

УДК 628.34; 628.35

ХАРАКТЕРИСТИКА И ВЫБОР РЕАГЕНТОВ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ФОСФОРА ИЗ СТОЧНЫХ ВОД

канд. техн. наук, доц. В.Д. ЮЩЕНКО
(Полоцкий государственный университет;
А.В. ГАЛУЗО
(УП «Витебскводоканал»)

Рассматривается вопрос выбора реагентов и их растворов для удаления фосфора по технологической схеме обработки сточных вод. Приводятся сведения по реагентам для удаления фосфора из сточных вод. Дана их характеристика и определен выбор основных видов и типов реагентов для достижения требуемой остаточной концентрации фосфора при очистке смеси хозяйственно-бытовых и промышленных сточных вод города Витебска. Объектом исследования является станция аэрации УП «Витебскводоканал».

Биогенные элементы, прежде всего азот и фосфор, представляют собой вещества, которые постоянно входят в состав различных организмов и играют большую роль в процессах их жизнедеятельности. Но поступление их повышенных концентраций в водоемы и водостоки нарушают в них естественные условия существования экосистем.

Например, первая группа общего фосфора может вызвать рост 1500...1700 г различных видов водорослей. При этом стимулируется размножение автотрофов и гетеротрофов, в результате чего потребление кислорода возрастает. Отмершие организмы опускаются на дно, постепенно разлагаются, ощущается дефицит кислорода на глубине и процесс эвтрофикации ускоряется, особенно в летнее время. Это вызывает бурный рост планктона, причем недостаток света вызывает гибель донной растительности, и производство кислорода в придонном слое прекращается. А в ночные часы растения и фитопланктон сами используют кислород для дыхания, а потому в предутренние часы его содержание понижается, приводя к гибели рыб («летний замор») [1].

В результате отрицательных воздействий азота и фосфора постепенно в водоеме начинают преобладать анаэробные процессы, которые сопровождаются образованием ядовитых веществ (фенолы, сероводород и метан). В итоге уничтожается большая часть аэробной флоры и фауны [2].

Основные источники поступления биогенных элементов в природные водоемы – продукты жизнедеятельности человека, объекты промышленного и сельского хозяйства, а также неочищенные или недостаточно очищенные сточные воды.

Исследовательская часть. Современное состояние канализационных очистных сооружений, целью которых является очистка сточных вод от минеральных, органических веществ и углеродсодержащих соединений, также связано с внедрением различных технологий глубокого удаления биогенных элементов. Для удаления азотных соединений в процессе очистки городских сточных вод в основном используется метод биологической нитрификации – денитрификации [3]. Сочетание этих процессов приводит к снижению общего азота, как правило, до требуемых нормативных значений. Для извлечения общего фосфора из сточных вод могут быть использованы физические, физико-химические, биологические методы, а также их комбинации [4].

По данным Министерства жилищно-коммунального хозяйства Республики Беларусь концентрация общего фосфора в сточных водах населенных пунктов (смесь бытовых и производственных стоков), поступающих на очистку в станции аэрации, находится в пределах 5...20 мг/дм³. Под общим фосфором (далее – фосфор) понимают сумму в основном трех его составляющих: орто- и полифосфаты, а также органически связанный фосфор.

Задача данной работы – выбор реагентов и их растворов для удаления фосфора по технологической схеме обработки сточных вод города Витебска.

На станцию аэрации УП «Витебскводоканал» поступает смесь хозяйственно-бытовых и производственных сточных вод, причем их количество и состав подвергаются постоянному изменению в соответствии с экономической ситуацией в республике. Анализ состава сточных вод показывает, что доля сточных вод хозяйственно-бытового назначения составляет порядка 65...70 %, следовательно, на долю промышленных стоков приходится 30...35 %. В настоящее время объем поступления смеси хозяйственно-бытовых и производственных сточных вод равен 75...90 тыс. м³/сут. По данным 2013–2015 годов средние показатели сточных вод составляют: взвешенные вещества – 385 мг/дм³; химическое потребление кислорода (ХПК) – 780, биологическое потребление кислорода БПК₅ – 250 мг О₂/дм³; азот по Кьельдалю – 60, фосфор общий – 6 мг/дм³ [5].

