,412	0,902	0,785	1,815	-0,545	2,421

В результате проведенных вычислений были выявлены критерии значимости. Так, известь значимо различима с хлоридом магния, а сульфат магния значимо различим с NaOH. Среднее количество введенного NaOH больше всего наблюдается в экспериментах с сульфатом магния и при использовании в качестве реагента только NaOH. Меньше всего наблюдается при использовании ОХА. Это обусловлено тем, что в опытах использовали не только NaOH, но и лимонную кислоту, что в сумме по количеству NaOH показало наименьший объем введенного NaOH. Опыты, проведенные с известью и с введением только гидроксида натрия по средним значениям фосфора неразличимы, то есть их можно считать за один и тот же эксперимент. Также из таблиц видно, что наибольшая средняя концентрация фосфора наблюдается в опытах с сульфатом магния, а наименьшая – с хлоридом магния. При проверке гипотезы о значимости концентраций фосфора после ввода реагента показали следующее: два опыта (с сульфатом магния и с введением только NaOH) значимо неразличимы, а хлорид магния – различим со всеми реагентами так как имеет самое низкое значение фосфора после ввода реагента.

Объясняется это тем, что среднее исходное значение фосфора также самое низкое среди проведенных опытов.

Анализируя таблицы можно сделать вывод, что при прочих равных условиях (средние значения $pH=10$) самый высокий эффект удаления фосфора наблюдается в опытах с сульфатом магния и в опытах с вводом только гидроксида натрия в сточную жидкость.

Данные, полученные в результате расчёта дисперсионного анализа, сведены в таблицу 4.14. В отличие от t-критерия для каждого из реагентов, дисперсионный анализ позволяет сравнивать средние значения трёх и более групп.

После получения экспериментальных данных подбирались математические модели, адекватно описывающую функциональную зависимость.

Для этого были выполнены проверки качества регрессии по критерию Фишера, выполнены проверки отклонения моделей на нормальность, частные зависимости конечных значений фосфора от количества введенного гидроксида натрия. Выявлены зависимости содержания фосфора после обработки от исходного

его содержания, зависимость рН от содержания NaOH, а также подбор кривых фосфора в зависимости от рН среды.

Вследствие большого числа расчетных показателей, представленных в табличном форме, представить полностью их не представляется возможным. Поэтому для вышеперечисленных реагентов ниже приводятся только основные полученные зависимости. Для моделирования использовалась линейная и квадратичная регрессия. В ходе анализа полученных данных от линейной регрессии было решено отказаться, так как она не позволяет адекватно оценить полученные результаты по причине сложного характера кривых химических реакций.

Таблица 4.14 – Дисперсионный анализ

Параметр		Сумма среднеквадр. отклонения	df	Среднеквадр. отклонение	F	Значимость
рН	между группами	192,692	4	48,173	43,012	0,000
	без групп	140,000	125	1,120		
	общая	332,692	129			
NaOH, мл	между группами	2,867	4	0,717	14,203	0,000
	без групп	6,308	125	0,050		
	общая	9,175	129			
рН ^{исх}	между группами	1,424	4	0,356	47,979	0,000
	без групп	0,928	125	0,007		
	общая	2,352	129			
С _{р^{исх}} , мг/л	между группами	4 726,094	4	1 181,523	49,630	0,000
	без групп	2 975,837	125	23,807		
	общая	7 701,931	129			
Т ^{исх} , °С	между группами	146,865	4	36,716	32,257	0,000
	без групп	142,280	125	1,138		
	общая	289,145	129			
С _{р^{кон}} , мг/л	между группами	128,329	4	32,082	4,270	0,003
	без групп	939,108	125	7,513		
	общая	1 067,437	129			

Окончание таблицы 4.14

$C_p^{\text{кон}}$, мг/л	между группами	128,329	4	32,082	4,270	0,003
	без групп	939,108	125	7,513		
	общая	1 067,437	129			
Параметр	Вид группы	Сумма среднеквадр. отклонения	df	Среднеквадр. отклонение	F	Значимость
$T^{\text{кон}}$, °C	между группами	60,709	4	15,177	11,591	0,000
	без групп	163,682	125	1,309		
	общая	224,390	129			
Доза реагента	между группами	288,095	3	96,032	6,152	0,001
	без групп	1 576,667	101	15,611		
	общая	1 864,762	104			

На основании вышеизложенного ниже приведены зависимости изменения параметров для различных реагентов.

1. Известь

Зависимости содержания концентрации фосфора после обработки от pH раствора представлены на рисунке 4.8.

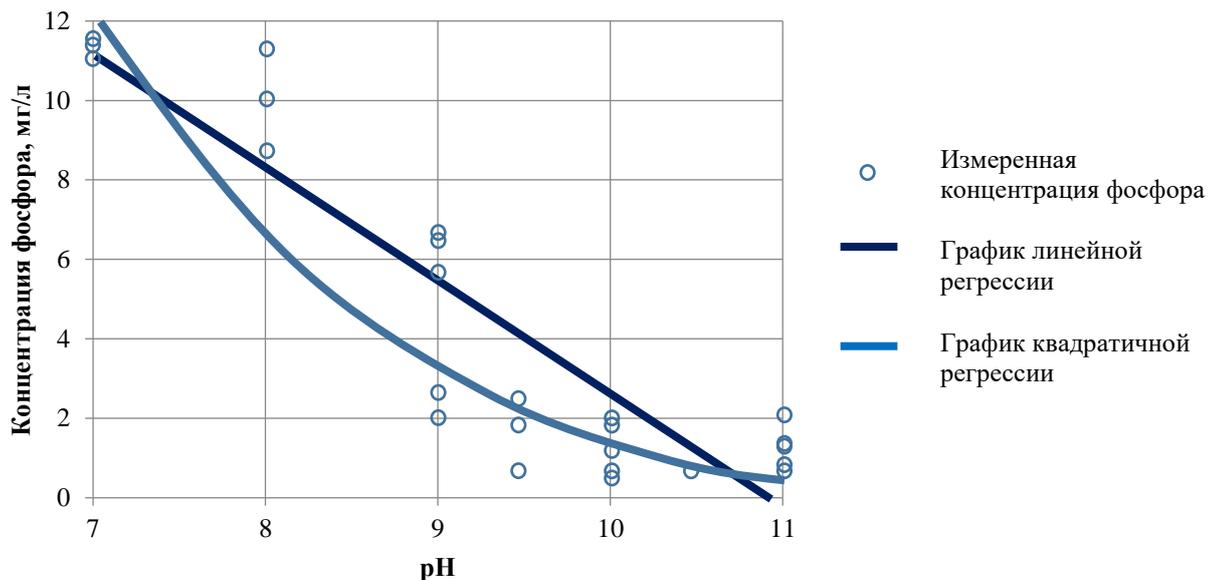


Рисунок 4.8 – Зависимость содержания концентрации фосфора после обработки от pH раствора

Были подобраны зависимости, описываемые следующими уравнениями линейной и квадратичной регрессии:

Линейная регрессия: $C_p^{\text{KOH}} = -2,919 \cdot \text{pH} + 31,356$ (при $9 \leq \text{pH} \leq 10,74$);

Квадратичная регрессия: $C_p^{\text{KOH}} = 0,587 \cdot \text{pH}^2 - 13,623 \cdot \text{pH} + 79,23$ (при $9 \leq \text{pH} \leq 11$).

Зависимости pH раствора от содержания едкого натра представлены на рисунке 4.9.

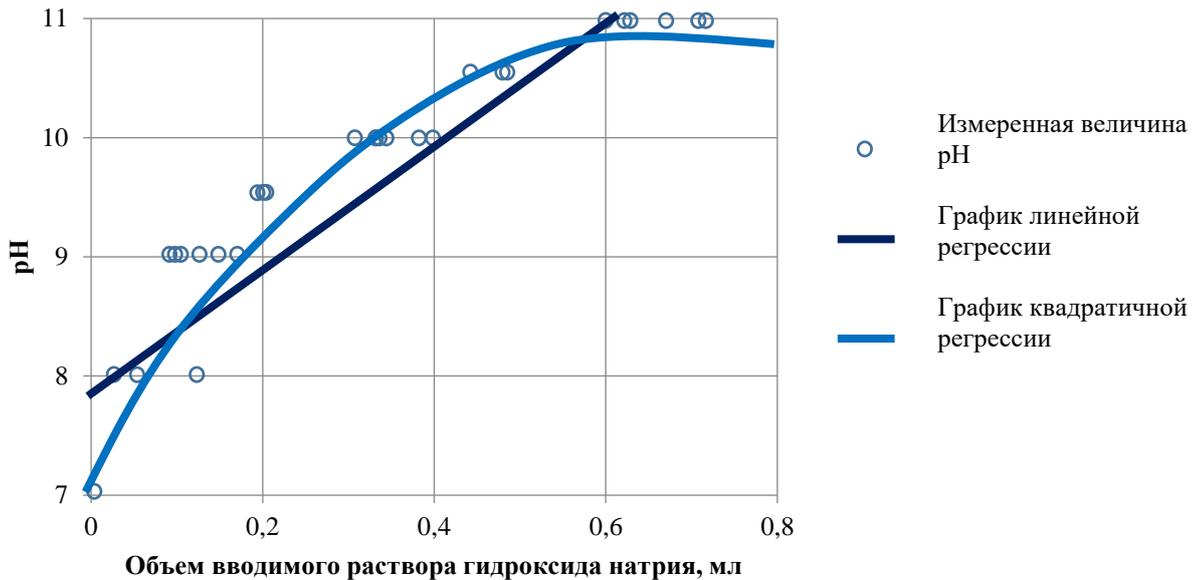


Рисунок 4.9 – Зависимость pH раствора от содержания гидроксида натрия

При выполнении данного расчета подставлялись объемы вводимого гидроксида натрия 10% концентрации на 200 мл. Таким образом 0,1 мл по данному графику соответствует примерно 500 мг/л NaOH.

Зависимости, описываемые уравнениями линейной и квадратичной регрессии представлены ниже:

Линейная регрессия: $\text{pH}^{\text{KOH}} = 4,96 \cdot V_{\text{NaOH}} + 8,029$ (при $0 \leq V_{\text{NaOH}} \leq 1$);

Квадратичная регрессия: $\text{pH}^{\text{KOH}} = -7,844 \cdot V_{\text{NaOH}}^2 + 10,292 \cdot V_{\text{NaOH}} + 7,546$ (при $0 \leq V_{\text{NaOH}} \leq 0,72$).

2. Оксихлорид алюминия

Зависимости содержания концентрации фосфора после ввода реагента от pH раствора изображены на рисунке 4.10. Уравнения линейной и квадратичной регрессии представлены ниже:

Линейная регрессия: $C_p^{\text{кон}} = -0,909 \cdot \text{pH} + 8,769$ (при $7 \leq \text{pH} \leq 9$);

Квадратичная регрессия: $C_p^{\text{кон}} = 0,311 \cdot \text{pH}^2 - 5,263 \cdot \text{pH} + 23,385$ (при $7 \leq \text{pH} \leq 9$).

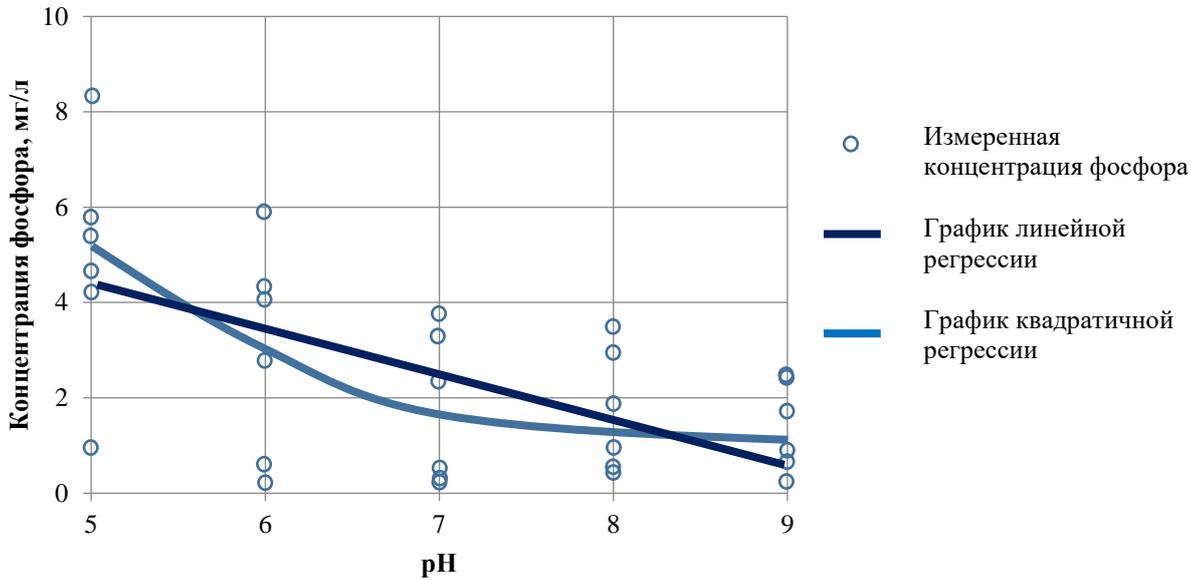


Рисунок 4.10 – Зависимость содержания концентрации фосфора после обработки от pH раствора

3. Сульфат магния

Зависимости содержания концентрации фосфора после ввода реагента от pH раствора изображены на рисунке 4.11. Уравнения линейной и квадратичной регрессии представлены ниже:

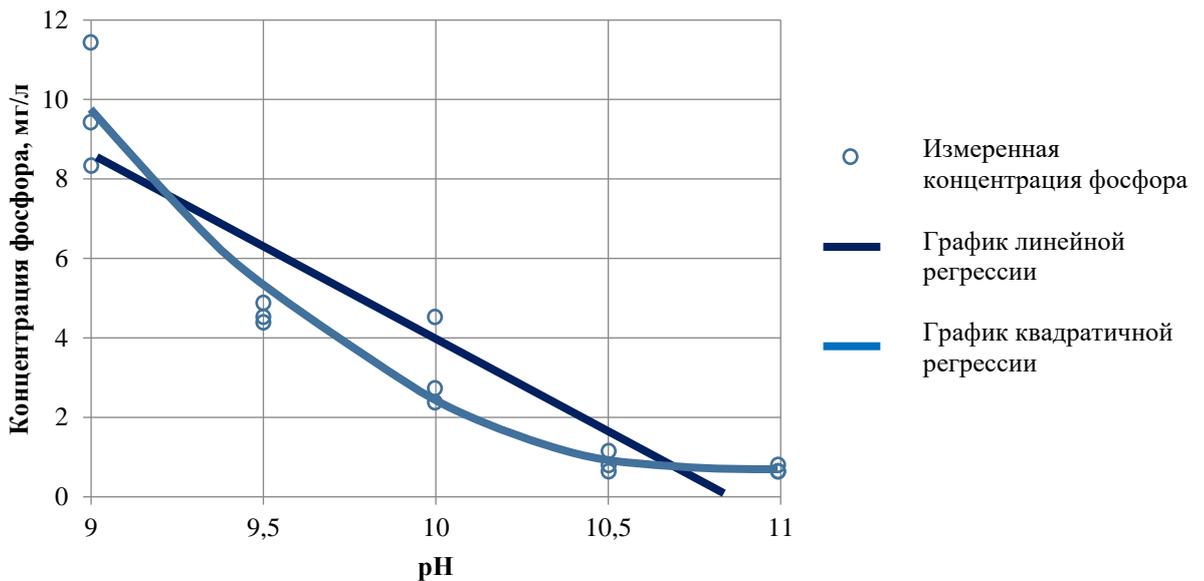


Рисунок 4.11 – Зависимость содержания концентрации фосфора после обработки от pH раствора

Линейная регрессия: $C_p^{\text{KOH}} = -4,551 \cdot \text{pH} + 49,136$ (при $9 \leq \text{pH} \leq 10,79$);

Квадратичная регрессия: $C_p^{\text{KOH}} = 2,429 \cdot \text{pH}^2 - 53,137 \cdot \text{pH} + 290,855$ (при $9 \leq \text{pH} \leq 11$);

Зависимости pH раствора от содержания гидроксида натрия представлены на рисунке 4.12.

