6283
95

АКАДЕМИЯ СТРОИТЕЛЬСТВА И АРХИТЕКТУРЫ СССР

ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ВОДОСНАБЖЕНИЯ, КАНАЛИЗАЦИИ, ГИДРОТЕХНИЧЕСКИХ СООРУЖЕНИЙ И ИНЖЕНЕРНОЙ ГИДРОГЕОЛОГИИ (ВОДГЕО)

ОЧИСТКА ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД

(Труды совместного совещания института Водгео АСиА СССР и Министерства энергетики и водного хозяйства Чехословацкой Социалистической Республики)

16137.

Под общей редакцией профессора А. И. ЖУКОВА

РСФСР
Башсовнархоз
Уфимский химзавод
Техническая библиотека

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ЛИТЕРАТУРЫ ПО СТРОИТЕЛЬСТВУ, АРХИТЕКТУРЕ
И СТРОИТЕЛЬНЫМ МАТЕРИАЛАМ

Москва — 1960

Сборник состоит из статей советских и чехословацких авторов. В нем освещаются вопросы очистки сточных вод целлюлозно-бумажной промышленности, фабрик первичной обработки шерсти, текстильных фабрик, предприятий цветной металлургии, ртутного завода, анилино-красочных комбинатов, химических предприятий, заводов искусственного волокна, нефтеперерабатывающих заводов и др.

Приведены рекомендации по выбору методов очистки различных видов сточных вод. Большое внимание уделяется методам химической и биохимической очистки.

Сборник рассчитан на инженеров-проектировщиков, научных работников, занимающихся вопросами очистки промышленных сточных вод, а также на работников отраслевых лабораторий и очистных станций.

ПРЕДИСЛОВИЕ

С 21 по 25 декабря 1958 г. в Москве состоялось научно-техническое совещание по очистке промышленных сточных вод, созванное ВНИИ Водгео Академии строительства и архитектуры СССР и Министерством энергетики и водного хозяйства ЧСР.

Совещание было проведено в соответствии с планом научно-технического сотрудничества между ВНИИ Водгео и Министерством энергетики и водного хозяйства ЧСР, утвержденным XIII сессией Советско-Чехословацкой комиссии по научно-техническому сотрудничеству.

В совещании приняло участие 119 различных организаций и было заслушано 29 докладов, посвященных вопросу охраны водоемов от загрязнения их промышленными сточными водами.

Несмотря на имеющиеся успехи в деле очистки сточных вод, загрязнение водоемов еще очень велико, что вызывает необходимость в быстрейшей разработке и внедрении эффективных методов очистки промышленных сточных вод и осуществлении мероприятий по оздоровлению водоемов.

Публикуемые в настоящем сборнике статьи освещают результаты исследований в области очистки сточных вод различных отраслей промышленности, выполненных научно-исследовательскими организациями СССР и Чехословацкой Социалистической Республики за последние годы.

Сборник может служить ценным пособием для инженеров-проектировщиков и научных работников, занимающихся вопросами очистки промышленных сточных вод, а также для работников отраслевых лабораторий и очистных станций.

Проф. А. И. ЖУКОВ

ПРОМЫШЛЕННЫЕ СТОЧНЫЕ ВОДЫ И ИХ ОЧИСТКА

Потребность в воде на нужды промышленных предприятий СССР в период 1959—1965 гг. достигает огромных размеров. Точных данных по этому вопросу нет, однако с достаточной степенью приближения о ней можно судить, с одной стороны, по планируемому отпуску воды на промышленные цели из коммунальных водопроводов, с другой, — по утвержденным XXI съездом КПСС контрольным цифрам развития народного хозяйства СССР и по данным удельных расходов воды на единицу готовой продукции или единицу перерабатываемого сырья.

При среднем увеличении промышленной продукции к концу семилетки примерно в 1,5—2 раза продукция некоторых отраслей промышленности (химической, лесобумажной, цветной металлургии) возрастает в 3—4 раза; по отдельным же видам производства (пластмассы, синтетическое волокно) выпуск продукции возрастает в 7—14 раз. Соответственно возрастет и количество расходуемой воды.

Прямой зависимости между увеличением количества выпускаемой продукции и количеством расходуемой воды, разумеется, не может быть, так как по мере совершенствования технологии производства удельное водопотребление, как правило, уменьшается. Так, например, уже в настоящее время значительно сократился расход воды на предприятиях бумажной, нефтяной и текстильной промышленности, на предприятиях цветной и черной металлургии и на обогатительных фабриках. Сокращение это достигнуто главным образом за счет рационального расходования воды и за счет возврата ее для повторного использования.

С другой стороны, появляются новые, более «водоемкие» и более требовательные к качеству воды производства; развитие их приведет к значительному увеличению общего расхода воды на промышленные нужды.

Участвуя в технологическом процессе производства, вода получает то или иное дополнительное количество примесей к ней, делающих ее непригодной для дальнейшего использования и превращающих ее в жидкие отбросы производства — в сточные воды. Количество сточных вод, как правило, немного меньше количества поданной водопроводной воды; для практических же расчетов оно может быть принято равным расходу чистой воды.

Ориентировочные данные о суммарном суточном количестве промышленных сточных вод за ряд лет приведены на рис. 1. Данные эти, вероятно, несколько преуменьшены, так как промышленная продукция по СССР несомненно превысит намеченные планом контрольные цифры, положенные в основу всех расчетов.

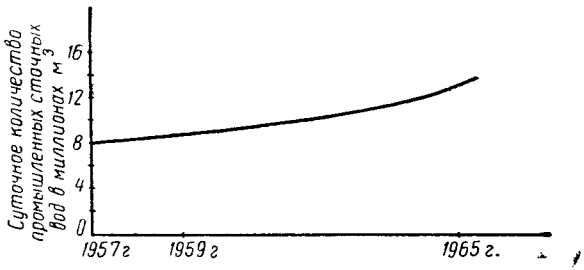


Рис. 1. Суммарное суточное количество промышленных сточных вод

Все промышленные сточные воды поступают в открытые водоемы; при этом только некоторая часть их (примерно около 20%) предварительно очищается, основная же масса промышленных стоков сбрасывается в водоемы без какой-либо обработки. Наиболее полной очистке подвергаются сточные воды предприятий, расположенных в крупных городах и сбрасывающих свои стоки в канализации этих городов. Однако таких предприятий немного.

Некоторое количество производственных сточных вод (примерно около 10%) подвергается механической и механо-химической обработке (усреднению, коагулированию, отстаиванию). Такими методами, как известно, достигается лишь частичное устранение, примерно 30—50%, всей суммы содержащихся в сточных водах загрязнений.

Кроме организованных стоков промышленных вод от производственных корпусов, в водоемы поступают атмосферные осадки с территорий самих промышленных предприятий, с территорий, занятых отвалами твердых отбросов и отходов производства, а также с территорий складов сырья и готовой продукции. Такие территории некоторых производств (угле- и рудодобычи, шпалопропиточных заводов, коксо-химических заводов, кожевенных заводов, заводов основной химии и др.) нередко настолько загрязнены, что стекающие с них дождевые воды оказываются не менее концентрированными, чем сами производственные сточные воды.

Большое количество загрязнений поступает в открытые водоемы с бытовыми сточными водами наших городов, поселков и других населенных мест. Суммарное суточное количество этих вод превышает количество промышленных стоков (рис. 2). Степень

загрязненности их зависит от норм водопотребления и в достаточной мере изучена.

Как и промышленные стоки, бытовые воды не всегда подвергаются предварительной обработке до выпуска их в водоемы. В настоящее время очищается лишь около 50% сточных вод, причем полной биологической очистке подвергается около 30%, а механической—20%.

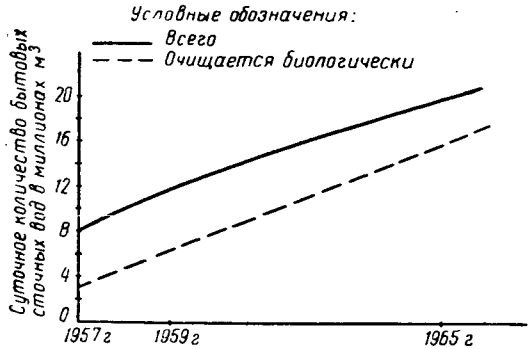


Рис. 2. Суммарное суточное количество бытовых сточных вод

Нельзя не учитывать и такие источники загрязнений некоторых водоемов, как лесосплав и судоходство. Особенно сильным и устойчивым является влияние лесосплава.

Способность самоочищения проточных водоемов достаточно высока; однако эффективное использование этой способности без серьезного нарушения жизни водоемов, без нарушения интересов водопользователей возможно только при соблюдении определенных условий, регламентирующих допустимую концентрацию загрязнений в воде водоемов различного назначения, на различных участках их течения.

Согласно действующим ныне общегигиеническим требованиям, а также требованиям рыбного хозяйства, сброс в водоемы неочищенных сточных вод многих производств оказывается возможным только при условии значительного их разбавления, так как только в этих случаях в водоемах не создаются недопустимые концентрации загрязнителей. Величина разбавления, разумеется, зависит от вида загрязнителя и начальной концентрации его в сточных водах.

Так, некоторые стоки целлюлозно-бумажной промышленности требуют разбавления до 5 000 раз, стоки нефтяной промышленности—до 30 000 раз, а стоки газогенераторных станций—до 3 000 000 раз.

Совершенно очевидно, что столь большое разбавление возможно только при сбросе сточных вод в очень мощные водоемы и то не всегда. В подавляющем же большинстве случаев практически возможное разбавление намного ниже требуемого. Мало того, нередки случаи, когда возможное разбавление близко к нулю (р. Миас у г. Челябинска, р. Осуга у г. Каменска, р. Яуза в Москве и др.); даже в таком водоеме, как Волга, на некоторых ее плесах (например, у Сталинграда) сбрасываемые в реку стоки нельзя разбавить более чем в 350 раз.

Результатом несоответствия между количеством всех видов загрязнений, поступающих в водоемы, и способностью самоочище-

ния этих водоемов явилось то, что большинство из них оказалось в той или иной мере загрязненными. Некоторые же наши реки, в том числе достаточно мощные, загрязнены настолько, что вода их не пригодна не только для питьевых и хозяйственных нужд, но даже и для технических целей. Такие водоемы, строго говоря, потеряли народнохозяйственное значение.

Сильно загрязненными оказались водоемы промышленных районов СССР: реки Донбасса и Криворожья (Сев. Донец, Кальмиус, Торец и др.); реки Урала и Сибири (Чусовая, Исеть, Томь, Тагил, Обь, Иртыш); некоторые плесы Волги, Оки, Камы, С. Двины; прибрежные полосы озер Ладожского и Балхаш, Таганрогского залива, Бакинской бухты и др.

Одним из весьма серьезных следствий загрязнения водоемов явилось резкое снижение их продуктивности по рыбе вообще и, в частности, по ценным ее породам. Ежегодный ущерб, наносимый рыбному хозяйству, по подсчетам соответствующих организаций достигает миллиарда рублей.

Весьма существенный ущерб наносится также коммунальному хозяйству и промышленным предприятиям, пользующимся водой открытых водоемов и вынужденным тщательно очищать эту воду. Расходы же по очистке воды, как известно, достаточно высоки даже в тех случаях, когда степень загрязнения исходной воды относительно невелика.

Такое следствие загрязненности водоемов, как ухудшение общего санитарного состояния в районах их расположения, не поддается денежному выражению.

Загрязнителями для водоемов являются не только не представляющие никакой товарной ценности отходы и отбросы производства, но и весьма ценные вещества, не всегда правильно относимые к неизбежным потерям производства. Так, например, со сточными водами сбрасываются в водоемы более 0,5 млн. *т* нефти и нефтепродуктов в год, более 20 тыс. *т* в год ценнейшего отхода шерстомойных фабрик—ланолина, до 0,5 млн. *т* древесного волокна и около 3 млн. *т* сульфитных щелоков целлюлозно-бумажных фабрик; большие количества кислот, фенолов, никеля, меди, вольфрама и других веществ сбрасываются со сточными водами химической и машиностроительной промышленности, цветной и черной металлургии.

Этот далеко не полный перечень ценных веществ, сбрасываемых в водоемы, свидетельствует о недостаточном внимании, уделяемом борьбе с потерями их в промышленности.

Основным мероприятием по улучшению санитарного состояния наших водоемов является прекращение или хотя бы всемерно возможное сокращение количества сбрасываемых в них загрязнений и в первую очередь наиболее агрессивных и устойчивых из них.

Первоочередной задачей в этом направлении является уменьшение количества сточных вод на единицу перерабатываемого сырья или на единицу готовой продукции. Уменьшение это возможно как за счет более экономичного расходования воды в про-

изводственном процессе, так и за счет повторного ее использования в том же процессе или на технологические нужды, где применима вода более низкого качества.

Резкое уменьшение количества сточных вод может быть достигнуто путем изменения технологического процесса производства; этот путь наиболее эффективен, особенно в новых отраслях промышленности.

Не менее важной, чем сокращение удельного расхода воды, задачей является снижение потерь производства и извлечение из сточных вод ценных примесей. Успешное решение этой задачи тесно связано с уменьшением количества сточных вод.

Иллюстрацией возможности значительного уменьшения количества производственных сточных вод, а также потерь ценного сырья и готовой продукции могут служить приведенные в табл. 1 осредненные данные отечественного и зарубежного опытов.

Таблица 1

Мероприятия	Уменьшение количества сточных вод и потерь ценных веществ в %		
	практически возможное	достигнутое на некоторых предприятиях	
		США и ФРГ	СССР
I. Уменьшение удельного расхода воды на единицу продукции за счет оборота воды, ее повторного использования и изменения технологии производства:			
в металлургической промышленности	80	50	80
в нефтяной промышленности	95	90	95
в целлюлозно-бумажной промышленности	90	—	80
в рудообогащении	90	90	—
II. Сокращение потерь производства и утилизация ценных веществ:			
фенолов и аммиака	80	70	50
нефти и нефтепродуктов	90—95	90	30
сульфитных щелоков	50	30	25
древесного волокна	95	—	80

Серьезного внимания с точки зрения уменьшения количества промышленных стоков и несомых ими загрязнений заслуживает вопрос разделения производственных сточных вод по степени их загрязненности. Успешное решение этого вопроса во многих случаях может оказаться эффективным как по санитарным, так и по технико-экономическим показателям.

Как хорошо известно, на большинстве промышленных предприятий образуются различные по составу и по концентрации загрязнений сточные воды. Одни из них (всякого рода охлаждаю-

щие воды) являются чистыми, другие (например, от операций окончательной промывки готовой продукции) — слабо загрязненными или условно чистыми и, наконец, третьи — безусловно грязные производственные воды, несущие с собой основную массу загрязнений. Эти воды, как правило, определяют состав и санитарную опасность общего стока данного предприятия.

Соотношение количеств различных стоков на предприятиях различных отраслей промышленности крайне различно; мало того, оно неодинаково даже на предприятиях одного профиля. Объясняется это рядом причин, в первую очередь отсутствием строгой унификации технологических режимов производства. С повсеместным введением автоконтроля производства это положение несомненно изменится коренным образом.

Необходимо отметить, что безусловно «грязные» стоки любого промышленного предприятия разделяются по концентрации в них загрязняющих веществ на более и менее концентрированные; последние во многих случаях составляют незначительную часть от общей суммы грязных вод.

Так, например, условно чистые воды на кожевенных заводах не превышают 10% общего количества промышленных стоков, на текстильных же фабриках их количество достигает 50%.

Наиболее концентрированные сульфитные щелоки с БПК до 40 *г/л* не превышают 10% грязных вод целлюлозных заводов; очень концентрированные сернистые щелоки с окисляемостью 150 *г/л* на нефтеперерабатывающих заводах составляют всего около 1%, при суточном количестве грязных вод на каждом таком современном заводе более 30 000 $м^3$.

Стоки смолоразгонных цехов коксо-химических заводов, содержащие до 6,5 *г/л* фенолов, составляют около 3%, а подсмольные воды от газификации древесины с содержанием фенолов до 6 *г/л*—до 5% общих стоков фенолсодержащих сточных вод этих производств, исчисляемых сотнями и тысячами кубических метров в сутки.

Хорошо известно, что та или иная обработка или ликвидация небольших количеств сточных вод осуществляется проще, чем обработка или ликвидация значительных их масс; известно также, что извлечение ценных веществ из сильно концентрированных сточных вод идет более полно и требует намного меньше затрат, чем извлечение тех же веществ из вод слабой концентрации.

Выделение наиболее концентрированных сточных вод приводит к значительному снижению концентрации общих производственных стоков и, следовательно, к улучшению санитарного состояния водоемов, принимающих сточные воды.

Вопрос о разделении производственных сточных вод возникал более двадцати лет тому назад, однако вследствие односторонней его направленности и ограниченности технико-экономиче-

ских возможностей того времени он должного разрешения не получил.

Предлагавшееся тогда разделение сточных вод промышленных предприятий на две группы — «условно чистые» и «грязные» воды, без учета возможности выделения из последних наиболее концентрированных вод и без извлечения из них в целях утилизации ценных примесей, в большинстве случаев повышало стоимость канализационных устройств и осложняло их эксплуатацию. Хотя выделение «условно чистых» вод и самостоятельное отведение их за пределы промышленного предприятия приводит к уменьшению количества «грязных» вод, однако концентрация последних соответственно повышается. Нередко она становится такой, что затрудняет очистку этих вод, особенно в тех случаях, когда требуется применение методов биологической очистки. Последняя, как известно, достаточно требовательна к начальной концентрации как органических веществ, так и особенно токсических соединений. Так, например, при наличии в них сравнительно небольших количеств (0,1—0,5 *мг/л*) ядовитых веществ, часто встречающихся в промышленных стоках (свинца, шестивалентного хрома, мышьяка и т. д.), биологический процесс резко нарушается; замедляется он и тогда, когда общая сумма органических загрязнений, выраженная БПК, превышает 1 000 *мг/л*.

Разделение производственных сточных вод безусловно целесообразно тогда, когда оно осуществляется как комплексное мероприятие, предусматривающее использование «условно чистых» вод в самом производстве и специальную обработку наиболее концентрированных стоков в целях утилизации содержащихся в них ценных веществ.

Сбросу в водоемы и очистке нормально должны подлежать только те производственные сточные воды, которые не могут быть использованы:

1) в технологическом процессе на тех же производственных операциях, в результате которых образовались эти воды;

2) на другие нужды производства, менее требовательные к качеству воды;

3) для промышленной утилизации или сельского хозяйства.

Требуемая степень очистки сточных вод, как известно, определяется суммой местных условий: мощностью водоема, в который предполагается сброс очищенных стоков, характером водопользования ниже места выпуска, количеством сточных вод и характером их загрязнения. Метод очистки устанавливается в соответствии со степенью очистки.

Эффективность применяемых в практике методов очистки весьма различна: она зависит от физико-химической характеристики загрязнителей и от расчетных параметров очистных сооружений. Показатели, наиболее часто встречающиеся в практике, приведены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, практически полная очистка сточных вод достигается только при их биологической обработке. Этот ме-

Таблица 2

Метод очистки	Эффект очистки в %		Метод очистки	Эффект очистки в %	
	по нерастворенным примесям	по БПК		по нерастворенным примесям	по БПК
Механический (отстаивание)	60—90	30—40	Физико-химический (электролитический, ионный обмен, сорбция)	90	50—75
Механо-химический (коагуляция, нейтрализация, отстаивание) .	80—85	40—50	Биологический . . .	90	80—90

тод применим для большинства видов промышленных сточных вод, за исключением, разумеется, тех, которые не содержат органических примесей. Однако и такие воды в отдельных случаях могут направляться для доочистки совместно с другими водами на сооружения биологической обработки. В частности, биологической доочистке могут подвергаться сточные воды, содержащие небольшие количества растворенных радиоактивных веществ; последние в значительной мере сорбируются как взвешенными органическими веществами сточных вод, так и бактериальным населением биопленки перкoляторов или активного ила аэротенков.

Для некоторых видов промышленных сточных вод биологическая обработка является практически единственно возможным в настоящее время методом их очистки. Так, например, фенольные сточные воды после их дефеноляции любым из современных регенеративных способов (сорбция, экстракция, эвапорация) содержат еще значительное количество фенолов; полное удаление этих остаточных фенолов достигалось до последнего времени только биологическим методом.

Содержание нефти и нефтепродуктов в сточных водах можно путем отстаивания снизить до 100—200 *мг/л*, а дальнейшим фильтрованием — до 10—20 *мг/л*. Для удаления оставшейся эмульгированной нефти и ее продуктов (меркаптанов, нафтеновых кислот и др.) могут быть использованы биологические методы очистки.

Только биологическая очистка, в качестве окончательного этапа обработки, применима для сточных вод ряда производств, например искусственного волокна и некоторых производств химической промышленности.

Возможность применения биологической очистки зависит в первую очередь от характера загрязнений производственных сточных вод и их концентрации. В ряде случаев это обусловливает необходимость снижения концентрации сточных вод путем их предварительной обработки или разбавления, либо искусственной добавки некоторых питательных веществ, нужных для обеспечения жизнедеятельности микронаселения биологических окислителей.

В качестве разбавляющей воды для концентрированных стоков могут служить условно чистые производственные стоки, вода водоемов, бытовые сточные воды населенных пунктов, а также биологически очищенная сточная жидкость.

Необходимая степень разбавления определяется начальной концентрацией производственных стоков, а также типом окислителя, на котором они будут очищаться. Одни из стоков, особенно содержащие токсические вещества (медь, хром, свинец), приходится разбавлять до 100 раз, другие, например некоторые стоки нефтяной промышленности, более чем в 1 000 раз.

В случае высокой концентрации производственных сточных вод по органическим веществам требуемое их разбавление обычно невелико—до 2 и лишь в редких случаях до 20 раз и более.

Следует отметить, что в практике биологической очистки производственных сточных вод в СССР допускается весьма высокая их общая начальная концентрация и концентрация по отдельным веществам; так, например, БПК сточных вод у нас может быть более 1 000 *мг/л*, а концентрация по фенолам — более 1 500 *мг/л*, т. е. в несколько раз выше, чем в зарубежной практике.

При отсутствии или недостаточности содержания в производственных водах питательных веществ, необходимых для протекания биологических процессов, в СССР и за рубежом применяют искусственную подпитку микронаселения окислителей путем добавки в очищаемые воды соответствующих веществ, чаще всего соединений азота и фосфора.

Весьма эффективна в этих целях добавка бытовых сточных вод и последующая совместная их очистка.

Так, например, строительная стоимость сооружений для полной биологической очистки наиболее концентрированных промышленных стоков сульфитцеллюлозных заводов или газогенераторных станций намного (до 40 раз) превышает стоимость той части сооружений, которую следует отнести за счет промышленных сточных вод при совместной их очистке с бытовыми водами. Примерно в таком же соотношении находятся эксплуатационные расходы на 1 $м^3$ очищенной жидкости при раздельной и совместной обработке различных стоков (табл. 3).

Таблица 3

Методы очистки	Эксплуатационные расходы в руб. при очистке		Методы очистки	Эксплуатационные расходы в руб. при очистке	
	раздельной	совместной		раздельной	совместной
Механо-химическая обработка (нейтрализация, коагуляция, отстаивание)	До 2	0,15	Упаривание (без получения товарной продукции)	До 100	—
Сорбция активированным углем	До 6	—	Полная биологическая очистка	3—10	0,15—0,3

Вопросу выбора степени очистки сточных вод уделяется недостаточное внимание, хотя именно ею определяются строительные затраты и эксплуатационные расходы по очистке.

Так, например, повышение степени очистки (по задержанию волокна) сточных вод бумажных фабрик с 90 до 99% удорожает строительство очистных сооружений примерно в 5 раз; стоимость строительства нефтеловушек, рассчитанных на задержание 99—99,5% нефти, превышает стоимость таких же сооружений, рассчитанных на задержание 98% нефти, в 15 раз; стоимость сооружений для снижения концентрации фенолов в сточных водах с 30 до 1 *мг/л* примерно в 7,5 раза превышает стоимость сооружений, обеспечивающих снижение концентрации фенолов с 300 до 30 *мг/л*. Обесфеноливающие же установки, рассчитанные на снижение фенолов с 3000 до 300 *мг/л*, окупают все затраты по их строительству (рис. 3).

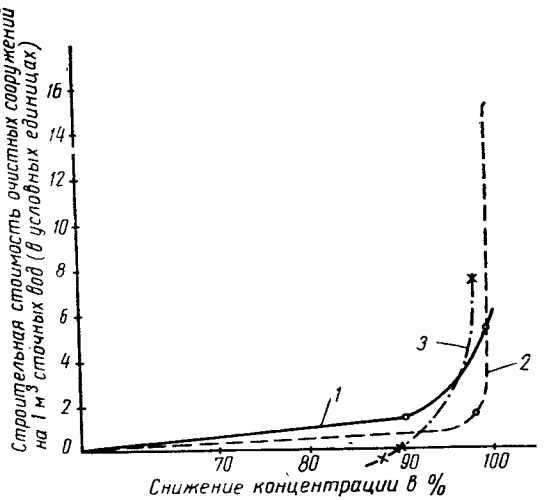


Рис. 3. Зависимость строительной стоимости очистных сооружений от заданного эффекта очистки

1 — сточные воды бумажных фабрик (начальная концентрация волокна 1 500 *мг/л*); *2* — сточные воды нефтяной промышленности (начальная концентрация нефти 120 000 *мг/л*); *3* — сточные воды газогенераторных станций (начальная концентрация фенолов 9 000 *мг/л*)

Правильное решение этого вопроса возможно только при полном учете местных природных условий, а также при учете характера использования водоема ниже места выпуска в него сточных вод.

Если в тот или иной водоем поступают сточные воды от ряда предприятий, то вопросы очистки стоков этих предприятий должны решаться комплексно, а не изолированно для каждого из них. Только в этом случае могут быть рационально использованы в производственном процессе сточные воды разных категорий, правильно решены как схемы канализации отдельных предприятий, так и схема канализации промышленного узла в целом и наиболее эффективно очищены сточные воды.