Существующая в настоящее время технологическая схема очистки сточных вод состоит из следующих основных узлов:

- механическая очистка на решетках и песколовках, а также в первичных радиальных отстойниках;
- первый поток – биологическая очистка в 2-х коридорных аэротенках совместно с вторичным отстаиванием;
- второй поток – биологическая очистка в комплексных сооружениях биоблоках с различными зонами аэрации;
- обеззараживание и выпуск очищенных стоков в реку Западная Двина с требуемыми нормативными концентрациями по регламентируемым загрязнителям.

Используются выпуски каскадного и сосредоточенного глубинного типов, имеется возможность между ними перепуска сточных вод.

Сравнивая результаты эффективности снижения фосфора двух линий биологической очистки, отметим следующее:

- после первичных отстойников концентрация фосфора практически не снижается и даже может иметь место его увеличение на 3...5%;
- аэротенки и биоблоки в среднем удаляют фосфор общий от 50 до 69% в зависимости от режима работы сооружения. При этом можно предположить, что на стадии биохимической очистки сточных вод полифосфаты гидролизуются до ортофосфатов, в эту же форму также переходят растворимые фосфорсодержащие соединения [4; 7].

Остаточное содержание фосфора в очищенных сточных водах на выпусках в реку Западная Двина составляет 2...3 мг/дм³ при временном разрешении на водопользование до 3,5 мг/дм³. Таким образом, работу очистных сооружений станции аэрации города Витебска по удалению фосфора из сточных вод в пределах временных норм можно считать удовлетворительной, однако этого недостаточно для достижения требований ТКП 17.06-08-2012, согласно которым норма должна составлять 2,0 мг/дм³ [6]. Рекомендациями ХЕЛКОМ установлено, что эта величина должна быть ≤ 0,5 мг/дм³ (ХЕЛКОМ – The Helsinki Commission, HELCOM – руководящий органом Конвекции от 1992 года по защите морской среды Балтийского моря, известной под названием «Хельсинская конвекция» [8]).

Для оценки использования многозонных схем биологической очистки сточных вод (сочетание аэробных и анаэробных зон) при удалении фосфора были проведены пробные исследования на контактной пилотной модели аэротенка и вторичного отстойника. Остаточная концентрация фосфора составила 1,3 мг/дм³. Это позволяет сделать вывод, что даже при переоборудовании конструкции аэротенков в многозонные сооружения или строительства новых, невозможно достичь в очищенных сточных водах концентрации фосфора 0,5 мг/дм³ и ниже. Таким образом, в реальных условиях наиболее целесообразным можно считать, что для получения требуемых концентраций остаточного фосфора до требований ХЕЛКОМ необходимо дополнительно к биологической обработке сточных вод использовать реагентный метод.

С целью выбора видов и типов реагентов они были разделены на две группы: алюмосодержащие и железосодержащие реагенты (коагулянты).

Анализ продукции, предлагаемой в Республике Беларусь предприятиями и организациями, позволил определить реагенты, которые можно использовать для удаления фосфора из сточных вод. Реагенты имеют различный внешний вид, агрегатное состояние и процентное содержание массовой доли основного вещества, о чем свидетельствуют данные таблиц 1 и 2.