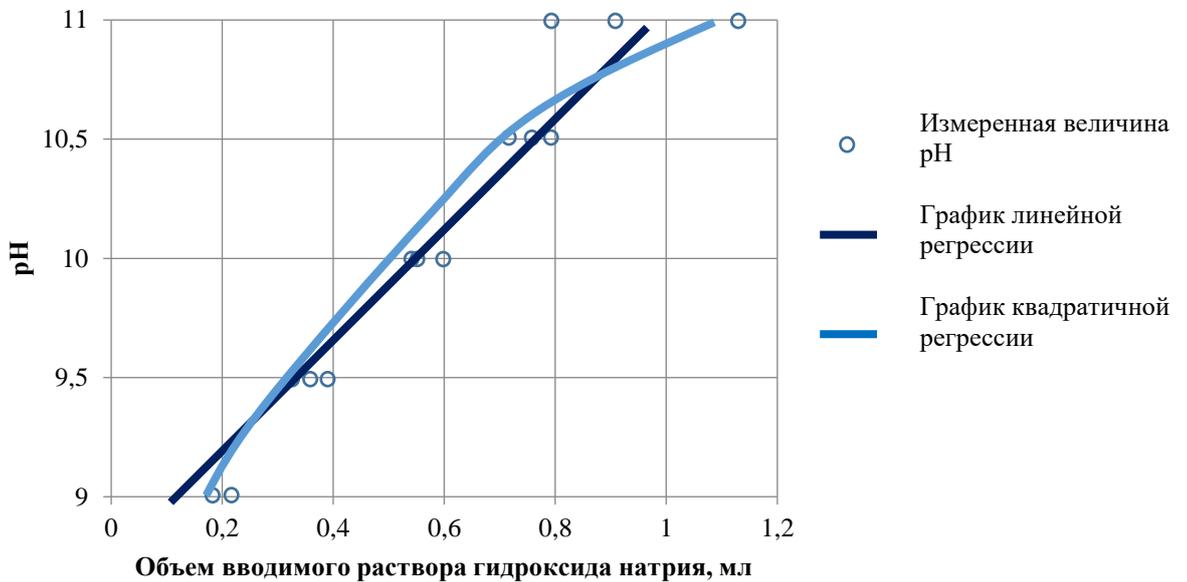


Рисунок 4.12 – Зависимость pH раствора от содержания гидроксида натрия

Зависимости, описываемые уравнениями линейной и квадратичной регрессии представлены ниже:

Линейная регрессия: $\text{pH}^{\text{KOH}} = 2,434 \cdot V_{\text{NaOH}} + 8,619$ (при $0 \leq V_{\text{NaOH}} \leq 1,2$);

Квадратичная регрессия: $\text{pH}^{\text{KOH}} = -1,306 \cdot V_{\text{NaOH}}^2 + 4,011 \cdot V_{\text{NaOH}} + 8,249$ (при $0 \leq V_{\text{NaOH}} \leq 1,2$).

Зависимости конечной концентрации фосфора от гидроксида натрия представлены на рисунке 4.13.

Зависимости, описываемые уравнениями линейной и квадратичной регрессии представлены ниже:

Линейная регрессия: $C_p^{\text{KOH}} = -10,941 \cdot V_{\text{NaOH}} + 9,837$ (при $0,3 \leq V_{\text{NaOH}} \leq 0,89$);

Квадратичная регрессия: $C_p^{\text{KOH}} = 15,332 \cdot V_{\text{NaOH}}^2 - 29,464 \cdot V_{\text{NaOH}} + 14,188$ (при $0 \leq V_{\text{NaOH}} \leq 1,1$).

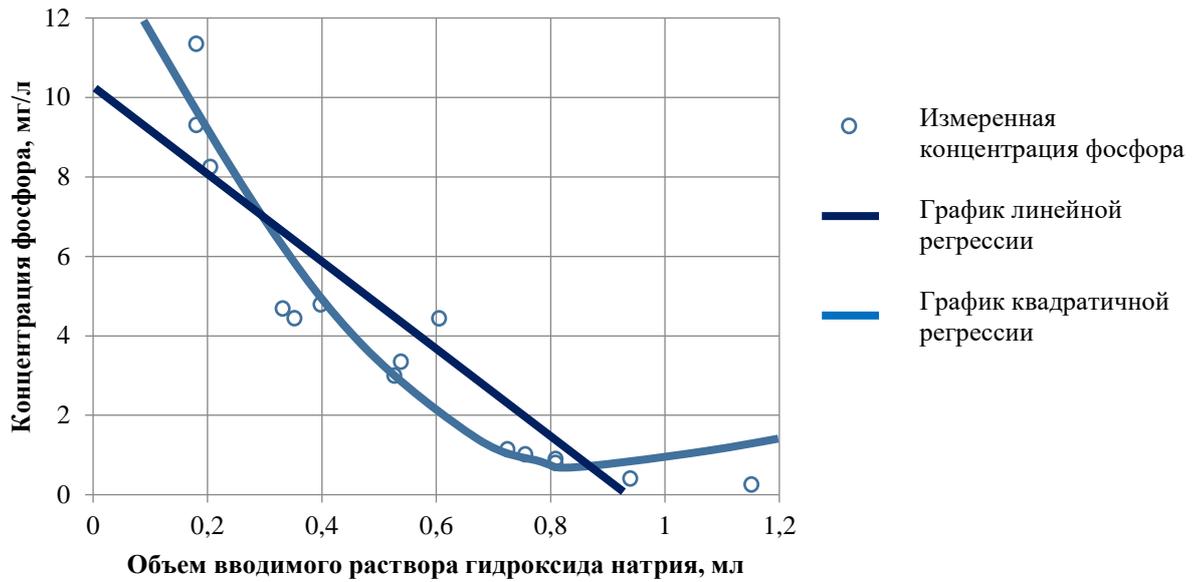


Рисунок 4.13 – Зависимость конечной концентрации фосфора от содержания гидроксида натрия

4. Хлорид магния

Зависимости содержания концентрации фосфора после ввода реагента от рН раствора изображены на рисунке 4.14. Уравнения линейной и квадратичной регрессии представлены ниже:

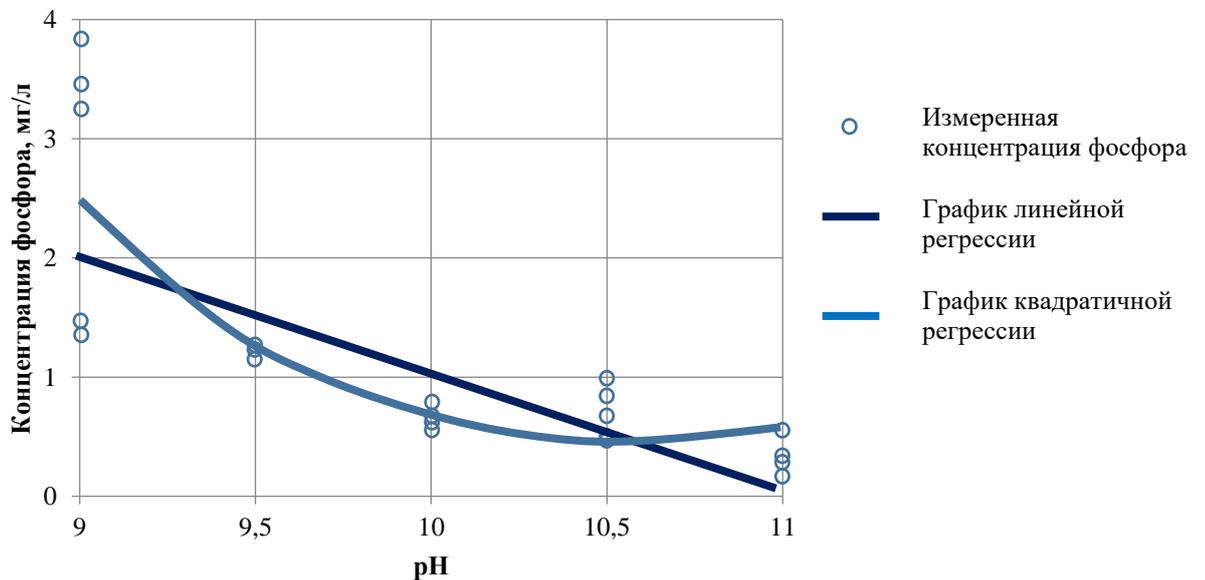


Рисунок 4.14 – Зависимость содержания концентрации фосфора после обработки от рН раствора

Линейная регрессия: $C_p^{\text{кон}} = -0,995 \cdot \text{pH} + 10,991$ (при $9 \leq \text{pH} \leq 11$);

Квадратичная регрессия: $C_p^{\text{кон}} = 0,608 \cdot \text{pH}^2 - 13,154 \cdot \text{pH} + 71,483$ (при $9 \leq \text{pH} \leq 11$).

Зависимости pH раствора от содержания гидроксида натрия представлены на рисунке 4.15.

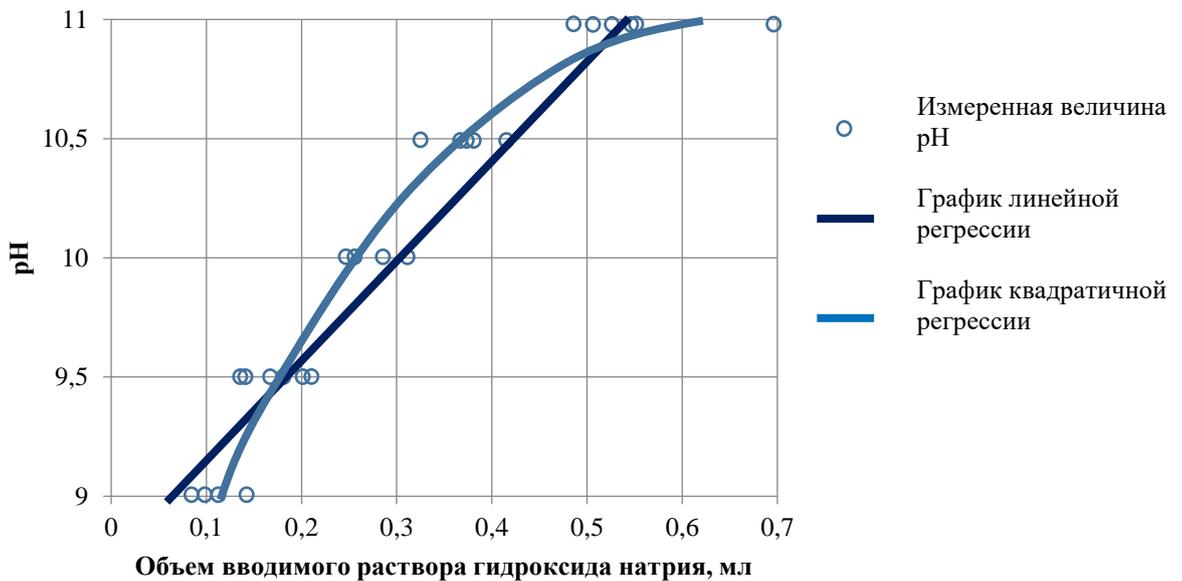


Рисунок 4.15 – Зависимость pH раствора от содержания гидроксида натрия

Зависимости, описываемые уравнениями линейной и квадратичной регрессии представлены ниже:

Линейная регрессия: $\text{pH}^{\text{кон}} = 4,152 \cdot V_{\text{NaOH}} + 8,744$ (при $0 \leq V_{\text{NaOH}} \leq 0,7$);

Квадратичная регрессия: $\text{pH}^{\text{кон}} = -5,471 \cdot V_{\text{NaOH}}^2 + 7,946 \cdot V_{\text{NaOH}} + 8,245$ (при $0,3 \leq V_{\text{NaOH}} \leq 0,8$).

5. При введении только гидроксида натрия

Зависимости конечной концентрации фосфора от исходного содержания фосфора представлены на рисунке 4.16.

Зависимости, описываемые уравнениями линейной и квадратичной регрессии представлены ниже:

Линейная регрессия: $C_p^{\text{кон}} = 0,138 \cdot C_p^{\text{исх}} + 0,129$ (при $0 \leq C_p^{\text{исх}} \leq 30$);

Квадратичная регрессия: $C_p^{\text{кон}} = 0,005 \cdot (C_p^{\text{исх}})^2 - 0,013 \cdot C_p^{\text{исх}} + 0,630$ (при $0,3 \leq C_p^{\text{исх}} \leq 30$).

Возможно увеличение диапазона до 70 мг/л по фосфору при значительном содержании ионов кальция и магния в сточной жидкости.

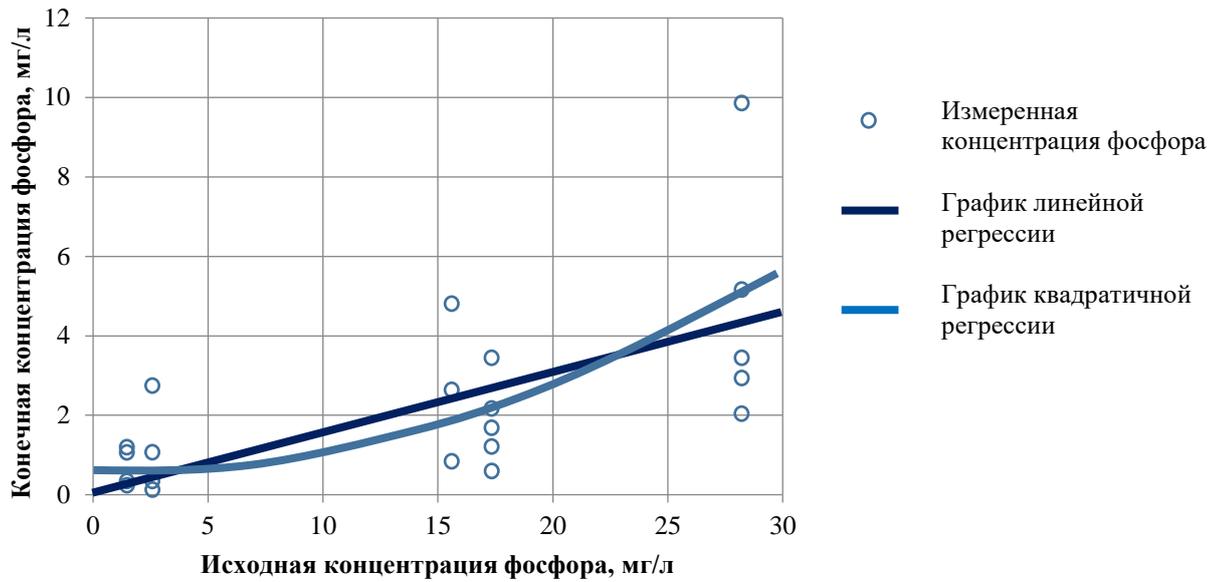


Рисунок 4.16 – Зависимость конечной концентрации фосфора от исходного содержания

Зависимости pH раствора от содержания гидроксида натрия представлены на рисунке 4.17.