Принцип комплексности должен стать ведущим в предстоящем массовом строительстве канализационных сооружений. Его реализация в ряде промышленных районов (Донбасс, Дзержинск, Урал) оказалась весьма эффективной с санитарной и экономической точек зрения.

Широко развитая в СССР сеть научно-исследовательских уч-

реждений (институтов, лабораторий, кафедр высших учебных заведений), в тематике которых находят отражение вопросы санитарной техники, обусловливает возможность исключительно широкого развертывания научно-исследовательских работ в этом направлении. В крупнейших научно-исследовательских институтах и заводских лабораториях ежегодно разрабатываются сотни отдельных тем, касающихся вопросов канализационного строительства. Однако не все виды специализации этой отрасли санитарной техники получают должное научное освещение.

Наибольшее развитие получила тематика, связанная с вопросами очистки сточных вод, главным образом сточных вод различных отраслей промышленности. Объясняется это развитием промышленного строительства и большим количеством запросов, связанных с разрешением практических задач канализования предприятий.

К числу наиболее изученных во всех отношениях сточных вод относятся воды старых с достаточно установившимся технологическим процессом производств. Мало или совсем не изучены сточные воды ряда производств, развившихся в послевоенный период.

Следует отметить, что во многих случаях результаты лабораторных исследований до внедрения их в практику должны пройти промежуточный этап проверки на опытных производственных установках. Однако, несмотря на бесспорность этого положения, строительство опытных установок еще не получило должного развития, вследствие чего многие лабораторно разработанные методы и приемы обработки сточных вод до сего времени не апробированы ни с технологической, ни с технико-экономической точек зрения, что тормозит внедрение их в практику.

Мало внимания уделяется вопросам канализационных сетей промышленных предприятий. Исследования в этом направлении крайне малочисленны и недостаточно глубоко проработаны. В результате вопросы, касающиеся числа сетей, защиты их от агрессивного воздействия сточных вод, вентиляции сетей, гидравлического режима их работы и т. п., остались неизученными.

Мало исследованы также вопросы технико-экономических показателей строительства и эксплуатации канализационных устройств, несмотря на огромное народнохозяйственное значение этих вопросов.

Вместе с тем, оценивая состояние научно-исследовательских работ в области канализации в целом, следует отметить, что многие научные достижения советских ученых являются подлинным вкладом в мировую науку.

Наибольшие успехи достигнуты ими в области изучения сущности и технологии биохимических процессов очистки сточных вод, а также методов очистки некоторых видов производственных сточных вод. В первую очередь должны быть отмечены работы, посвященные вопросам очистки сточных вод методом аэрации и биофильтрации, вопросам отстаивания, сбраживания осадков, а также вопросам расчета и конструирования очистных сооружений.

Ограниченные возможности опубликования результатов научных исследований и недостаточная информация о тематике выполняемых работ приводят к тому, что многие вопросы разрабатываются повторно или, в лучшем случае, одновременно несколькими научными организациями.

Все возрастающая роль водоемов в народном хозяйстве и прогрессирующее их загрязнение делают защиту водоемов одной из важнейших проблем санитарной техники. Разрешение ее является первоочередной задачей научно-исследовательских организаций и возможно только при условии всестороннего углубленного изучения всех взаимодействующих факторов.

Исследования в этой области должны вестить в нескольких основных направлениях: в направлении, имеющем конечной целью классификацию водоемов по их народнохозяйственному значению, с учетом которой должно вестись планирование размещения промышленных предприятий; в направлении изучения роли отдельных факторов, определяющих процесс самоочищения: реаэрации, донных отложений, высшей водной растительности и т. д.; конечной целью этих работ является разработка мероприятий по управлению процессом самоочищения водоемов и эффективному использованию его при определении требуемой степени очистки сточных вод; и, наконец, в направлении, имеющем целью уменьшение количества сбрасываемых в водоемы загрязнений. Конечной целью этих работ является разработка мероприятий по сокращению потерь и отходов производства, загрязняющих сточные воды, а также мероприятий по повышению эффективности очистки сточных вод.

Задачи последнего направления особенно многочисленны и сложны в разрешении. Одной из них является разработка мероприятий по упорядочению технологических процессов в отношении сокращения потерь производства и изыскания способов утилизации отбросов производства. При этом особого внимания заслуживают вопросы повторного использования отработанных производственных сточных вод.

Чрезвычайно большая и многогранная научно-исследовательская работа предстоит в области очистки сточных вод. При этом намечается два основных направления работ: изыскание методов очистки и разработка технологии процессов; разработка и изучение рациональных по санитарным и технико-экономическим показателям конструкций очистных сооружений и очистных станций.

Особого внимания заслуживают физико-химические методы обработки сточных вод. Степень изученности этих методов в настоящее время недостаточно удовлетворительна. В то же время современные достижения в области физико-химии создают предпосылки успешного применения этих достижений и в деле очистки сточных вод.

Предстоящие научно-исследовательские работы должны охватить весьма большой круг вопросов, касающихся обработки жидкой и твердой фаз сточных вод.

По отношению к первой углубленному изучению подлежат процессы: осаждения нерастворенных примесей; сорбции; коагуляции; фильтрации; электролитические и т. д.

В отношении обработки осадков промышленных сточных вод особое внимание должно быть обращено на изучение теоретических основ и приемов быстрого искусственного обезвоживания осадков на вакуум-фильтрах и центрифугах, на перегнивание и газификацию осадков, на утилизацию ценных веществ и т. д.

Важнейшими вопросами в области биологической очистки сточных вод являются изыскание путей интенсификации работы известных типов окислителей и разработка новых. При этом акцент должен быть сделан на всестороннее изучение сущности самого процесса и роли отдельных определяющих его факторов.

К числу первоочередных работ этого направления относятся: разработка приемов технического использования процессов коагуляции и сорбции; изучение эффективности отдельных стадий окислительного процесса; изучение совместной очистки бытовых и промышленных сточных вод, а также приемов разбавления концентрированных сточных вод очищенной сточной жидкостью (рециркуляция, рассредоточенная подача сточной жидкости на окислители); изучение эффективности использования отработанного тепла воды и газов для предварительного подогрева сточных вод в целях повышения окислительной мощности окислителей; изучение эффективности добавок химически связанного кислорода и т. д.

Весьма большая научно-исследовательская работа предстоит в области изучения гидравлического режима работы канализационных устройств и в области разработки методов расчета очистных сооружений (отстойников, фильтров) и распределительных устройств для сточной жидкости.

Значительная научно-исследовательская и экспериментальная работа предстоит также в области конструирования и строительства канализационных сооружений.

Большая пропускная способность и сложность современных очистных станций, а также зависимость устойчивости эффекта их работы от тщательности эксплуатации обусловливают необходимость максимального насыщения канализационных сооружений рабочими механизмами и контрольно-измерительной аппаратурой и их автоматизации.

Размер предстоящих работ в области канализационного строительства на ближайшие годы обусловливает расходование большого количества строительных материалов и денежных средств, что диктует необходимость срочного развертывания научно-исследовательских работ в области изыскания рациональных путей удешевления строительства и сокращения сроков его осуществления.

ЯРОСЛАВ БУЛИЧЕК,
(Научно-исследовательский институт водного хозяйства, Прага — Подбаба)

ВЛИЯНИЕ СТОЧНЫХ ВОД ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ НА КАЧЕСТВО ВОДЫ РЕКИ ЭЛЬБЫ

Наиболее значительным водотоком в Чехословакии является р. Эльба, которая служит одновременно важным водным путем, связывающим Чехословацкую Социалистическую Республику с Северным морем и далее с океанами. Эльбу можно также назвать водотоком больших водохозяйственных капиталовложений (судоходство, производство электричества и т. п.). Велико ее санитарно-водохозяйственное значение, так как она служит источником водоснабжения больших промышленных комбинатов (производство кислот, искусственной шерсти, гидрогенизации угля, сульфатоцеллюлозы, искусственного каучука, пищевых заводов и т. д.).

16137.

В бассейне р. Эльбы находится около 40% всей промышленности, сбрасывающей свои сточные воды в водоемы. В качестве очистных сооружений используются водохранилища, а также самоочищающая способность реки.

В настоящее время нижний участок р. Эльбы в значительной степени загрязнен, и лишь при строительстве соответствующих очистных сооружений река сможет принимать очищенные сточные воды.

В Чехословакии р. Эльба имеет протяженность 364 *км* от общей длины 1 122 *км*; на отрезке 194 *км* она судоходна. Площадь бассейна р. Эльбы 51 399 *км*^{2}. Средние годовые осадки в бассейне р. Эльбы составляют 687 *мм*; в реку поступает 9 927,487 млн. *м*^{3}/*год* (314,5 *м*^{3}/*сек*), т. е. 28,1%.

Главным притоком р. Эльбы является р. Влтава с расходом в среднем 152,86 *м*^{3}/*сек*.

В бассейне находится более 18 000 прудов общей площадью 334 *км*^{2} и общим объемом 370 млн. *м*^{3}. В бассейне имеется значительное количество водохранилищ, общий объем которых почти в 2 раза больше, чем объем прудов. Водохранилища и пруды могут принять более 1 млрд. *м*^{3} воды, т. е. приблизительно 10% среднего годового стока.

На качество воды в реках могут оказывать влияние имеющиеся в бассейне торфяники емкостью около 340 млн. *м*^{3}. В бассейне имеются также около 200 источников минеральных вод.

Башсовнархоз
Уфимский химзавод
Техническая библиотека

2 Зак. 648

В бассейне 10 654 *км*² площади подвергается почвенной эрозии и 4 831 *км*²—ветряной эрозии, что очень сильно влияет на качество воды. Под сельское хозяйство занято 31 900 *км*², из которых 194 *км*² орошаются и 3 050 *км*² используются под осушительные площади (что составляет 10% от всей площади).

В реку спускается очень большое количество загрязнений, из которых безводные осадки составляют около 750 000 *т/год*, а количество растворенных органических веществ по $БПК_5$ — приблизительно 130 000 *т/год*. Целлюлозно-бумажные фабрики спускают ежегодно около 900 000 *м*³ концентрированных сульфитных щелоков и около 10 000 *т* волокна целлюлозы, различных наполнителей и красителей. Кроме того, в реку поступает не менее 8 000 *т/год* жиров и масел, примерно 100 000 *т/год* дегтя, 13 000 *т/год* фенолов, 15 000 *т/год* отходов молочного производства, 25 000 *т/год* сыворотки, 4 000 *т/год* крови и около 30 000 *т/год* различных кислот.

На водосборной площади р. Эльбы размещено 8 200 населенных мест с населением больше 5 700 000 человек, около 2 200 промышленных предприятий, в числе которых 87 химических заводов. Потребность в воде этих заводов составляет около 270 млн. *м*³, или приблизительно 20% всей потребности в воде промышленности, размещенной в бассейне р. Эльбы.

Обследование р. Эльбы проведено на протяжении 240,4 *км*.

По степени загрязнения качество речной воды делится на пять классов: отличная (загрязнения отсутствуют), хорошая, допустимая, сомнительная и непригодная. Государственным водохозяйственным планом установлено, что вода в водоемах должна отвечать следующим требованиям: $БПК_5$ от 2 до 3 *мг/л*, максимальная 5 *мг/л*, содержание кислорода выше 5 *мг/л*, pH от 6 до 9, число бактерий Коли в среднем ниже 50 000 в 1 *л* (т. е. соответствовать III классу).

Из общей протяженности водосборной площади 3 460 *км* к I—III классам может быть отнесено около 72% водоемов, к IV классу 13%, к V классу 15%.

Река Эльба в среднем и нижнем течении (между г. Пардубицы и государственной границей) сильно загрязнена сточными водами химической промышленности.

Общее потребление воды из р. Эльбы на всем этом участке составляет около 180 млн. *м*³/*год*; из этого количества химическая промышленность забирает для своих нужд около 140 млн. *м*³/*год* (т. е. 78%). Общее потребление воды для нужд населения, промышленности и сельского хозяйства составляет около 1 400 млн. *м*³/*год*, спуск сточных вод—1 150 млн. *м*³/*год*, т. е. около 11,5% среднего годового количества воды всего водосбора.

Сумма загрязнений, выражаемая $БПК_5$, при отсутствии производственных стоков составляет 3 500 *кг/час*, а при их наличии—8 100 *кг/час*.

Количество загрязнений, сбрасываемых химической промышленностью, выраженное в $БПК_5$, составляет примерно 2 900 *кг/час*.

Взвешенные вещества поступают в реку от населенных пунктов, расположенных по берегу реки, в количестве 28 600 *кг/час* и от производственных предприятий в количестве 45 100 *кг/час*, из них химическая промышленность спускает 26 200 *кг/час*, что повышает количество взвешенных веществ в реке на 23 *мг/л*.

Химическая промышленность загрязняет реку преимущественно неорганическими соединениями: серной, азотной, соляной кислотами, хлоридами и сернокислыми солями натрия и кальция, а также рядом различных органических кислот, ежедневное количество которых составляет более 60 вагонов.

Поступление этих сточных вод тормозит процесс самоочищения в водоеме, уменьшает рыбное население и сообщает мясу рыб неприятный вкус.

Для оздоровления р. Эльбы спуск сточных вод необходимо регулировать в зависимости от расхода воды в водоеме. При установлении количества загрязнений, допускаемых к спуску, следует ориентироваться на средний годовой расход реки, который для р. Эльбы (355 дней) колеблется в пределах от 62,7 до 314,5 $м^3/сек$ (в отдельные годы 47 $м^3/сек$). При наличии накопителя, в который могут спускаться все сточные воды, следует ориентироваться также на средний расход реки. Из накопителя сточные воды могут выпускаться в реку в количествах, зависящих от расхода реки. В особых случаях сточные воды из накопителя могут спускаться лишь при высоком уровне воды. При использовании накопителя необходимо иметь автоматические дозирующие устройства, обеспечивающие сброс определенных количеств сточных вод.

В табл. 1. приведены результаты химических анализов воды р. Эльбы на отдельных участках, проведенные за 1949—1954 гг.

Таблица 1

Участок реки	$БПК_5$	Взвешенные вещества в *мг/л*	Растворимые вещества в *мг/л*	SO_4^{2-} в в *мг/л*	Жесткость в нем. град.
Пардубице ниже р. Хрудимка	0,7—4,8	0—84	149—473	24—36	4,6—7,6
Ниже устья р. Дубравка	0,24—6,6	2—97	156—606	33—50	5,2—9,7
Выше устья р. Влтавы	0,3—10,8	6—98	171—588	32—76	6,4—9,7
Между рр. Влтавой и Огрже	0,6—7,2	6—66	166—299	35—58	3,3—9,2
Между рр. Огрже и Билина	1—29,7	1—81	160—1 038	32—71	2,8—9
Ниже устья р. Билина	2,1—34	14—52	288—1 106	53—134	5—20

Из приведенных результатов ясно видно постепенное ухудшение качества воды в р. Эльбе.

В работах профессоров Шульца, Мадеры, Гамачковой, а также А. Новака, Когоута и др. даны предложения по улучшению качества воды до требований, предъявляемых к III классу. Однако для реализации этих предложений потребуется много времени. Поэтому уже сейчас нужно принимать в этом направлении надлежащие меры, причем следует обратить внимание на необходимость максимального удаления из сточных вод взвешенных веществ.

В настоящее время в р. Эльбу на государственной границе поступает 8,1 *кг/сек* взвешенных веществ; среднее же их содержание составляет 26 *мг/л*.

Из табл. 2 приведены предельные допустимые концентрации различных веществ в воде водоема, а также количества веществ, поступающих в водоем при разном расходе реки.

Таблица 2

Показатели	Максимально допускаемая концентрация в воде водоема в *мг/л* (для каждого вещества)	Поступление загрязнений в *т/год* за 355 дней при среднем расходе в *м³/сек*	
		62,7	314,5
Цианиды, медь, цинк, шестивалентный хром, хлорбензол	0,2	395,2	1 984
Мышьяк, селен	0,1	197,6	992
Тринитротолуол, трехвалентный хром, сероводород, динитрохлорбензол, фенол*	1	1 976	9 920
	2	3 952	19 840
Фтор, сероуглерод	150	296 400	1 488 000
Хлориды	0,005	9,88	49,6
Ртуть	5	9 880	49 600
Цинк	3	5 928	29 760
$БПК_5$	150	296 400	148 800
Сульфаты (по иностранным данным)	0,6	1 185,6	5 952
Железо, марганец	30	59 280	297 600
Взвешенные вещества	50 000 в 1 *л*	100 000	500 000
Бактерии Коли		*билл/г*	*билл/г*

* Согласно зарубежным данным, такое большое содержание фенолов в воде не допускается.

Данные, приведенные в табл. 1 и 2, указывают на то, что р. Эльба загрязнена главным образом органическими веществами, в том числе фенолами.

Вследствие медленного смещения фенольных вод с водой р. Эльбы влияние их особенно резко проявляется ниже впадения притока Билина.

Вторым фактором, влияющим на качество воды р. Эльбы, являются сульфаты, поступающие в большом количестве с заводов химической промышленности (около 300 *т/сутки*), что повышает концентрацию иона SO^{2-} в реке при среднем расходе с 11 до 50 *мг/л*.

Учитывая большое загрязнение, вносимое заводами химической промышленности, следует с большой осторожностью разрешать строительство этих заводов.

Помимо химической промышленности, сульфаты спускают в реку обогатительные фабрики, металлургические и целлюлозные заводы. Содержание сульфатов в воде в настоящее время в районе г. Пардубица — государственная граница — возрастает с 30 до 80—100 *мг/л*.

А. Г. ГУСЕВ,
(ВНИОРХ)

ПРЕДЕЛЬНО ДОПУСТИМЫЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ВРЕДНЫХ ВЕЩЕСТВ В РЫБОХОЗЯЙСТВЕННЫХ ВОДОЕМАХ

В последние годы в результате проведения на некоторых производствах мероприятий по обезвреживанию и очистке промышленных сточных вод загрязнение отдельных водоемов СССР несколько снизилось. Так, уменьшилось загрязнение р. Кубани нефтепродуктами, прекратился сброс фенольных сточных вод в р. Волгу в районе Сталинграда, уменьшилось загрязнение р. Камы в районах Соликамска и Березников и т. д.

Однако на многих водоемах СССР загрязнение их промышленными сточными водами остается еще весьма высоким. В результате этого в водоемах создаются неблагоприятные условия для обитания и развития рыб и различных водных организмов. В отдельных случаях под влиянием загрязнений происходит массовая гибель водных организмов, создаются загрязнительные барьеры, препятствующие миграциям рыб, наблюдается порча вкусовых и товарных качеств рыбы.

В итоге рыбной промышленности СССР наносится огромный материальный ущерб, выражающийся, как это показали наши подсчеты, суммой более 1 млрд. руб. в год [2]. Значительный ущерб наносится и другим отраслям народного хозяйства. Поэтому проблема охраны водоемов от загрязнения приобрела в настоящее время государственное значение.

Пути разрешения данной проблемы определены рядом правительственных постановлений. Эти постановления четко определяют задачи по устранению и прекращению загрязнения водоемов промышленными сточными водами. В основном они сводятся к проведению ряда комплексных мероприятий: рационализация технологического процесса производства с целью уменьшения или прекращения сброса сточных вод в водоемы и уменьшения потерь сырья и продукции; утилизация отходов и использование сточных вод в производстве, на земледельческих полях орошения и в других отраслях народного хозяйства; разработка более эффективных и дешевых методов очистки и обезвреживания сточных вод перед спуском их в водоемы и др.

Одним из центральных вопросов, стоящих перед наукой, явля-

ется разработка биологически обоснованных предельно допустимых концентраций вредных веществ и их комплексов в водоемах, т. е. концентраций, не оказывающих отрицательного воздействия на водоем и на обитание и развитие в нем водных организмов [1].

Существует точка зрения, что в рыбопромысловые водоемы вообще нельзя допускать сброс сточных вод, даже очищенных до определенного предела. Однако практически это не всегда возможно, а порой и нецелесообразно.

Многолетняя практика работы санитарно-гигиенических организаций показывает, что нарушение функции и тем более гибель бактерий и водных организмов наступает не при всяких концентрациях химических веществ, а только при определенных их значениях.

Проф. В. И. Жадин [3, 4, 5], обосновывая свою теорию биологической продуктивности водоемов, показал, что в случае «умеренной аккумуляции органических веществ, способствующей расширению биоэкологической обеспеченности биоценоза, происходит возрастание биологической продуктивности; при переходе степени аккумуляции через некоторую критическую точку, обусловливающую резкое уменьшение биоэкологической обеспеченности, следует понижение биологической продуктивности, доходящей в случае гипераккумуляции до нуля».

Исследования ВНИОРХа также показали, что внесение в водоем со сточными водами тех или иных веществ в определенных пределах порой не только безвредно для водных организмов, но даже полезно. Так, поступление в водоем некоторого количества загрязнителей сточных вод гидролизной промышленности способствует увеличению кормности водоема и не отражается отрицательно на ихтиофауне. Такая же картина наблюдается при сбросе в определенной норме сточных вод дрожжевых и пивоваренных заводов и т. д.

Все это вполне объяснимо, так как вытекает из закономерностей взаимодействия организма и среды.

Активное состояние организма остается в пределах нормы до тех пор, пока не нарушаются его приспособительные и защитные функции и пока он отвечает на внешнее воздействие защитно-физиологическими реакциями.

Поэтому для обеспечения благоприятных условий обитания водных организмов в водоеме совершенно необязательно требовать полного удаления тех или иных веществ, содержащихся в сточных водах, достаточно лишь известное их ограничение до определенной пороговой концентрации. Необязательно также требование удаления из сточных вод тех веществ, которых нет в воде данного водоема.

Сброс, например, в Ладожское озеро сточных вод, содержащих органические вещества в пределах, рекомендуемых ВНИОРХом, не только не будет оказывать отрицательного влияния на водоем, а, наоборот, улучшит его гидрохимический режим, так как это повысит содержание недостающих органических веществ в ладож-

ской воде, что в свою очередь благоприятно отразится на повышении кормности водоема.

Некоторые сточные воды с установленным предельным содержанием органических веществ могут быть даже использованы для удобрения водоемов, что и практикуется как у нас, так и в зарубежной практике.

Работы в области установления предельно допустимых концентраций вредных веществ в водоемах [1] с гигиенических позиций в последние годы получили широкое развитие [11], по линии же рыбохозяйственной науки этим занимается лишь одна лаборатория ВНИОРХа.

В то же время проведение этих работ является крайне необходимым потому, что влияние вредных веществ сточных вод на рыб и другие водные организмы совершенно иное, чем влияние на человека, а следовательно, иные должны быть и требования к пределу очистки сточных вод [2, 11].

Самые детальные гидрохимические, гидрологические, гидробиологические и ихтиологические исследования на водоемах могут дать лишь общую характеристику их загрязнения. На основании этих исследований нельзя установить предельно допустимые концентрации вредных веществ для водных организмов. Данный вопрос правильно может быть разрешен только экспериментальным путем. При этом нужно изучать влияние вредных веществ не только на выживаемость водных организмов, но и на основные физиологические функции по возможности за весь цикл их развития или на наиболее чувствительных стадиях развития [7, 8, 9].

Поэтому в своих работах по изучению влияния сточных вод и их загрязнителей на водоемы, водные организмы и по установлению предельно допустимых концентраций вредных веществ мы используем комплексный метод. Он сочетает гидрохимические, гидробиологические, микробиологические, ихтиологические и другие исследования на водоемах с лабораторными и полевыми экспериментами. При этом в экспериментах, помимо распространенного метода «рыбной пробы», широко применяются методы физиологических исследований.

В качестве подопытных организмов испльзуются рыбы, икра, личинки и мальки рыб, представители планктона и бентоса, т. е. кормовые объекты рыб и микроорганизмы. Чтобы более правильно биологически обосновать предельно допустимые концентрации отдельных веществ, влияние их изучается по возможности на всем жизненном цикле развития водных организмов, а допустимые концентрации устанавливаются по наиболее слабому биологическому звену. Таким звеном чаще всего являются представители планктона на некоторых стадиях их развития.

В отличие от санитарно-гигиенической практики в качестве лимитирующих показателей мы принимаем не только токсикологические признаки и влияние на санитарное состояние водоема, но и такой рыбохозяйственный признак, как порча товарных качеств рыбы. Последний нередко имеет бо́льшее значение, чем другие.

Например, по токсикологическому признаку содержание в водоеме 0,1 *мг/л* нефтепродуктов для водных организмов безвредно, но рыба приобретает нефтяной запах и неприятный привкус; поэтому предельно допустимой была принята концентрация 0,05 *мг/л*.

По этому же признаку установлена предельно допустимая концентрация фенола. Содержание его в воде 0,01 *мг/л* не оказывает токсического воздействия на рыб и другие водные организмы, но мясо рыб приобретает неприятный привкус. Исходя из этих соображений, государственная санитарная инспекция рекомендует концентрацию, равную 0,001 *мг/л*.

Для кадмия предельно допустимая концентрация принята 0,005 *мг/л*. Токсичность некоторых веществ для разных поколений водных организмов неодинакова и возрастает от поколения к поколению, что, видимо, связано с постепенным накоплением их в теле этих организмов. Так, например, исследования показали, что наличие в растворах 0,1 *мг/л* кадмия задерживает развитие микроорганизмов и окончание процессов самоочищения на несколько дней. Эта концентрация токсична для рыб и вызывает повышенную гибель представителей планктона (дафнии). Содержание кадмия 0,05 *мг/л* сначала не оказывает отрицательного влияния на представителей планктона, но молодь первого поколения резко отстает в росте, еще сильнее отстает в росте молодь второго поколения, вымета же молоди третьего поколения вообще не происходит. Концентрация кадмия 0,01—0,05 по внешним признакам не оказывает отрицательного воздействия и на рыб (карпы), но у них сильно снижается прирост живого веса и нарушается потребление ими кислорода. На основе изложенного предельно допустимой концентрацией в воде кадмия принято содержание его, равное 0,005 *мг/л*.

Вопреки существующему представлению цинк является весьма ядовитым веществом для водных организмов. Рыбоводам было давно известно, что цинковая посуда оказывает токсическое воздействие на рыб, икру и мальков, в случае длительного нахождения их в воде, налитой в эту посуду. При чистке цинковой посуды токсическое действие возрастает, что, видимо, связано с удалением с поверхности цинка предохранительного слоя, состоящего из углекислого цинка и окиси цинка.