Таблица 1 – Массовая доля основного вещества (%) в исследуемых алюмосодержащих реагентах

№ п/п	Производитель (поставщик)	Реагенты, условные обозначения	Массовая доля основного вещества, %
1	СП «КСАНТ» ООО Республика Беларусь, г. Гомель	Алюминия сульфат, Al ₂ (SO ₄) ₃ ТУ ВУ400258949.003-2005. Гранулированный, второй сорт	16
2	СП «КСАНТ» ООО Республика Беларусь, г. Гомель	Алюминия сульфат, Al ₂ (SO ₄) ₃ ТУ ВУ400258949.003-2005. Водный раствор	7,7
3	ЧТУП «ВЕГЛО-СТАЛ» Польша	Алюминия сульфат, Al ₂ (SO ₄) ₃ Марка ALS. Водный раствор	7,9
4	ЧТУП «ВЕГЛО-СТАЛ» Польша	Полиалюминий хлорид Al _n (OH) _m Cl Марка PAX18. Водный раствор	17

Таблица 2 – Массовая доля основного вещества (%) в исследуемых железосодержащих реагентах

№ п/п	Производитель (поставщик)	Реагенты, условные обозначения	Массовая доля основного вещества, %
1	ЗАО «ЭКОС-1» Российская Федерация, г. Москва	Железный купорос, Fe(SO ₄) ТУ ВУ 14-156-35-2012. Гранулированный, второй сорт	52,8
2	ОАО «Речицкий метизный завод» Республика Беларусь, г. Речица	Железо сернокислое, Fe ₂ (SO ₄) ₃ ТУ ВУ 400024166.020-2013. Гранулированный, первый сорт	не менее 60
3	ЧТУП «ВЕГЛО-СТАЛ» Польша	Железо сернокислое, Fe ₂ (SO ₄) ₃ Марка PIX113. Водный раствор	11,8
4	ЧТУП «ВЕГЛО-СТАЛ» Польша	Железо хлорное, FeCl ₃ Марка PIX111. Водный раствор	13,4

В 2014 году на территории очистных сооружений города Витебска построена станция реагентной доочистки сточных вод с технологическими линиями приготовления и дозирования реагентов в сухом и жидком виде.

Станция работает в автоматическом режиме. Для работы станции можно использовать как уже готовую продукцию в жидком виде, закачивая в ёмкость для хранения, расположенную рядом со зданием станция реагентной доочистки сточных вод, так и готовить из сухого товарного продукта. Оборудование позволяет в необходимом объёме дозировать раствор реагента как в постоянном режиме, так и в заданном – с изменением его расхода по времени.

Предварительным тестированием образцов алюмо- и железосодержащих коагулянтов, поступающих в сухом виде, установлено, что при приготовлении растворов реагентов необходимо учитывать следующие факторы:

- наличие дополнительных складских помещений для хранения реагента;
- наличие дополнительного состава персонала для постоянного приготовления рабочего раствора;
- в процессе приготовления раствора образуется осадок, следовательно, должен быть решен вопрос об утилизации осадка на станции реагентной очистки;
- низкие значения pH рабочего раствора алюмосодержащих коагулянтов приводят к быстрому износу оборудования;
- железосодержащие реагенты являются ядовитыми веществами, поэтому необходимо применение индивидуальных средств защиты кожи, слизистых и дыхательных путей, а также особые системы приточно-вытяжной вентиляции;
- рабочий раствор продукции (железосодержащие реагенты) из сухого вещества имеет неоднородный состав, что недопустимо для применяемого оборудования.

Использование товарного продукта в жидком виде значительно упрощает и делает более безопасной эксплуатацию реагентной станции, так как представляет собой готовый рабочий раствор, который можно хранить в ёмкости, расположенной вблизи здания станции реагентной доочистки сточных вод. Обслуживающему персоналу необходимо будет только задать программу для автоматического дозирования.

Для оценки эффективности использования реагентов и их выбора при удалении фосфора проведен комплекс исследований по их применению в точке ввода перед контактными резервуарами.

Алюмосодержащие реагенты PAX 18 и ALS, равно как и сульфат железа (III) PIX 113, обладают значительно меньшей удельной способностью к удалению фосфора. Остаточная концентрация фосфора при дозе реагентов 40...60 мл/м³ (PAX 18 – 54,6 мг/дм³, ALS – 78,6 мг/дм³, PIX 113 – 62,8 мг/дм³ по товарному продукту) составила более 0,5 мг/дм³.