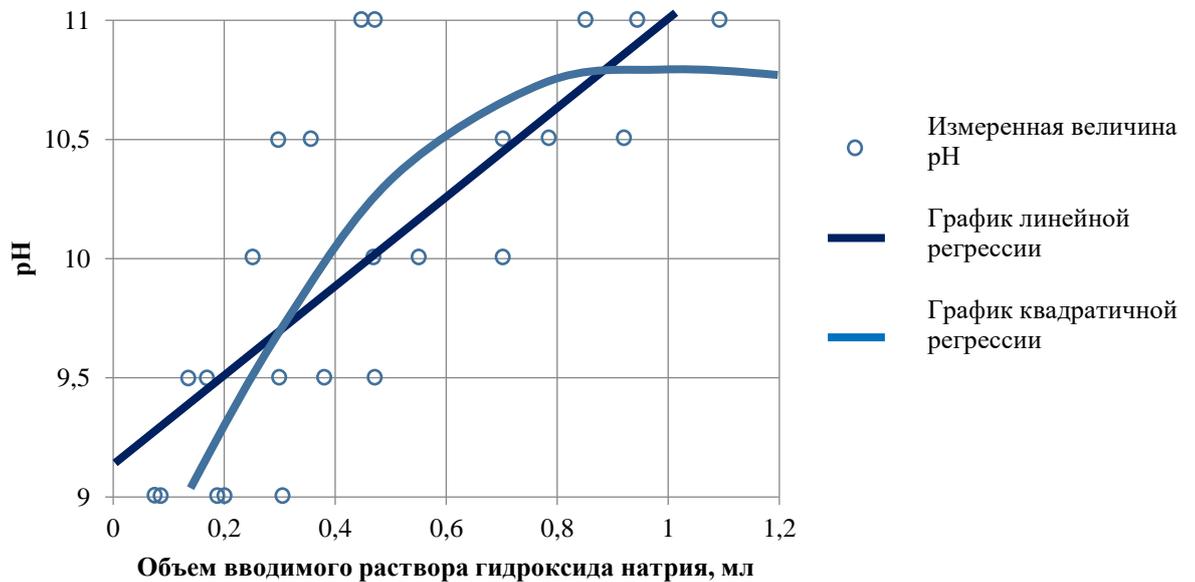


Рисунок 4.17 – Зависимость pH раствора от содержания гидроксида натрия

Линейная регрессия: $\text{pH}^{\text{KOH}} = 1,825 \cdot V_{\text{NaOH}} + 9,157$ (при $0 \leq V_{\text{NaOH}} \leq 1$);

Квадратичная регрессия: $\text{pH}^{\text{KOH}} = -1,635 \cdot V_{\text{NaOH}}^2 + 3,667 \cdot V_{\text{NaOH}} + 8,791$ (при $0 \leq V_{\text{NaOH}} \leq 1,2$).

Зависимости содержания концентрации фосфора после ввода реагента от рН раствора изображены на рисунке 4.18. Уравнения линейной и квадратичной регрессии представлены ниже:

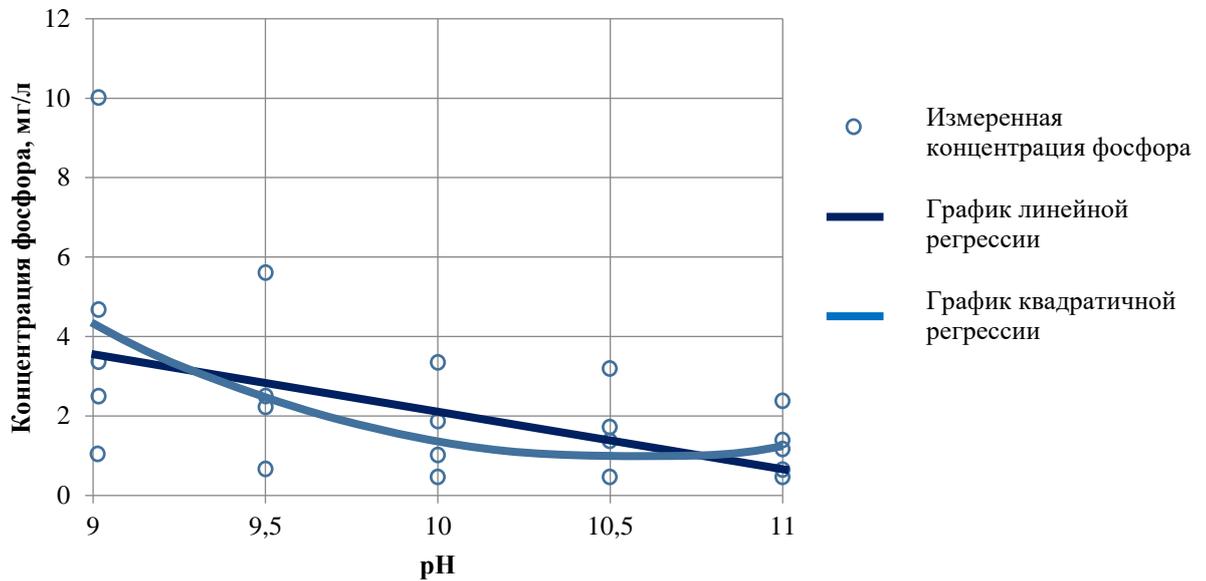


Рисунок 4.18 – Зависимость содержания концентрации фосфора после обработки от рН раствора

Линейная регрессия: $C_p^{\text{кон}} = -1,668 \cdot \text{pH} + 18,614$ (при $9 \leq \text{pH} \leq 11,1$);

Квадратичная регрессия: $C_p^{\text{кон}} = 1,228 \cdot \text{pH}^2 - 26,228 \cdot \text{pH} + 140,800$ (при $9 \leq \text{pH} \leq 11,1$).

Среди всех полученных математических функций наибольшую погрешность имеют параметры линейных зависимостей, чем квадратичных.

Полученные математические зависимости могут быть применены в качестве рекомендации для расчета сооружений при соответствующем на стадии проектирования новых ОСК, и реконструкции существующих сооружений, предусматривающих удаление фосфора реагентным методом на различных стадиях очистки сточной жидкости, а также могут быть использованы при чтении курса лекций «Очистка сточных вод» для бакалавров направления 08.03.01 «Строительство».

4.4 Рекомендации и предложения по внедрению узла реагентной очистки возвратных потоков на городских очистных сооружениях канализации

При проектировании новых или реконструкции существующих канализационных очистных сооружений необходимо принимать во внимание принятые нормы технологического нормирования [75]. В зависимости от производительности сооружений, а также категории водоема-приемника сточных вод можно выделить следующие требования к технологическим схемам, представленные в таблице 4.15.

Таблица 4.15 – Среднегодовые значения концентрации технологических показателей для сточных вод поселений, городских округов, сбрасываемых в водные объекты после очистки

При сбросе в водоемы категории А (наиболее охраняемые или наиболее уязвимые водные объекты)							
Мощность очистных сооружений	Взвеш. вещ-ва	ХПК	БПК ₅	N-NH ₄ ⁺	N-NO ₃ ⁻	N-NO ₂ ⁻	P-PO ₄ ³⁻
От больших до крупнейших	5	40	3	1	9	0,1	0,5
От малых до средних	10	40	5	1	9	0,1	0,7
Сверхмалые	10	60	8	1,5	9	0,15	1
При сбросе в водоемы категории Б (основная группа водных объектов)							
От крупных до сверхкрупных	10	80	8	1	9	0,1	0,7
От больших до крупнейших	10	80	8	1	9	0,1	0,7
Средние	10	60	8	1,5	9	0,15	1
От сверхмалых до небольших	15	60	12	8	Не норм.	0,25	Не норм.

Наиболее жёсткие требования применяются для очистных сооружений, сбрасываемых стоки в наиболее охраняемые водные объекты (оз. Байкал). Большая часть крупных водоемов России относится к категории Б. Для данной категории в биологически очищенной сточной жидкости требуется снижение фосфора

фосфатов не ниже 0,7 мг/л. Для решения данной проблемы предлагается реагентная очистка возвратных потоков. Так, если снизить концентрацию фосфора в камере гашения напора с 3–5 мг/л до 1,5–2 мг/л и учесть, что на стадии механической очистки фосфор снижается на 0,3–0,5 мг/л, а на стадии биологической очистки примерно на 0,5–1 мг/л, то в очищенной сточной жидкости концентрация фосфора составит около 0,7 мг/л. Приведенные ниже рекомендации рекомендуются учитывать для сооружений мощность не ниже средних.

1. Для снижения концентрации фосфора из высококонцентрированных стоков от обработки и обезвоживания осадков сточных вод целесообразно осуществлять не отдельную очистку каждого потока, а после предварительного смешения потоков в резервуаре-усреднителе.

2. Ввод железо- или алюминий, а также кальций- или магниевых содержащих реагентов возможен на ОСК, расположенных в любом регионе Российской Федерации. Выбор того или иного реагента продиктован транспортной логистикой региона, промышленностью, а также качественным составом природной воды. Состав сточных вод населенных мест, образующиеся в результате хозяйственной жизнедеятельности напрямую зависят от источника забора воды: например, воды р. Нева богаты ионами железа, поэтому и в сточных водах будут преобладать эти же ионы. Следовательно, для данного варианта целесообразней использовать соли железа. Однако ввиду того, что на некоторых ОСК, в частности, г. Санкт-Петербурга осуществляется сжигание осадка, по теплотехническим показателям применение данного реагента становится затруднительно.

3. Для сточных вод, богатых ионами кальция и магния, наиболее целесообразно применять кальциевый или магниевый метод с подщелачиванием.

4. При обработке возвратных потоков возможно применить широко апробированную схему очистки с третичной очисткой сточной жидкости с предварительным усреднением по расходу и составу поступающих потоков.

5. При проектировании необходимо применять материалы труб и оборудования стойких к щелочной и кислой средам.

6. Использование солей кальция или магния приводит к образованию двухосновных соединений, образующих труднорастворимый и удаляемый осадок. Потому следует предусматривать мероприятия по его периодическому удалению с поверхности труб, арматуры, оборудования.

7. Одной из основных частей смеси потоков является фугат, содержащий отработанный флокулянт, поэтому возможно отказаться от дополнительного ввода реагента для осаждения образовавшихся зародышей и дозарядышей кристаллов.

8. Обезвоживание химического осадка осуществлять на ленточных фильтр-прессах.

4.5 Выводы по главе 4

1. В результате проведения большой серии опытов по изучению удаления фосфора из сточных вод установлено, что при использовании различных реагентов (ОХА, хлорид железа, хлорид кальция, известь, соли магния, морская вода) снижение концентраций фосфора зависит от величины рН. Установлено, что чем выше значение активной реакции среды, тем выше эффект очистки от фосфора. При этом при достижении рН=10 и выше наблюдается резкое снижение концентраций фосфора.

2. Добиться снижения ввода реагента (известь, сульфат и хлорид магния) и снижения объёма образующегося кристаллического осадка возможно за счёт ввода гидроксида натрия до требуемых значений рН.

3. Эксперименты по удалению фосфора из сточных вод при вводе только гидроксида натрия показали возможность добиться высокого эффекта удаления фосфора при повышении активной реакции среды до 10–10,5 и высоких концентрациях катионов кальция и магния, присутствующих в сточной жидкости. Удаление фосфора происходит благодаря связыванию катионов кальция и магния, присутствующих в сточной жидкости, однако в сочетании с СаО эксплуатационные затраты немного ниже, за счёт невысокой стоимости извести.

4. Установлено, что при удалении фосфора путем ввода гидроксида натрия происходит снижение жёсткости сточных вод, при этом основным ионом, вступающим в реакцию с фосфат-ионом, является кальций.

5. Выявлены зависимости содержания фосфора после обработки от исходного его содержания, зависимость рН от содержания NaOH, а также подобраны кривые изменения концентрации фосфора в зависимости от величины активной реакции среды.

ГЛАВА 5

ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКОЕ СРАВНЕНИЕ ВАРИАНТОВ

На основании полученных данных была разработана и предлагается для внедрения технологическая схема очистки сточных вод внутриплощадочной канализации, образующихся в ходе обработки осадков, перед сбросом в приемную камеру ОСК, позволяющая в сочетании с биологической очистки снижать фосфор в очищенной сточной жидкости, сбрасываемой в водный объект, до норм, предусмотренных технологическим нормированием (0,5–0,7 мг/л).

Для определения технико-экономических показателей (ТЭП) вариантов были использованы исходные данные Новосибирской станции аэрации по расходу сточной жидкости, концентрациям загрязнений, показателям активного ила, нормативам выплат за сброс остаточных загрязнений в водоём, и т.д.

Были просчитаны балансовые схемы ОСК для I и II очередей с определением минимальных и максимальных значений фосфора в сточных водах внутриплощадочной канализации. Показатели качества и расходов сточных вод были взяты для 2016 г. Средний расход сточных вод составлял 450 тыс. м³/сут (из них на I очередь приходится 300 тыс. м³/сут), БПК=320 мг/л, ХПК=283 мг/л, концентрации азота аммонийного составили 47 мг/л и фосфора – 3 мг/л, рН=7,4.

5.1 Расчет экономических показателей

При расчете использовались стандартные методики определения объемов сооружений. Количество потребляемой электроэнергии и выплаты за сброс в водоём остаточных загрязнений фосфора также определены по известным методикам расчёта [35].

Все расчёты приведены в ценах 2017 года. Коэффициент пересчёта стоимости с базисных цен 1984 в цены 2001 год принят равным 55,81. Коэффициент пересчёта стоимости с базисных цен 2001 в цены IV квартала 2017 год принят равным 6,6 [128]. Общий коэффициент пересчёта составляет 368,4.

В данном технико-экономическом обосновании прорабатываются три варианта очистки сточных вод от фосфора:

Схема 1: существующая схема очистки стоков, включающая стадии: механической, биологической очистки, обеззараживания, а также стадии обработки и обезвоживания осадков сточных вод без очистки возвратных потоков и сброса их в приемную камеру ОСК. Удаление фосфора происходит на стадии биологической очистки в аэротенках без ввода реагента (приложение Б).

Схема 2: существующая схема очистки стоков, включающая стадии: механической, биологической очистки, обеззараживания, а также стадии обработки и обезвоживания осадков сточных вод без очистки возвратных потоков и сброса их в приемную камеру ОСК. Удаление фосфора происходит на стадии биологической очистки в аэротенках с вводом реагента в поток циркулирующего активного ила.

В данной схеме в циркулирующий поток осуществляется ввод хлорного железа в соотношении $P:Fe^{3+}=1:4$, то есть на один грамм фосфора вводится 3 грамма железа (III). Расход сточной жидкости принят на основании расчёта балансовой схемы ОСК г. Новосибирска, и составил $157470,5 \text{ м}^3/\text{сут}$. Для расчётов принимаем расход сточной жидкости $157500 \text{ м}^3/\text{сут}$.

Схема 3: очистка высококонцентрированных сточных вод внутриплощадочной канализации перед их сбросом в камеру гашения напора ОСК при вводе только гидроксида натрия. Удаление фосфора на стадии физико-химической очистки при вводе комплексного реагента (известь и гидроксид натрия).

По схеме 3, сточные воды, образующиеся в результате обработки осадков (уплотнения, сгущения, обработки, обезвоживания избыточного активного ила и сырого осадка) площадки ОСК направляются на барабанное сито для усреднения; после усреднения сточная жидкость поступает в камеру реакции, куда последовательно вводится раствор извести в соотношении $P:Ca^{2+}=1:1,5$ и гидроксида натрия для повышения рН до 10,5–11 и воздух для перемешивания реагента и сточной жидкости, а также для образования зародышей и дозародышей

кристаллов CaNH_4PO_4 , MgNH_4PO_4 . Осаждение осадка происходит в отстойниках физико-химической очистки. Так как по технологической схеме обезвоживание осадков сточных вод сопровождается вводом флокулянтов, то в фильтрате и фугате, поступающих в резервуар-усреднитель, присутствует часть флокулянта. Поэтому в смеситель для повышения осаждения кристаллов не требуется вводить флокулянта. Освобожденная от фосфора сточная жидкость направляется в резервуар для сбора сточной жидкости, откуда насосом перекачивается в голову очистных сооружений, а образовавшийся в отстойниках осадок обезвоживается на фильтр-прессах и, может быть использован в качестве азот фосфорсодержащего удобрения.