Данные зарубежных авторов свидетельствуют о большой токсичности цинка и его солей, особенно для некоторых стадий развития организмов.

Наши исследования показали, что принятая государственной санитарной инспекцией предельно допустимая концентрация, равная 5 *мг/л*, токсична для всех водных организмов. Даже при наличии в воде 1 *мг/л* цинка рыбы плохо принимают корм, у них нарушается процесс поглощения кислорода, сильно замедляется прирост живого веса. В растворах с данной концентрацией цинка происходит также задержка на несколько дней процессов самоочищения. Нормально они протекают только в растворах, содержащих 0,5 *мг/л*. В то же время эта концентрация вызывает повы-

шенную гибель планктонных организмов (дафнии). При концентрации в растворах 0,1 *мг/л* цинка взрослые особи представителей планктона живут, размножаются и гибель их незначительна, но появившаяся молодь плохо созревает и подвержена большой смертности. Молодь же второго поколения гибнет даже в растворах, содержащих 0,05 *мг/л* цинка.

Таким образом, наиболее слабым биологическим звеном по отношению к растворам солей цинка являются представители планктона, нормальное развитие которых происходит только в том случае, если концентрации иона цинка в воде менее 0,05 *мг/л*.

По этим соображениям мы рекомендуем предельно допустимую концентрацию цинка в рыбохозяйственных водоемах принять равной 0,01 *мг/л*.

Установленные ВНИОРХом предельно допустимые концентрации различных веществ приведены в таблице.

Предельно допустимые концентрации некоторых вредных веществ в водоемах

Наименование веществ	Рекомендованные Государственной санитарной инспекцией		Рекомендуемые ВНИОРХом	
	предельно допустимые концентрации в *мг/л*	лимитирующий показатель вредности	предельно допустимые концентрации в *мг/л*	лимитирующий показатель вредности
Свинец (Pb)	0,1	Токсикологический	—	—
Мышьяк (As) . . .	0,05	То же	0,05	Токсикологический
Ртуть (Hg)	0,005	»	—	То же
Медь (Cu)	0,1	Общесанитарный	0,01	»
Цинк (Zn)	5	То же	0,01	»
Никель (Ni)	0,1	»	0,01	»
Кадмий (Cd)	—	—	0,005	»
Цианиды (CN) . . .	0,1	Общесанитарный	0,05	»
Хлор свободный . . .	Отсутствие	То же	Отсутствие	»
Сульфиды	»	»	»	»
Фенол (образующий хлорфенол)	0,001	Органолептический	0,001	Рыбохозяйственный
Нефтепродукты	0,1	То же	0,05	То же

Для многих веществ предельно допустимые концентрации ВНИОРХом еще не определены, поэтому для них временно

следует принимать предельно допустимые концентрации, разработанные ГСИ.

Сопоставляя предельно допустимые концентрации, разработанные нами для рыбохозяйственных водоемов, с утвержденными ГСИ для водоемов общественного пользования, видим, что они не всегда совпадают. Это и понятно, так как единых нормативных требований к водоемам разного водопользования быть не может. Интересы здравоохранения и рыбного хозяйства в проблеме охраны водоемов от загрязнения являются довольно близкими, но не всегда совпадают, так как вредные вещества, содержащиеся в сточных водах, различным образом влияют на человека и на рыб, а также на кормовые объекты последних.

Этим объясняется и то, что действующие в настоящее время санитарно-гигиенические правила спуска промышленных сточных вод в водоемы общественного пользования недостаточно обеспечивают защиту интересов рыбной промышленности [2].

Разработанные ВНИОРХом предельно допустимые концентрации вредных веществ в рыбохозяйственных водоемах и временные правила спуска в них сточных вод не являются совершенными и подлежат дальнейшему уточнению. Однако внедрение их в жизнь даже в настоящем виде приведет к значительному оздоровлению рыбохозяйственных водоемов и будет способствовать повышению их рыбопродуктивности.

В заключение необходимо отметить, что вопрос о пределе очистки сточных вод, а следовательно, и о предельно допустимых концентрациях в рыбохозяйственных водоемах вредных веществ с каждым годом будет приобретать все большее значение, так как промышленность Советского Союза делается более мощной и разнообразной.

В связи с этим необходимо дальнейшее расширение и углубление работ в данном направлении; особое внимание должно быть уделено методике исследований. Необходимо также широко поставить исследования по нормированию в условиях одновременного поступления в водоем нескольких вредных веществ и стоков сложного состава.

Назрела острая необходимость организации и проведения производственной проверки и внедрения в жизнь нормативов, разработанных ГСИ и ВНИОРХом, совместно с предприятиями промышленных министерств и ведомств, на конкретных рыбохозяйственных водоемах. В ближайшие годы такую работу можно было бы организовать на р. Сев. Донец в отношении проверки и внедрения нормативов по содовой промышленности. Необходимо также усилить контакт биологических институтов, разрабатывающих предельно допустимые концентрации, с научно-исследовательскими институтами и лабораториями, работающими по очистке и обезвреживанию сточных вод, а также с соответствующими зарубежными организациями.

Необходимо также ускорить выпуск в свет новых правил спуска сточных вод в общественные и рыбохозяйственные водоемы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Веселов Е. А., Опыт классификации промышленных сточных вод по их действию на ихтиофауну в связи с основными задачами рыбохозяйственной токсикологии. Ученые записки Карело-финского гос. университета, вып. 3, Биологические науки, 1953.

2. Гусев А. Г., Загрязнение рыбохозяйственных водоемов СССР сточными водами и ущерб, наносимый им рыбной промышленности, изд. Министерства сельского хозяйства СССР, 1957.

3. Жадин В. И., Формирование биологического режима водохранилищ. «Успехи современной биологии», т. IX, вып. 1, 1938.

4. Жадин В. И., Фауна рек и водохранилищ. Труды зоологического института АН СССР, т. V, вып. 3—4, 1940.

5. Жадин В. И., Закономерности массового развития жизни в водохранилищах, «Зоологический журнал», т. XXV, вып. 5, 1947.

6. Жадин В. И., Виды адаптации пресноводных животных к условиям существования и их значение в эволюции, «Природа» № 7, 1950.

7. Строганов Н. С., Токсикология водных животных в связи с действием сточных промышленных вод на водоем, «Зоологический журнал», т. XIX, вып. 4, 1940.

8. Строганов Н. С., Новые пути решения проблемы действия сточных промышленных вод на водные организмы. Ученые записки МГУ, вып. 60, Биология, 1941.

9. Строганов Н. С. и Пожитов А. Т., Экспериментальное исследование по установлению физиологических границ ядовитого действия ионов меди и аммиака на рыб и на некоторых беспозвоночных. Ученые записки МГУ, вып. 60, Биология, 1941.

10. Ченсни, Токсикология рыб (перевод с немецкого Н. А. Мосевича), ВНИОРХ, 1947.

11. Черкинский С. Н., Основное направление научных исследований по гигиеническому обоснованию предельно допустимых концентраций вредных веществ промышленных сточных вод в водоемах. Сборник «Санитарная охрана водоемов от загрязнения промышленными сточными водами», Госмедиздат, 1954.

12. Jones J. R. E., The Relative Toxicity of Salts of Leads Zinc and Copper to the Stickleback (Gacterosteus aculeatus) and the Effect of Calcium on the Toxicity of Lead and Zinc Salts, Journ. Exp. Bill., 15. 1938, 394—407.

13. Oshima S., On the Toxic Act onof D'ssolved Salts and their Jons upon Joung Fels (Anguilla japonica), Journ. Imperial Fisneries Exp. Sta, (Japanese) №2, 1931, 139—193.

14. Roshton W., Biological Notes, «Salmon and Trout Mag. № 125, 1949, 57—61.

15. Affleck J. R., Line Poisoning in a Trout Hateheri, Astralien Journ. Marine and Freshwater Res. 3, 1952, 142—169.

16. Jones J. R. E,, The toxicity of dssolved metallic Salts to Policelis nigra and Gammarus pulex L, J. Exp. Biol. 18, 1941, 170.

17. Klein Louis, Aspects of river pollution, London, 1957.

18. Carpenter K. A., A study of the fauna of rivers, polluted dy lead mining in the Aberistwith District of Cardiganshire, Ann. appl. Biol. 11, 1924,

19. Jones J. R. E. A further study of she Zine Polluted River Istwyth, The Journal of Animal Eologu, v. 27, № 1, 1958.

ВЛ. СЛАДЕЧЕК
(Химико-технологический институт, Прага)

К ЭКОЛОГИИ ИНФУЗОРИЙ АКТИВНОГО ИЛА

1. БИОЦЕНОЗ АКТИВНОГО ИЛА

Инфузории (Ciliata) распространены почти по всему земному шару, и лишь экологические факторы ограничивают их распространение. Сходные биотопы определяют сходные биоценозы. Одним из таких биотопов является активный ил, применяемый в сооружениях для биохимической очистки сточных вод, так как экологические условия в различных сооружениях этого типа почти одинаковы.

Для большинства видов инфузорий еще до сих пор не известны экологические требования к физическим, химическим и биологическим свойствам биотопа [24]. При помощи микроскопических анализов можно установить качественный, а иногда и количественный состав биоценозов, что дает возможность выяснить условия внешней среды для данного биоценоза и получить его основную характеристику.

Система сапробных организмов, составленная Кольквицом и Марссоном в 1909 г., действительна лишь для биоценозов в целом, а не для оценки отдельных видов. Ряд исследователей, которые критиковали понятие экологической выносливости разных видов организмов в отношении органического загрязнения, исходили из буквального понимания этого определения сапробности и пренебрегали ролью этих видов в биоценозе. Отдельные виды могут входить в состав различных биоценозов. В биоценозе активного ила мы встречаемся с видами, которые обычно находятся в бентосе и планктоне загрязненных рек и сточных вод, но состояние биоценозов и количество видов в них очень различно. Мы не знаем ни одного вида инфузорий или других организмов, которые были бы характерны только для активного ила, наоборот, известно, что организмы, развивающиеся в биопленке биофильтра, в большинстве случаев встречаются и в активном иле.

Знание экологических требований биоценоза активного ила имеет практическое значение.

При помощи микроскопического анализа можно судить об условиях жизнедеятельности биоценоза, т. е. достаточно ли пита-

ния, удовлетворителен ли кислородный режим или имеются какие-то неблагоприятные факторы, влияющие на биоценоз, степень и характер этого влияния. Однако для такого суждения необходимо знать не только виды, входящие в данный биоценоз, но и их экологию, так как на качественный и количественный состав биоценоза инфузорий влияет ряд экологических факторов.

Влияние температуры воды. В активном иле не встречаются автотрофные организмы, которые очень чуствительны к изменению температуры воды и интенсивности солнечного освещения. Гетеротрофные организмы также мало чувствительны к изменению температуры воды. Из 17 видов инфузории, обнаруженных Либманом в различных активных илах [20], стенотермным не является ни один; все они находились в воде при разных температурах в течение всего года. Поскольку активный ил не замерзает, размножение микроорганизмов продолжается беспрерывно, но с различной интенсивностью.

Нами было установлено [27, 28, 30, 31], что основные представители инфузорий (Vorticella, Opercularia, Epistylis, Chilodonella) жили в активном иле даже при температуре $+2°$ (эффект очистки при этом составлял от 82 до 86%), но количество видов в активном иле зимой было гораздо меньше, чем летом. Из 15 индикаторных организмов, приводимых в графе 6 таблицы, шесть находились в течение всего года и девять только летом. Наши наблюдения не совпадают с данными Либмана [20], приводимыми в графе 2 таблицы. Это, по-видимому, объясняется тем, что наблюдения Либмана относятся не только к активному илу, но и к загрязненным водоемам, т. е. они имеют более общее значение. По опытам Фила [36], в активном иле при низких температурах существовали лишь два вида инфузорий: Opercularia berberina и Aspidisca costata, при температуре 29° лишь Epistylis sp и при температуре 35° — Stylonychia sp, Vorticella alba и Vorticella aperta.

В нормальных условиях (т. е. при достаточном питании, аэрации и т. д.) температура воды не оказывает неблагоприятного влияния на биоценоз активного ила, но влияет на жизнедеятельность отдельных видов. Зимний биоценоз по видовому составу беднее, чем летний.

Влияние pH воды. Реакция воды ограничивает существование только некоторых инфузорий, большинство же инфузорий живет и развивается при различных концентрациях водородных ионов.

По данным Фила [35], влияние pH на инфузорий в пределах 4,5—9,5 очень незначительно и проявляется главным образом в кислой среде; большое значение имеет, какими кислотами — минеральными или органическими — обусловлено низкое значение pH. Минеральные кислоты начинают влиять при $pH=6\div5$, органические кислоты при этих значениях не оказывают влияния.

Резкие и частые колебания pH гибельны для инфузорий. Основные формы активного ила Vorticella и Opercularia находились в илу в большом количестве при всех исследованных значе-

Предварительный список инфузорий из активного ила, показывающих хорошую работу сооружений

Вид	Авторы							
	Либман, 1951 г.	Фил, 1940	Лаки, 1944	Роговская, 1934, 1957	Сладечек, 1957	Калабина, 1930	Калабина и Роговская, 1934	Александрова, 1934
Amphileptus claparedei STEIN	+, α, B	–	–	–	–	–	–	–
Aspidisca costata (DUJ) CL. et L.	+, β, B	+	+	+*	+, B	–	+	+
Aspidisca lynceus EHRENBERG	+, β, B	–	–	–	–	–	–	–
Carchesium polypinum (KENT) L.	+, α, B	–	–	–	–	–	–	–
Cinetochilum margaritaceum PERTY	–	–	+	+*	+, Л	–	–	–
Cyclidium citrullus COHN	+, α, B	–	–	–	–	–	–	–
Cyclidium lanuginosum PENARD	+, α, B	–	–	–	–	–	–	–
Cyclidium cf. glaucoma O. F. MÜLLER	–	–	+	+*	+, B	–	+*	–
Epistylis sp.	–	–	+	+	+, B	–	–	–
Enchelys sp.	–	+	–	–	–	–	–	–
Euplotes charon O. F. MÜLLER	+, β, B	+	–	+	–	–	–	–
Gastronauta membranaceus ENG.	–	–	+	–	–	–	–	–
Histrio sp.	–	+	–	–	–	–	–	–
Chilodonella uncinata EHRENBERG	+, α, B	+	+	–	+, B	–	–	–
Chilodonella cucullata O. F. MÜLLER	–	+	–	–	–	–	–	–
Lionotus fasciola (EHR) WRZES	+, α, B	+	+	+	+, Л	–	–	–
Lionotus sp.	–	+	–	–	+, Л	–	–	–
Opercularia berberina LINNÉ	–	+	–	–	–	–	–	–
Opercularia coarctata CL. et LACH	+, α, B	–	–	+	–	+	+	+
Opercularia sp.	–	–	+	+	+, B	–	–	–
Oxytricha fallax STEIN	+, α, B	–	–	+	–	–	–	–
Oxytricha (Tachysoma) pellionella (O. F. MÜLLER, STEIN)	–	–	–	+	+	–	+	–
Oxytricha sp.	–	+	–	–	+, Л	–	–	–
Platynema sociale (PEN) KAHL	+, α, B	–	–	–	–	–	–	–
Podophrya fixa EHRENBERG	+, α, B	–	–	+	+, Л	–	–	–
Podophrya sp.	–	+	–	–	–	–	–	–
Prorodon sp.	–	+	–	+	–	–	–	–
Spathidium sp.	–	+	–	+	+, Л	–	–	–
Stylonychia pustulata (EHR.) STEIN	–	–	+	+	–	–	–	–
Stylonychia sp.	–	–	–	–	+, Л	–	–	–
Tokophrya sp.	–	+	–	+	–	–	–	–

* При небольшом количестве.

Продолжение

Вид	Авторы							
	Либман, 1951	Фил, 1940	Лэки, 1944	Роговская, 1934, 1957	Сладечек, 1957	Калабина, 1930	Калабина, и Роговская, 1934	Александрова, 1934
Trochiliops's opaca PENARD	—	—	+	—	—	—	—	—
Trichopelma sp.	—	—	—	—	+, Л	—	—	—
Uronema marinum DUJARDIN	+, α, В	—	—	+	—	—	—	—
Urostyla weissei STEIN . . .	+, α, В	—	—	—	—	—	—	—
Vort cella alba FROMENTEL	—	+	—	—	—	—	—	—
Vorticella campanula EHRENBERG	+, β, В	—	—	—	—	—	—	—
Vort cella convallaria NOLAND	+, α, В	—	—	+	—	—	—	—
Vort.cella sp.	—	—	+	+	+, В	—	—	—

Примечание. α — вид альфа-мезосапробный; β — вид бета-мезосапробный; В — вид, встречающийся в течение всего года; Л — вид летний.

ниях pH; для Epistylis требуется нейтральная реакция, а для Aspidisca costata — щелочная.

Стаут [33] установил экспериментально, что Oxytricha (Tachysoma) pellionella хорошо выносит даже pH=4,4.

Роговская [11], изучавшая биохимическую очистку сточных вод канифольно-экстракционных заводов, встречала этот вид при pH=6,6÷7,5.

Зависимость снижения pH от нитрификации, описанная Базяхиной [1], наблюдалась также на Пражской очистной станции в Гостиварже [31].

Отношение к бактериям. Большинство инфузорий, встречающихся в активном иле, питается бактериями. Опыты, проведенные рядом исследователей, показали, что при этом играют роль два фактора:

1) усвояемость отдельных видов бактерий определенными видами инфузорий;

2) способность инфузорий выбирать из смешанной культуры бактерий лишь те виды, которые ими усваиваются. Так, например, полисапробные инфузории Glaucoma scintilans и Tetrahymena pyriformis охотно питаются бактерией Escherichia Coli , в то время как Bacillus subtilis они не берут; полисапробная инфузория Colpidium colpoda питается Bacillus subtilis и отвергает Escherichia Coli [33].

Уетсон [40] обнаружил у инфузории Balantiophorus minutus способность производить прямое флокулирование бактерий при помощи слизи, выделяемой в среду.

Благодаря тому, что инфузории, развивающиеся в активном иле, питаются большим количеством бактерий, они делают возможным постоянное развитие бактерий и поддерживают их энзиматическую деятельность, что способствует эффективной очистке.

При отсутствии консументов бактерий эффект очистки через некоторое время понизился бы или очистка почти прекратилась бы вследствие автолиза бактерий.

Опыты показали, что ни бактерии, ни инфузории в отдельности не способны производить очистку сточных вод; необходима взаимная связь, выражением которой является количественное отношение между представителями обеих групп организмов.

Это отношение до сих пор не установлено.

Отношение к кислороду и углекислоте. По данным Фила [38], нормальный биоценоз активного ила состоит главным образом из истинных аэробов (большинство видов приведено в таблице) и в меньшей степени из факультативных анаэробов, как например: Balantiophorus minutus, Tetrahymena pyriformis и Paramaelcium caudatum.

При недостаточной аэрации или в случае ее прекращения в аэротенках возникают анаэробные условия и тогда аэробные инфузории погибают или инцистируются; живыми остаются только факультативные анаэробы и виды, толерантные к содержанию кислорода (например, Cinetochilum margaritaceum и Cyclidium glaucoma). Возможно также развитие истинных анаэробов (например, Metopus es и другие виды этого рода), которые образуются из цист или попадают в аэротенки из сооружений механической очистки.

Стаут [33] сообщает, что нет явной зависимости между способностью выносить высокое содержание углекислоты и низкое содержание кислорода. Некоторые факультативные анаэробы очень чувствительны к высоким концентрациям углекислоты и не переносят их.

Повышающееся содержание углекислоты действует на большинство инфузорий сначала как стимулятор, причем наблюдается ускорение движения, позже наступает вялость, движение приостанавливается, хотя инфузории все еще двигают ресничками; затем наступает наркотическое состояние, при котором форма клетки округляется. На этой стадии организм еще жизнеспособен, но позже в клетках образуются вакуоли и инфузории быстро погибают. Очень устойчивыми оказались виды: Colpoda steinii, Colpoda inflata, Trichopelma sphagnetorum и Vorticella microstoma [33].

Многие исследователи пытались экспериментально установить требования инфузорий к кислороду и углекислоте; результаты, полученные ими в лабораторных условиях, очень противоречивы. Так, например, выживаемость Paramaecium candatum в анаэробных условиях при комнатной температуре — от 10 сек. до 18 дней [33]; этот же вид в полевых условиях (в озере), по данным Линдемана [21], жил почти месяц при температуре 10° и при температуре от 0 до 5° больше месяца в условиях полного анаэробиоза[1].

[1] Данные об анаэробиозе разных видов инфузорий объединены в работе Бранда [9].

На очистной станции в Гостиварже удалось в течение недели восстановить активный ил, находившийся без аэрации при низкой мартовской температуре.

2. ЗАВИСИМОСТЬ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ КОЛИЧЕСТВА ПРОСТЕЙШИХ

Меккиней и Грем [23] показали, что инфузории активного ила играют большую роль в очистке сточных вод, чем бесцветные жгутиковые и корненожки. Бейне, Хокс, Хюит и Дженкинс [12, 13] пробовали найти связь между количеством инфузорий и эффектом очистки, но они не пришли к окончательным выводам, так как зависимость между количеством Peritricha и $БПК_5$ очищенной воды наблюдалась лишь короткое время. При прибавлении к Peritricha некоторого количества свободно двигающихся инфузорий (Lionotus и Aspidisca) указанные авторы получали лучшую корреляцию, но это наблюдалось только в некоторые периоды годичного исследования. Возможно, если бы авторы вместо количества инфузорий исходили из биомассы, то они получили бы более точные данные. Так как иследователи не приводят начальных чисел, то их результаты нельзя перевести на биомассу.

Исследования в Гостиварже [31 и 32] показали, что количество инфузорий и других простейших не влияло на эффект очистки; но после пересчета количества простейших на единицы объема удалось установить, что самого лучшего эффекта очистки можно достигнуть при наличии от 200 до 500 $мм^3/л$ простейших (Ciliata + Flagellata + Rhizopoda) в то время как при бо́льшей или меньшей биомассе простейших эффект очистки колеблется и в большинстве случаев понижается. Удалось также установить, что при температуре от 7 до 13° процесс очистки протекал нормально. При понижении температуры или при повышении выше 15° эффект очистки колебался и качество очищенной жидкости обычно ухудшалось. Это вызывалось интенсификацией процесса нитрификации, что приводило к снижению щелочности, образованию свободной азотной кислоты и к подкислению воды до pH=5.

3. ОБОБЩЕНИЕ СОВРЕМЕННЫХ ВЗГЛЯДОВ

После 1920 г., когда начали применять микроскопические анализы активного ила, был опубликован ряд статей, в которых биологи старались использовать инфузории как показателей качества активного ила и сопоставляли биологические показатели с физическими и химическими.

Синтез современных знаний об инфузориях активного ила приводит к следующему:

1) бактериям принадлежит ведущая роль в разложении органических веществ энзиматическим путем;

2) инфузории и другие простейшие являются вторичными очистительными организмами, которые, с одной стороны, прямо по-

глощают коллоидные и суспендированные вещества, а с другой стороны, питаются бактериями. Инфузории не могут разлагать растворенные органические вещества, так как они не выделяют никаких экзоэнзимов.

Можно предположить, что бактерии находятся непрерывно в логарифмической фазе размножения.

Инфузории, корненожки и частично бесцветные жгутиковые, питаясь бактериями, препятствуют их чрезмерному размножению и автолизу.

При хорошей работе сооружений биоценоз активного ила принадлежит к альфа-мезосапробной зоне; он состоит из аэробов с примесью факультативных анаэробов. Хорошая очистка обусловливается также и определенной биомассой инфузорий, а именно видов из порядка Peritricha.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Базякина, Изменение активной реакции сточной жидкости при аэрации ее с активным илом. Труды совещания по очистке сточных вод, изд. Всесоюзных водопроводных и санитарно-технических съездов, 1930, 12, 46—51.

2. М. М. Калабина, Применение биологического метода для оценки работы очистных сооружений. Материалы по очистке сточных вод кожевенной промышленности. Труды института сооружений, вып. 3, 1930.

3. М. М. Калабина и Ц. И. Роговская, Биологический контроль за сооружениями. Биологическая очистка газогенераторных буроугольных вод. Сборник ВНИИ Водгео «Исследования в области очистки буроугольных и торфяных газогенераторных вод», Стройиздат Наркомстроя, 1934.

4. Л. П. Александрова, Работа опытной биологической станции при фабрике «Вискоза», Информационный бюллетень ВНИИ Водгео № 4—5, 1934.

5. Ц. И. Роговская, Очистка сточных вод Надеждинского металлургического завода, Информационный бюллетень ВНИИ Водгео № 4—5, 1934.

6. Н. С. Гаевская, Простейшие. Сборник «Жизнь пресных вод СССР», т. 3, 229—310, изд. АН СССР, 1949.

7. В. И. Жадин и А. Г. Родина, Биологические основы водоснабжения и очистки воды. Сборник «Жизнь пресных вод СССР», т. 3, изд. АН СССР, 1950, 779—818.

8. М. М. Калабина, С. И. Конобеев, Ц. И. Роговская, А. И. Рыбникова, Сточные воды заводов сухой перегонки дерева лиственных пород (бука), их влияние на водоем и методы обработки, изд. ВНИИ Водгео, 1955.

9. Т. Бранд, Анаэробиоз у беспозвоночных (пер. с англ.), Изд-во иностранной литературы, 1951.

10. М. М. Калабина, Современное состояние биохимической очистки промышленных сточных вод. Сборник «Очистка промышленных сточных вод», Госстройиздат, 1957.

11. Ц. И. Роговская, Биохимическая очистка сточных вод канифольно-экстракционных заводов. Сборник «Очистка промышленных сточных вод», Госстройиздат, 1957.

12. Baines S., Hawkes H. A., Hewitt C. H., Jenkins S. H., Protozoa as Indicators in Activated Sludge Treatment, Sewage and Industr. Wastes 25 (9), 1953, 1023—1033.