По результатам лабораторных исследований определено:

- для осаждения 1 г фосфора требуется 1,9...2,2 г железа и 3...4 г алюминия. Более точную дозу назначают в зависимости от остаточного содержания фосфора в очищенной воде;
- по мере снижения концентрации фосфора расход железа на побочные реакции увеличивается в 2...4 раза вследствие конкуренции различных анионов.

Полученные результаты использования реагента PIX 111 (хлорид железа) в дозе 20 мл/м³ (30 мг/дм³) по товарному продукту перед контактными резервуарами указывают на высокую степень удаления фосфора до остаточной концентрации, составляющей 0,5 мг/дм³ и ниже.

Потребность в различных реагентах (готовой продукции) в сутки при условном расходе сточных вод 80 000 м³ и достижении остаточной концентрации общего фосфора 0,5 мг/дм³ представлена в таблице 3.

Таблица 3 – Потребность реагентов (готовой продукции) в сутки при достижении разных остаточных концентраций общего фосфора

№ п/п	Производитель (Поставщик)	Реагенты (условные обозначения)	Потребность реагента (готовой продукции) в сутки при расходе сточных вод 80 000 м ³ по снижению концентраций общего фосфора с начальных до остаточных значений, мг/дм ³			
			с 4,0 до 3,5	с 3,5 со 2,0	с 3,5 до 1,5	с 3,5 до 0,5
1	ЗАО «ЭКОС-1» Российская Федерация, г. Москва	Железный купорос технический ТУ 14-156-35-2012	Применение данных реагентов, поставляемых в сухом виде, нецелесообразно из-за их сложной эксплуатация по технологическим условиям и положениям охраны труда			
2	ОАО «Речицкий метизный завод» Республика Беларусь, г. Речица	Железо (II) сернокислое ТУ ВУ 400024166.020-2013				
3	СП «КСАНТ» ООО Республика Беларусь, г. Гомель	Алюминия сульфат технический очищенный, сорт высший ГОСТ 12966-85				
4	СП «КСАНТ» ООО Республика Беларусь, г. Гомель	Алюминия сульфат раствор ТУ ВУ400258949.003-2005	1,3 м ³ 1,6 т	3,7 м ³ 4,8 т	4,98 м ³ 6,5 т	13,2 м ³ 17,1 т
5	ЧТУП «ВЕГЛО-СТАЛ» производства КЕМПОЛ Республика Беларусь, г. Минск	Водный раствор сернокислого алюминия ALS	1,2 м ³ 1,6 т	3,6 м ³ 4,7 т	4,86 м ³ 6,4 т	12,8 м ³ 16,8 т
6	ЧТУП «ВЕГЛО-СТАЛ» производства КЕМПОЛ Республика Беларусь, г. Минск	Полиалюминий хлорид РАХ18 Водный раствор	0,8 м ³ 1,1 т	2,46 м ³ 3,3 т	3,28 м ³ 4,5 т	8,69 м ³ 11,8 т
7	ЧТУП «ВЕГЛО-СТАЛ» производства КЕМПОЛ Республика Беларусь, г. Минск	Водный раствор хлорного железа (III) РХ111/ FeCl ₃	0,41 м ³ 0,6 т	1,2 м ³ 1,7 т	1,6 м ³ 2,3 т	4,3 м ³ 5,9 т
8	ЧТУП «ВЕГЛО-СТАЛ» производства КЕМПОЛ Республика Беларусь, г. Минск	Водный раствор сернокислого железа(III) РХ113/ Fe ₂ (SO ₄) ₃	0,5 м ³ 0,7 т	1,5 м ³ 2,3 т	2,0 м ³ 3,0 т	5,3 м ³ 8 т

Примечания:

1. Предусмотрена точка ввода перед контактными резервуарами.
2. Концентрация общего фосфора после вторичных отстойников составила в среднем 3,5 мг/дм³.
3. Результаты получены лабораторным путём и могут отличаться от потребности применения реагента в производственных условиях.