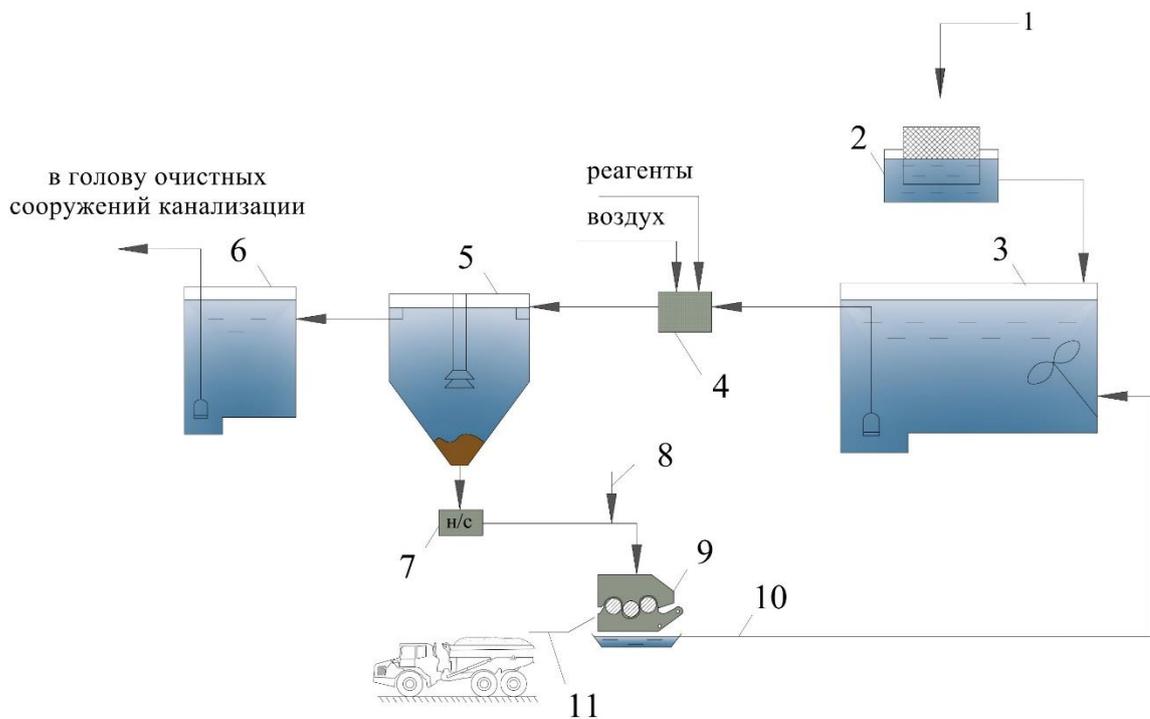


Рисунок 5.1 – Схема узла физико-химической очистки сточных вод: 1 – поступающие на очистку сточные воды; 2 – барабанное сито; 3 – резервуар усреднитель; 4 – камера реакции; 5 – отстойник физико-химической очистки; 6 – резервуар сбора очищенной сточной жидкости внутриплощадочной канализации; 7 – насосная станция; 8 – флокулянт; 9 – фильтр-пресс; 10 – фильтрат в резервуар хозяйственно-бытовых стоков; 11 – кек

Данная схема проста в эксплуатации и позволяет снизить концентрацию фосфора во внутриплощадочных стоках ниже 1 мг/л при исходной концентрации фосфора до 100 мг/л, кальция не менее 80 мг/л и магния 15 мг/л. Расход сточной

жидкости принят на основании расчёта балансовой схемы ОСК г. Новосибирска, и составил 10480,7 м³/сут. Для расчётов принимаем расход сточной жидкости 10500 м³/сут.

Сброс очищенной сточной жидкости во всех вариантах осуществляется в реку Обь, которая является рыбохозяйственным водоемом I-ой категории.

Таблица 5.1 – Исходные данные для технико-экономического сравнения вариантов

№ п/п	Показатель	Значения по вариантам		
		I	II	III
1.	Расход сточной жидкости, поступающей на ОСК:			
	– суточный, м ³ /сут	450000		
	– часовой, м ³ /ч	18750		
	– максимальный часовой, м ³ /ч	22500		
2.	Расход циркулирующего активного ила:			
	– суточный, м ³ /сут	157500	157500	157500
	– часовой, м ³ /ч	6562,5	6562,5	6562,5
3.	Расход сточных вод внутриплощадочной канализации:			
	– суточный, м ³ /сут	10500	10500	10500
	– часовой, м ³ /ч	437,5	437,5	437,5
4.	Концентрация фосфора (в пересчёте на P) в исходной сточной жидкости, поступающей на ОСК, мг/л	3	3	3
5.	Концентрация фосфора (в пересчёте на P) в циркулирующем активном иле, мг/л	2,5	2,5	2,5
6.	Концентрация фосфора (в пересчёте на P) в исходной сточной жидкости, после смешения с возвратными потоками, мг/л	4	4	3
7.	Концентрация фосфора (в пересчёте на P) в возвратных потоках, мг/л	50	50	50
8.	Концентрация фосфора (в пересчёте на P) в сбрасываемых стоках, мг/л	2	0,7	0,7

Окончание таблицы 5.1

№ п/п	Показатель	Значения по вариантам		
		I	II	III
9.	Концентрация в сточной жидкости ионов Ca^{2+} , мг/л	не менее 80	не менее 80	не менее 80
10.	Концентрация в сточной жидкости ионов Mg^{2+} , мг/л	не менее 15	не менее 15	не менее 15
11.	Концентрация фосфора (в пересчёте на P) очищенной сточной жидкости после отстойников физико-химической очистки, мг/л	–	–	1
12.	Норматив на сброс фосфора по технологическому нормированию (в пересчёте на P) в водоём, мг/л	0,7		
13.	Тариф на электроэнергию, руб/(кВт/ч)	3		

Расчёт объёмов сооружений и расхода реагентов приведен в приложении В.

Определение строительной стоимости

Объём капитальных затрат сооружений определён по формуле:

$$K = C \cdot J, \quad (5.1)$$

где C – сметная стоимость строительства систем водоотведения в базисном уровне цен (1984 г.);

J – индекс пересчёта затрат в уровень цен 2017 г., принимается равным 368,4.

Затраты на инженерные коммуникации приняты в размере 17% от общей стоимости строящихся сооружений.

Сметная строительная стоимость сооружений физико-химической очистки приведена в таблице 5.2.

Так как все затраты на строительство дополнительных сооружений в первом варианте отсутствуют. Второй вариант предполагает строительство реагентного цеха, однако, так как по принятой первоначально технологии обезвоживание осадков было на фильтр-прессах, что требовало ввода извести данное сооружение

было построено и на данный момент законсервировано, поэтому строительство не требуется. Затраты на прокладку труб и косметический ремонт здания в данном разделе не учитывались так как незначительны. Расчет затрат осуществляется только для третьего варианта.

Таблица 5.2 – Строительная стоимость узла физико-химической очистки

Наименование сооружения	Количество	Размеры, м	Стоимость, тыс.руб.	
			В базисном уровне цен 1984 года	В текущем уровне цен на конец 2017 года
Здание решёток и пресс-транспортёра, реагентов	1	9х12х6	25	9210
Резервуар-усреднитель	2	4х15х15	67,2	24757
Камера реакции	2	2,5х3х10	2,6	958
Отстойник физико-химической очистки	3	Д=9	30,3	11163
Цех мех. обезвоживания осадков	1	6х9х12	22,7	8363
Резервуар для сбора стоков, обеднённых ион-фосфатами	2	2,5х3х5	3	1105
Итого:	–	–	150,8	55556
Коммуникации	–	–	25,6	9444,5
ИТОГО ПО III СХЕМЕ			176,4	65000,5

Эксплуатационные затраты

Годовые эксплуатационные затраты, связанные с функционированием системы водоотведения, группируются по следующим элементам:

- материальные затраты;
- затраты на оплату труда (с учётом отчислений на социальные нужды);
- амортизация основных фондов;
- затраты на капитальный ремонт.

Материальные затраты

К материальным затратам относятся: затраты на химические реагенты, общие выплаты за сброс в водоём остаточных загрязнений с очищенной сточной жидкостью и затраты на электроэнергию.

Расходы реагентов рассчитаны по таблице 2.4 [29]. Суммарные затраты на реагенты для двух вариантов приведены в таблице 5.3. Стоимость всех реагентов приведена в ценах 2017 года.

Таблица 5.3 – Стоимость реагентов

Вариант	Наименование реагента	Стоимость реагента, тыс.руб/т.	Расход реагента, т/год	Затраты на приобретение реагента, тыс.руб/год
II	Хлорид железа	100	3431	343100
III	Известь	20	192	3840
	Гидроксид натрия	50	1920	96000

Общие выплаты за сброс в водоём остаточных загрязнений с очищенной сточной жидкостью рассчитаны следующим образом.

Выплаты за сброс остаточных загрязнений в водоем ($B_{\text{ф}}$, млн.руб./год), включающие выплаты за сброс фосфатов, определены по формуле (5.3) в случае, когда концентрация их в очищенных стоках была меньше или равна предельно допустимой (ПДК) и по формуле (5.4) – когда сброс загрязнений в водоём превышал ПДК:

$$B_{\text{общ}} = B_1 + B_2, \quad (5.2)$$

$$B_1 = \frac{365 \cdot Q_{\text{сут}} \cdot T_1 \cdot C_2 \cdot K_{\text{эк.сут}}}{10^9}, \quad (5.3)$$

$$B_2 = \frac{365 \cdot Q_{\text{сут}} \cdot T_2 \cdot (C_1 - C_2) \cdot K_{\text{эк.сут}}}{10^9}, \quad (5.4)$$

где C_1 – концентрация фосфатов в биологически очищенной сточной жидкости, сбрасываемых в водоём, мг/л;

C_2 – предельно-допустимая концентрация фосфатов при сбросе биологически очищенной сточной жидкости в водоём, мг/л;

$Q_{\text{сут.}}$ – суточный расход сточной жидкости, м³/сут;

T_1 – тариф за 1 т фосфора, сбрасываемого в водоём сверх допустимых нормативов (91982,5 руб.);

T_2 – тариф за 1 т фосфора, сбрасываемого в водоём в пределах допустимых нормативов сбросов (3679,3 руб.);

$K_{\text{эк.сиг.}}$ – коэффициент экологической ситуации и экологической значимости состояния водных объектов (1,08).

Для первого варианта:

$$B_1 = \frac{365 \cdot 450000 \cdot 3679,3 \cdot 0,7 \cdot 1,08}{10^6} = 456,9 \text{ тыс.руб./год};$$

$$B_2 = \frac{365 \cdot 450000 \cdot 91982,5 \cdot (2 - 0,7) \cdot 1,08}{10^6} = 21211,8 \text{ тыс.руб./год};$$

$$B_{\text{общ}} = 456,9 + 21211,8 = 21668,7 \text{ тыс.руб./год.}$$

Для второго варианта:

$$B_1 = \frac{365 \cdot 450000 \cdot 3679,3 \cdot 0,7 \cdot 1,08}{10^6} = 456,9 \text{ тыс.руб./год};$$

$$B_2 = 0 \text{ тыс.руб./год};$$

$$B_{\text{общ}} = 456,9 + 0 = 456,9 \text{ тыс.руб./год.}$$

Для третьего варианта:

$$B_1 = \frac{365 \cdot 450000 \cdot 3679,3 \cdot 0,7 \cdot 1,08}{10^6} = 456,9 \text{ тыс.руб./год};$$

$$B_2 = \frac{365 \cdot 450000 \cdot 91982,5 \cdot (1 - 0,7) \cdot 1,08}{10^6} = 4895 \text{ тыс.руб./год};$$

$$B_{\text{общ}} = 456,9 + 4895 = 5351,9 \text{ тыс.руб./год.}$$

Потребляемая мощность оборудования, рассчитывается по формуле:

$$B_{\text{общ}} = 365 \cdot N_{\text{эл}} \cdot n_{\text{раб}} \cdot t_{\text{раб}}, \quad (5.5)$$

где $N_{\text{эл}}$ – мощность электродвигателя, кВт/ч;

$n_{раб}$ – количество рабочего электрооборудования, шт.;

$t_{раб}$ – время работы электрооборудования за сутки, ч.

Затраты на электроэнергию сведены в приложении Д. Годовые затраты рассчитываются на фактическое потребление электроэнергии с установленной тарифной ставкой для предприятия, равной 3 (без НДС) руб/кВт. Расчёт показал, что суммарные затраты на электроэнергию составляет примерно по III варианту 2,45 млн.руб.

Годовые материальные затраты приведены в таблице 5.4.

Таблица 5.4 – Материальные затраты

Виды затрат	Годовые затраты по вариантам, тыс.руб/год		
	I	II	III
Реагенты	–	343100	99840
Выплаты за водопользование	21211,8	456,9	5351,9
Электричество	–	0,4	2445,7
ИТОГО:	21211,8	343557,3	107637,6

Затраты на оплату труда

Затраты на оплату труда производственного персонала определяются их численностью и заработной платой, начисленной в соответствии с системой оплаты труда, принятой на предприятии.

Численность производственных рабочих определяется исходя из расстановки по постам, участкам и структурным подразделениям в соответствии с технологической частью проекта, а расчёт заработной платы рабочих осуществляется с учётом их численного состава, тарифных разрядов и часовых тарифных ставок. Также учитываются премии, районные коэффициенты и сезонное удорожание. Для первых двух вариантов дополнительного обслуживающего персонала не предусмотрено. Для третьего варианта принято количество работников равное 4 чел. Среднемесячная заработная плата – 25 тыс.руб. Годовая заработная плата рабочих будет составлять 1200 тыс.руб.

Размер фонда оплаты труда рассчитывается исходя из штатного расписания среднемесячной оплаты труда на аналогичном действующем предприятии.

Отчисления на социальные нужды

Отчисления на социальные нужды осуществляются по установленным нормативам. Размер отчислений во внебюджетные фонды (Пенсионный фонд РФ, Фонд социального страхования и Фонды обязательного медицинского страхования) принимаются согласно [72] и составляют 30% от годовой заработной платы работников предприятия.

Отчисления на социальные нужды определяются по формуле:

$$ЕСН = 0,3 \cdot \text{ФОТ}, \quad (5.5)$$

где ФОТ – фонд оплаты труда.

Социальные отчисления по третьему варианту составляют 360 тыс. руб./год.

Амортизация основных фондов

Размеры амортизационных фондов третьего варианта (в текущих ценах) приведены в таблице 5.5.

Таблица 5.5 – Амортизация основных фондов

Объект	% отчислений	Затраты, тыс. руб/год
Здания, сооружения и оборудование, в том числе стоимость коммуникаций	4,2	2450
Капитальный ремонт	2,2	1283,3
ИТОГО		3733,3

Дополнительные расходы

Прочие расходы учитываются в размере 5% от общей суммы годовых производственных затрат по системе водоотведения, расчёт ведется по формуле:

$$Z^I = 0,05 \cdot (M + T + H + A), \quad (5.6)$$

где M – материальные затраты;

H – социальный налог;

T – затраты на оплату труда;

A – амортизация.

По первому варианту:

$$3' = 0,05 \cdot 21211,8 = 1060,6 \text{ тыс. руб.}$$

По второму варианту:

$$3' = 0,05 \cdot 343557,3 = 17177,9 \text{ тыс. руб.}$$

По третьему варианту:

$$3' = 0,05 \cdot (107637,6 + 1200 + 360 + 3733,3) = 5646,5 \text{ тыс.руб.}$$

Результаты расчётов годовых производственных (эксплуатационных) затрат сведены в таблицу 5.6.

На основе эксплуатационных затрат определено увеличение себестоимости очистки 1 м^3 сточной жидкости в результате внедрения узла физико-химической очистки сточных вод с целью удаления фосфора (III вариант) и за счет дополнительного ввода реагента в ЦАИ.

$$C = \frac{\sum \mathcal{E}}{365 \cdot Q_{\text{сут}}}, \quad (5.7)$$

где $\Sigma \mathcal{E}$ – суммарные эксплуатационные затраты, руб/год.

Таблица 5.6 – Годовые производственные затраты

Статья затрат	Годовые производственные затраты, тыс.руб./год		
	I	II	III
Материальные затраты	21211,8	343557,3	107637,6
Затраты на оплату труда	–	–	1200
Социальные отчисления	–	–	360
Амортизация	–	–	3733,3
Прочие затраты	1060,6	17177,9	5646,5
ИТОГО:	22272,4	360735,2	118577,4

$$C_2 = \frac{360735200}{365 \cdot 450000} = 2,2 \text{ руб./м}^3;$$

$$C_3 = \frac{118577400}{365 \cdot 450000} = 0,72 \text{ руб./м}^3.$$

Таким образом, несмотря на достижение нормативов на сброс в водоем самым невыгодным вариантом является второй вариант с вводом хлорного железа в ЦАИ. Третий вариант (с физико-химической очисткой возвратных потоков) не позволяет достичь нормативов, однако снижает в целом нагрузку по многим показателям на сооружения механической и биологической очистки, что способствует, в целом, негативному влиянию на водоем, при этом увеличение себестоимости не значительно в сравнении с предыдущим вариантом.

Оценка эффективности инвестиционных проектных решений

Прибыль предприятия складывается из выручки от реализации услуг на водоотведение и реализацию органоминерального осадка, образующегося в результате очистки.