13. Baines S., Hawkes H. A. Hewitt C. H., Jenkins S. H., Protozoa as Indicators in Activated Sludge Treatment, Verh. Intern, Verein. Limnol. 12, 1955, 715.

14. Hanuska L., Kratochvil I., Sladecek V., Štěpánek, Zelinka M., Z moray I., Biologické metody skùmania a hodnotenia vod, SAV Bratislava 1956, p. 630.

15. Ingram W. M., Handbook of Selected Biological References on Water Pollution Control, Sewage Treatment and Water Treatment, Public Health Service Publ. № 214, Washington, 1953, p. X+66.

16. Kahl A., Urtiere oder Protozoa, I. Wimpertiere oder Ciliata (Infusoria); in Dahl, Die Tierwelt Deutschlands und der angrenzenden Meeresteile, Teil 18, 21, 25, 30, Jena, 1930—1935, s. 886.

17. Kolkwitz R., Marsson M., Ökoloqie der tierischen Saprobien, Int Revue Hydrobiol, 2, 1909, 126—152.

18. Lackey J. B., Stream Microbiology; in Phelps, Stream Sanitation, New York, 1944, 227—265.

19. Lackey J. B., Biology, of Sewage Treatment, Sew. Works J. 21 (4), 1949, 659—665.

20. Liebmann H., Handbuch der Frischwasser- und Abwasserbiologie, I, München, 1951, p. 539.

21. Lindeman R. L., Experimental Simulation of Winter Anaerobiosis in a Senescent Lake, Ecology 23, 1942, 1—13.

22. Martin A J., The Activated Sludge Process, London, 1927, p. 415.

23. Mckinney R., Gram A., Protozoa and Activated Sludge, Sew. Ind. Wastes, 28 (10), 1956, 1219—1231.

24. Noland L. E., Factors Influoncing the Distribution of Freshwater Ciliates, Ecology 6, 1925, 437—452.

25. Pennak R. W., Freshwater Invertebrates of the United States, New Jork, 1953, p. IX+769.

26, Rohlich G. A., The Biology of Sewage Treatment. A Discussion, Sewage Works J. 21 (4), 1949, 665—667.

27. Sládecek V., Hydrobiologie pro studujici zdravotniho inženýrstvi, Praha, 1955, p. 244.

28. Sládecek V., Vysledky výzkumu o biologii aktivacni cistirny v Hostivari, Vodni hospodárstvi 5 (4), 1955, 132—133.

29. Sládecek V., Cisteni odpadnich vod aktivovaným kalem jatozto biologický proces, Chemický prumyse 5 (10), 1955, 415—419.

30. Sladecek V., Biologie aktivacnjho procesu, Péce o cistotu vod 5, 1956, 212—220.

31. Sládecek V., Studie o biologickém cisteni mestských odpadnich vod aktivovaným kalem, Sbornik VSChT, odd. FTPV I, Praha, 1957, 165—248.

32. Sládecek V., Die Abhängigkeit des Belebtschlammerfahrens von physikalischen, chemischen und biologischen Faktoren, Verh. Int. Verein Limnol. 13, 1958, 611—616.

33. Stout I. D., Reaction of Ciliates to Environmental Factors, Ecology, 37 (1), 1956, 178—191.

34. Srámek-Husek R., Zur biologischen Charakteristik der höheren saprobitatsstufen, Archiv f. Hydrobiologie 51 (3), 1956, 376—390.

35. Viehl K., Über den Einfluss der Wasserstoffionenconzentration auf die Wirksamkeit und Biologie des Belebtschlammes Zentralblatt f. Bakt. Parasitenk. u. Infektionskrankheiten, 11, Abt. 86, 1932, 34—43.

36. Viehl K., Der Einfluss der Temperatur auf die biologische Abwasserreinigung, Gesundheitsingenieur 58 (36), 1935, 555—558.

37. Viehl K., Untersuchungen über das Wesen der Selbstreinigung und dekunstlichen biologischen Reinigung des Abwassers Zeitschrift f. Hygiene u. Infekr tionskrankheiten 119 (3), 1937, 383—412.

38. Viehl K., Der Einfluss des Sauerstoffgehaltes auf den biologischen Sauerstoffbedarf und auf die natürliche Selbstreinigung des Wassers so wie auf die Wirkungsweise des Belebtschlamms, Zeitschrt f. Hyg. u. Inf. 122 (5), 1940, 533—549.

39. Viehl K., Neuere Auffassungen und Erahrungen auf dem Gebiete des Schlammbelebungsverfahren, Schweiz. Zft. f. Hydrologie 19, 1957, 384—408.

40. Watson J. M., The Bionomics of Coprophilic Protozoa, Biol. Reviews 21 (3), 1946, 121—139.

Ц. И. РОГОВСКАЯ, М. Ф. ЛАЗАРЕВА
(ВНИИ Водгео)

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МИКРОФЛОРЫ АКТИВНЫХ ИЛОВ, ОЧИЩАЮЩИХ РАЗЛИЧНЫЕ СТОЧНЫЕ ВОДЫ

1. МИКРОБИОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА АКТИВНЫХ ИЛОВ

Санитарная техника давно уже использует способность микроорганизмов окислять в процессе жизнедеятельности органические соединения, содержащиеся в фекально-хозяйственной сточной жидкости, до углекислоты и воды.

В последние десятилетия советскими и зарубежными учеными доказано, что целый ряд веществ, в том числе относящиеся к группе токсичных, в определенных концентрациях может усваиваться микроорганизмами при соответствующих условиях среды. Полученные данные позволили применить биохимические методы очистки для обработки промышленных сточных вод, содержащих фенолы, высшие спирты, альдегиды, кетоны, органические кислоты и другие органические соединения. Однако при очистке промышленных сточных вод возник ряд трудностей, которых нет при очистке фекально-хозяйственных сточных вод, содержащих легко окисляемые органические соединения.

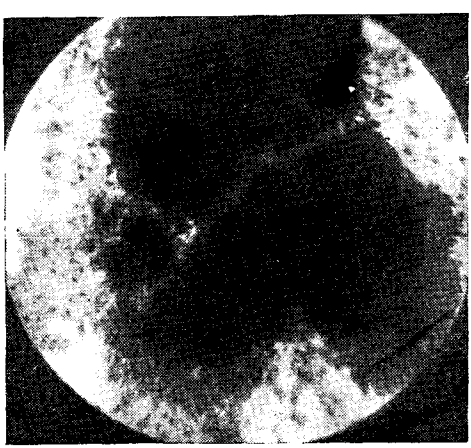


Рис. 1. Zoogloea (увеличение в 400 раз)

При нормальной работе аэротенка обычно активный ил представляет собой скопление бактерий — зооглей, среди которых обнаруживаются в незначительном количестве нити грибов, нитчатые бактерии, единичные бесцветные жгутиковые, различные виды корненожек, инфузорий, коловраток. Скопления бактерий имеют различную форму и консистенцию:

они встречаются в виде компактной или рыхлой массы неопределенной формы или в виде шарообразной (рис. 1—3).

При изменении условий среды форма бактериальных скоплений часто изменяется, появляются древовидные с широкими лопастями (рис. 4 и 5) или узкие плотные тяжи (рис. 6) в большом количестве развиваются нитчатые бактерии, в некоторых случаях грибы (рис. 7 и 8).

Проф. Н. А. Базякина [1], изучая очистку сточных вод, содержащих большое количество уксусной кислоты, получила ил, состоящий почти из чистой культуры Leuconostoc. Несмотря на прекрасный эффект очистки, работать с таким илом было невозможно, так как ил не отделялся от очищенной жидкости.



Рис. 2. Zoogloea, Epistylis, Podophrya (увеличение в 400 раз)

Наличие в иле большого количества зооглей с древовидно разветвленными тяжами или нитчатых бактерий и грибов также сопровождается плохим уплотнением активного ила, что создает большие трудности при эксплуатации сооружений и влечет за собой значительное повышение концентрации взвешенных веществ в очищенной жидкости.

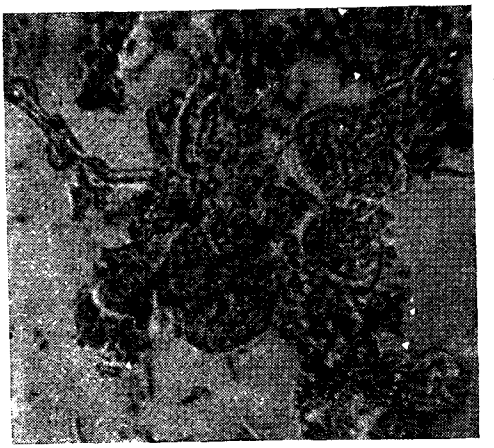


Рис. 3. Zoogloea (увеличение в 120 раз)

Многообразие процессов, вызываемых микроорганизмами при очистке промышленных сточных вод, содержащих различные органические загрязнители, обусловливается, повидимому, составом и количеством микрофлоры, химическим составом сточных вод, условиями среды (наличием кислорода, биогенных элементов, pH и т. д.), взаимоотношениями микробов как между собой, так и с более высоко организованными организмами (простейшими, коловратками и др.).

Все эти вопросы не получили должного освещения ни в отечественной, ни в зарубежной литературе. Вместе с тем бурное развитие промышленности и увеличивающееся количество про-

мышленных сточных вод все острее ставит вопрос о недопустимости сброса необработанных сточных вод в водоемы и о необходимости интенсифицировать процессы биохимической очистки.

В этих целях делались попытки добавлять в очистные сооружения специальные культуры бактерий и катализаторы. Однако искусственное заражение нашло очень ограниченное применение



Рис. 4. Zoogloea (увеличение в 600 раз)

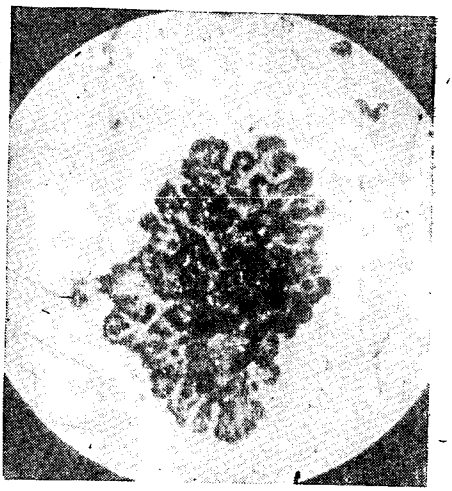


Рис. 5. Zoogloea (увеличение в 400 раз)

как вследствие сложности состава промышленных сточных вод, так и неизученности микрофлоры, принимающей участие в их очистке.

Известно, что некоторые организмы (бесцветные жгутиковые, инфузории, коловратки) могут служить показателями степени очистки промышленных сточных вод, а их состояние в какой-то мере характеризовать процесс, происходящий в сооружении [2, 3, 4]. Что же касается бактериальных скоплений, которым бесспорно принадлежит ведущая роль в очистке сточных вод, то до сих пор имеется очень немного данных относительно микрофлоры активного ила и биопленки.

Целью нашей работы было попытаться в какой-то мере осветить некоторые из затронутых вопросов, что, как нам кажется, позволит в дальнейшем интенсифицировать процесс очистки промышленных сточных вод.

Изучение микрофлоры активных илов. Изучением микрофлоры активного ила, очищающего фекально-хозяйственную сточную воду, занимался ряд исследователей. Баттерфильд [10], Хекелекиан и Литтман [11], Вотти [12], Мак Кинеей и Хорвуд [13], Мак Кинней и Вейхлайн [14]. Линн и Пауерс [15] исследовали микрофлору отдельных сооружений (полупроизводственного масштаба), очищающих фекальную воду совместно с фенольной водой. Из

аэротенка ими были выделены следующие микробы: Bacillus sphaericus, Pseudomonas crucivina, Achromobacter superficiale, Alcaligenes faecalis и помимо этого 10 штаммов было определено только до рода. Хемди, Шеррер, Вейзер, Шитс [16], производившие очистку фекальных вод с добавлением 400 *мг/л* фенола, выделили семь штаммов факультативно-анаэробных бактерий, разлагающих фенол. Выделенные формы были определены только до рода; как указывают авторы, преобладали бактерии рода Pseudomonas.

Первым этапом нашей работы было изучение микрофлоры активных илов, очищающих различные промышленные, а также и хозяйственно-фекальные сточные воды. Микробы выделялись из илов лабораторных моделей аэротенков-смесителей (рис. 9), а также из производственных сооружений. Модель предложена проф. Н. А. Базякиной. Количество поступающей жидкости регулировали перед воронкой *1*. В аэротенке *2* она мгновенно перемешивалась воздухом со всем объемом жидкости и ила. По выходе из аэротенка захваченный воздух выделялся наружу через воздухоотделитель *3*, а смесь ила и воды поступала в вертикальный отстойник 4, где ил находился меньше 10 мин. Он непрерывно откачивался эрлифтом *5* и поступал в воронку *6*, откуда переходил обратно в аэротенк. Воздух подавался снизу через пористую пластинку 7. Чтобы предотвратить забивание пластинки илом, устроен клапан *8*.

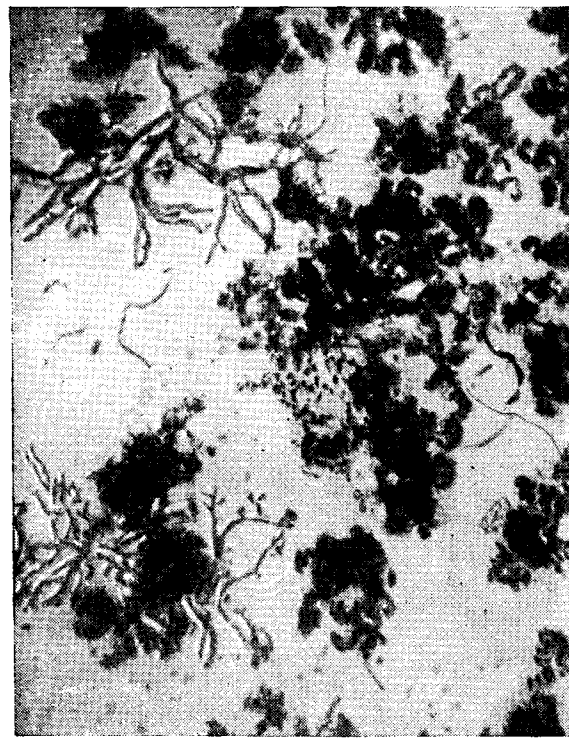


Рис. 6. Zoogloea, Zoogloea ramigera (увеличение в 400 раз)

Очистке в аэротенках подвергались указанные ниже сточные воды.

1. Фенольные сточные воды, получающиеся при термической переработке бурого угля и сланцев, после их дефенолляции бутилацетатом. Для этих сточных вод характерно наличие летучих и нелетучих фенолов (фенола, о-, м-, п-крезолов, ксилено-

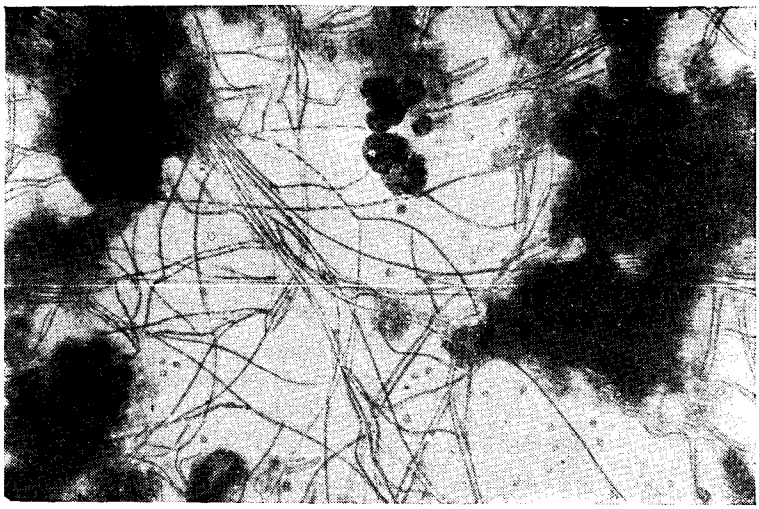


Рис. 7. Нитчатые бактерии (увеличение в 400 раз)

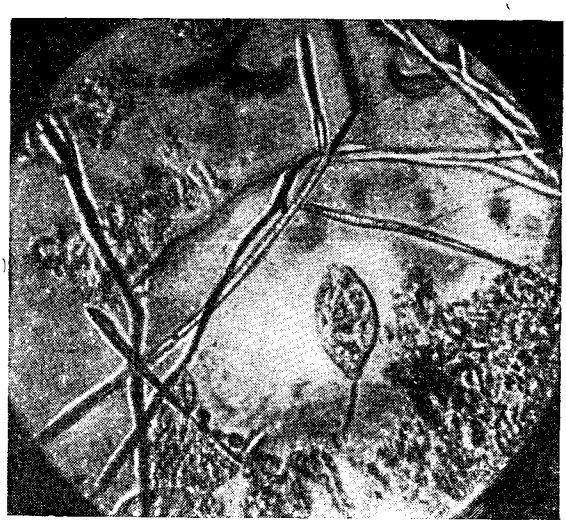


Рис. 8. Fungi Zooglea, Opercularia (увеличение в 400 раз)

лов, пирокатехина, резорцина и его гомологов), альдегидов, кетонов, жирных кислот, пиридиновых оснований, аммиака в свободном и связанном состоянии, а также сернистых соединений.

В лабораторных условиях сточные воды разбавлялись водопроводной водой и в сток добавлялась соль фосфорной кислоты из расчета 5 *мг/л* Р. На производственных сооружениях фенольные сточные воды очищались совместно с фекально-хозяйственными сточными водами города.

2. Искусственно составленный сток, содержащий: фенола 290 *мг/л*, резорцина 290 *мг/л*, соли аммония 20 *мг/л* N и фосфорной кислоты 5 *мг/л* Р.

3. Сточные воды, получающиеся при синтезе жирных кислот. Основными загрязнителями являются жирные кислоты с числом атомов углерода от одного до шести и соответствующие им альдегиды. Помимо органических загрязнителей, в стоке содержится большое количество сульфата натрия.

4. Сточные воды от регенерации резины, получающиеся на резино-регенераторных заводах в процессе девулканизации резины при 175—190° и давлении 12 *ат*. Сточные воды содержат жирные кислоты, большое количество веществ, экстрагирующихся эфиром, и очень незначительное количество летучих фенолов.

5. Фекально-хозяйственные сточные воды Москвы. Данные, характеризующие работу аэротенков в момент отбора проб ила, приведены в табл. 1.

Методика опытов была следующей. Иловую жидкость отбирали из аэротенков в стерильные пробирки емкостью 50 *мл*. После 30 мин. отстаивания жидкость сифонировали, а активный ил подвергали промывке, проводя его через ряд пробирок со стерильным физиологическим раствором.

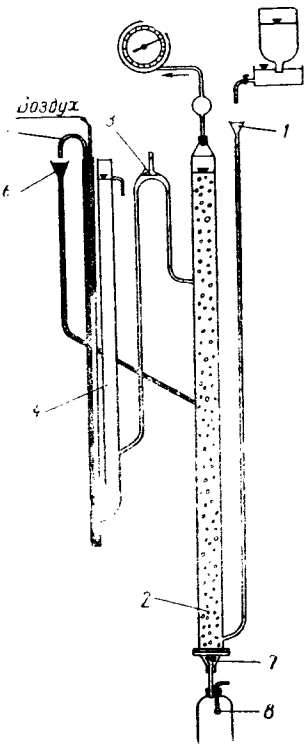


Рис. 9. Схема модели аэротенка-смесителя

В последней пробирке хлопья встряхивались на шюттель-аппарате в течение 20 мин., благодаря чему создавалась суспензия. 1 *мл* суспензии переносили в колбы со стерильной водой, из которых производили посев на твердые питательные среды (в начале работы делали посев на мясопептонный агар и спецагар, приготовляемый на изучаемой сточной воде, а в дальнейшем только на МПА, так как исследования пока-

зали, что на МПА вырастали те же виды и варианты микробов, что и на СПА).

Инкубацию вели при 20°. Колонии подсчитывали под лупой через 2 и 5 суток и подвергали, кроме того, микроскопированию. Характерные колонии выделяли с пластинок на косой агар. После проверки чистоты культуры и установления наличия слизистой капсулы производили идентификацию бактерий по определителям Красильникова [5] и Бердже [17]. Для идентификации брали однодневные культуры.

Из всех илов было выделено 100 штаммов бактерий, имеющих слизистую капсулу. Все штаммы были подвергнуты всестороннему исследованию с целью выявления их морфологических, культуральных и биохимических показателей.

В процессе идентификации оказалось возможным отнести ряд штаммов к одному и тому же виду. В результате число штаммов было доведено до 71, из которых 41 штамм был определен до вида и 30 до рода. Определить вид последних не представилось возможным вследствие отклонения их характеристик по одному или двум показателям от описания того или иного вида бактерий, приведенного в определителях. По-видимому, в условиях очистного сооружения произошло изменение некоторых физиологических свойств бактериальной клетки, вследствие чего появились новые варианты вида.

Микробиологическая характеристика илов приведена в табл. 2.

Все изученные илы содержат в своем составе представителей следующих родов бактерий: Pseudomonas, Bacillus, Bacterium, Sarcina, Micrococcus.

Помимо бактерий, в илах обнаружены грибы и дрожжи, идентификация которых будет проведена в дальнейшем.

Как видно из рис. 10, доминирующее положение занимает микрофлора рода Pseudomonas.

Характерным для всех илов является преобладание неспороносных грамотрицательных палочек (рис. 11). Все выделенные штаммы способны усваивать ту или иную форму минерального азота (рис. 12) и почти все штаммы обладают денитрифицирующей способностью (рис. 13). Отношение к сахарам различно (рис. 14). Глюкоза, сахароза и мальтоза усваиваются большим количеством микробов, лактозу ферментирует наименьший процент выделенных микробов. Наибольший процент микробов, ферментирующих углеводы с образованием кислоты, а также разлагающих крахмал, обнаружен в иле, очищающем фекально-хозяйственную сточную воду (рис. 13).

Все выделенные штаммы исследовались на способность окислять фенол и резорцин. Как видно из рис. 15, от 83 до 91% видов и вариантов микробов, выделенных из илов, очищающих фенольные сточные воды, окисляли фенолы. Окисляющие фенол микробы, выделенные из других илов, составляли от 45 до 68% общего числа видов и вариантов; как показали дальнейшие опыты, при

Таблица 1

Характеристика работы аэротенков в момент отбора проб ила для микробиологического исследования

Сточная вода	Период аэрации в час.	Концентрация активного ила в *г/л*	Иловой индекс	Показатели сточной воды											
				pH		$БПК_{полн}$ в *мг/л*		фенолы летучие в *мг/л* (C_6H_5OH)		фенолы нелетучие в *мг/л* (C_6H_5OH)		азот аммонийный в *мг/л* N		азот нитратный в *мг/л* N	
				неочищенной	очищенной	неочищенной	очищенной	неочищенной	очищенной	неочищенной	очищенной	неочищенной	очищенной	неочищенной	очищенной
Обесфеноленная от термической переработки:															
сланцев (разбавлена водопроводной водой)	12	3	60	8,2	7,5	378	18,2	86	0,4	110,8	20,5	142,7	16,8	0	101,6
бурого угля (разбавлена водопроводной водой)	12	3	55	7,8	7,4	416	10,8	72	0,4	56	20	280	185	0	147
бурого угля (совместно с бытовой водой города) . . .	19	2,9	72	8,4	8,15	590	28	115,2	0,85	305	38,5	405	269	0	0
Искусственно составленный сток, содержащий фенол, резорцин, и биогенные элементы .	12	3	50	7,8	7,5	623	14	290	0,11	290	0,1	24	1	0	6,6
От производства синтетических жирных кислот	24	3	32	7,8	8,2	400	16,9	—	—	—	—	30	6	0	17,6
От регенерации резины	12	3	68	7,2	7,5	406	15,9	11,9	0,36	—	—	23,4	1,9	0	15
Хозяйственно - фекальная	8	2	83	7,4	7,9	234	6,9	—	—	—	—	21	20	0	0

Таблица 2

Микробиологический состав активных илов, очищающих различные сточные воды

Название организмов	Сточные воды							Отклонение от характеристики вида, приведенной в определителе Н. А. Красильникова
	от термической переработки			искусственно составленный сток (фенол и резорцин)	от производства синтетических жирных кислот	от регенерации резины	хозяйственно-фекальная	
	сланцев	бурого угля	бурого угля совместно с бытовой водой					
B. aliphaticum liquefaciens (Tauszet Donath, 1930)	+р	—	—	+р	+р	—	+р	—
B. aliphaticum, var (Tausz et Peter, 1919)	—	—	—	—	+т		—	Отношение к углеводородам и парафиновым соединениям неизвестно
B. aerogenes (Chester, 1897) .	—	—	—	—	—	—	+т	—
B. cloacae (Lehman et Neuman, 1896)	—	—	—	—	—	—	+т	—
B. freundii, var. (Braak, 1928)	—	—	—	—	—	—	+т	Среды с сахарами подкисляет без газообразования
Bac. albolactis (Migula, 1900)	+р	—	—	+р	+р	—	+р	—
Bac. cereus (Frankland, 1887)	+р	+р	+р	—	—	—	—	—
Bac. filaris (Migula, 1900) .	—	—	—	—	+р	—	—	—
Bac. virgatus (Kern, 1897) .	—	+т	—	—	+т	+т	—	—
Bac. natans (Kern, 1901) . .	—	—	+р	—	—	—	—	—
Ps. caudatus (Wright Conn, 1919)	+р	—	—	+р	+р	—	+р	—
То же, var. I	+т	—	—	—	—	+т	—	Не разжижает желатину
» » II	—	+р	—	+р	—	—	—	Не гидролизует крахмал
» » III	—	—	—	+р	+р	+р	—	Желтый пигмент образуется только на картофеле, восстанавливает нитраты до нитритов

Продолжение табл. 2

Название организмов	Сточные воды							Отклонение от характеристики вида, приведенной в определителе Н. А. Красильникова
	от термической переработки			искусственно составленный сток (фенол и резорцин)	от производства синтетических жирных кислот	от регенерации резины	хозяйственно-фекальная	
	сланцев	бурого угля	бурого угля совместно с бытовой водой					
Ps. dacunhae (Gray et Thornton, 1928)	+р	+р	+р	—	+р	+р	+р	—
Ps. dacunhae var. I	+р	+р	—	—	—	—	—	Разжижает желатину
» » II	+р	—	—	+р	+р	—	—	Разлагает крахмал
» » III	—	—	—	—	—	+т	—	Фенол не разлагает
Ps. coadunata, var. I (Wright, 1894)	—	—	—	—	—	—	+т	Восстанавливает нитраты
Ps. coadunata, var. 2 (Wright, 1894)	—	—	—	—	—	—	+т	Восстанавливает нитраты и не образует индол
Ps. denitrificans (Bergey, 1923)	+р	—	+р	—	—	+р	—	—
Ps. desmolyticum (Gray et Thornton, 1928)	+р	—	+р	—	—	+р	—	—
То же, var.	—	—	—	—	—	+р	—	Разлагает только нелетучие фенолы (резорцин)
Ps. fluorescens (Migula, 1895)	+р	—	—	+р	+р	—	+р	—
Ps. fluorescens, var. I . .		—	—	—	—	—	—	Флюоресцирующий пигмент в окружающую среду не выделяет
То же, var II	—	+р	—	—	+т	—	—	Среды с сахарами не подкисляет
» var III	—	—	—	—	—	+т	—	Подкисляет только среду с сахарозой
Ps. melochlora (Winkler et Schröter, Migula, 1900) . . .	—	—	—	—	—	—	+р	—

Продолжение табл. 2

Название организмов	Сточные воды							Отклонение от характеристики вида, приведенной в определителе Н. А. Красильникова
	от термической переработки			искусственно составленный сток (фенол и резорцин)	от производства синтетических жирных кислот	от регенерации резины	хозяйственно-фекальная	
	сланцев	бурого угля	бурого угля совместно с бытовой водой					
Ps oleovorans (Lee et Ghandler, 1941)	—	—	—	+т	+т	—	—	—
Ps. oleovorans, var.	—	—	—	—	+т	—	—	Не разлагает крахмал
Ps. rathonis (Gray et Thornton, 1928)	—	—	+т	—	+р	+т	—	—
То же, var.	—	—	—	+р	—	—	—	Разжижает желатину
Ps. pavonacea var.	—	—	—	—	+р	—	—	Восстанавливает нитраты
Ps. liquefaciens, var (Migula, 1900)	—	—	—	—	—	+т	—	Восстанавливает нитраты, кислотообразование только на глюкозе
Ps. mycophaga, var.	—	—	—	—	—	+т	—	Отношение к мицелию гриба не установлено
Ps. fermentans, var. (Wolzogen, Kühr, 1932)	—	—	—	—	—	—	+р	Среды с сахарами подкисляет без газообразования
Ps. sp.	—	—	—	—	—	+т	—	—
S. albida (Gruber, 1895)	—	—	—	—	—	—	+р	—
S. albida, var.	—	+р	—	—	—	—	—	Среды с сахарами не подкисляет
S. subflava (Ravenel, 1896)	+р	—	+р	+р	+р	—	—	—
Micrococcus Sp.	—	—	—	—	—	—	+р	—
Fungi	—	+р	—	+р	+р	+р	—	—
Saccharomyces	—т	—	—	—	—	—	+р	—

Примечание. т — толерантны к фенолу; р — разлагают фенол.