В таблице 3 рассчитан расход реагента на снижение от 3,5 (см. Спецводопользование*) до необходимых концентраций в 1,5 и 0,5 мг/л фосфора. По существующей технологической схеме очистки сточных вод, показатели средних значений остаточной концентрации фосфора составляют примерно 2,5 мг/л, тогда расход реагента будет ниже. Окончательно расход реагента определится по результатам промышленных испытаний при устойчивой работе станции реагентной очистки.

* В соответствии со статьей 24 Водного кодекса Республики Беларусь специальное водопользование субъектами хозяйствования осуществляется на основании разрешения, выданного территориальными органами Минприроды (областным комитетом природных ресурсов и охраны окружающей среды).

Таким образом, предварительные исследования показали, что наиболее эффективным способом химического удаления фосфора из сточных вод является ввод коагулянта РІХ 111 перед контактными резервуарами рабочей дозой 20 мл/м³ (30 г/м³ по готовому продукту). То есть для снятия 1 мг/дм³ фосфора необходимо 10,36 мл/м³ раствора реагента марки РІХ 111. Исходя из этого можно рассчитать требуемое количество этого реагента. Например, для удаления фосфора общего с 2,26 мг/дм³ до 0,5 необходимо 18,2 мл/м³ раствора реагента. Тогда при расходе сточных вод 80 000 м³ реагента необходимо 1,4 м³ в сутки, или 2,0 т (плотность 1,45 т/м³), следовательно, в среднем потребуется порядка 60 тонн в месяц.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жмур, Н.С. Технологические и биохимические процессы очистки сточных вод в сооружениях с аэротенками / Н.С. Жмур. – М.: Акварос, 2003.
2. Зейфман, Е.А. Интенсификация очистки сточных вод от биогенных элементов / Е.А. Зейфман, Е.А. Лебедева, Г.А. Тихановская. – Вологда: ВоГТУ, 2003.
3. Мишуков, Б.Г. Удаление азота и фосфора в очистных сооружениях канализации / Б.Г. Мишуков, Е.А. Соловьёва // Приложение к журналу «Вода и экология. Проблемы и решения». – СПб.: ЗАО «Водопроект-Гидрокоммунводоканал», 2004.
4. Долина, Л.Ф. Очистка сточных вод от биогенных элементов / Л.Ф. Долина. – Днепрпетровск: Континент, 2011.
5. 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. Куприянич // Вестн. Полоц. гос. ун-та. Серия В. Промышленность. Прикладные науки. – 2015. – № 3. – С. 115–119.
6. Порядок установления нормативов допустимых сбросов химических и иных веществ в составе сточных вод: ТКП 17.06-08-2012(02120). – Минск: РУП «ЦНИИКИВР», 2012.
7. Очистка сточных вод, биологические и химические процессы / М. Хенце [и др.]; пер. с англ. – М.: Мир, 2009.
8. ООО «Экология и бизнес» [Электронный ресурс]. – Режим доступа. – http://www.helcom.ru/helsinki_convention. – Дата доступа: 02.11.2015.

Поступила 08.12.2015

DESCRIPTION AND SELECTION OF REAGENTS FOR REMOVAL PHOSPHORUS COMPOUNDS FROM WASTEWATER

V. YUSHCHANKA, A. HALUZA

The article provides information about reagents for remove of phosphorus from wastewater. The analysis of their characteristics is done and selection of basic kinds and types of reagents to achieve the required residual concentration of phosphorus in the treatment of a mixture of household and industrial wastewaters in the city of Vitebsk is made. The object of research is the waste water treatment plants in Vitebsk.