Так как в выручку заложена цена для поддержания в нормальном состоянии всего комплекса очистных сооружений канализации, то для реализации предложенных схем предполагается направить 30% от выручки.

Сводные технико-экономические показатели по рассматриваемым вариантам за календарный год приведены в таблице 5.7.

Таблица 5.7 – Оценка эффективности проектов

Наименование показателей	Условные обозначения	Прибыль по вариантам, тыс.руб./год		
		I	II	III
Объём реализации услуг канализации, тыс. м ³ /год	Q ₁	164250	164250	164250
Отпускная цена, руб./м ³	Ц ₁	10,6	10,6	10,6
Выручка от реализации за услуги водоотведения, тыс.руб/год	R ₁ =0,3·Q ₁ ·Ц ₁	522315	522315	522315

5.2 Технико-экономические показатели технологических схем удаления фосфора

Баланс эксплуатационных расходов и доходов для трех вариантов приведен в таблице 5.8.

Таблица 5.8 – Сводные технико-экономические показатели вариантов

Показатели	Варианты		
	I	II	III
Годовые затраты			
Строительная стоимость узла физико-химической очистки, тыс.руб./год	–	–	65000,5
Материальные затраты, тыс.руб./год	21211,8	343557,3	107637,6
Затраты на оплату труда, тыс.руб./год	–	–	1200
Социальные отчисления, тыс.руб./год	–	–	360
Амортизационные отчисления, тыс.руб./год	–	–	3733,3
Дополнительные расходы, тыс.руб./год	1060,6	17177,9	5646,5
Годовая выручка			
За услуги водоотведения, тыс.руб./год	164250	164250	164250
Увеличение себестоимости на очистку, руб./м ³ сточной жидкости	–	2,2	0,72

5.3 Выводы по главе 5

1. Каждая из рассматриваемых схем имеет право на реализацию в зависимости от поставленных Водоканалом или другой организацией, эксплуатирующей канализационные очистные сооружения, целей для каждого конкретного объекта, а именно: наличия свободных денежных средств и трудовых ресурсов для проведения реконструкции, установленного срока реализации проекта и требований, предъявляемых к качеству очищенных стоков, сбрасываемых в водоём. В Российской Федерации для каждого объекта, как правило, принято поэтапное внедрение на очистных сооружениях новых, доступных, экологически чистых и экономически целесообразных технологий, снижающих концентрацию биогенных элементов (азота и фосфора) в очищенной сточной жидкости.

2. Согласно схеме III можно добиться существенного снижения концентрации фосфора в очищенной сточной жидкости при минимальных строительных (65 млн. руб.) и эксплуатационных затратах (121,7 млн. руб./год), а также при приросте себестоимости очистки стоков (0,72 руб./м³). Эффект достигается благодаря снижению концентрации фосфора в приёмной камере за счёт предварительного удаления ион-фосфатов в стоках внутриплощадочной канализации перед их сбросом в приемную камеру очистных сооружений канализации и использованию части фосфора на стадии биологической очистки. К недостаткам относится высокие затраты на реагенты. На основании полученных расчётов и проведённых экспериментальных исследований данная схема будет использована при модернизации и реконструкции ОСК г. Новосибирска.

Данная технологическая схема внедрена в проект реконструкции очистных сооружений канализации города Новосибирска. Акт о внедрении результатов диссертационной работы представлен в приложении Е.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В результате производственных испытаний выявлены места наибольшего обогащения сточных вод фосфором ОСК, а именно: цех механического обезвоживания осадков и стадия совместного уплотнения осадков.

2. Для подтверждения производственных данных проведены лабораторные испытания с уплотненным активным илом и сырым осадком, которые показали, что увеличение концентрации фосфора практически не зависит от времени центрифугирования, а зависит от скорости вращения ротора: чем выше скорость вращения ротора, тем выше степень высвобождения фосфора из живой клетки. Также установлено, что при центрифугировании активного ила на увеличение концентрации фосфора влияет доза ила; чем она выше, тем выше степень высвобождения фосфора.

3. Для совершенствования схем удаления фосфора физико-химическим методом использованы экологически чистые реагенты (известь и гидроксид натрия).

4. Эксперименты по удалению фосфора из сточных вод путем ввода только гидроксида натрия показали эффективность удаления фосфора за счет присутствия в сточной жидкости катионов кальция и магния, что также способствует сокращению объемов химического осадка.

5. Установлено, что при удалении фосфора путём ввода гидроксида натрия происходит снижение жёсткости сточных вод, при этом основным ионом, вступающим в реакцию с фосфат-ионом, является кальций.

6. Выявлены зависимости содержания фосфора после обработки от исходного его содержания, зависимость рН от содержания гидроксида натрия, а также подбор кривых фосфора в зависимости от рН среды.

7. По результатам определения технико-экономических показателей вариантов трех схем, определена наиболее экономически выгодная, работоспособная и высокоэффективная схема очистки городских сточных вод, с очисткой возвратных потоков перед их сбросом в приемную камеру ОСК.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Айменова, Г.К. Очистка фосфатсодержащих сточных вод местными сорбентами / Г.К. Айменова, Б.С. Шакиров // Региональная экология. – 2003. – №1–2. – С. 68–71.
2. Алексеев, М.И. Удаление азота и фосфора из сточных вод С.-Петербурга / М.И. Алексеев, Б.Г. Мишуков, С.Г. Гумен, Б.В. Васильев // Водоснабжение и санитарная техника. – 1998. – №10. – С. 11–12.
3. Алексеев, М.И. Разработка и промышленная апробация интенсифицированной технологии биологической очистки сточных вод от азота и фосфора / М.И. Алексеев, М.Н. Козлов, Д.А. Данилович, О.В. Мойжес, С.А. Стрельцов // Вестник гражданских инженеров. – 2008. – №4 (17). – С. 80–83.
4. Алексеев, М.И. Анализ протекания процессов дефосфотации сточных вод при использовании минеральных реагентов / М.И. Алексеев, Е.А. Фокичёва // Вестник гражданских инженеров. – 2014. – №3 (44). – С. 168–174.
5. Альжанова, Л.А. Фосфор в сточных водах города Тараз / Л.А. Альжанова, Ю.И. Винокуров, А.С. Сейтказиев, З.Е. Бимурзиева // Мир науки, культуры, образования. – 2010. – №4 (23). – С.270–273.
6. Амбросова, Г.Т. Удаление фосфора из городских сточных вод / Г.Т. Амбросова, О.М. Меркель, Т.А. Бойко, Е.В. Хвостова // Водоснабжение и водоотведение: качество и эффективность: тр. V Междунар. науч.-прак. конф.– КТИПП. – Кемерово, 2002. – С. 88– 89.
7. Амбросова, Г.Т. Закономерности процесса дефосфотизации активного ила в анаэробных условиях / Г.Т. Амбросова, О.М. Меркель, Т.А. Бойко, Е.В. Хвостова, А.А. Перминов // Известия вузов. Строительство. – 2003. – № 5. – С. 73–79.
8. Амбросова, Г.Т. Прогнозирование интенсивности процессов кристаллизации в системах канализации свинокомплексов / Г.Т. Амбросова, О.В. Ксенофонтова, Т.А. Купницкая // Известия вузов. Строительство. – 2003. – №10. – С. 78–82.

9. Амбросова, Г.Т. Причины образования твердых отложений в системах водоотведения свинокомплексов и способы их устранения : монография / Г.Т. Амбросова, О.В. Ксенофонтова, В.А. Санников – Новосибирск: НГАСУ (Сибстрин), 2004. – 200 с.
10. Амбросова, Г.Т. Возможные варианты интенсификации очистных сооружений канализации / Г.Т. Амбросова, В.А. Гвоздев, О.П. Цветкова, О.В. Ксенофонтова О.В. // Изв. вузов. Строительство. – 2005. – №4. – С. 100–106.
11. Амбросова, Г.Т. Сравнительная оценка применяемых методов удаления фосфора из сточной жидкости / Г.Т. Амбросова, А.А. Функ, С.Д. Иванова, Ш. Ганзориг // Водоснабжение и санитарная техника. – 2015. – №2. – С. 25–36.
12. Амбросова, Г.Т. Фосфор в сточных водах – анализ методов удаления / Г.Т. Амбросова, А.А. Функ, Е.Н. Матюшенко // Вода Magazine. – 2016. – №7 (107). – С. 32–35.
13. Баженов, В.И. Разработка типовых проектов современных сооружений биологической очистки сточных вод / В.И. Баженов, А.А. Денисов // Водоотведение. – 2010. – №4. – С. 28–31.
14. Бедарев, И.А. Методы вычислений : учебное пособие / И.А. Бедарев, Ю.В. Кратова, Н.Н. Фёдорова. – Новосибирск: НГАСУ (Сибстрин), 2009. – 116 с.
15. Бедарев, И.А. Компьютерное моделирование в задачах строительства : учебное пособие / И.А. Бедарев, Н.Н. Фёдорова, И.А. Федорченко. – Новосибирск: НГАСУ (Сибстрин), 2012. – 152 с.
16. Беляев, А.Н. Удаление азота и фосфора на канализационных очистных сооружениях / А.Н. Беляев, Б.В. Васильев, С.Е. Маскалева, Б.Г. Мишуков, Е.А. Соловьева // Водоснабжение и санитарная техника. – 2008. – №9. – С. 38–43.
17. Бойко, Т.А. Интенсификация процессов дефосфотизации сточных вод с использованием летучих жирных кислот : дис. ... канд. техн. наук : 05.23.04 / Бойко Татьяна Александровна. – Новосибирск, 2006. – 169 с.
18. Буцева, Л.Н. Эффективность очистки производственных сточных вод с применением коагулянтов «АКВА-АУРАТ» / Л.Н. Буцева, С.В. Гетманцев, Г.Б. Рашковский // Водоснабжение и санитарная техника. – 2008. – №1. – С. 33–38.

19. Буянская, Д.В. Оценка влияния дефосфотирующего реагента ГОХА-А на эффективность процесса биологической очистки сточных вод / Д.В. Буянская, А.А. Гадыева, А.С. Сироткин, Т.В. Вдовина // Вестник Технологического университета. – 2017. – Т. 20, №19. – С. 107–110.
20. Васильев, Б.В. Реагентное удаление фосфора из городских сточных вод / Б.В. Васильев, Б.Г. Мишуков, Е.А. Соловьева // Водоснабжение и санитарная техника. – 2009. – №2. – С. 58–60.
21. Васильев, Б.В. Реализация технологии удаления азота и фосфора на очистных сооружениях Санкт-Петербурга / Б.В. Васильев, Т.М. Гребенская, Б.Г. Мишуков, И.И. Иваненко // Водоснабжение и санитарная техника. – 2004. – №5. – С. 9–10.
22. Вильсон, Е.В. Оптимальные условия реагентной дефосфотации в присутствии активного ила / Е.В. Вильсон, Е.А. Мельник // Вода: химия и экология. – 2012. – №5. – С. 33–39.
23. Вильсон, Е.В. Методологические аспекты физико-химического удаления фосфора из сточных вод на различных этапах очистки / Е.В. Вильсон // Символ науки. – 2015. – №11. – С.16–20.
24. Воронов, Ю.В. Водоотведение : учебник для вузов по программе бакалавриата по направлению 270800 «Строительство» (профиль «Водоснабжение и водоотведение») / Ю.В. Воронов, Е.В. Алексеев, Е.А. Пугачев, В.П. Саломеев; под общ. ред. Ю.В. Воронова. – М.: АСВ, 2014. – 416 с.
25. Гадыева, А.А. Оценка возможности применения коагулянта для дефосфотации сточных вод по его токсичности в различных дозировках / А.А. Гадыева, А.С. Сироткин, Т.В. Кирилина, И.Р. Бурнашева // Вестник Технологического университета. – 2016. – Т. 19, №16. – С. 9–10.
26. Галанцева, Л.Ф. Исследования эффективности очистки сточных вод г. Чистополя от фосфатов / Л.Ф. Галанцева, С.В. Фридланд // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – №2. – С. 311–314.

27. Гандурина, Л.В. Реагентный способ удаления соединений фосфора из сточных вод / Л.В. Гандурина, Л.Н. Буцева, В.С. Штондина // Водоснабжение и санитарная техника. – 2001. – №6. – С. 18–20.
28. Гарановский, И.Т. Краткий справочник по химии / И.Т. Гарановский, Ю.П. Назаренко, Е.Ф. Некряч; под общ. ред. А.Т. Пилипенко. – К.: Наукова думка, 1987. – 829 с.
29. Гириков, О.Г. Реагентная очистка сточных вод гальванических цехов : методические указания к выполнению курсового и дипломного проектов по специальности 270112 «Водоснабжение и водоотведение» всех форм обучения / О.Г. Гириков, Е.Ю. Николаев. – Новосибирск, 2006. – 40 с.
30. Глинка, Н.Л. Общая химия : учебное пособие для вузов / Н.Л. Глинка; под ред. В.А. Рабиновича. – Л.: Химия, 1973. – 728 с.
31. ГН 2.1.5.1315-03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования»: Постановление Министерства здравоохранения Российской Федерации [Электронный ресурс] / Режим доступа: http://gostbank.metaltorg.ru/data/norms_new/gn/6.pdf (Дата обращения: 25.10.2018)
32. Гогина, Е.С. Удаление биогенных элементов из сточных вод : монография / Е.С. Гогина. – М.: МГСУ. – 2010. – 120 с.
33. Данилович, Д.А. Крупномасштабные сооружения биологической очистки сточных вод с удалением биогенных элементов / Д.А. Данилович, М.Н. Козлов, О.В. Мойжес, К.В. Шотина, Б.А. Ершов // Водоснабжение и санитарная техника. – 2008. – №10. – С. 45–51.
34. Денисов, А.А. Очистка сточных вод свинокомплексов от фосфора биологическим методом / А.А. Денисов, В.И. Баженов, А.Д. Кореньков // Свиноводство. – 2011. – №3. – С. 34–37.
35. Демин, В.И. Экономическая оценка и выбор эффективных вариантов проектных решений систем водоснабжения и водоотведения населенных мест / В.И. Демин, А.М. Никитин, Ю.А. Галкина. – Новосибирск, НГАСУ (Сисбтрин) 2003. – 34 с.

36. Долина, Л.Ф. Очистка сточных вод от биогенных элементов : монография [Электронный ресурс] / Л.Ф. Долина. – Днепропетровск: Континент, 2011. – 198 с. Режим доступа: http://eadnurt.diit.edu.ua/bitstream/123456789/243/1/Dolina_Ochistka_ot_biogennyh_elementov.pdf (Дата обращения: 20.11.2018)

37. Дубовик, О.С. Совершенствование биотехнологий удалений азота и фосфора из городских сточных вод / О.С. Дубовик, Р.М. Маркевич // Труды БГТУ. – 2016. – №4. – С. 232–238.

38. Душкин, С.С. Ресурсосберегающие технологии очистки сточных вод : монография / С.С. Душкин, А.Н. Коваленко, М.В. Дегтярь, Т.А. Шевченко. – Х.: ХНАГХ, 2011. – 146 с.

39. Загорский, В.А. Анализ промышленного применения технологий удаления фосфора из городских сточных вод / В.А. Загорский, Д.А. Данилович, М.Н. Козлов, О.В. Мойжес, Ф.А. Дайнеко // Водоснабжение и санитарная техника. – 2004. – №5. – С. 5–8.

40. Залетова, Н.А. Эффективные процессы удаления фосфора из городских сточных вод / Н.А. Залетова, Н.В. Исаева // Эффективные технологические процессы и оборудование для очистки сточных вод: сб. науч. тр. АКХ. – М., 1988. – С. 32–40.

41. Залетова, Н.А. Удаление азота и фосфора – актуальная задача для городских станций аэрации / Н.А. Залетова // Известия Жилищно-коммунальной академии. Городское хозяйство и экология. – 1995. – № 1. – С. 33–39.

42. Залетова, Н.А. Очистка городских сточных вод от биогенных веществ (соединений азота и фосфора) : дис. ... канд. докт. наук : 05.23.04 / Залетова Нина Анатольевна. – М., 1999. – 399 с.

43. Залетова, Н.А. Особенности химического удаления фосфора при биологической очистке сточных вод / Н.А. Залетова // Водоснабжение и санитарная техника. – 2011. – №11. – С. 40–46.