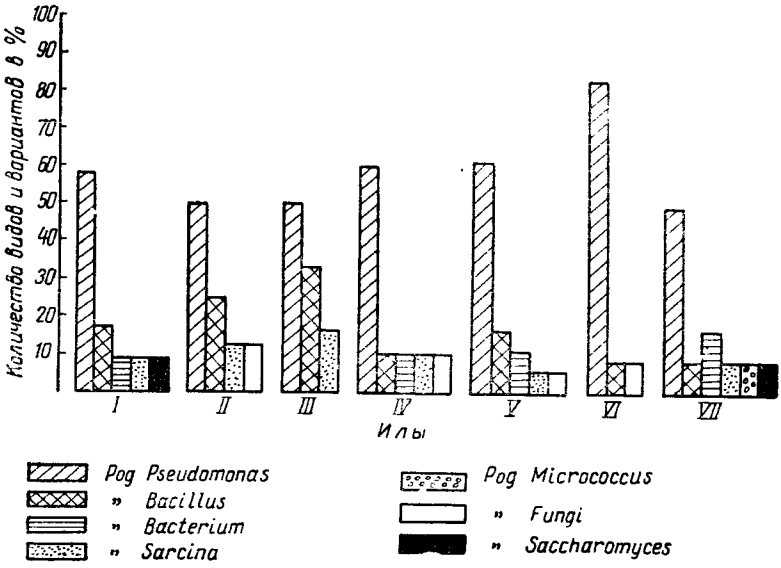


Рис. 10. Состав микрофлоры активных илов в родовых систематических единицах

I — ил, очищающий сточную воду от термической переработки сланцев; *II* — ил, очищающий сточную воду от термической переработки бурого угля; *III* — ил, очищающий сточную воду от термической переработки бурого угля совместно с бытовой сточной водой; *IV* — ил, очищающий искусственно составленный сток (фенол и резорцин); *V*—ил, очищающий сточную воду от производства синтетических жирных кислот; *VI* — ил, очищающий сточную воду от регенерации резины; *VII* — ил, очищающий бытовую сточную воду (Люблинская станция аэрации)

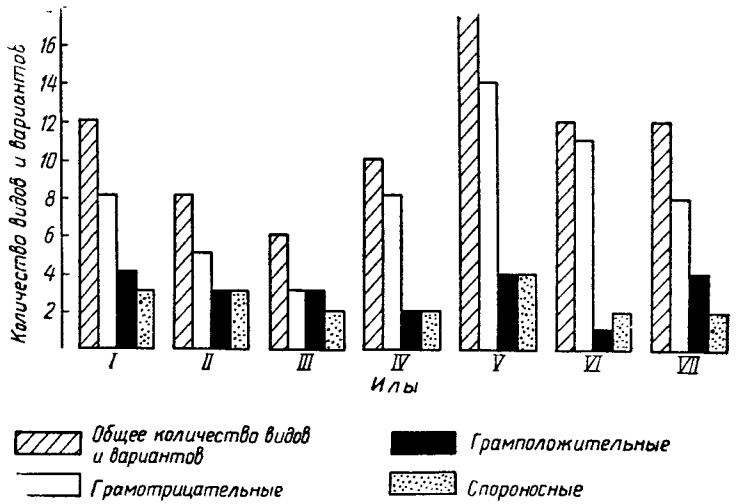


Рис. 11. Культуральная характеристика микробов, выделенных из активных илов

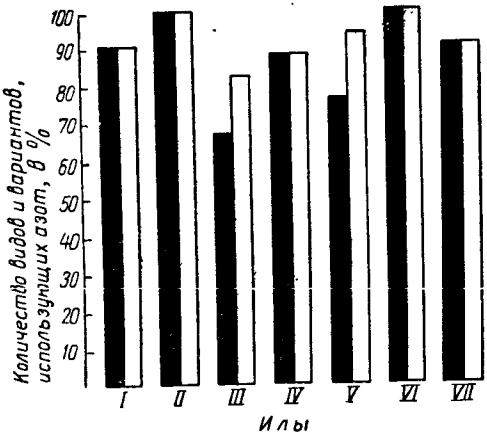


Рис. 12. Отношение микробов, выделенных из активных илов, к различным источникам азота

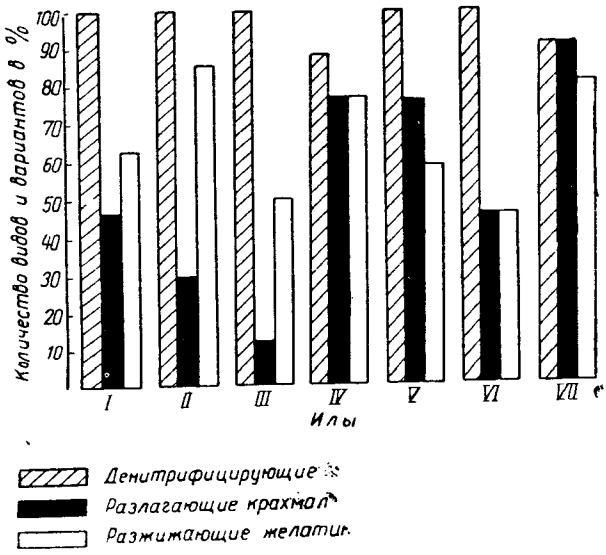


Рис. 13. Количество видов и вариантов микробов, денитрифицирующих, разлагающих крахмал и разжижающих желатин, в %

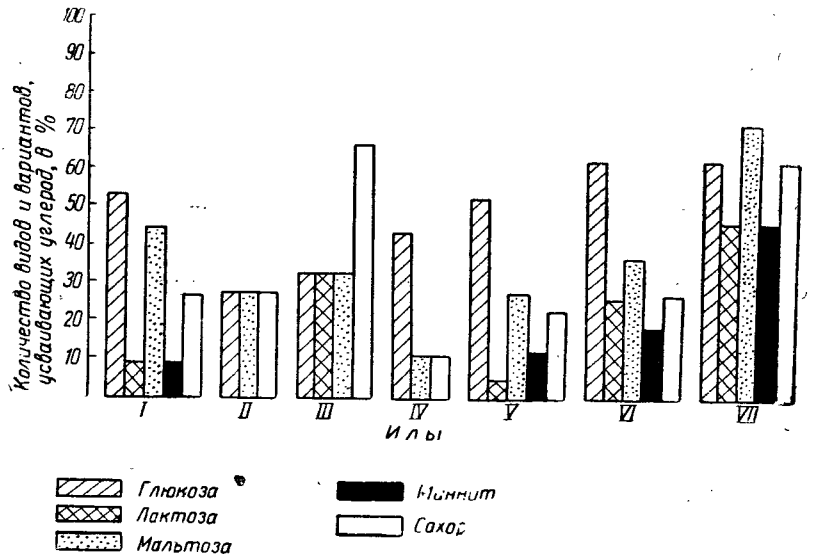


Рис. 14. Отношение микробов, выделенных из активных илов, к различным источникам углерода

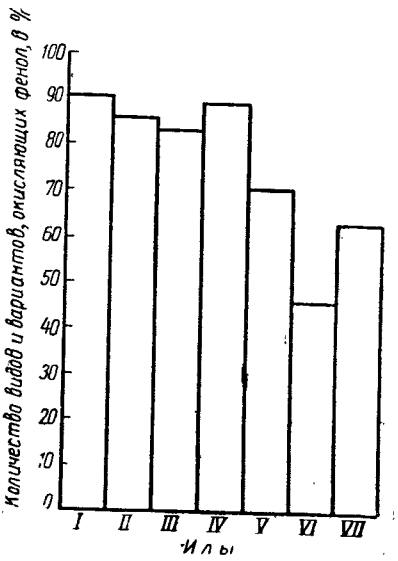


Рис. 15. Количество видов и вариантов фенолразрушающих микробов в % в илах, очищающих различные сточные воды

адптации микробов к фенолам процент этот значительно повышался.

Из приведенных данных видно:

1) изучавшиеся активные илы состоят из различных видов бактерий, встречающихся в воде и почве;

2) микрофлора илов характеризуется незначительным разнообразием, а также наличием общих видов; доминирующее положение занимает микрофлора рода P-eudomo a-;

3) окисление фенолов присуще многим видам микробов.

2. СПОСОБНОСТЬ ВЫДЕЛЕННЫХ ШТАММОВ ОБРАЗОВЫВАТЬ ХЛОПОК АКТИВНОГО ИЛА И ИХ БИОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Задачей санитарной техники является не только очистка сточных вод, но и отделение очищенной жидкости от всей массы организмов, ведущих процесс. Поэтому одним из условий работы сооружений при биохимической очистке сточных вод является образование хлопка активного ила, способного к быстрому осаждению. До работ Мак Кинней и др. считалось, что свойство образовывать хлопок активного ила присуще лишь Zoogloea ramigera.

Мак Кинней и др. [13—14] выделили из ила, очищающего хозяйственно-фекальную сточную жидкость, целый ряд бактерий, способных образовывать хлопок активного ила. Этот активный ил снижал БПК стока, близкого по своему составу хозяйственно-фекальным водам, на 66—88%. На основании проведенных работ авторы пришли к выводу, что флокуляция является общим свойством бактерий, а не ограничена одним видом.

Для выяснения значения выделенных нами штаммов в формировании хлопка активного ила был поставлен ряд опытов. Схема опытов была следующей. Микроаэратор емкостью 0,5 *л* заполняли стерильной сточной жидкостью, предварительно профильтрованной и разбавленной водопроводной водой до БПК=250÷—400 *мг/л*. Среда имела pH=7,5÷8,2. Инокуляция производилась 1 *мл* бактериальной суспензии[1], образованной отдельными культурами бактерий или смесью их. Количество микробов в 1 *мл* взвеси колебалось от $136 \cdot 10^6$ до $228 \cdot 10^6$. Жидкость в микроаэраторах подвергали непрерывной аэрации стерильным воздухом. Среду обновляли через 1—2 суток.

Наблюдения вели как за образованием хлопьев активного ила, определяя сухой вес ила на мембранных фильтрах и общее число бактерий с раздельным учетом живых и мертвых клеток [6], так и за изменением химического состава среды (pH, БПК, фенолы и др.).

Уже через сутки все выделенные штаммы образовывали хлопочки ила размером от 1 до 20 *мк*. Количество таких хлопочков

[1] Для приготовления суспензии бактериальный налет двухсуточной культуры осторожно смывали стерильной водопроводной водой, затем жидкость тщательно взбалтывали.

колебалось от 4,5 до 6,6 млн. в 1 *мл* иловой жидкости. Через двое суток появились зооглейные скопления, имеющие размер до 100 *мк*, а количество хлопочков возросло от 5,6 до 12,4 млн. в 1 *мл*. Через 5 суток размер зооглейных скоплений колебался от 1 500 × 3 500 *мк* до 2 100 × 3 950 *мк*. Хлопочек состоял из большого числа многослойно расположенных бактериальных клеток, включенных в слизь. Толщина слизистой капсулы колебалась от 60 до 70 *мк*. Скопления были плотные, в отдельных случаях имелись широкие или узкие выросты. Отдельных бактериальных клеток в поле зрения почти не встречалось. Хлопок хорошо отделялся от очищенной жидкости.

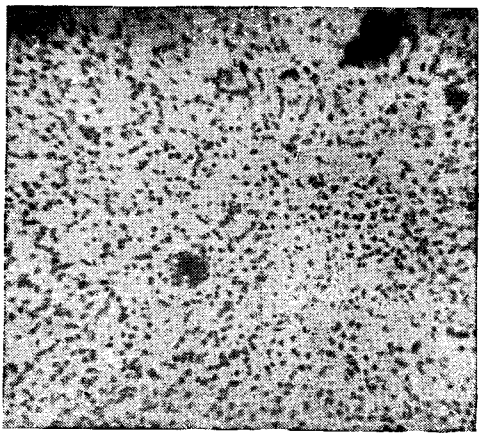


Рис. 16, *а*. Отдельные стадии образования хлопка активного ила

На рис. 16 *а*, *б*, *в* представлены отдельные стадии образования хлопка.

Для изучения биохимической активности илов, полученных как из одной культуры, так и из смеси культур, был проведен ряд опытов. Методика опытов сводилась к следующему. В микроаэратор, содержащий 1 *л* стерильной промышленной сточной воды, вводили активный ил определенной концентрации, иловую жидкость аэрировали различные периоды времени, а затем аэрацию прекращали; после 30 мин. отстаивания жидкость сифонировали и использовали для химического анализа, а активный ил заливали свежей сточной водой. В некоторых случаях этот же активный ил использовали без предварительной адаптации для очистки сточных вод иного состава.

Опыты дали следующие результаты.

1. Илы, образованные отдельными культурами бактерий и смесью культур, способны окислять органические соединения, содержащиеся в изучаемых промышленных сточных водах.

2. Ил, образованный смесью культур, окисляет органические соединения, содержащиеся в промышленных сточных водах, полнее, чем ил, образованный одной культурой. Это соответствует природным условиям, где все биохимические превращения осуществляются ассоциациями бактерий и именно вследствие этого происходит быстрая и полная минерализация органических веществ.

3. Выделенные микробы характеризуются разнообразием типов обмена веществ. Активный ил, очищающий фенольные сточные воды, давал положительный результат очистки сточных вод

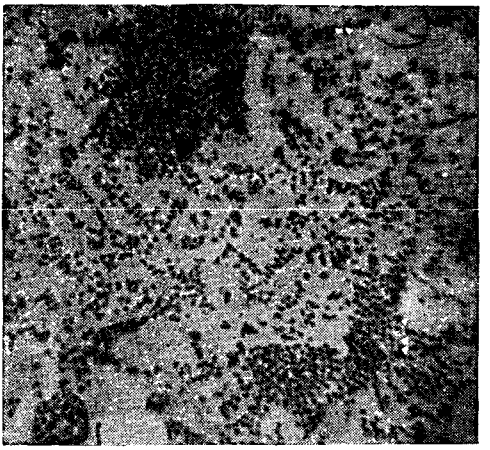


Рис. 16, *б*. Отдельные стадии образования хлопка активного ила



Рис. 16, *в*. Отдельные стадии образования хлопка активного ила

от синтеза жирных кислот и наоборот ил, очищавший сточную воду от регенерации резины, снижал концентрацию растворенных органических веществ сточной воды от синтеза жирных кислот и фенольных сточных вод.

4. При адаптации микробов к сточным водам эффект очистки увеличивается.

5. Летучие фенолы окисляются легче, чем многоатомные фенолы.

Результаты отдельных опытов, иллюстрирующих вышесказанное, приведены в табл. 3—6.

Таблица 3

Окислительная работа 1 *г* ила (сухой вес) за сутки

Сточная вода	Ил образован смесью культур	Ил образован культурой Pseudomonas caudatus
	окислено в *мг* O_2 (по $БПК_5$)	
Обесфеноленная от газификации:		
сланцев	55,5	35,3
бурого угля	119,6	86,2
От синтеза жирных кислот	274	156

Таблица 4

Очистка обесфеноленной сточной воды от газификации бурого угля активным илом, ранее очищавшим сточную воду от производства синтетических жирных кислот

Время наблюдений	Концентрация активного ила в *г/л*	$БПК_{полн}$ в *мг/л*	Снижение в %	Фенолы летучие (C_6H_5OH)		Фенолы нелетучие (C_6H_5OH)	
				в *мг/л*	снижение в %	в *мг/л*	снижение в %
В начале опыта	—	279	—	55,9	—	78,3	—
Через 2 суток	1,7	40,8	85	8,2	85,4	54,9	29

Таблица 5

Очистка сточной иоды от производства жирных кислот активным илом, очищавшим ранее обесфеноленную сточную воду от газификации бурого угля

Время наблюдений	Концентрация активного ила в *г/л*	$БПК_{полн}$ в *мг/л*	Снижение в %	Жирные кислоты CH_3COOH	
				в *мг/л*	снижение в %
В начале опыта	0,8	242,8	—	4,9	—
Через 2 суток	—	7,8	96,8	0,3	94

Таблица 6

Очистка сточных вод от синтеза жирных кислот активным илом, очищавшим ранее сточную воду от регенерации резины

Время наблюдений	Концентрация ила в *г/л*	$БПК_{10}$ в *мг/л*	Снижение в %	Жирные кислоты (CH_3COOH)	
				в *мг/л*	снижение в %
До адаптации					
В начале опыта	1,12	229,5	—	96,5	—
Через 2 суток	—	58,7	74	18	81,4
После адаптации					
В начале опыта	1,06	400	—	180	—
Через 2 суток	—	51,6	87	6	96,6

3. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ УЧЕТ БАКТЕРИЙ, ОБРАЗУЮЩИХ ХЛОПОК АКТИВНОГО ИЛА

Концентрация активного ила является одним из факторов, регулирующих биохимическую очистку промышленных сточных вод. Существующий до настоящего времени прием учета бактериальной массы (активного ила) по сухому весу или по объему не всегда правильно характеризует истинное количество микробов. В ряде случаев концентрация активного ила обусловливается не микробами, а наличием взвешенных веществ, содержащихся в сточной жидкости; в некоторых случаях ил состоит из большого количества мертвых клеток, что также не может быть отражено химическим анализом.

По нашим наблюдениям, при нормальной работе аэротенка на полную очистку количество живых элементов бактериальной взвеси[1] колеблется от 90 до 97%; при прекращении аэрации на 10 час. количество живых клеток составляет всего 50%, хотя сухой вес ила остается почти без изменений. По-видимому, наиболее правильно учитывать концентрацию активного ила по количеству живых микробов в 1 *мл* жидкости.

Но, к сожалению, до сих пор нет точного метода количественного учета бактерий в хлопочке активного ила. Количественный учет микробов путем непосредственного микроскопирования не представляется возможным. Подсчет колоний, выросших на твердых питательных средах (на МПА, желатине), не отражает истинной картины, так как в этом случае скопление бактерий учитывается как одна клетка; кроме того, имеются такие виды, которые не растут на МПА и МПЖ.

[1] Под бактериальной взвесью мы подразумеваем отдельные бактериальные клетки и хлопочки ила.

Для количественного учета бактерий, образующих активный ил, необходимо предварительное раздробление хлопочка ила на отдельные бактериальные клетки. Мы пытались раздробить хлопок следующими способами:

1) обрабатывали ил стерильным физиологическим раствором;

2) встряхивали на шюттель-аппарате в течение 20 мин.;

3) обрабатывали хлопочки химическими реагентами — соляной и серной кислотами (при pH = 4) и едким натрием (при pH = 9) [7];

4) обрабатывали кислотами и щелочью с последующим встряхиванием на шюттель-аппарате.

Для исследования брали активный ил, отстоенный в течение 30 мин. До и после обработки ила подсчитывали количество бактерий методом пластинок и прямым счетом, учитывая как живые, так и мертвые бактериальные клетки [6].

К сожалению, ни один из испробованных нами методов не дал полного раздробления хлопка ила. Обработка ила соляной кислотой с последующим встряхиванием хотя и способствует раздроблению хлопка, но приводит вместе с тем к временному угнетению сапрофитной микрофлоры и к отмиранию других групп микробов (учитываемых методом прямого счета).

Обработка ила серной кислотой гибельна для микрофлоры, учитываемой как методом пластинок, так и прямым методом. Встряхивание ила в среде, подщелоченной едким натрием, приводит к раздроблению хлопочка ила, не оказывает бактерицидного действия на сапрофитную микрофлору, но вызывает отмирание тех групп микробов, которые не учитываются методом пластинок.

Для количественного учета микробов в активном иле мы остановились на применении встряхивания на шюттель-аппарате в течение 20 мин., так как этот прием дает примерно такой же эффект раздробления хлопка, как и при встряхивании с реагентами, при значительно меньшем количестве мертвых клеток.

Ввиду того, что не удалось полностью раздробить хлопок, за единицу счета мы принимали как отдельные бактериальные клетки, так и хлопочки различной крупности.

В табл. 7 приводятся наши данные, а также результаты количественного учета бактерий в илах, очищающих хозяйственно-фекальную сточную воду, полученные Ремезовой [8] методом прямого счета по Виноградскому (хлопок ила никакой обработке не подвергался) и Кузнецовым [9], применившим для учета бактерий метод Германова (без промывки активного ила раствором 2 N NaCl).

Как видно, количество бактерий, полученные нами при встряхивании ила, значительно превышают приводимые Т. С. Ремезовой, но они также занижены и им нельзя придавать абсолютного значения. Эти цифры могут быть использованы лишь при сравнении работы различных очистных станций. Разработку метода количественного учета бактерий, образующих активный ил, необходимо продолжить.

Таблица 7

Количество элементов бактериальной взвеси* в 1 г сухого ила (прямой метод счета)

Ил	Количество бактерий по данным авторов		Общее количество бактерий по данным	
	общие	живые	Т. С. Ремезовой	С. И. Кузнецова
№ 1	$17 \cdot 10^{10}$—$15 \cdot 10^{11}$	$72 \cdot 10^{9}$ —$70 \cdot 10^{10}$	$26 \cdot 10^{8}$—$27 \cdot 10^{9}$	$68 \cdot 10^{10}$
№ 2	$19 \cdot 10^{11}$—$38 \cdot 10^{11}$	$16 \cdot 10^{11}$—$35 \cdot 10^{11}$	—	$1 \cdot 10^{12}$
№ 3	$8 \cdot 10^{11}$—$2 \cdot 10^{12}$	$18 \cdot 10^{10}$—$6 \cdot 10^{11}$	—	$2 \cdot 10^{12}$

* Под элементами бактериальной взвеси мы подразумеваем сумму отдельных бактериальных клеток и хлопочков.

4. ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИОЛОГИЧЕСКИХ ГРУПП МИКРОБОВ, ВЕДУЩИХ ПРОЦЕСС ОЧИСТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД

Регулирование жизнедеятельности микроорганизмов (активного ила) является необходимым условием интенсификации процессов очистки сточных вод.

Одним из путей достижения этого, по-видимому, может быть установление состава и основных физиологических групп бактерий, ведущих процесс, и создание для них соответствующих условий.

Первая попытка подойти к решению этой задачи была предпринята при изучении илов, очищавших сточную воду от термической переработки бурого угля.

Учитывались следующие физиологические группы микробов: сапрофитные, гнилостные, нитрифицирующие (1-й и 2-й фаз), денитрифицирующие, сульфатредуцирующие, разжижающие желатину, разрушающие фенол и резорцин.

Инкубация посевов производилась при 20°. Сапрофитная микрофлора учитывалась на мясо-пептонном агаре и мясо-пептонной желатине. Колонии подсчитывались через 2, 5 и 15 суток.

Гнилостные микробы учитывались посредством посева ила в мясо-пептонный бульон. Об образовании сероводорода и аммиака судили по почернению свинцовой и посинению лакмусовой бумажек.

Для количественного учета нитрифицирующих бактерий 1-й и 2-й фаз были использованы среды Виноградского, денитрифицирующих — среда Гильтея, сульфатредуцирующих — среда Таусона.