44. Зилов, Е.А. Гидробиология и водная экология (организация, функционирование и загрязнение водных экосистем) : учебное пособие / Е.А. Зилов. – Иркутск: Иркут. ун-т, 2008. – 138 с.
45. Иванченко, А.В. Разработка эффективной технологии очистки городских сточных вод с повышенным содержанием фосфатов до мировых стандартов / А.В. Иванченко // Экология ЦЧО РФ. – 2013. – №1–2. – С. 132–147.
46. Ивчатов, А.Л. Химия воды и микробиология : учебник / А.Л. Ивчатов, В.И. Малов. – М.: ИНФРА-М, 2014. – 218 с.
47. Иванова, С.Д. К вопросу определения степени рециркуляции активного ила при очистке сточных вод методом нитрификации и денитрификации / С.Д. Иванова, Г.Т. Амбросова, О.В. Ксенофонтова, А.А. Функ, Ш. Ганзориг, Е.Н. Леонова // Известия вузов. Строительство. – 2015. – № 3. – С. 66–77.
48. Камышникова, Е.В. Обзор методов очистки сточных вод для их применения в орошении сельскохозяйственных культур / Е.В. Камышникова // Строительство и техногенная безопасность. – 2015. – №1 (53). – С. 100–114.
49. Камышникова, Е.В. Применение черноморской воды для интенсификации процесса дефосфотации сточных вод / Е.В. Камышникова // Строительство и техногенная безопасность. – 2016. - № 5 (57). – С. 56 – 61.
50. Канализация населенных мест и промышленных предприятий / Н.И. Лихачева, И.И. Ларин, С.А. Хаскин и др; Под общ. ред. В.Н. Самохина. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Стройиздат, 1981. – 639 с., ил.
51. Карюхина, Т.А. Химия воды и микробиология : учебник для техникумов по специальности «Водоснабжение и канализация» и «Очистка природных и сточных вод» / Т.А. Карюхина, И.Н. Чурбанова. – М.: Стройиздат, 1974. – 215 с.
52. Казачек, А.В. Безопасность водных экосистем и проблемы реализации процесса очистки сточных вод от биогенных элементов / А.В. Казачек, Ю.В. Зеленова, Т.В. Скопинцева, А.Г. Синельников, К.А. Конькина, М.И. Михайлин // Вестник ТГУ. – 2015. – Т.20. – Вып. 1. – С. 219–221.
53. Келль, Л.С. Промышленные испытания способа биологической дефосфотизации с зонами «дозревания» в Санкт-Петербурге на КОС г.

Сестрорецка / Л.С. Кель // Вода и экология: проблемы и решения. – 2014. – №2. – С. 57–64.

54. Кобелева, Й.В. Сравнительная оценка применения традиционных и современных дефосфотирующих реагентных препаратов в системах биологической очистки сточных вод / Й.В. Кобелева, Т.В. Кирилина, А.А. Гадыева, А.С. Сироткин // Вестник Технологического университета. – 2015. – Т. 18, №13. – С. 222–225.

55. Кобелева, Й.В. Совместная биологическая и физико-химическая очистка сточных вод с применением инновационного дефосфотирующего реагента. Часть 1. Оценка процесса дефосфотации сточных вод / Й.В. Кобелева, А.С. Сироткин, Т.В. Кирилина, Л.М. Сибиева, А.А. Гадыева // Вестник Технологического университета. – 2016. – Т. 19, №16. – С. 127–129.

56. Кобелева, Й.В. Совместная биологическая и физико-химическая очистка сточных вод с применением инновационного дефосфотирующего реагента. Часть 2. Оценка биологических процессов очистки сточных вод / Й.В. Кобелева, А.С. Сироткин, Т.В. Кирилина, Л.М. Сибиева, А.А. Гадыева // Вестник Технологического университета. – 2016. – Т. 19, №16. – С. 133–135.

57. Козлов, М.Н. М-Дефанокс – новая многоиловая система удаления биогенных элементов / М.Н. Козлов, Ю.А. Николаев, Е.А. Казакова, С.В. Храменков, А.В. Пахомов // Водоснабжение и санитарная техника. – 2011. – №10. – С. 43–49.

58. Козлов, М.Н. М-Дефанокс – эффективная технология биологического удаления фосфора из сточных вод / М.Н. Козлов, Ю.А. Николаев, В.А. Грачев, М.В. Кеврина, А.Г. Дорофеев, С.И. Мойжес // Водоснабжение и санитарная техника. – 2012. – №10. – С. 43–49.

59. Козлов, И.М. Оценка эффективности технологий удаления биогенных элементов на очистных сооружениях Москвы / И.М. Козлов, Е.А. Козакова // Водоочистка. – 2014. – №1. – С. 10–16.

60. Колова, А.Ф. Реагентное удаление фосфатов из сливных вод / А.Ф. Колова, Т.Я. Пазенко, Е.М. Чудинова // Вестник ИрГТУ. – 2013. – №10 (81). – С.161–163.
61. Кальчурина, Н.А. Дефосфотация сточной воды / Н.А. Кольчурина, В.В. Солнцев, В.И. Шувалов, Е.А. Тиньгаева // Вестник ПНИПУ. Химическая технология и биотехнология. – 2015. – №3. – С. 72–79.
62. Левчук, Н.В. Метод удаления фосфора при очистке природных и сточных вод / Н.В. Левчук, А.Г. Новосельцева // Вестник БрГТУ. – 2015. – №2. – С. 71–73.
63. Кримець, Г.В. Очистка стічних вод від фосфоророзмісних поллютантів [Электронный ресурс] / Г.В. Кримець, І.М. Астрелін, О.С. Федоров // Праці Одеського політехнічного університету. – 2013. – Вип. 3 (42). – С. 278–280. – Режим доступа: file:///D:/Downloads/Popu_2013_3_56.pdf (Дата обращения: 25.10.2018)
64. Кричюхин, Е.М. Биоочистка сточных вод от азота и фосфора / Е.М. Кричюхин, А.Н. Николаев, Н.Ю. Большаков // Экология и промышленность. – 2002. – №7. – С. 9–12.
65. Крючихин, Е.М. Технологические инновации в области очистки сточных вод / Е.М. Крючихин, Н.А. Николаев, Н.А. Жильникова, Н.Ю. Большаков // Водоснабжение и санитарная техника. – 2007. – №6 – 1. – С. 9–14.
66. Кричюхин, Е.М. Очистка сточных вод от биогенных элементов / Е.М. Кричюхин, А.Н. Николаев // Экология производства. – 2008. – №4. – С. 45–47.
67. Матюшенко, Е.Н. Методы удаления фосфатов из сточных вод // Е.Н. Матюшенко, Е.С. Белозерова, Т.В. Нагорная / Научный потенциал студентов и молодых учёных Новосибирской области: сборник научных трудов. – 2016. – С. 124–127.
68. Матюшенко, Е.Н. Удаление фосфатов из сточных вод методом фильтрования / Е.Н. Матюшенко, Т.И. Гейсадинов // Наука. Промышленность. Оборона (НПО) – 2017: материалы XVIII Всероссийской научно-технической

конференции для студентов, аспирантов и молодых учёных / в 4 т., Т.3 – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2017. – С. 247 - 252.

69. Меркель, О.М. Совершенствование методов удаления фосфора из бытовых сточных вод : дис. ... канд. техн. наук : 05.23.04 / Меркель Оксана Михайловна. – Новосибирск, 2003. – 158 с.

70. Мишуков, Б.Г. Опытнo-промышленная линия для биологической очистки сточных вод с денитрификацией и дефосфотированием / Б.Г. Мишуков, А.Б. Адельшин, А.С. Селюгин, Е.А. Соловьёва, А.А. Адельшин // Известия КГАСУ. – 2006. – №2 (6). – С. 94–96.

71. Назаренко, О.Б. Применение бадинского цеолита для удаления фосфатов из сточных вод / О.Б. Назаренко, Р.Ф. Зарубина // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – Т.322, № 3. – С.11–14.

72. Налоговый кодекс Российской Федерации. Часть II [Электронный ресурс] : федеральный закон РФ от 5 августа 2000 г. № 117-ФЗ // Консультант Плюс. ВерсияПроф. – Режим доступа: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_28165/

73. Николаев Е.Ю. Основы научных исследований : курс лекций / Е.Ю. Николаев. – Новосибирск: НГАСУ, 2000. – 52 с.

74. Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного назначения: Приказ Федерального агентства по рыболовству от 18 января 2010 №20 [Электронный ресурс] / Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/902199367> (Дата обращения: 10.11.2018)

75. Очистка сточных вод с использованием централизованных систем водоотведения поселений, городских округов. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. ИТС 10-2019 // М.: Бюро НДТ. 2019. – 434 с. [Электронный университет] / Режим доступа: <http://ivea-water.ru/about-us/novosti-kompanii/1246-10-2019>. (Дата обращения: 12.10.2019)

76. Пат. 2230041 Российская Федерация МПК C02F3/30, C02F103/20, C02F103/32. Способ удаления фосфора из сточной жидкости / Г.Т. Амбросова, О.М. Меркель, Т.А. Бойко, О.В. Кочеткова, Е.В. Хвостова, М.М. Черных, В.В. Боронец, А.А. Перминов, М.Ю. Максуров ; заявитель и патентообладатель НГАСУ (Сибстрин) , Г.Т. Амбросова, О.М. Меркель, Т.А. Бойко. – № 2002127093; заявл. 10.10.02; опубл. 10.06.04, Бюл. № 16.

77. Пат. 2276108 Российская Федерация МПК C02F3/30, C02F103/20, C02F103/32. Способ удаления фосфора из сточной жидкости / Г.Т. Амбросова, Т.А. Бойко, М.Ю. Максуров, М.В. Ильеня, М.Н. Баженова, Е.В. Цитцер ; заявитель и патентообладатель НГАСУ (Сибстрин) , Г.Т. Амбросова, Т.А. Бойко. – № 2004124000; заявл. 05.08.04; опубл. 10.05.06, Бюл. № 13.

78. Пат. 2593877 Российская Федерация МПК C02F/04, C02F1/58, C02F101/10, C02F103/28, C02F103/32. Способ очистки сточной жидкости от фосфатов и сульфатов / Г.Т. Амбросова, Е.Н. Матюшенко, К.П. Гавриленко, М.Ю. Немшилова, К.А. Разгоняева ; заявитель и патентообладатель НГАСУ (Сибстрин) , Г.Т. Амбросова, Е.Н. Матюшенко, К.П. Гавриленко, М.Ю. Немшилова, К.А. Разгоняева. – № 2014144829; заявл. 05.11.14; опубл. 27.05.16, Бюл. № 22.

79. Пахомов, А.Н. Опыт эксплуатации сооружений биологической очистки сточных вод от соединений азота и фосфора / А.Н. Пахомов, С.А. Стрельцов, М.Н. Козлов, О.В. Харьковина, М.Г. Хамидов, Б.А. Ершов, Н.А. Белов // Водоснабжение и санитарная техника. – 2010. – №10 (1). – С. 35–41.

80. Петров, А.М. Антропогенная нагрузка на водные объекты и проблемы функционирования / А.М. Петров, Р.Р. Шагидуллин // Георесурсы. – 2011. – №3 (38). – С. 14–20.

81. ПНД Ф 14.1:2. 110-97 (издание 2004 г.). Методика выполнения измерений содержания взвешенных веществ и общего содержания примесей в пробах природных и очищенных сточных вод гравиметрическим методом / М.: Государственный комитет РФ по охране окружающей среды. 1997. – 15 с.

82. ПНД Ф 14.1:4.248-07. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовых концентраций ортофосфатов,

полифосфатов и фосфора / М.: Федеральная служба по экологическому, технологическому и атомному надзору. 2007. – 13 с.

83. ПНД Ф 14.1.1-95 (издание 2004 г.). Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов аммония в природных и сточных водах фотометрическим методом с реактивом Несслера / М.: ФГУ ЦЭКА МПР России, 2004. – 22 с.

84. Потанина, В.А. Эффективность применения алюможелезного коагулянта для очистки сточных вод / В.А. Потанина, А.А. Хачатуров, Л.И. Тонков // Водоснабжение и санитарная техника. – 2005. – №3. – С. 36–38.

85. Пробирский, М.Д. Опыт химического удаления фосфорных соединений из сточных вод на канализационных очистных сооружениях ГУП «Водоканал Санкт-Петербурга» / М.Д. Пробирский, Г.А. Панкова, О.А. Ломинога // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. – 2015. – №1. – С. 62–67.

86. Проектирование сооружений для очистки сточных вод : справочное пособие к СНиП 2.04.03-85. – М.: Стройиздат, 1990. – 65 с.

87. Пугачев, Е.А. Очистка городских сточных вод мегаполиса : монография / Е.А. Пугачев. – М.: АСВ, 2013. – 126 с.

88. Пупырев, Е.И. Биогальванический метод удаления фосфатов из сточных вод / Е.И. Пупырев, Н.В. Захватаева, А.С. Шеломков, А.Ю. Кожушко // Водоснабжение и санитарная техника. – 2009. – №8. – С. 55–59.

89. Разумовский, Э.С. Современные технологии очистки сточных вод / Э.С. Разумовский // Жилищное и коммунальное хозяйство. – 1994. – № 3. – С. 30–33.

90. Рублевская, О.Н. Изучение токсического воздействия соединений алюминия на биоценоз активного ила аэротенков / О.Н. Рублевская, Д.Е. Колосов Г.А., М.В. Панкова // Водоснабжение и санитарная техника. – 2014. – №9. – С. 60–67.

91. Рублевская, О.Н. Апробация искусственного алюмосиликатного сорбента «Глинт» для доочистки биологически очищенных сточных вод / О.Н.

Рублевская, Г.А. Панкова, Л.В. Леонов, Д.Е. Колосов // Водоснабжение и санитарная техника. – 2016. – №5. – С. 30–37.

92. Ружицкая, О.А. Микробиологическая специфика системы удаления фосфатов с помощью армированного материала / О.А. Ружицкая // Вестник МГСУ. – 2014. – №4. – С. 135–141.

93. Ружицкая, О.А. Влияние коррозионных процессов на очистку сточных вод от биогенных элементов / О.А. Ружицкая // Вестник ИрГТУ. – 2014. – №9 (92). – С. 131–133.

94. Саблий, Л.А. Удаление соединений азота и фосфора: проблемы и их решения / Л.А. Саблий, В.С. Жукова, М.Ю. Козарь // Водоочистка. – 2014. – №1. – С. 17–23.

95. Сагадеева, Л.В. Глубокая очистка сточных вод от биогенных элементов : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.23.04 / Сагадеева Лидия Васильевна. – М., 2003. – 17 с.

96. Сакаш, Г.В. К вопросу ацидофикации осадка первичных отстойников станции очистки сточных вод населенных мест / Г.В. Сакаш, А.Ф. Колова, Т.Я. Пазенко // Вестник КрасГАУ. – 2016. – №2. – С. 43–48.

97. Сапон, Е.Г. Исследование очистки сточных вод от фосфатов материалами, полученными из природного сырья и отходов / Е.Г. Сапон, В.Н. Марцуль // Труды БРТУ. Химия и технология неорганических веществ. – 2015. – №3. – С. 20–28.

98. Свергузова, С.В. Очистка сточных вод от фосфатов с помощью шлаков Оскольского электрометаллургического комбината / С.В. Свергузова, Т.А. Василенко // Наука – производству. – 2001, № 3. – с. 13-17.

99. СНиП 2.04.03-85. Канализация. Наружные сети и сооружения : взамен СНиП II-32-74. – М.: ЦИТП Госстроя СССР, 1986. – 72 с.

100. Соловьева, Е.А. Современные схемы очистки городских сточных вод / Е.А. Соловьева // Вестник гражданских инженеров. – 2007. – №4 (13). – С. 61–66.

101. Соловьева, Е.А. Очистка сточных вод от азота и фосфора : монография / Е.А. Соловьева. – СПб.: ЗАО «Водопроект – Гипрокоммунальводоканал. Санкт-Петербург», 2008. – 100 с.
102. Соловьева, Е.А. Совершенствование процессов по удалению азота и фосфора из сточных вод / Е.А. Соловьева // Вестник гражданских инженеров. – 2008. – №1 (14). – 59–63.
103. Соловьева, Е.А. Реагентное химико-биологическое удаление фосфора из городских сточных вод / Е.А. Соловьева // Вестник гражданских инженеров. – 2009. – №1 (18). – С. 78–79.
104. Соловьева, Е.А. Особенности работы аэротенков и отстойников при удалении азота и фосфора : дис ... канд. техн. наук : 05.23.04 / Соловьева Елена Александровна. – Санкт-Петербург, 2003. – 143 с.
105. Соловьева, Е.А. Совершенствование технологии удаления азота и фосфора в комплексе по очистке сточных вод и обработке осадка : дис ... док. техн. наук : 05.23.04 / Соловьева Елена Александровна. – Санкт-Петербург, 2010. – 263 с.
106. Стрельцов, С.А. Внедрение модернизированных технологий удаления биогенных элементов на очистных сооружениях г. Москвы / С.А. Стрельцов, М.В. Кеврина, Е.А. Казакова, И.М. Козлов, С.И. Мойжес // Водоснабжение и санитарная техника. – 2012. – №10. – С. 34–42.
107. Фокичева, Е.А. Исследование процессов дефосфотации вод птицефабрики и свиноводческого комплекса / Е.А. Фокичева // Вестник гражданских инженеров. – 2008. – №3 (16). – С. 93–96.
108. Фокичева, Е.А. Обоснование места ввода реагента при очистке сточных вод от соединений фосфора с использованием сульфата железа / Е.А. Фокичева // Вестник гражданских инженеров. – 2008. – №4 (17). – С. 92–96.
109. Фокичёва, Е.А. Особенности построения математической модели процесса реагентной дефосфотации высококонцентрированных сточных вод / Е.А. Фокичева // Вестник гражданских инженеров. – 2012. – №6 (35). – С. 113–119.

110. Фридланд, С.В. Применение известкового метода для очистки сточных вод от соединений фосфора / С.В. Фридланд, Л.Ф. Галанцева, А.А. Нуруллин // Природообустройство. – 2009. – №5. – С. 44–47.

111. Харьков, С.В. Детали проектирования сооружений биологической очистки сточных вод при реализации технологий удаления азота и фосфора / С.В. Харьков // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. – 2013. – №8. – С. 34–41.

112. Хуторнюк, Г.Н. Опыт удаления биогенных элементов из сточных вод / Г.Н. Хуторнюк, Т.М. Гундырева, Г.Т. Амбросова, А.А. Функ // Водоснабжение и санитарная техника. – 2009. – №3. – С. 37–40.

113. Чернышев, В.Н. Очистка сточных вод от фосфора (в порядке обсуждения) / В.Н. Чернышев, Н.И. Куликов, А.А. Ракульцев // Водоснабжение и санитарная техника. – 2001. – № 1. – С. 18–20.

114. Чурбанова, И.Н. Микробиология : учебник для вузов по специальности «Рациональное использование водных ресурсов и обезвреживание промышленных стоков» / И.Н. Чурбанова – М.: Высшая школа, 1987. – 239 с.

115. Шотина, К. В. Очистка городских сточных вод от азота и фосфора с использованием повышенных доз активного ила / К. В. Шотина // Водоочистка. – 2011, № 6. – с. 28–40.

116. Ющенко, В.Д. Анализ работы сооружений для удаления соединений фосфора из сточных вод на станции аэрации города Витебска / В.Д. Ющенко, А.В. Галузо, Т.С. Куприянчик // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия В: Промышленность. Прикладные науки. – 2015. – №3. – С. 115–119.

117. Ющенко, В.Д. Характеристика и выбор реагентов для удаления соединений фосфора из сточных вод / В.Д. Ющенко, А.В. Галузо // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия F: Строительство. Прикладные науки. – 2015. – №16. – С. 121–125.

118. Яковлев, С.В. Водоотведение и очистка сточных вод : учебник для вузов по специальности «Водоснабжение и водоотведение» / С.В. Яковлев, Ю.В.

Воронов; под общ. ред. Ю.В. Воронова. – 2-е изд., доп. и перераб. – М.: АСВ, 2002. – 704 с.

119. Ambrosova, G. On the question of reduction of phosphates / G. Ambrosova, E. Matyushenko, A. Funk // Proceeding of 8th International Conference Contemporary Problems of Architecture and Construction. Yerevan, Armenia, October 26–28, 2016. – pp. 7–9.

120. Audic, J.M. Les techniques d'epuration de la pollution phosphoree / J.M. Audic, F. Bowedou // Phosphore, deriv. et comport. milieu natur.: [Pap.] Colloq., Dijon, 22-24 nov., 1988. – Cah. Assoc. int. entretiens ecol. - 1989, 2, № 28. - P. 205-218.

121. Barnard, J.L. Biological nutrient removal without the addition of chemicals / J.L. Barnard // Water Research - 1975, № 9. - P. 485-490.

122. Bowden, L.I. Phosphorus removal from waste waters using basic oxygen steel slag / L.I. Bowden, A.P. Jarvis, P.L. Younger, K.L. Jonson // Environ. Sci. technol. – 2009, № 43. – p. 2476-2481.

123. Brdjanovic, D. Modeling COD, N, P removal in a full-scale WWTP Haarlem Waarderpolder / D. Brdjanovic, L. Van, C.M. Mark, P. Versteeg, C. M. Hooijmans, G. J. Alaerts, J J. Heijnen // Water Resources. – 2000, 34, №3. - с.846-858.

124. Chen Y. The efficiency enhanced biological phosphorus removal from real wasterwater affected by different ratios of acetic to propionic acid / Y. Chen, A.A. Randall, T. McCul // Water Resources. – 2004, 38, №1. - с.27-36.

125. Deng Yan-xi. Yanshi kuangwuxue zazhi / Deng Yan-xi, Xu Hong, Huang Ling, Zhong Zuo-shen // Acta Petrol et Mineral. – 2003, № 3, с.290-292.

126. <http://www.aurat.ru/product/> (Дата обращения: 25.10.2018)

127. http://бopak.рф/produksiya/oksihlорid_alyuminiya_bopak_e (Дата обращения: 05.12.2018)

128. <http://www.e-smeta.ru/index/1051-pismo-minstroy-smr-fer-ter-4kv2017-45082.html> (Дата обращения: 25.10.2018)

129. Kainrath P. Chemische Untersuchungen an Schlammern aus Belebungsanlagen mit vermehrter biologischer Phosphorelimination / P. Kainrath, W. Maier // Koresspondens Abwasser. – 1989, 36, № 3. – p. 265-268, 270-276.

130. Kioussis D.R. Reactive nitrogen and phosphorus removal from aquaculture wastewater effluent using polymer hydrogels / D.R. Kioussis, F.W. Wheaton, P. Kofinas // *Aquaculture engineering*. – 2000. – № 23. – p. 315-332.

131. Marcos von Sperling, Carlos Augusto de Lemos Chernicharo. *Biological Wastewater Treatment in Warm Climate Regions. Volume two* / Department of Sanitary and Environmental Engineering Federal University of Minas Gerais, Brazil. – Published IWA/ - London, UK. – 2005.

132. Nikesch U. Neues Verfahren fuer die Phosphat-Elimination in Klaeranlagen / U. Nikesch, J. Lehmkuhl // *WLB. Wasser, Luft und Boden*. – 1989, №4. – p. 19–20.

133. Ogur Ensar. Removal of phosphate from wastewaters by adsorption / Ogur Ensar, Gurses Ahmet, Yalcin Mehmet // *Water, Air and Soil Pollution*. – 2003, 148, № 1–4, c. 279–287.

134. Pinnekamp Johannes. Vorschlag zur Darstellung des Wirkungsgrades bei der biologischen Phosphorelimination / Johannes Pinnekamp // *GWF: Wasser/Abwasser*. – 1988, 129, № 7. – p. 474–476.

135. Ramakrishnaiah C.R., Vismitha. Removal of phosphate from wastewater using low-cost adsorbents // *International Journal of Engineering Inventions*. – 2012. Vol. 1, iss. 7. – P. 44–50.

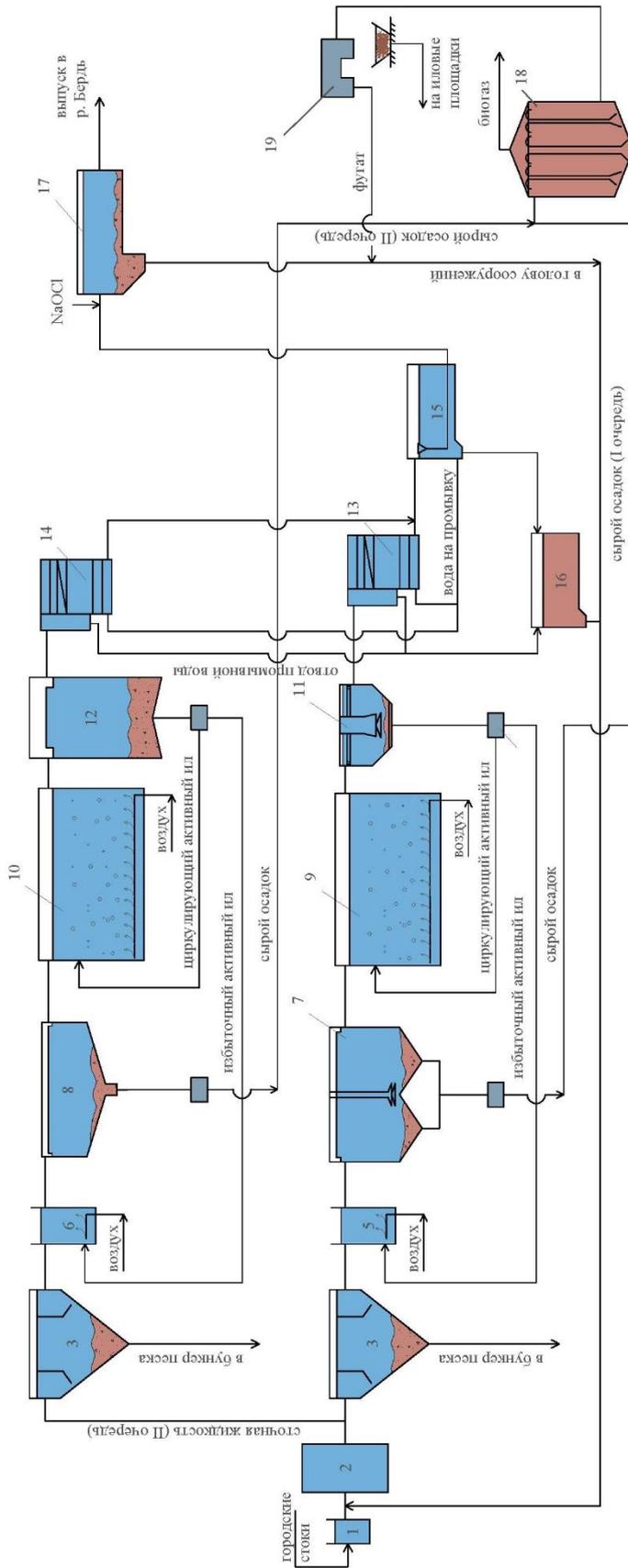
136. Rensink J.H. The removal of phosphate in waste water by the activated sludge process / J.H. Rensink // *International dairy Federation Internationale de laiterie Bulletin*. – 1984, № 184. – p. 126.

137. Secoulov I. Zur biologischen Phosphorelimination mit dem Bardenphoverfahren / I. Secoulov, W.-R. Mueller, G. Both // *Wasser und Boden*. – 1984, 36, № 5. – p. 198–202.

138. Wei Zeng Xinlong, Bai Limin Zhang, Anqi Wang Yongzhen Peng. Population dynamics of nitrifying bacteria for nitrification achieved in Johannesburg (JHB) process treating municipal wastewater. *Bioresource Technology* Volume 162, June 2014, Pages 30–37.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Схема очистных сооружений канализации города Искитима



1 - камера гашения напора; 2 - здание комминаторов; 3 - песколовка (I очередь); 4 - песколовка (II очередь); 5 - преаэратор (I очередь); 6 - преаэратор (II очередь); 7 - первичный вертикальный отстойник (I очередь); 8 - первичный радиальный отстойник (II очередь); 9 - аэротенки двухкоридорные (I очередь); 10 - аэротенки трехкоридорные (II очередь); 11 - вторичные вертикальные отстойники (I очередь); 12 - вторичные радиальные отстойники (II очередь); 13 - фильтры щебеночные (I очередь); 14 - фильтры песчаные (II очередь); 15 - резервуар чистой воды; 16 - резервуар грязной воды; 17 - контактный резервуар (I и II очереди); 18 - центрифуга; 19 - метантенки.

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Расчет узла физико-химической очистки от фосфатов по II варианту

1. Исходные данные стоков внутриплощадочной канализации (II схема)

- 1.1. Суточный расход сточной жидкости: $Q_{\text{сут}}=450000 \text{ м}^3/\text{сут}$.
- 1.2. Среднечасовой расход: $q_{\text{mid}}=18750 \text{ м}^3/\text{ч}$.
- 1.3. Максимальный часовой ход: $q_{\text{max}}=22500 \text{ м}^3/\text{ч}$.
- 1.4. Коэффициент часовой неравномерности: 1,2.
- 1.5. Концентрация ила в иловой камере (I очередь): $a_{\text{ил.кам}}=12 \text{ г/л}$.
- 1.6. Концентрация ила в иловой камере (II очередь): $a_{\text{ил.кам}}=5,8 \text{ г/л}$.
- 1.7. Влажность неуплотненного активного ила (I очередь): $P_i=98,8\%$.
- 1.8. Влажность неуплотненного активного ила (II очередь): $P_i=99,4\%$.
- 1.9. Объем избыточного активного ила (I очередь): $2474 \text{ м}^3/\text{сут}$.
- 1.10. Объем избыточного активного ила (II очередь): $2424 \text{ м}^3/\text{сут}$.
- 1.11. Исходная концентрация фосфора (по P) в иловой смеси ЦАИ: $C_p=2,5 \text{ мг/л}$.
- 1.12. Активная реакция среды: $pH=7,3$.

2. Алгоритм расчёта сооружений узла физико-химической очистки сточных вод внутриплощадочной канализации

В рассматриваемом варианте для осаждения фосфатов используется хлорное железо, которое вводится перед в поток ЦАИ.

2.1 Требуемая концентрация вводимого реагента FeCl_3 :

$$C_{\text{Al}^{3+}} = (C_p^{\text{ост}} - C_p^{\text{ПДК}}) \cdot a_{\text{Fe}^{3+}}, \quad (\text{B.1})$$

где $C_p^{\text{ост}}$ – остаточная концентрация фосфора в сточной жидкости с учётом его использования на синтез биомассы в биологической системе;

$C_p^{ПДК}$ – предельно-допустимая концентрация фосфора в сточной жидкости, сбрасываемой в водоём (принимается по технологическому нормированию);

$a_{Fe^{3+}}$ – доза вводимого реагента в пересчёте на ион алюминия; для достижения 98% связывания свободного ион фосфата в труднорастворимую соль необходимо на один мг фосфора вводить 4 мг/л реагента в пересчёте на Fe^{3+} .

$$C_{Fe^{3+}} = (2,5 - 0,7) \cdot 4 = 7,2 \text{ мг / л.}$$

2.2 Концентрация вводимого реагента по товарному продукту $FeCl_3$:

$$C_{FeCl_3} = \frac{100 \cdot C_{Fe^{3+}}}{P_{Fe^{3+}}}, \quad (\text{B.2})$$

где $P_{Fe^{3+}}$ – процентное содержание иона Fe^{3+} в используемом реагенте $FeCl_3$

$$C_{FeCl_3} = \frac{100 \cdot 7,2}{34,5} = 20,9 \text{ мг / л.}$$

2.3 Суточный расход реагента по товарному продукту:

$$A_{FeCl_3} = \frac{C_{FeCl_3} \cdot Q}{10^6}, \quad (\text{B.3})$$

$$A_{FeCl_3} = \frac{20,9 \cdot 450000}{10^6} = 9,4 \text{ т / сут.}$$

2.4 Концентрация кристаллического осадка:

$$C_{FePO_4} = \frac{100 \cdot C_{Fe^{3+}}}{P_p}, \quad (\text{B.4})$$

$$C_{FePO_4} = \frac{100 \cdot 7,2}{37,08} = 19,4 \text{ мг / л.}$$

2.5 Количество кристаллического осадка, образующееся в отстойнике:

$$A_{FePO_4} = \frac{C_{FePO_4} \cdot Q}{10^6}, \quad (\text{B.5})$$

$$A_{FePO_4} = \frac{19,4 \cdot 450000}{10^6} = 8,7 \text{ т / сут.}$$

2.6 Объём кристаллического осадка, направляемого на обезвоживание:

$$Q_{FePO_4} = \frac{A_{FePO_4} \cdot 100}{(100 - P) \cdot \gamma}, \quad (B.6)$$

$$Q_{FePO_4} = \frac{8,7 \cdot 100}{(100 - 95)} = 174 \text{ м}^3 / \text{сут.}$$

Общий объём осадка, направляемого в цех механического обезвоживания составляет 5072 м³/сут.