Бактерии нитрифицирующие, денитрифицирующие, сульфатредуцирующие и разрушающие фенол и резорцин, учитывались методом титра, т. е. внесением разных количеств посевного материала (10^{-2}; 10^{-3}; 10^{-4}; 10^{-5}; 10^{-6}; 10^{-7} *мл* и т. д.) в соответствующие питательные среды с последующей регистрацией развивающихся в

них микробов по данным микробиологического и химического анализов. Результаты анализов даны в табл. 8 и 9.

Таблица 8

Характеристика микрофлоры активных илов по физиологическим группам

Физиологические группы бактерий	Число бактерий в 1 *г* сухого ила в млн. в аэротенках			
	с регенератором		без регенератора	
	№ 1	№ 2	№ 1	№ 2
Сапрофиты:				
на МПА	5 710	15 285	1 800	4 625
на МПЖ	—	18 857	—	4 100
Разжижающие желатину	—	3 140	—	1 000
Гнилостные, образующие:				
H_2S	0,1	0,07	0,08	0,06
NH_3	1 400	714	830	6 000
Нитрофицирующие:				
1-я фаза[1]	—	7 000	—	6 300
нитриты[2]	—	714	—	630
2-я фаза[1]	—	7 000	—	6 200
нитраты[3]	—	7	—	6
Денитрифицирующие	0,1	7	0,08	6
Сульфатредуцирующие	0,1	0,007	0,08	0,0006
Окисляющие феиол	1 400	100	830	100
Окисляющие резорцин	14	1 000	8	100

[1] Бактерии обнаружены при микроскопировании, по химическим анализам нитриты и нитраты не определяются.
[2] С реактивом Грисса обнаружены нитриты.
[3] После разрушения нитритов мочевиной в кислой среде обнаружены нитраты.

Таблица 9

Технологические данные работы аэротенков в момент отбора проб

Показатели	Аэротенки			
	с регенератором		без регенератора	
	№ 1	№ 2	№ 1	№ 2
Период аэрации в час.	15	10	15	10
pH неочищенной воды	8,9	9	8,8	8,7
pH очищенной воды	6,7	6,7	5,9	6,7
$БПК_{полн}$ неочищенной воды в *мг/л*	450	450	390	390
Стабильность очищеной воды в %	>99	>99	>99	>99
Фенолы летучие:				
неочищенной воды в *мг/л*	8	30	—	23
очищенной в *мг/л*	0,6	0,07	—	0,07
Фенолы нелетучие:				
неочищенной воды в *мг/л*	61,5	141	—	106
очищенной в *мг/л*	14,5	13	—	9
Азот нитратов очищеиной воды в *мг/л*	222	268	253	253
Иловый индекс	100	228	100	254

Из табл. 8 видно, что из изученных нами физиологических групп бактерий наибольшим количеством представлена сапрофит-

ная микрофлора, в том числе окисляющая фенол, и нитрифицирующие бактерии.

Полученных данных, конечно, недостаточно, чтобы можно было сделать какие-то практические выводы.

Нам хочется привлечь внимание микробиологов, работающих в области очистки промышленных сточных вод, к поставленным здесь вопросам, чтобы совместными усилиями ускорить разрешение задачи интенсификации работы очистных сооружений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Базякина Н. А., Очистка концентрированных промышленных сточных вод, Госстройиздат, 1958.

2. Калабина М. М., Применение биологического метода для оценки работы очистных сооружений. Труды Института сооружений, вып. 3, 1930.

3. Калабина М. М., Роговская Ц. И., Биологический контроль за сооружениями. Сборник «Исследования в области очистки буроугольных и торфяных газогенераторных вод», ОНТИ, 1934.

4. Роговская Ц. И., Биохимическая очистка сточных вод канифольно-экстракционных заводов, Сборник «Очистка промышленных сточных вод», Госстройиздат, 1957.

5. Красильников Н. А., Определитель бактерий и актиномицетов, Изд. Академии наук СССР, 1949.

6. Лазарева М. Ф., Прямой счет бактерий при решении задач технической микробиологии. Информационные материалы ВНИИ Водгео, 1953.

7. Струминская Е. В., Зооглейные бактерии мезосапробной и полисапробной зон. Косматая зооглея., «Микробиология», т. VIII, вып. 2, 1939.

8. Ремезова Т. С., Бактериальное население активного ила как основной фактор работы аэротенков. Сообщение I. Рефераты научно-исследовательских работ за 1944 г. Отдел биологических наук, Изд. Академии наук СССР, 1945, стр. 66.

9. Кузнецов С. И., Сравнение потребления кислорода активным илом шести подмосковных станций аэрации, «Микробиология», т. XV, вып. 2, 1946.

10. Butterfield C. T. Studies o sewage purification. II. A zoogloea forming Bacterium isolated from Activated Sludge, Public Health Reports, vol. 50, 1935

11. Heukelekian H., Littman M. L. Morphological and Biochemical Studies of Zoogloeap Organ smus, Sewage Works Journ, vol. XI, № 5, 1939.

12. Wattie E., Cultiu al cha acteris'ics of zoogloeae forming Bacter a isolated from Activated Sludge and trinc'ing Filters, Public Health Reports, vol. 57, 1943.

13. Ross E., Mc. Kinney and Horwood M. P. A fundamental Approach to the Activated Sludge process, A ,flock producing Bacteria, Sewage and Industrial Wastes, vol. 24, № 2, 1952.

14. Ross E. Mc. Kinney and Weichlein R. G., Isolation of flock Producing Bacter a from Activated Sludge, Appl. Microbiol., vol. I, № 5, 1953.

15. Lynn G. E., Powers T. J., Bacterial Studies in oxidation of Phenolic Wastess, Sewage and Industrial Wastes, vol. 27, № 1, 1955.

16. Hamdy M. K., Sherrer E. L., Weiser H. H., Sheets W. D., Microbiological Factors in the Treatment of Phenolic Wastes, Appl. Microbiol., vol. 2, № 3, 1954.

17. Bergey D. Bergey's manual of Determinative Bacteriology, London, 1939; Manual of Determinative Bacteriology, 1—6th ed., Baltimore, 1923—1948.

Ю. Ю. ЛУРЬЕ и В. Е. ГЕНКИН
(ВНИИ Водгео)

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ И КАТОДНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ДЛЯ ОЧИСТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД

В связи с ограниченностью, а в ряде случаев и с значительной стоимостью реагентов, применяемых для очистки промышленных сточных вод, возникает вопрос о применении электрического тока для очистки некоторых видов этих вод.

Работа, проведенная в Институте Водгео, имела целью выяснение возможности и экономической целесообразности электрохимического окисления на аноде цианистых и некоторых других соединений, содержащихся часто вместе с цианидами в промышленных сточных водах (роданиды, фенолы), а также возможности электрохимического восстановления на катоде тринитросоединений с последующим окислением на аноде полученных продуктов восстановления.

1. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЦИАНИСТЫХ И РОДАНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

При электролизе водных растворов, содержащих цианистые соединения, у анода происходит следующий процесс:

$$CN^- + 2OH^- - 2\bar{e} \rightarrow CNO^- + H_2O.$$

Полученные цианат-ионы в дальнейшем гидролизуются с образованием нетоксичных аммонийных и карбонатных ионов:

$$CNO^- + 2H_2O \rightarrow NH_4^+ + CO_3^{=}.$$

Одновременно на аноде в небольшой степени имеет место дальнейший процесс окисления цианат-ионов:

$$2CNO^- + 4OH^- - 6\bar{e} \rightarrow 2CO_2 + N_2 + 2H_2O.$$

Кроме того, на аноде происходит разряд гидроксильных ионов с образованием газообразного кислорода:

$$4OH^- - 4\bar{e} \rightarrow O_2 + 2H_2O.$$

Опыты по анодному окислению цианистых и роданистых соединений проводились на искусственно приготовленных водных щелочных растворах KCN и водных растворах KCNS, а также на сточных водах Золотушинской рудообогатительной фабрики и Московского автомобильного завода имени Лихачева (гальванический цех).

Концентрация CN^--ионов в искусственно приготовленных растворах, а также в сточных водах составляла от 15 до 250 *мг/л*. Опыты проводились в открытых электролитических ваннах без диафрагмы при комнатной температуре. С целью лучшей диффузии ионов производилось механическое перемешивание электролита, а также перемешивание с помощью сжатого воздуха. Электрохимическое окисление цианидов проводилось на анодах из платины, графита, никеля, нержавеющей стали, магнетита.

Первоначальные опыты, проведенные при плотности тока 1—6 *а/дм*^{2}, показали, что эффективное окисление CN^--ионов имело место на всех перечисленных анодных материалах. Однако для электрохимического окисления цианидов в щелочной среде целесообразнее всего применять аноды из графита и магнетита, так как эти материалы меньше других подвержены коррозии и не приводят к дополнительному загрязнению обрабатываемых сточных вод ионами металлов. Аноды из никеля возможно применять, если в сточной воде отсутствуют хлорид-ионы.

Так как в проведенных опытах величина выхода по току была весьма мала (2—4%), а затраты электроэнергии на окисление цианидов довольно значительны, то с целью улучшения этих показателей процесса в дальнейшем опыты проводились при небольших плотностях тока (0,1 — 0,5 *а/дм*^{2}). Опыты показали, что несмотря на некоторое увеличение времени обработки растворов, удалось существенно повысить выход по току (до 30—35%), а также значительно снизить удельный расход электроэнергии (до 0,01—0,012 *квт-ч* на 1 *г* CN^-).

За 4—5 час. электролиза содержание цианидов в растворах снижалось от 250 до нескольких *мг/л* CN^-. Опыты показали также, что по мере уменьшения концентрации CN^--ионов в растворе скорость процесса электрохимического окисления этих ионов на аноде постепенно снижается. Результаты опытов представлены в табл. 1 и на рис. 1.

Следующая серия опытов по электролизу водных растворов KCN была проведена в присутствии хлористого натрия.

Разложение хлористого натрия при электролизе в водных растворах также приводит к окислению CN^--ионов выделяющимся на аноде хлором (быть может, атомарный) по уравнениям:

$$2Cl^- - 2\bar{e} \rightarrow 2Cl;$$

$$CN^- + 2Cl + 2OH^- \rightarrow CNO^- + 2Cl^- + H_2O,$$

а также

$$2CNO^- + 6Cl + 4OH^- \rightarrow CO_2 + N_2 + 6Cl^- + 2H_2O.$$

Таблица 1

Электролиз водных растворов KCN

№ п/п	Напряжение на ванне в *в*	Плотность то *а/дм²*	Продолжительность опыта в час.	Концентрация CN^- в растворе в *мг/л*	Выход по току в %	Расход электроэнергии в *квт-ч* на 1 *г* CN^-
1	1,7	0,1	0 2 3 5,5	171,1 90,1 65 14,5	35,2	0,01
2	1,7	0,1	0 2 5	146,1 61,8 18,9	31,5	0,011
3	3,2	0,4	0 2 5	234 137 18	27,5	0,024
4	3,4	0,4	0 2 4	220 74 23,4	28,3	0,025

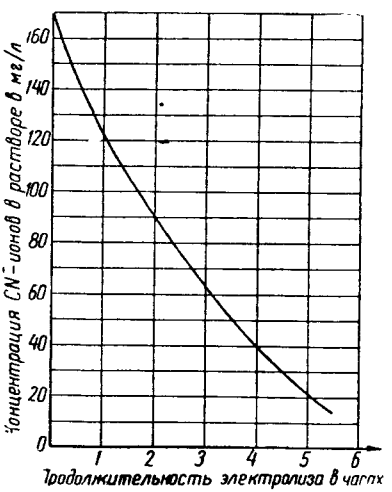


Рис. 1. Анодное окнсление CN^--нонов во времени (плотность тока 0,1 *а/дм²*)

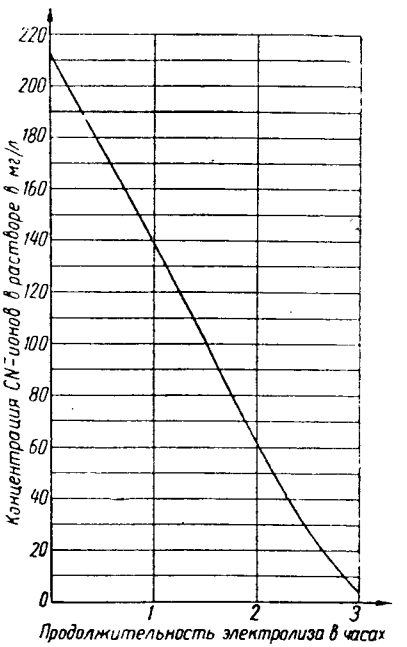


Рис. 2. Анодное окисление циаиидов в водных растворах, содержащих KCN и NaCl (плотность тока — 0,1 *а/дм²*)

Ионы Cl^-, образовавшиеся в результате окисления CN^--ионов хлором, после разряда на аноде превращаются в свободный хлор и участвуют в окислении новых порций CN^--ионов и т. д.

Опытные данные показывают, что введение в раствор хлористых солей при неизменных прочих условиях способствует улучшению процесса: повышается выход по току, снижается время обработки растворов и удельный расход электроэнергии.

Наиболее высокие выходы по току при минимальных затратах электроэнергии были достигнуты при применении плотности тока в 0,1 *а/дм*^{2} на анодах из графита.

Согласно опытным данным, процесс электрохимического окисления CN^--ионов на аноде протекает наиболее эффективно, когда количество Cl^--ионов в растворе в 3—5 раз превышает количество CN^--ионов. В этом случае количество Cl^--ионов в растворе в 2 раза превышает то количество, которое при разряде на аноде дает теоретически необходимое для окисления CN^--ионов количество хлора, на 1 *г* NaCN потребуется 2—4 *г* NaCl.

Для лучшего контакта при взаимодействии хлора и цианидов целесообразно механическое перемешивание растворов.

Продолжительность обработки растворов в этих опытах составила 3—4 часа; выход по току 60—80%, удельный расход электроэнергии 0,007—0,01 *квт-ч*/1 *г* CN^-.

Результаты этой серии опытов приведены в табл. 2 и на рис. 2.

Так как электрохимическое окисление цианидов происходило в щелочной среде (pH = 10 ÷ 12), присутствие хлорциана в обработанных растворах не отмечалось.

Опыты по электролизу искусственно приготовленных растворов, а также сточных вод Московского автомобильного завода имени Лихачева и Золотушинской рудообогатительной фабрики, содержавших, наряду с простыми цианидами, комплексные цианиды меди, показали, что комплексные цианиды меди также подвергаются электрохимическому окислению на аноде; образующиеся при этом цианат-ионы в дальнейшем гидролизуются, а входящая в состав комплексных ионов медь выделяется на катоде в виде металла.

Окисление комплексных цианидов меди на аноде может быть выражено следующими суммарными уравнениями:

$$[Cu(CN)_3]^{=} + 6OH^- - 7\bar{e} \rightarrow Cu^{2+} + 3CNO^- + 3H_2O;$$

$$2[Cu(CN)_3]^{=} + 14Cl + 12OH^- \rightarrow 2Cu^{2+} + 6CNO^- + 14Cl^- + 6H_2O.$$

Частично имеет место также неполное анодное окисление комплексных ионов, приводящее к образованию цианистой меди (CuCN), например,

$$[Cu(CN)_3]^{=} + 4OH^- - 4\bar{e} \rightarrow 2CNO^- + CuCN\downarrow + 2H_2O.$$

Количество меди, выделившейся на катоде в виде металла, составляло обычно 60—70% всей меди, содержавшейся в растворе.

Таблица 2

Электролиз растворов, содержащих KCN и NaCl

№ опыта	Величина тока в *а*	Плотность тока в *а/дм²*	Напряжение на ванне в *в*	Материал анода	Продолжительность электролиза в час.	Содержание CN^- в *мг/л* в ходе электролиза	Содержание Cl^- в исходном растворе в *мг/л*	$\frac{C_{Cl^-}}{C_{CN^-}}$ в исходном растворе	Выход по току в %	Расход электроэнергии в *квт-ч* на 1 *г* CN^-
1	0,05	0,1	3,2	Графит	0 1 2 3 4	212 125,2 64,7 16,8 1,8	290	1,4	60,4	0,01
2	0,05	0,1	3,1	»	0 1 2 3 4	212 129 57 12,6 1,2	580	2,8	61,8	0,01
3	0,05	0,1	2,5	»	0 0,5 1 1,5 2 2,5 3	212 175,8 143,8 100,7 60 28,7 2,4	1 160	5,6	82,4	0,007
4	0,1	0,4	3,6	Магнетит	0 0,5 1 1,5 2 2,5 3 4	220 165,1 135,2 106,8 79,9 65,6 32,5 23,4	600	2,7	28	0,021
5	0,1	0,4	3	»	0 1 1,5 2 2,5 3 3,5 4	234 143 96 58,4 29,9 18,2 6,9 3,4	1 300	5,5	40	0,016

Опыты по электролизу растворов, содержащих роданиды, показали, что электрохимическое окисление роданидов на аноде подобно окислению цианидов приводит к образованию цианат-ионов, которые в дальнейшем подвергаются гидролизу. Окисление роданид-ионов на аноде может быть выражено следующими уравнениями:

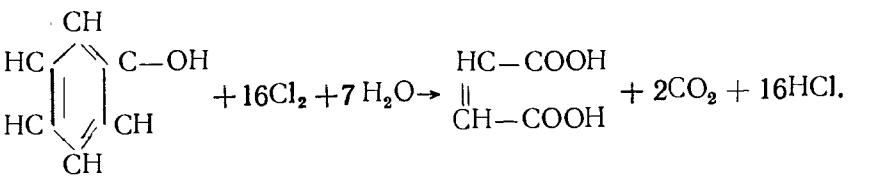
$$CNS^- + 10OH^- - 8\bar{e} \rightarrow CNO^- + SO_4^{=} + 5H_2O$$

или

$$CNS^- + 8Cl + 10OH^- \rightarrow CNO^- + SO_4^{=} + 8Cl^- + 5H_2O.$$

При электролизе вредных растворов, содержащих цианиды и роданиды совместно и в одинаковых концентрациях, окисление цианидов на аноде происходит более эффективно и концентрация CN^--ионов в ходе электролиза снижалась быстрее, чем концентрация CNS^--ионов.

При электролизе растворов, содержащих цианистые соединения и небольшие (порядка нескольких миллиграммов в 1 *л*) количества фенолов или крезолов, наряду с электрохимическим окислением цианидов на аноде, в небольшой степени имеет место также анодное окисление фенолов и крезолов, приводящее к некоторому снижению концентрации этих веществ. Например, окисление фенола может быть выражено уравнением:



Сравнительная экономическая оценка методов разрушения цианистых соединений с помощью хлорной извести и путем электрохимического окисления на аноде, на основании данных лабораторных исследований, показывает, что стоимость электроэнергии, являющейся основной затратой при проведении процесса, меньше, чем стоимость хлорной извести для разрушения одного и того же количества цианистых соединений. Согласно опытным данным, стоимость электроэнергии для электрохимического окисления 1 *г* CN^--ионов составляет 0,2—0,3 коп. В то же время стоимость хлорной извести для окисления того же количества CN^--ионов составляет 0,4—0,5 коп.

В целом метод электрохимической очистки промышленных сточных вод от цианистых соединений имеет ряд преимуществ по сравнению с очисткой этих вод с помощью хлорной извести. Он не требует строительства громоздких и достаточно сложных в эксплуатации сооружений (склад реагентов, емкости для приготовления рабочих растворов хлорной извести, дозаторы, усреднительные аварийные емкости, камеры реакций, отстойники и сооружения для обработки осадков). В то же время метод электрохимической очистки сточных вод довольно прост по своему аппара-

турному оформлению; он требует наличия лишь несложной электролитической ванны, электродов (нержавеющая сталь, графит) и устройств для получения постоянного электрического тока (генератор, выпрямители переменного тока), если на предприятии не потребляется постоянный электрический ток. При электрохимической очистке сточных вод, содержащих цианистые и роданистые соединения, почти не образуется осадков и очищенная сточная вода может быть направлена затем в водоем, городскую канализацию или использована в водообороте, если она удовлетворяет требованиям, предъявляемым к технологической воде.

Осложнение при применении этого метода вызывает необходимость освобождения перед электрохимической обработкой сточной воды от грубодисперсных примесей путем отстаивания или фильтрования.

Метод электрохимической очистки, по-видимому, может быть применен для очистки сточных вод гальванических цехов машиностроительных заводов, а также для очистки наиболее загрязненных цианистыми соединениями и небольших по расходам стоков рудообогатительных фабрик цветной металлургии.

В 1959 г. Лабораторией химической очистки промышленных сточных вод ВНИИ Водгео проведены исследования по электрохимическому окислению цианистых соединений на полупроизводственной установке на Золотушинской рудообогатительной фабрике.

2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ФЕНОЛА И КРЕЗОЛА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Опыты по электрохимическому окислению фенола и крезола проводились на искусственно приготовленных растворах фенола и крезола с концентрациями этих веществ от нескольких миллиграммов до нескольких граммов в 1 *л*. Окисление фенола и крезола проводилось в нейтральной и щелочной среде на анодах из графита и магнетита. Опыты по электролизу растворов, содержащих малые концентрации фенола и крезола, проводились при плотности тока 0,1 — 0,4 *а/дм*^{2}, а опыты по электролизу растворов, содержавших большие концентрации фенола и крезола, — при плотности тока 1—2 *а/дм*^{2}.

Исследования показали, что окисление на аноде фенола и крезола при малых концентрациях этих веществ протекает медленно и ввиду больших затрат электроэнергии экономически нецелесообразно. Анодное окисление фенолов и крезолов в щелочном растворе при значительных концентрациях фенола и крезола (порядка 1 *г/л* и более) также является довольно длительным процессом и требует значительных затрат электроэнергии (0,3—0,5 *квт-ч*/1 *г* фенола или крезола).

Более эффективно происходит окисление фенолов и крезолов при их значительных концентрациях (порядка 1 *г/л* и более) в растворе выделяющимся на аноде хлором. Такое окисление про-

водилось в электролитических ваннах без диафрагмы и с диафрагмой из пористой керамики на анодах из графита.

В ходе опытов удалось снизить концентрацию фенолов от нескольких граммов до нескольких сот и даже нескольких десятков миллиграммов в 1 *л*. Исследования показали, что процесс электрохимического окисления фенола и крезола происходит удовлетворительно при введении в обрабатываемые растворы 2—3 *г* NaCl на каждый грамм фенола или крезола. Для устранения остаточного запаха хлорфенола целесообразно в конце процесса добавить дополнительно небольшое количество NaCl для полного разрушения хлорфенола.

Расход электроэнергии при электрохимическом окислении фенолов и крезолов в водных растворах с помощью хлора в лабораторных условиях составлял 0,03—0,05 *квт-ч* на 1 *г* фенола или крезола.

Данный метод обладает преимуществом по сравнению с обычным окислением фенола хлором (так называемое перехлорирование), так как требует значительно меньшей затраты хлора, ибо Cl^--ионы, полученные при окислении фенола хлором при разряде на аноде, вновь превращаются в свободный хлор, который окисляет новые порции фенолов, и т. д.

3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ НА КАТОДЕ

Из литературных данных известно, что нитросоединения ароматического ряда почти не подвергаются ни химическому, ни биохимическому окислению. В то же время аминосоединения, особенно полиаминосоединения, легко подвергаются окислению в щелочной среде, в результате которого происходит распад этих соединений. Исходя из этого, для очистки сточных вод, содержащих ароматические нитросоединения, в том числе и тринитросоединения, целесообразно подвергнуть нитрогруппы в молекулах ароматических нитросоединений электрохимическому восстановлению на катоде до аминогрупп с последующим окислением на аноде полученных продуктов восстановления. Целью работы являлось изучение возможности электрохимического восстановления тринитротолуола, содержащегося в сточных водах заводов взрывчатых веществ, и последующего окисления на аноде полученных продуктов. Исследования проводились на искусственно приготовленных водных насыщенных растворах α-ТНТ, а также на сточных водах, содержащих тринитротолуол. Опыты с искусственно приготовленными растворами проводились в герметическом стеклянном электролизе в виде U-образной трубки со стеклянной диафрагмой посредине. Исходные растворы помещались в катодное пространство электролизера, в анодное пространство помещался раствор Na_2SO_4 или 1%-ный раствор щелочи. Электрохимическое восстановление тринитротолуола происходило на катодах из свинца, меди, нержавеющей стали при плотности тока 0,5—2 *а/дм*^{2} и температуре 40—50°. При электролизе водных насыщенных раство-

ров α-ТНТ с концентрацией последних 30—120 *мг/л* через 1—2 часа α-ТНТ полностью отсутствовал. Так как α-ТНТ при взаимодействии со щелочью и Na_2SO_3 образует новые интенсивно окрашенные продукты присоединения, растворимость которых в воде значительно выше, чем растворимость самого α-ТНТ, то в последующих опытах исходные растворы наряду с α-ТНТ содержали также NaOH или NaOH вместе с Na_2SO_3. В ходе электролиза интенсивно окрашенные соединения α-ТНТ со щелочью и сульфитом натрия постепенно теряли свою окраску.

Данные химического анализа свидетельствуют о том, что в результате катодного восстановления ТНТ резко возрастает количество органических соединений, обладающих основными свойствами, в то время как количество соединений нейтрального, кислотного и фенольного характера сравнительно невелико. Эти данные, а также характерные качественные реакции (с HNO_2, а также с пиридином и бромцианом) позволяют полагать, что в ходе процесса происходит электрохимическое восстановление нитрогрупп в молекулах тринитротолуола в аминогруппы (образование триаминотолуола и т. д.).

В дальнейшем растворы после электрохимического восстановления продуктов взаимодействия α-ТНТ со щелочью и сульфитом натрия были помещены в анодное пространство электролизера и подвергнуты повторной электрохимической обработке. После повторной обработки эти растворы имели еще более слабую окраску.