2.7 Увеличение продолжительности работы декантеров определяется по формуле:

$$t_{дек} = \frac{Q_{FePO_4}}{Q_{дек}}, \quad (B.7)$$

$$t_{дек} = \frac{174}{24 \cdot 100} = 0,07 \text{ ч.}$$

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

Расчет узла физико-химической очистки от фосфатов по III варианту

1. Исходные данные стоков внутриплощадочной канализации (III схема)

1.1 Суточный расход сточной жидкости: $Q_{\text{сут}}=10500 \text{ м}^3/\text{сут.}$

1.2 Среднечасовой расход: $q_{\text{mid}}=437,5 \text{ м}^3/\text{ч.}$

1.3 Максимальный часовой ход: $q_{\text{max}}=525 \text{ м}^3/\text{ч.}$

1.4 Коэффициент часовой неравномерности: 1,2.

1.5 Исходная концентрация взвешенных веществ после смешения внутриплощадочных сточных вод: $C_{\text{сп}}=500 \text{ мг/л.}$

1.6 Концентрация взвешенных веществ на выходе из отстойников физико-химической очистки: $C_{\text{ex}}=50 \text{ мг/л.}$

1.7 Исходная концентрация фосфора (по P): $C_{\text{p}}=20 \text{ мг/л.}$

1.8 Активная реакция среды: $\text{pH}=7,3.$

1. Алгоритм расчёта сооружений узла физико-химической очистки сточных вод внутриплощадочной канализации

2.1. Решетки и пресс-транспортер

Ступенчатые решетки применяются для задержания крупных включений, которые могут поступать с высококонцентрированными сточными водами. Количество решеток предусматривается по две, одна из них является рабочей. Задержанные отбросы направляются на пресс-транспортер, обезвоживаются и вывозятся на полигон ТБО.

Количество отбросов, задерживаемых на решетке, определяется по формуле:

$$W_{\text{отб}} = \frac{N_c \cdot a_{\text{отб}}}{1000}, \quad (\text{Г.1})$$

где $a_{\text{отб}}$ – норма отбросов на одного человека в сутки, принимается равной 0,025 л/сут для прозоров решетки равной 2 мм;

N_c – приведенное число жителей, чел, определяется по формуле:

$$N_c = \frac{Q_{cym} \cdot C_{en}}{m_c}, \quad (\Gamma.2)$$

где C_{en} – концентрация взвешенных веществ, поступающих на решетки;

m_c – норма загрязнений на одного жителя по взвешенным веществам, принимается 65 т/чел·сут по таблице 25 [1];

$$N_c = \frac{10500 \cdot 500}{65} = 80769 \text{ чел.}$$

$$W_{omb} = \frac{80769 \cdot 0,025}{1000} = 2 \text{ м}^3/\text{сут.}$$

Исходя из среднечасового расхода принимается две решётки «РИОТЭК» РС-630 производительностью 420 м³/ч.

Для обезвоживания отбросов принимается гидравлический пресс-транспортер фирмы «Белэкполь». Производительность пресс-транспортера 0,3 м³/ч или 7,2 м³/сут.

Продолжительность работы пресс-транспортера определяется по формуле:

$$t_{nm} = \frac{W_{omb}}{Q_{nm}}, \quad (\Gamma.3)$$

$$t_{nm} = \frac{2}{0,3} = 6,7 \text{ ч.}$$

После пресс-транспортера отбросы влажностью 50% пересыпаются хлорной известью и отвозятся на полигон ТБО.

3.2 Резервуар-усреднитель

Резервуары-усреднители предусматриваются для усреднения состава и расхода сточных вод, поступающих во внутриплощадочную канализацию с первой и второй очереди ОСК г. Новосибирска. В проекте предусмотрены усреднители расхода с поворотной трубой. Объем резервуара-усреднителя определяется по формуле:

$$W = \frac{Q_{cym} \cdot T}{24}, \quad (\Gamma.4)$$

где T – время нахождения сточных вод в резервуаре-усреднителе, принимается равным 4 ч.

$$W = \frac{10500 \cdot 4}{24} = 1750 \text{ м}^3.$$

Принимает 2 резервуара-усреднителя, общим объёмом 1800 м³, с размерами: высота: Н=4 м, ширина: В=15 м, длина: L=15 м.

2.3 Камера-реакции

Объём камеры реакции определяется по формуле:

$$W_{\text{кам.reak}} = q_{\text{mid}} \cdot t, \quad (\text{Г.5})$$

где t – время нахождения сточной жидкости в камере реакции, принимается 0,33 ч.

$$q_{\text{омс}} = 437,5 \cdot 0,33 = 144,4 \text{ м}^3.$$

Принимает 2 камеры реакции, общим объёмом 150 м³, с размерами: высота: Н=2,5 м, ширина: В=3 м, длина: L=10 м.

2.4 Отстойник физико-химической очистки

К расчёту принимается типовой отстойник вертикальный первичный Д=9 м, номер типового проекта 902-2-167.

Объём отстойников определяется по формуле:

$$q_{\text{омс}} = q_{\text{mid}} \cdot t, \quad (\text{Г.6})$$

где t – время нахождения сточной жидкости в отстойнике, принимается 1,5–2 ч.

$$q_{\text{омс}} = 437,5 \cdot 1,5 = 656,25 \text{ м}^3.$$

Количество отстойников определяется по формуле:

$$N_{\text{ssa}} = \frac{q_{\text{омс}}}{W_{\text{set}}}, \quad (\text{Г.7})$$

где K_4 – коэффициент, принимаемый согласно п.6.58 [1], принимается равным 1,3;

W_{set} – объём отстойника, определяется по формуле:

$$W_{\text{set}} = \frac{\pi \cdot D_{\text{ssa}}^2}{4} \cdot H_{\text{set}}, \quad (\text{Г.8})$$

$$W_{\text{set}} = \frac{3,14 \cdot 9^2}{4} \cdot 4,2 = 267 \text{ м}^3;$$

$$N_{\text{ssa}} = \frac{656,25}{267} = 2,5 \text{ шт.}$$

Принимается 3 отстойника.

Количество осадка, образующееся в отстойнике:

$$A_{\text{осадка}} = A_{\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3} + A_{\text{орз}}, \quad (\text{Г.9})$$

$$A_{\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3} = \frac{C_{\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3} \cdot Q_{\text{сум}}}{10^6}, \quad (\text{Г.10})$$

$$A_{\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3} = \frac{108 \cdot 10500}{10^6} = 1,13 \text{ т/сут.}$$

$$A_{\text{орз}} = \frac{Q_{\text{сум}} \cdot (C_{\text{en}} - C_{\text{ex}})}{10^6}, \quad (\text{Г.11})$$

$$A_{\text{орз}} = \frac{10500 \cdot (500 - 50)}{10^6} = 4,73 \text{ т/сут.}$$

$$A_{\text{осадка}} = 1,13 + 4,73 = 5,86 \text{ т/сут.}$$

Объём осадка, образующийся в отстойнике:

$$Q_{\text{осадка}} = \frac{A_{\text{осадка}} \cdot 100}{(100 - P) \cdot \gamma}, \quad (\text{Г.12})$$

$$Q_{\text{осадка}} = \frac{5,86 \cdot 100}{(100 - 96) \cdot 1} = 146,5 \text{ м}^3/\text{сут.}$$

Для обезвоживания образовавшегося осадка предусматривается фильтр-пресс ПЛ-12 производительностью 14 м³/ч.

$$N_{\text{фн}} = \frac{\sum Q_{\text{осадка}}}{q_{\text{фн}} \cdot t_{\text{фн}}}, \quad (\text{Г.13})$$

где $q_{\text{фн}}$ – производительность фильтр-пресса;

$t_{\text{фн}}$ – время работы фильтр-пресса, принимается 12 ч;

$$N_{\text{фн}} = \frac{146,5}{14 \cdot 12} = 0,87 \text{ шт.}$$

Принимает 1 рабочий и 1 резервный фильтр-пресс.

Количество кека, образующегося в процессе фильтр-прессования:

$$A_{\text{кек}} = \frac{\sum A_{\text{осадка}} \cdot \mathcal{E}_{\text{фн}}}{100}, \quad (\text{Г.14})$$

где $\mathcal{E}_{\text{фн}}$ – эффект фильтр-прессования, принимается 98%.

$$A_{\text{кек}} = \frac{5,86 \cdot 98}{100} = 5,74 \text{ т/сут.}$$

Объем кека, образующегося в процессе фильтр-прессования:

$$W_{\text{кек}} = \frac{A_{\text{кек}} \cdot 100}{(100 - P) \cdot \gamma}, \quad (\text{Г.15})$$

$$W_{\text{кек}} = \frac{5,74 \cdot 100}{(100 - 75) \cdot 1} = 23 \text{ м}^3/\text{сут.}$$

Объем фильтрата, образуемого в процессе фильтр-прессования:

$$Q_{\text{фил}} = Q_{\text{осадка}} - W_{\text{кек}}, \quad (\text{Г.16})$$

$$Q_{\text{фил}} = 146,5 - 23 = 123,5 \text{ м}^3/\text{сут.}$$

2.5 Резервуар для сбора сточной жидкости, освобожденной от ион-фосфатов.

Объем резервуара для сбора сточной жидкости, обедненной от ион-фосфатов P-PO_4^{3-} определяется по формуле:

$$W = q_{\text{mid}} \cdot t, \quad (\text{Г.17})$$

где t – время нахождения сточной жидкости в отстойнике, принимается 0,2 ч.

$$W = 437,5 \cdot 0,17 = 74,4 \text{ м}^3$$

Принимает 2 резервуара, общим объемом 75 м^3 , с размерами: высота: $H=2,5$ м, ширина: $B=3$ м, длина: $L=5$ м.

ПРИЛОЖЕНИЕ Д

Таблица Д.1

Затраты на оплату электроэнергии

№ п/п	Перечень электрооборудования	Количество рабочего оборудования, шт.	Мощность, кВт/ч	Продолжительность работы оборудования, ч/сут	Суммарное количество потребляемой электроэнергии, кВт/год	Стоимость электроэнергии, тыс.руб/год (в ценах 2017)
1	Решетка «Риотек» РС-60L	2	0,75	24	13500	40,6
2	Пресс-транспортер	1	1,1	6,7	2690	8,1
3	Мешалки	2	13	24	227760	833,3
4	Насосы для подачи стоков в КР	1	47	24	411720	1235,2
5	Воздуходувка, подаваемая воздух в КР	1	3,1	24	27156	81,5
6	Фильтр-пресс (ФП)	1	2,2	12	9636	28,9
7	Насосы подачи осадка на ФП	1	1,6	12	7008	21,0
8	Насосы подачи воды на промывку лент ФП	1	12	12	52560	157,7
9	Насосы для подачи стоков в голову сооружений	1	1,5	24	13140	39,4

ПРИЛОЖЕНИЕ Е

Акт о внедрении результатов диссертационной работы в проект модернизации
Новосибирских очистных сооружений канализации

УТВЕРЖДАЮ
Ректор ФГБОУ ВО
«Новосибирский государственный архитектурно-
строительный университет (Сибстрин)»
Ю.Л. Сколубович
2018 г.

УТВЕРЖДАЮ
Главный инженер
МУП г. Новосибирска
«ГОРВОДОКАНАЛ»
Отдел по работе
с персоналом
« 04 »
Ю.Г. Багаев
2018 г.

Акт

о внедрении результатов диссертационной работы
на соискание ученой степени кандидата технических наук
Матюшенко Евгения Николаевича

Мы, ниже подписавшиеся, в лице ведущего инженера по эксплуатации ОСК службы канализации МУП г. Новосибирска «Горводоканал» Гундыревой Т.М., с одной стороны и представителей кафедры «Водоснабжения и водоотведения» ФГБОУ ВО «Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет (Сибстрин)» заведующей кафедрой «Водоснабжения и водоотведения» к.т.н., доцента Купницкой Т.А. и аспиранта Матюшенко Е.Н., с другой стороны, составили настоящий акт о производственных испытаниях технологии удаления фосфора из высоконцентрированных сточных вод внутриплощадочной канализации на Новосибирских очистных сооружениях канализации.

Результаты производственных испытаний технологии удаления фосфора из высоконцентрированных сточных вод внутриплощадочной канализации показали, что можно добиться существенного снижения концентрации фосфора в очищенной сточной жидкости при минимальных строительных (65 млн. руб.) и эксплуатационных затратах (около 19 млн. руб./год), а также при минимальном приросте себестоимости очистки стоков (0,11 руб./м³), минимальном сроке окупаемости проекта (0,44 года). Эффект предварительного удаления ион-фосфатов в стоках внутриплощадочной канализации перед их сбросом в голову очистных сооружений и использовании части фосфора на стадии биологической очистки.

Данная технология будет внедрена в проект модернизации очистных сооружений канализации г. Новосибирска.

Ведущий инженер по эксплуатации ОСК
службы канализации МУП г.
Новосибирска «Горводоканал»

Т.М. Гундырева

Заведующая кафедры «Водоснабжения и
водоотведения» ФГБОУ ВО НГАСУ
(Сибстрин)

Т.А. Купницкая

Аспирант кафедры «Водоснабжения и
водоотведения» ФГБОУ ВО НГАСУ
(Сибстрин)

Е.Н. Матюшенко

ПРИЛОЖЕНИЕ Ж

Патент на способ очистки сточной жидкости от фосфатов и сульфатов

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ
№ 2593877

**СПОСОБ ОЧИСТКИ СТОЧНОЙ ЖИДКОСТИ ОТ
ФОСФАТОВ И СУЛЬФАТОВ**

Патентообладатель(ли): *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет (Сибстрин) (RU), Амбросова Галина Тарасовна (RU), Матюшенко Евгений Николаевич (RU), Гавриленко Ксения Павловна (RU), Немшилова Мария Юрьевна (RU), Разгоняева Кристина Александровна (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2014144829

Приоритет изобретения **05 ноября 2014 г.**

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации **18 июля 2016 г.**

Срок действия патента истекает **05 ноября 2034 г.**

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

Г.П. Ивлиев



ПРИЛОЖЕНИЕ И

Патент на способ удаления фосфора из сточной жидкости

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2654969

СПОСОБ УДАЛЕНИЯ ФОСФОРА ИЗ СТОЧНОЙ
ЖИДКОСТИ

Патентообладатели: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет (Сибстрин) (RU), Амбросова Галина Тарасовна (RU), Матюшенко Евгений Николаевич (RU), Белозерова Елизавета Сергеевна (RU), Гейсатдинов Табриз Ильяз оглы (RU), Назорная Татьяна Вячеславовна (RU), Функ Анна Александровна (RU)*

Авторы: *см. на обороте*

Заявка № 2017109034

Приоритет изобретения 17 марта 2017 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 23 мая 2018 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 17 марта 2037 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев



ПРИЛОЖЕНИЕ К

Патент на способ удаления фосфора из сточных вод внутриплощадочной канализации канализационных очистных сооружений

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2708310

**Способ удаления фосфора из сточных вод
внутриплощадочной канализации канализационных
очистных сооружений**

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет (Сибстрин) (RU)*

Авторы: *Матюшенко Евгений Николаевич (RU),
Возный Владислав Андреевич (RU)*

Заявка № 2018144928

Приоритет изобретения 17 декабря 2018 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 05 декабря 2019 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 17 декабря 2038 г.

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

 Г.П. Ивлиев