Данные химического анализа свидетельствуют об общем снижении содержания органических компонентов, что дает возможность полагать об имеющем место анодном окислении полученных ранее продуктов восстановления α-ТНТ, которое приводит к заметному разрушению этих продуктов с образованием таких веществ, как аммиак, углекислота, вода и т. д. Присутствие аммиака в обработанных растворах в ряде опытов было определено количественно. Выход по току в опытах с искусственно приготовленными растворами α-ТНТ составлял около 10%, расход электроэнергии для электрохимического восстановления 1 *г* α-ТНТ 0,5—0,7 *квт-ч*.

Исследовалась также возможность электрохимической очистки сточных вод, образующихся при сульфитной очистке тротила. Данные сточные воды содержали α-ТНТ и несимметричные тринитротолуолы, продукты взаимодействия этих веществ со щелочью и сульфитом натрия и значительное количество минеральных солей (Na_2SO_3 и др.), общее количество экстрагируемых эфиром веществ составляло 8800 *мг/л*, pH воды 9,1. Ввиду значительной загрязненности данных сточных вод их разводили при опытах в 5, 10 и 20 раз. Опыты проводили в открытых электролизерах без диафрагмы и с диафрагмой из пористой керамики. В опытах с применением диафрагмы сточную воду подвергали электрохимической обработке, помещая ее последовательно в катодное, а затем в анодное пространство электролизера. Плотность тока была от 2 до 6 *а/дм*^{2}, температура 30—50°, катоды — из свинца и меди,

аноды — из графита, магнетита. В ходе процесса интенсивно окрашенная сточная вода постепенно теряла свою окраску.

Таблица 3

Электролиз сточных вод, содержащих тринитросоединения

Стадия опыта	Содержание компонентов в *мг/л*		Примечания
	нейтральные, кислотные и фенольные соединения	основные соединения	
Опыт № 1			Опыт проводился в электролитической ванне с диафрагмой из пористой керамики; продолжительность электровосстановления 15 час., продолжительность электроокисления 5 час. Плотность тока 2 *а/дм²*
I. Исходная сточная вода (1 : 5)	1 200	575	
II. Сточная вода после катодного восстановления	370	1 170	
III. Сточная вода после анодного окисления полученных продуктов восстановления	290	250	
Опыт № 2			Опыт проводился в электролитической ванне без диафрагмы; общая продолжительность опыта 9 час. Плотность тока 4 *а/дм²*
I. Исходная сточная вода	1 200	575	
II. Сточная вода после электрохимической обработки	430	290	

Данные химического анализа, представленные в табл. 3, свидетельствуют, что при электролизе сточных вод от сульфитной очистки тротила также имеет место электрохимическое восстановление тринитросоединений с образованием аминосоединений, которые в дальнейшем подвергаются окислению на аноде с образованием нетоксичных веществ.

Процесс окисления продуктов, полученных в результате катодного восстановления тринитросоединений, протекает значительно лучше, если перед электрохимическим окислением добавлять в растворы поваренную соль. В этом случае хлор, который выделяется на аноде при электролизе растворов, содержащих поваренную соль, производит более эффективное окисляющее действие.

Расход электроэнергии для электрохимического восстановления 1 *г* ТНТ в сточной воде составляет 0,3—0,5 *квт-ч*. На 1 *г* ТНТ, содержащегося в сточных водах, целесообразно вводить 1—2 *г* NaCl.

В сточной воде после электрохимического восстановления содержащихся в ней тринитросоединений наблюдалось развитие микроорганизмов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лурье Ю. Ю., Рыбникова А. И., Химический анализ производственных сточных вод, Госхимиздат, 1958.

2. Лурье Ю. Ю., Панова В. А., Определение малых количеств цианидов и роданидов, «Заводская лаборатория» № 21, 1955.

3. Брауc, Миддлтон, Рачховт, Систематический анализ органических сточных вод, «Analitical Chemistry» 24, № 12, 1952.

4. Phillips J., Lowy A., The electrolytic reduction of trinitroaromatic compounds to their respective triamines, New York, 1937.

5. Hendel F. J., Disposal of cyanide wastes, U. S. pat. 2737298, 1956, 10/111 (Official Gazette, March, 6, 1956, 704, № 1).

6. Щеголев К. В., Хайлович Ю. А., Химическая очистка некоторых промышленных стоков предприятий химической промышленности. Сборник «Очистка промышленных сточных вод», Госстройиздат, 1957.

7. Брокман К., Электрохимия органических соединений, Химтеоретиздат, 1937.

8. Свэн Ш., Электрохимические методы получения органических соединений, Изд-во иностранной литературы, 1951.

Ю. ВАЛАШЕК, Б. ПОГЛ, С. ЗЕДЕК, О. РУЖИЧКА
(Исследовательский институт синтетического каучука, Готвальдов, Чехословацкая Социалистическая Республика)

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ОТ ПРОИЗВОДСТВА ДИВИНИЛСТИРОЛЬНОГО КАУЧУКА

1. ВВЕДЕНИЕ

Одной из самых важных проблем в период развития производства синтетического каучука является проблема разработки методов очистки сточных вод завода синтетического каучука. Ее важность обусловлена как санитарными и гигиеническими требованиями, так и экономическими соображениями.

При производстве дивинилстирольного каучука отходит довольно большое количество химически загрязненных вод, которые можно по технологии и по химическому загрязнению разделить на три основные вида:

1) сточные воды от производства дивинила;
2) сточные воды от производства и регенерации стирола;
3) сточные воды от коагуляции и отмывки каучука.

Сточные воды от производства дивинила содержат главным образом этиловый спирт, высшие спирты, альдегиды, эфир.

Сточные воды от производства стирола содержат стирол, этилбензол, полимеры. Вода может содержать также латекс, который попадает в воду при его разбрызгивании в отгонных колоннах.

Сточные воды от коагуляции и отмывки каучука содержат главным образом эмульгатор — некаль и, кроме того, небольшие количества солей уксусной кислоты, вещества, останавливающие полимеризацию, и т. п.

Таким образом, эти воды содержат ряд органических веществ, которые в случае попадания в водотоки могут снижать самоочищенную способность рек и оказывать токсическое влияние на водные организмы.

Из этих соображений следует разработать эффективные методы очистки сточных вод и обеспечить чистоту рек. Поэтому одновременно с проектированием завода синтетического каучука в Чехословакии проводились исследования по очистке его сточных вод.

Ввиду того, что упомянутые виды сточных вод содержат органические вещества, которые различаются друг от друга по химическим и физическим свойствам, мы считали целесообразным очищать различные виды отдельно или, по крайней мере, отдельно подвергать их предварительной очистке таким методом, который

является наилучшим для данного вида сточной воды. Проведенные нами работы показали, что эти предложения правильны.

Рассмотрим кратко результаты очистки отдельных видов сточных вод, полученные в исследовательском институте синтетического каучука в гор. Готвальдов, и более подробно результаты очистки сточных вод от коагуляции и отмывки каучука. Очистка этих вод является самой важной проблемой из-за их опасности для водоемов, затруднительности их очистки и гораздо бо́льшего количества их в сравнении с остальными водами.

2. СТОЧНЫЕ ВОДЫ ОТ ПРОИЗВОДСТВА ДИВИНИЛА

Так как адсорбционные методы очистки не дали положительных результатов (высокая стоимость регенерации сорбционного материала), мы исследовали аэрацию и биологическую очистку.

Аэрация [1] проводилась с искусственно приготовленными водами на лабораторной установке, схема которой представлена на рис. 1.

Сточные воды проходят из бака *1* через счетчик капель *2* в змеевиковый обогреватель, помещенный в водяной бане *4*, где обогреваются до температуры 40°; оттуда они поступают в аэрационную колонку *9*. Вода стекает с насадки колонки и проходит в сосуд для отбора проб. Воздух подается в нижнюю часть колонки через каплеотделитель *11* и ротаметр *12*, проходит через колонку и выходит в атмосферу.

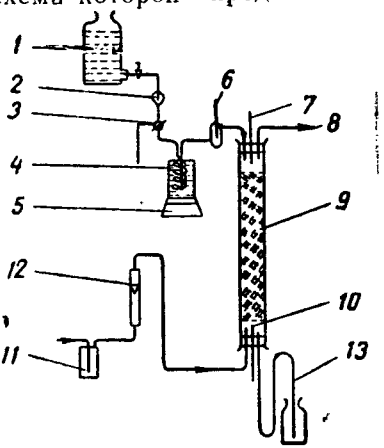


Рис. 1. Установка для аэрации сточных вод

1 — бак для сточной воды; *2* — счетчик капель; *3* — трехходовой кран для отбора проб сточной воды; *4* — водяная баня с змеевиком; *5* — электроплитка; *6* — термометр; *7* — термометр вверху колонки; *8* — отходящий газ; *9* — аэрационная колонка с насадкой из колец Рашига; *10* — термометр внизу колонки; *11* — отделитель воды и масла из воздуха; *12* — ротаметр для воздуха; *13* — сборник для аэрированной сточной воды

При опытах, проведенных на промышленной установке и с натуральными водами, найдено, что:

1) при аэрации снижается преимущественно содержание альдегида, и для удаления его необходимо 150-кратное количество воздуха на объем пропущенной воды;

2) вода насыщается кислородом;

3) понижается температура воды до 10—20°;

4) несколько уменьшается дурной запах воды.

Биологическая очистка была в нашем институте испытана в лабораторном и полупроизводственном масштабах.

Лабораторные опыты проводились с искусственно приготовленными водами в смеси с искусственно приготовленными питательными растворами в активационном баке по Сирпу. Полупро-



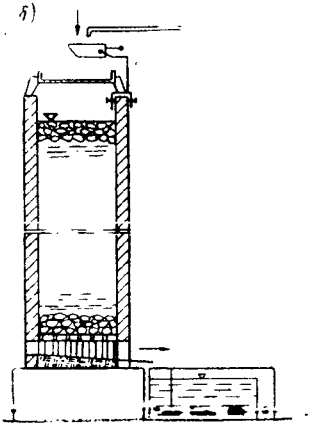
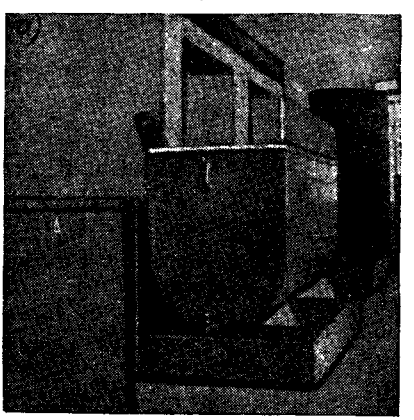


Рис. 2. Биологический фильтр

а — общий вид; *б* — схема (высота насадки щебня 1,9 *см*; крупность щебня 3—7 *см*, объем 1,5 *м*³)



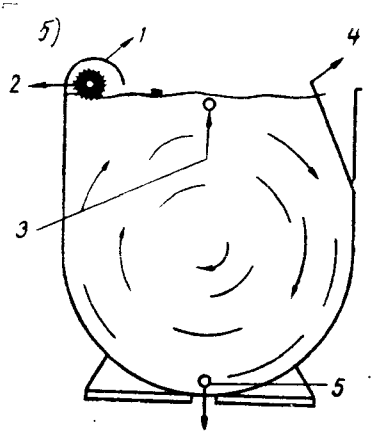


Рис. 3. Аэротенк типа Кессенер объемом 1,78 *м*³

а — общий вид; *б* — схема; *1* — защитная крышка; *2* — щетка; *3* — подача необработанной воды; *4* — погруженная плита; *5* — выпуск

изводственные опыты проводились на биологических фильтрах (рис. 2) и в аэротенке типа Кессенер (рис. 3).

Лабораторными и полупроизводственными опытами биологической очистки сточных вод от производства дивинила было определено, что эти сточные воды можно очищать до 80—90% (по биологическому потреблению кислорода) при 30%-ном содержании сточных вод от производства дивинила в смеси с городскими сточными водами и что эти воды можно очистить без предварительной аэрации.

Далее было найдено, что некаль в концентрации до 50 *мг/л* существенно не влияет на ход биологической очистки, но сам биологически не деградирует.

3. СТОЧНЫЕ ВОДЫ ОТ ПРОИЗВОДСТВА СТИРОЛА И РЕГЕНЕРАЦИИ МОНОМЕРОВ

Для этих вод самым выгодным методом очистки оказался метод аэрации. Лабораторные опыты были проведены с искусственно приготовленными водами и на тех же сооружениях, что и при аэрации сточных вод от производства дивинила. Было установлено, что для понижения содержания ароматических углеводородов в воде на 95% достаточно 25-кратного количества воздуха на объем прошедшей сточной воды. Данные были проверены при работе с натурными сточными водами Воронежского завода СК [1].

4. СТОЧНЫЕ ВОДЫ ОТ КОАГУЛЯЦИИ И ОТМЫВКИ СИНТЕТИЧЕСКОГО КАУЧУКА

В последнее время мы уделили большое внимание этому виду сточных вод исходя из следующих соображений:

1) этот вид составляет 80% всех сточных вод, отходящих с производства дивинил-стирольного каучука;

2) цена главного загрязняющего компонента — эмульгатора — некаля, который уходит с этими водами, представляет 5—6% общей стоимости выпущенного каучука;

3) некаль при высоких концентрациях обладает сравнительно большой биологической токсичностью [2].

Этот вид сточной воды возникает при коагуляции и отмывке синтетического каучука и далее при обработке каучуковой крошки (рис. 4).

Скоагулированный латекс поступает на лентоотливочную машину, где он отмывается водой. Вода из первой части конвейера идет после выделения крошки в отстойнике в бак коагуляционной воды, куда поступает вода из второй части лентоотливочной машины и вода с отжимных валков. Вода с третьей части конвейера используется снова для отмывки каучука. При обработке 1 *т* каучука СКС-30А сбрасывается 58 $м^3$ коагуляционной и отмывочной воды, которая содержит 1—1,5 *кг* эмульгатора на 1 $м^3$.

Основное внимание в наших исследованиях мы уделили вопро-

су об удалении некаля, так как остальные компоненты содержатся в этих водах в значительно меньших концентрациях, и потому их токсичность не проявляется так сильно, как у некаля.

С точки зрения водного хозяйства и на основании санитарно-токсикологических свойств некаля, как установлено М. Зелинка [3, 4] и В. А. Макриновым [2], надо понизить концентрацию некаля до минимума.

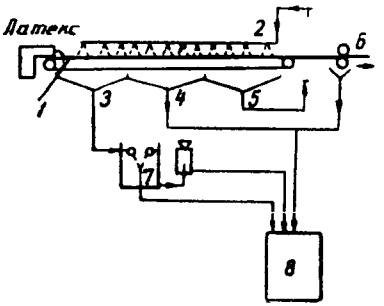


Рис. 4. Образование сточной воды при выделении каучука

1 — транспортер; *2* — подвод воды для промывки; *3* — емкость для воды после промывки, 1-я часть; *4* — то же, 2-я часть; *5* — то же, 3-я часть; *6* — отжимочные валки; *7* — выделение каучуковой крошки; *8* — емкость для сточной воды, образующейся при выделении каучука

В связи с этим были разработаны три метода:

1) адсорбция некаля на различных сорбционных материалах;

2) экстракция некаля из воды;

3) очистка воды при помощи ионообменников.

Адсорбционные методы. Мы испытали адсорбцию на золе электростанции и на гидроокиси металлов. Для опытов адсорбции некаля на золе электростанций мы подобрали три сорта золы с содержанием углерода 0,5, 3 и 6%. Сточные воды смешивались с золой в количестве 100 *г/л*. После установления равновесия определяли остаточную концентрацию некаля в воде. Для определения некаля мы применили метод Дегенса [5]. Результаты опытов приведены в табл. 1.

Ввиду того, что на Чехословацком заводе синтетического каучука можно рассчитывать на получение только золы № 1, опыты были прекращены и было начато изучение более эффективных способов удаления некаля.

Таблица 1

Сорта золы	Содержание углерода в %	Адсорбировано некаля из исходного количества в %
1	0,5	14,2
2	3	49,1
3	6	55

Адсорбцию некаля на гидроокиси металлов мы проводили при помощи коагулянтов. Результаты опытов приведены на графике (рис. 5).

Как видно из графика, гидроокиси Al, Fe, Mg, Ca адсорбируют некаль незначительно (максимально на 40%). Это обусловлено зависимостью адсорбционной мощности от изменений внутренней структуры гидроокиси с временем [6].

Случайно было найдено, что при использовании растворов цинковых солей, осажденных аммиаком, или прибавлении к сточным водам цинковых аммо-комплексов, содержание некаля в воде существенно падает Сначала мы предполагали, что образуется нерастворимый комплекс некаля с цинковым аммонитным комп-

лексом. Однако при анализе было установлено, что это — осадок гидроокиси цинка, на который адсорбирован некаль.

После определения оптимальных условий осаждения были проведены опыты на малой установке мощностью 50 *л/час* (рис. 6).

Из бака *1* насосом *2* вода подается в нижнюю часть реактора *5*. Перед входом в реактор прибавляется аммиак из бака *3* и в нижнюю часть реактора раствор $ZnCl_2$ из бака *4*. Реакция в нижней части реактора протекает мгновенно; образовавшиеся аморфные хлопья $Zh(OH)_2$ уносятся при перемешивании в верхнюю часть реактора, причем происходит адсорбция некаля на $Zn(OH)_2$. Хлопья с адсорбированным некалем поступают в бак *6*, где осаждаются. Осадок отсасывается на фильтре-нутче 7 и высушивается в сушилке *8*. Высушенный осадок вносится в котел *9*, где под действием HCl, поступающей из бака *10*, образуются два слоя. Нижний слой регенерированного хлористого цинка возвра-

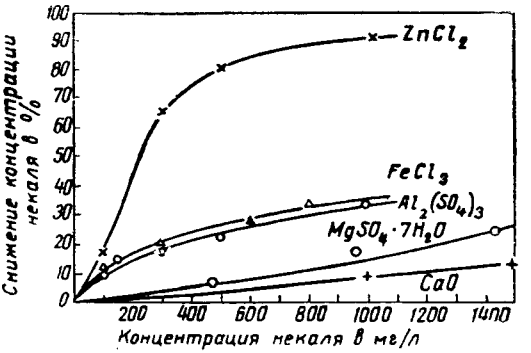
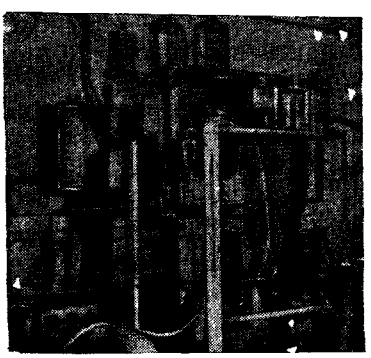


Рис. 5. Адсорбция некаля из коагуляционной воды в зависимости от количества прибавляемого коагулянта



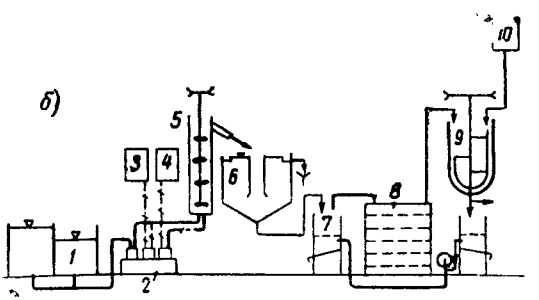


Рис. 6. Установка для удаления некаля из воды при помощи солей Zn
а — общий вид; *б* — схема

щается в процесс, верхний слой после фильтрации на фильтре-нутче содержит диизобутилнафталин сульфоновой кислоты, которую можно применить после переработки при полимеризации.

В результате опытов было установлено, что некаль можно удалить из воды на 84%, регенерировать —83%.

К недостаткам этого способа относятся высокие требования в

отношении коррозионной устойчивости материала установки и большой расход химических реагентов.

Экстракция некаля из сточной воды. Мы изучали несколько видов растворителей: бензол, высшие кетоны, этилацетат, бутилацетат и амилацетат. Работа проводилась как с чистыми экстрактивными веществами, так и с прибавлением электролитов.

При определении коэффициентов распределения было установлено, что они увеличиваются с повышением исходной концентрации некаля в воде и концентрации серной кислоты (рис. 7).

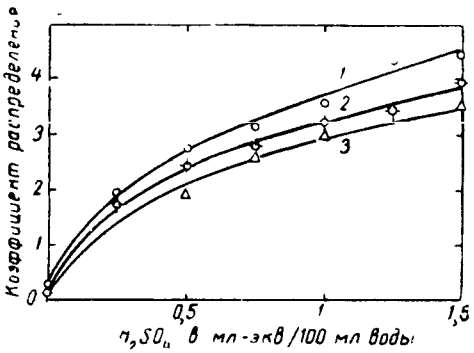


Рис. 7. Зависимость коэффициентов распределения от исходной концентрации некаля в растворе и от концентрации серной кислоты в экстрактивном веществе (бутилацетат)

1 — исходная концентрация некаля 1 500 *мг/л*;
2 — исходная концентрация некаля 1 000 *мг/л*;
3 — исходная концентрация некаля 500 *мг/л*

На основании опытов было вычислено, что для понижения концентрации некаля в воде от исходной величины 1 500 до 50 *мг/л* необходимы пять ступеней экстракции.

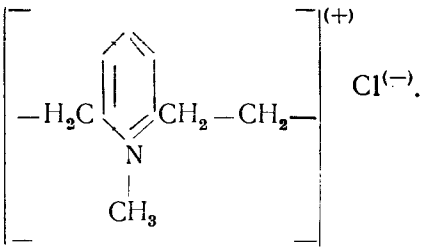
Этот способ предъявляет высокие требования к материалу в отношении коррозии и связан с большими расходами, вызываемыми потерями экстрактивного вещества в воде и необходимостью выделения некаля из экстрактивного вещества перегонкой.

Очистка коагуляционной воды с помощью ионообменников. При исследовании этого способа мы исходили из предположения, что некаль, как сильно диссоциированная соль сильной кислоты и сильного основания, может обратимо адсорбироваться на ионообменнике основного характера. Прежде всего был на основании статических испытаний проведен выбор ионообменников из числа имевшихся в нашем распоряжении (табл. 2).

Таблица 2

Тип анионита	Щелочность анионита	Понижение количества некаля в водном растворе в %
ANEX-L	Сильная	78,2
Permutit ES	Средняя	38,2
ANEX M D	»	7,4
Amberlite IR-4B	»	6
Lewatit MIH	Слабая	4,5
Wolatit L 150	Сильная	3,1
Dowex I	»	2,8

Из табл. 2 видно, что для удаления некаля из водных растворов самым выгодным является анионит Л [7]. Этот анионит получен в Чехословацкой Социалистической Республике на основании 2,6-лутидина, структурная формула которого имеет вид.



Так как сильноосновные аниониты в формах солей стабильнее по отношению к различным влияниям, чем в ОН-форме, мы работали с анионитом Л преимущественно в Cl-форме или в форме SO_4. Сначала изучали, в какой степени происходит обмен ионов при протекании раствора некаля через слой анионита в Cl-форме (рис. 8).

На рис. 8 представлена зависимость количества выделенных Cl-ионов от количества адсорбированного некаля. Из графика видно, что это преимущественно ионообмен и только в окончательной фазе происходит также адсорбция некаля на ионообменнике.

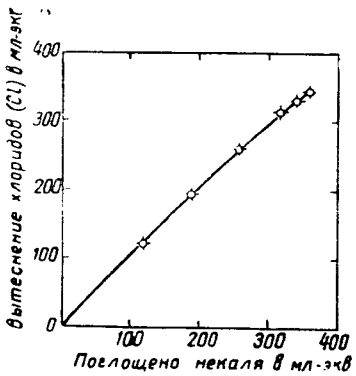


Рис. 8. Зависимость количества вытесиенных хлористых ионов от количества адсорбированного некаля

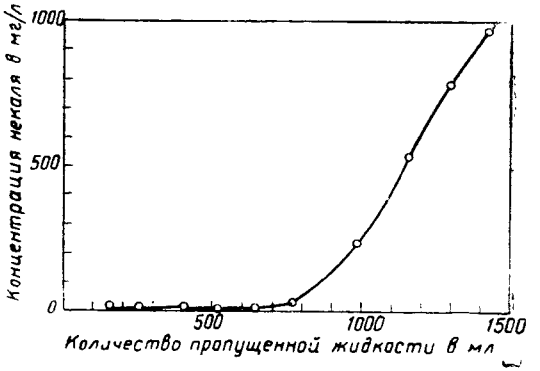


Рис. 9. Ход насыщения анионита Л в Cl-форме некалем из сточной воды

Насыщение анионита Л в проточной системе изображено на графике (рис. 9).

Как видно из рис. 9, происходит постепенное насыщение ионообменника некалем из коагуляционной воды. Таким образом, для полного удаления некаля из коагуляционной воды целесообразно применять проточную систему с последовательными фильтрами.

Самым важным и интересным вопросом при удалении некаля на ионообменниках является регенерация некаля. Хотя и было показано, что в пределах концентраций, в которых некаль находится в сточных водах, на аниоците Л происходит в основном обмен ионов, нам не удалось достигнуть удовлетворительных результатов регенерации некаля и методами регенерации, применяемыми обычно в производстве. Это видно из табл. 3, в которой приведены результаты регенерации водными растворами электролитов.

Таблица 3

Раствор для регенерации	Количество регенерированного некаля в %
NaOH — 5%-ный	0,6
NaCl — 1%-ный	2,4
NaCl — 5%-ный	2,2
NaCl — 10%-ный	1,5
HCl — 1%-ный	1,1
HCl — 5%-ный	1
HCl — 10%-ный	0,7
CH_3OH	0,2

Из табл. 3 видно, что эффективность регенерации этими растворами очень низкая. Такой же низкий эффект мы получали, пропуская через анионит насыщенный некалем полярный растворитель, например метиловый спирт.

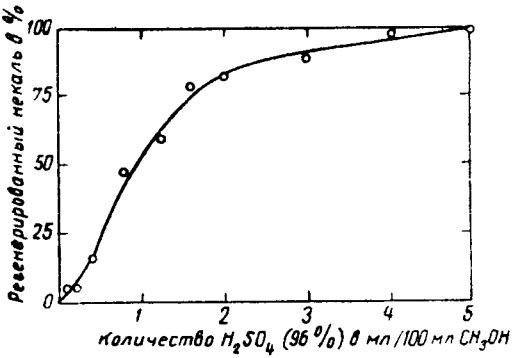


Рис. 10. Количество регенерированного некаля в зависимости от содержания серной кислоты в метиловом спирте

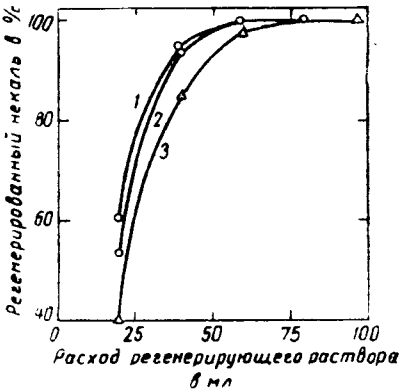


Рис. 11. Зависимость эффекта регенерации от растворителя

1 — метиловый спирт; *2* — ацетон; *3* — этилацетат

Очень хороший регенерационный эффект получался только при комбинации полярного растворителя с электролитом. Сначала мы использовали смесь метилового спирта с концентрированной серной кислотой (рис. 10).

Из рис. 10 видно, что для полной десорбции некаля из 40 *мл* анионита требуется 4 *мл* концентрированной серной кислоты в 100 *мл* метилового спирта.

На скорость десорбции некаля из анионита влияет полярность органического растворителя.

Из рис. 11 видно, что скорость десорбции некаля из анионита падает с уменьшением полярности органического растворителя в порядке метиловый спирт — ацетон — этилацетат. На этом основано применение метилового спирта для регенерации из анионитов.

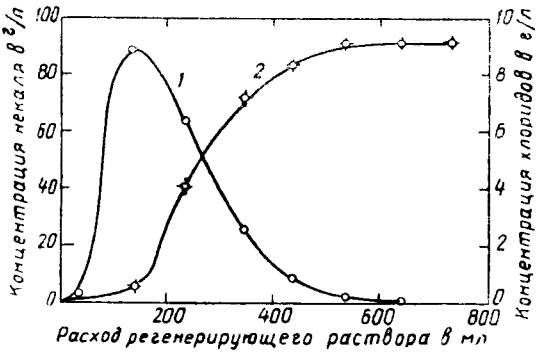


Рис. 12. Ход регенерации некаля раствором метилового спирта с NaCl

1 — содержание некаля в растворе после регенерации; *2* — содержание хлористых ионов в растворе после регенерации

Другими опытами было установлено, что с одинаковым эффектом можно использовать для регенерации вместо серной кислоты метилоспиртовый раствор хлористого натрия. Дальнейшие опыты мы проводили с реагентом, содержащим 80% метилового спирта и 15 *г/л* NaCl.

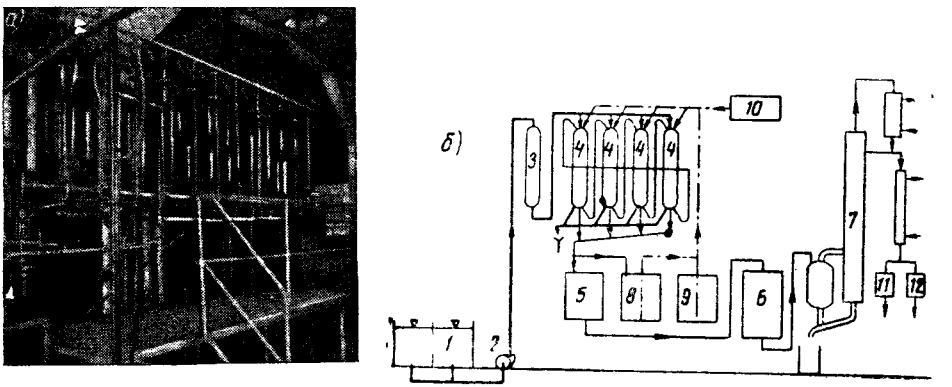


Рис. 13. Схема опытной установки для выделения некаля из сточных вод ионитами

1 — запасные баки для сточной воды; *2* — дозировочный насос; *3*—фильтр (загрузка—песок); *4* — фильтры (загрузка — анионит); *5, 6, 8, 9* — запасные баки для регенерационного раствора; *7* — ректификационная колонна; *10* — запасный бак для промывной воды; *11* и *12* — запасные баки для ректифицированного спирта

Как видно из рис. 12, существенное количество некаля регенерируется первыми частями реагента, когда из них больше всего ис-

пользуется Cl-ионов. Поэтому дальнейшие фракции, которые содержат небольшие количества некаля, но относительно большие количества NaCl, можно применить снова при регенерации. Это делает весь процесс дешевым. Некаль получается из регенерационного раствора простой отгонкой метилового спирта. Регенерированный некаль можно применить опять при полимеризации синтетического каучука.

Для проверки лабораторных результатов в нашем институте были проведены опыты на установке мощностью 50 *л/час* (рис. 13).

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Валашек и Б. Погл, Очистка сточных вод от производства дивинила и стирола. Сборник трудов XXXV, изд. Воронежского государственного медицинского института, 1958.

2. В. А. Макринов, Предельно допустимая концентрация некаля в водоемах. Сборник трудов XXXV, изд. Воронежского государственного медицинского института, 1958.

3. M. Zelinka, Výskum toxicity odpadních vod z výroby. SK Brno, 1956, str. 23—37, 41.

4. M. Zelinka, «Voda», 36. 9, 1957, str. 242 - 244.

5. Degens, Sew. Ind. Wastes, v. 25, № 20, 1953.

6. Левина С. А., Ермоленко Н. Ф., Структура и адсорбционная активность гидроокиси алюминия, хрома, железа в зависимости от условия их образования, «Коллоидный журнал» 17, 4, 1955, стр. 287—294.

7. R. Kubička, O. Nádenik, J. Šmid, V. Rádl, Čs. patent № 85777, 1956.

И. В. ФИЛИППОВ, С. М. КАРПАЧЕВА, Ю. И. ТУРСКИЙ,
(ВНИИ нефтепереработки)

ОБЕСФЕНОЛИВАНИЕ СТОЧНЫХ ВОД

Одним из наиболее распространенных и перспективных способов извлечения фенолов из промышленных стоков является экстракция.

Этот способ выгодно отличается от других возможностью глубокого извлечения фенолов, простотой технологического процесса и аппаратурного оформления, высокой производительностью, наконец, он позволяет осуществить непрерывный процесс и применить автоматизацию.

Наряду с глубокой очисткой стоков, извлекаемые фенолы могут служить сырьем для химической промышленности. По контрольным цифрам развития народного хозяйства СССР на 1959—1965 гг. от коксохимических заводов в 1965 г. поступит около 12 млн. $м^3$ воды, содержащей более 25 000 *т* ценных фенолов. Большое количество фенолов будут содержать сточные воды заводов переработки сланцев и угля от полукоксования и газификации. При неполном извлечении фенолов будет потеряно данное сырье и нанесен большой ущерб водному хозяйству страны.

Экстракция применяется в Советском Союзе для очистки сточных вод заводов газификации, полукоксования угля и сланцев, а за рубежом—и для очистки надсмольных вод коксохимических заводов.

Эффективность экстрагирования на различных установках изменяется в широких пределах. На некоторых из них остаточное содержание летучих фенолов в очищенной воде колеблется от 5 до 25 *мг/л* [1, 2], однако во многих случаях оно значительно выше — 100—400 *мг/л*; количество нелетучих фенолов иногда достигает 1,5—2,5 *г/л* [3, 4, 5].

Другим его недостатком является высокая стоимость, составляющая от 2 до 6 руб. 1 $м^3$ очищенного стока, считая только стоимость растворителя. Потери бутилацетата, применяемого для очистки, лежат в пределах от 200 до 700 $г/м^3$ очищенного стока.

При недостаточно полном извлечении фенолов сток дополнительно обрабатывают в биологических установках или другим способом. Дополнительные затраты на биологическую очистку на одной из отечественных установок составляют 1 345 руб. на 1 *т* сум-

марных фенолов [6]; по зарубежным данным биологическое окисление 1 *т* фенолов обходится в 1 000 долларов [7].

Все это явилось причиной отрицательного отношения к экстракционному методу.

Однако эти недостатки могут быть в значительной мере преодолены после устранения факторов, ухудшающих экстрагирование, для чего необходимо дальнейшее изучение их.

Большое значение для определения оптимальных условий экстракционного процесса имеет изучение и анализ равновесного распределения индивидуальных фенолов между растворителем и водой.

1. РАВНОВЕСНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ФЕНОЛОВ

В одном из положений закона распределения вещества между двумя жидкими фазами указывается, что в присутствии нескольких растворенных веществ при концентрациях, далеких от состояния

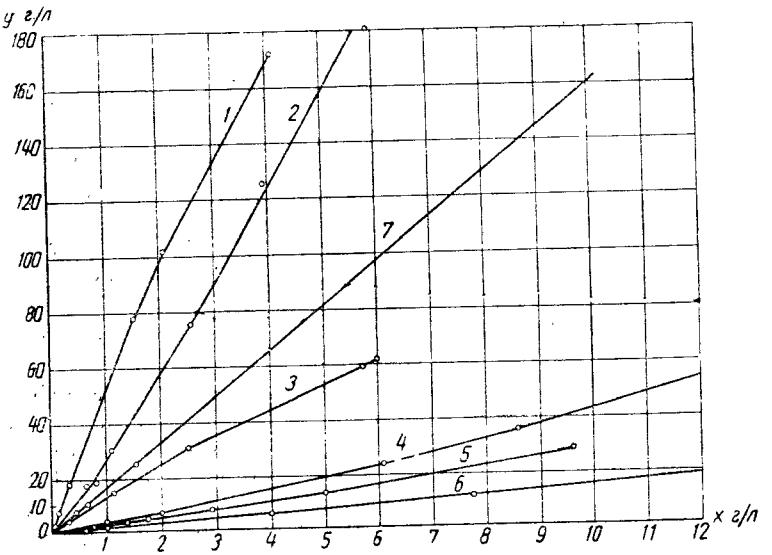


Рис. 1. Изотермы равновесного распределения в системе вода — индивидуальный фенол—растворитель

1 — вода — фенол — бутилацетат; *2* — вода — фенол — диизопропиловый эфир; *3* — вода — пирокатехин — н. бутилацетат; *4* — вода — пирокатехин — диизопропиловый эфир; *5* — вода — фенол — бензол [12, 13]; *6* — вода — фенол — н. ксилол; *7* — вода — фенол — амиловый спирт [14]

насыщения, каждое отдельное вещество экстрагируется независимо от другого.

Это условие позволяет исследование и анализ процесса экстрагирования сосредоточить на веществе, характерном для данного стока, но имеющем наименьший коэффициент равновесного распределения. Для надсмольных вод заводов коксования угля в качестве такого вещества может быть принят фенол. Для подсмольных

вод от газификации подмосковного угля под давлением характерным веществом можно принять пирокатехин, присутствующий в количестве около 300 *мг/л*.

В 1957—1958 гг. ряд авторов изучал равновесное распределение в системе вода—фенолы—н. бутилацетат [8, 9, 10].

В целях дальнейшего изучения экстракционного процесса нами было исследовано равновесное распределение в системах: вода—фенолы — н. бутилацетат, вода — фенолы—диизопропиловый эфир, вода—фенол—п. ксилол. Был проведен ряд опытов по методике, изложенной ранее [11]; все полученные экспериментальные результаты представлены в табл. 1—5, где x—равновесная концентрация в водной фазе, y—то же, в органической фазе, α—коэффициент распределения, равный отношению $\frac{y}{x}$. Все опыты проведены при температуре 18°.

На рис. 1 эти же данные представлены в виде кривых равновесного распределения, т. е. изотерм равновесного распределения.

Таблица 1

Равновесное распределение в системе вода—фенол—н. бутилацетат

x	y	α	x	y	α
7,77	255	32,8	0,133	7,5	56,4
4,1	172	42	0,0466	2,86	61,3
2,1	102	48	0,024	1,45	60,4
1,54	77,8	50	0,0055	0,341	62
0,33	18,1	54,8			

Таблица 2

Равновесное распределение в системе вода—пирокатехин—н. бутилацетат

x	y	α	x	y	α
6,27	60,21	9,6	2,5	30	12
5,97	60,15	10,1	1,5	14,7	12,75
5,73	58,9	10,3	0,31	4	12,7

Таблица 3

Равновесное распределение в системе вода—фенол—диизопропиловый эфир

x	y	α	x	y	α
5,7	180,7	31,7	1,1	30,1	27,3
3,9	125,8	31,9	0,64	17,1	26,7
2,6	75,3	29,0	0,027	0,7	25,8

Таблица 4

Равновесное распределение в системе вода—пирокатехин—диизопропиловый эфир

x	y	α	x	y	α
12,5	56,2	4,5	1,95	6,65	3,4
8,6	34,5	4	0,385	0,99	2,6
6,1	22,8	3,7			

Таблица 5

Равновесное распределение в системе вода—фенол—п. ксилол

x	y	α	x	y	α
7,75	11,71	1,54	1,01	1,29	1,28
4,01	5,6	1,39	0,59	0,75	1,26

Из табл. 1 и 2 ясно, что коэффициент равновесного распределения фенола и пирокатехина между бутилацетатом и водой повышается по мере понижения равновесных концентраций. Для фенола коэффициент распределения α увеличивается с 32,8 до 62; для пирокатехина коэффициент α увеличивается с 9,6 до 12,9.

В других растворителях (диизопропиловый эфир, ксилол) коэффициент распределения по фенолу или пирокатехину уменьшается с понижением равновесных концентраций. Например, для диизопропилового эфира коэффициент по фенолу уменьшается с 31,7 до 25,8 и по пирокатехину с 4,5 до 2,6.

Значительно слабее извлекают фенолы ароматические углеводороды. Так, для бензола коэффициент распределения по фенолу равен 2,3 и понижается с уменьшением равновесной концентрации [12, 13]. Для п. ксилола α также уменьшается с концентрацией (табл. 5).

Следует отметить, что существуют растворители, для которых коэффициент равновесного распределения фенолов остается постоянным при изменении равновесных концентраций. Так, например, коэффициент распределения фенола между амиловым спиртом и водой ($\alpha=16$) не зависит от величины равновесных концентраций [14].

Таким образом, растворители, применяемые для экстрагирования фенолов из сточных вод, могут быть разделены на три группы в соответствии с характером изменения коэффициентов равновесного распределения.

Бутилацетат (в пределах концентраций, имеющих практическое значение) отличается от других растворителей тем, что коэффициент равновесного распределения фенолов между н. бутилацетатом и водой с понижением равновесных концентраций повышается. Такого рода экстрагенты могут быть отнесены к I группе растворителей.

В противоположность этому коэффициент распределения между экстрагентом и водой для диизопропилового эфира и ароматических углеводородов понижается с уменьшением равновесных концентраций (II группа растворителей).

К III группе растворителей возможно отнести такие вещества, как амиловый спирт, для которых коэффициент распределения фенолов с переменой равновесных концентраций не изменяется.

Нам представляется, что предлагаемая классификация экстрагентов, применяемых для извлечения фенолов, по трем группам позволит разрешить вопрос, по которому до последних лет не сложилось единого мнения,—является ли коэффициент распределения постоянной или переменной величиной [15, 16, 17, 18]. Из предлагаемой классификации следует, что изменчивость или постоянство коэффициента распределения определяется характером растворителя.

2. ОПТИМАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ ЭКСТРАКЦИОННОГО ПРОЦЕССА

Определение оптимальных условий экстракционного процесса проводили по известной формуле [19, 20].

$$x_к = x_0 \frac{\alpha n - 1}{(\alpha n)^{N+1} - 1}, \qquad (1)$$

в которой непосредственно выражена зависимость остаточного содержания фенолов после экстрагирования $x_к$ от начального их содержания x_0, коэффициента распределения α, соотношения потоков (или расхода растворителя) $n = \frac{V_{орг}}{V_{вода}}$ и числа теоретических ступеней экстракции N. Зависимость остаточного содержания фенолов от перечисленных факторов выражали графически, откладывая по оси абсцисс величину n.

Кривые линии на этом графике являются линиями постоянного числа теоретических ступеней экстракции при начальном содержании пирокатехина, равном 300 *мг/л*, и коэффициенте распределения $\alpha = 12{,}9$.

Из рис. 2 и 3 видно, что эти линии по мере увеличения ступеней экстракции приближаются к оси n и прямой AB, которая соответствует бесконечно большому числу теоретических ступеней экстракции. В пределе, при $N = \infty$, эти кривые превращаются в ломаную линию, состоящую из прямой AB и оси n, имеющих общую точку B, где $\alpha n = 1$ или $n = \frac{1}{\alpha}$.

При этом возможны два случая.

1. $n > \frac{1}{\alpha}$. При каждом значении n остаточное содержание $x_к$ с увеличением N стремится к нулю. Результаты экстракции сильно зависят от эффективности экстракционного аппарата.

2. $n < \frac{1}{\alpha}$. При каждом значении n остаточное содержание фенолов с увеличением числа теоретических ступеней экстракции

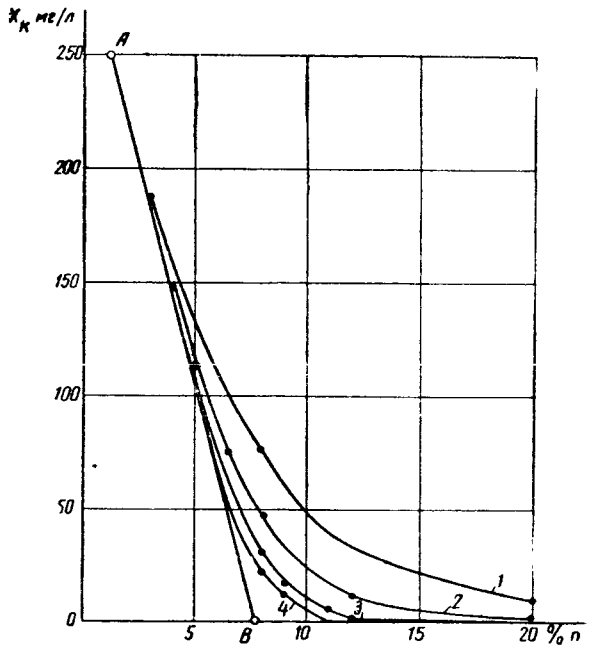


Рис. 2. Расход растворителя n, остаточное содержание фенолов $x_к$ и число теоретических ступеней N для системы вода — пирокатехин — н. бутилацетат при $\alpha = 12{,}9$ и $x_0 = 300$ *мг/л*

1 — $N = 3$; *2* — $N = 5$; *3* — $N = 8$; *4* — $N = 10$

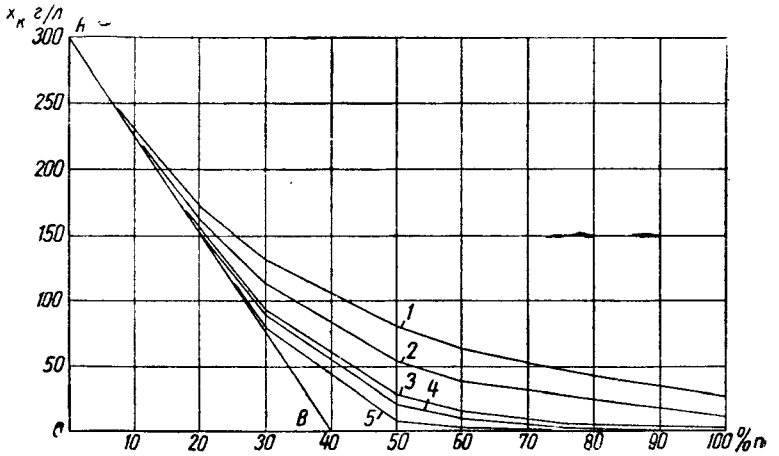


Рис. 3. Расход растворителя n, остаточное содержание фенолов — $x_к$ и число теоретических ступеней N для системы вода — пирокатехин — диизопропиловый эфир, при $\alpha = 2{,}5$; $x_0 = 300$ *мг/л*

1 — $N = 2$; *2* — $N = 3$; *3* — $N = 5$; *4* — $N = 6$; *5* — $N = 10$

стремится к определенной предельной величине, находящейся на пересечении ординаты соответствующего соотношения потоков n с линией AB. В этом случае остаточное содержание фенолов мало зависит от эффективности экстракционного аппарата.

Границей, разделяющей эти два случая, является значение $n = \frac{1}{\alpha}$, названное нами критическим соотношением потоков и обозначаемое $n_{кр}$.

Эти положения иллюстрируются табл. 6 и 7.

Таблица 6

Остаточное содержание пирокатехина для системы вода — пирокатехин —н. бутилацетат ($\alpha = 12{,}9$; $x_0 = 300$ *мг/л*)

Соотношение потоков n	Остаточное содержание пирокатехина в *мг/л*, соответствующее числу теоретических ступеней экстракции			
	3	5	10	бесконечно большому
0,05	128	114	110	106,5
0,1	47,5	24,1	5,6	0
0,15	22	5,5	0,2	0
0,2	10,9	1,6	0,014	0

Из табл. 6 следует, что остаточное содержание фенолов при 5%-ном расходе растворителя почти не зависит от эффективности экстракционного аппарата и стремится к предельной величине 106,5 *мг/л*. Увеличение теоретических ступеней экстракции с 3 до 10 мало влияет на результаты экстрагирования. Остаточное содержание пирокатехина меняется всего в 1,16 раза.

С увеличением расхода бутилацетата выше критического, т. е. выше 7,75%, эффективность экстракционного аппарата воздействует на остаточное содержание фенолов более сильно. Например, при 10%-ном расходе бутилацетата с увеличением эффективности экстракционного аппарата с 3 до 10 теоретических ступеней, т. е. в 3,3 раза, остаточное содержание пирокатехина понижается с 47,5 до 5,6 *мг/л*, т. е. в 8,6 раза.

При 15%-ном расходе растворителя зависимость еще более характерна. В этом случае увеличение эффективности экстракционного аппарата в 3,3 раза дает понижение остаточного содержания пирокатехина в 110 раз.

На рис. 3 и табл. 7 представлена такая же зависимость остаточного содержания пирокатехина от α, n, N, и x_0 для экстракционной системы вода—пирокатехин—диизопропиловый эфир. И в этом случае при соотношении потоков ниже критического (для данной системы $n_{кр}$—40%) остаточное содержание пирокатехина не зависит или мало зависит от эффективности экстракционного аппарата.

Таким образом, для каждого растворителя существует критическое соотношение потоков (расход растворителя) $n_{кр} = \frac{1}{\alpha}$. При значении n выше критического остаточное содержание

фенолов после экстракции непрерывно уменьшается, стремясь к нулю, в зависимости от эффективности экстракционного аппарата. При соотношении потоков ниже критического остаточное содержание фенолов стремится к определенной предельной величине, мало или совсем не зависящей от эффективности экстракционного аппарата.

Таблица 7

Остаточное содержание пирокатехина для системы вода—пирокатехин—диизопропиловый эфир (α=2,5; x_0 =300 *мг/л*)

Соотношение потоков n	Остаточное содержание пирокатехина в *мг/л*, соответствующее числу теоретических ступеней экстракции				
	1,5	3	5	10	бесконечно большому
0,1	232	225	225	225	225
0,2	182	160	152	150	150
0,3	146	111	91	77,5	75
0,5	100,4	52	27	7	0
1	50,7	11,8	1,85	0,018	0

Из табл. 6 и 7 следует обратный вывод: при низкой эффективности экстракционного аппарата изменение соотношения потоков мало влияет на величину остаточного содержания пирокатехина. Например, при 1,5 теоретических ступенях экстракции увеличение расхода растворителя с 10 до 50% изменяет остаточное содержание пирокатехина в 2,3 раза (табл. 7), а при 10 теоретических ступенях—в 32 раза.

Сравнение табл. 6 и 7 показывает, что при экстрагировании двухатомных фенолов диизопропиловым эфиром может быть получен такой же результат, как и при экстрагировании н. бутилацетатом. Однако в связи с тем, что коэффициент распределения пирокатехина между диизопропиловым эфиром и водой в 5 раз ниже, чем при экстрагировании н. бутилацетатом, расход экстрагента должен быть во столько же раз больше. Этот вывод следует из равенства (1), где α и n представляют собой обратные друг другу величины. Поэтому остаточное содержание фенолов, которое при экстрагировании н. бутилацетатом соответствует 10%-ному расходу растворителя, равно остаточному содержанию при 50%-ном расходе диизопропилового эфира.

Данные табл. 6 и 7 указывают на возможность получения методом экстрагирования глубокой очистки подсмольных вод от фенолов. Например, экстрагирование н. бутилацетатом на 3—5 теоретических ступенях при 10—15%-ном расходе растворителя, т. е. в условиях, примерно соответствующих производственным, дает возможность извлечь пирокатехин, а следовательно, и вообще двухатомные фенолы, до остаточного содержания от 5 до 47 *мг/л*. Одноатомные фенолы, имеющие высокие коэффициенты распределения, будут извлечены более полно.

Однако такая эффективность очистки в настоящее время не достигается ввиду окисленности фенолов, присутствия аммиака

[11, 21], а также под влиянием других факторов, например неравномерности расхода бутилацетата, остаточного содержания фенолов в цикловом бутилацетате и др.

При сравнении производственных данных с результатами табл. 6 и 7, следует также иметь в виду, что оставшиеся в подсмольной воде бромируемые вещества могут представлять собой сернистые соединения—гипосульфит и полисульфиды. Во время подготовки пробы к определению в ней фенолов бромированием гипосульфит и полисульфиды трудно удаляются и могут искажать результаты анализа в сторону их увеличения.

3. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА РАВНОВЕСНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕНОЛОВ

О влиянии температуры на экстрагирование фенолов из стоков в литературе имеются разноречивые данные [8, 18, 20]. В данной работе эта зависимость была исследована путем изучения равновесного распределения при разных температурах на растворах индивидуальных фенолов и на подсмольной воде Щекинского газового завода.

Результаты представлены на рис. 4 и в табл. 8, 9 и 10 (обозначения те же, что и в табл. 1—5).

Из рис. 4 и табл. 8 и 9 видно, что повышение температуры ухудшает экстрагирование индивидуальных фенолов. При температуре 60° по сранению с 18° коэффициент равновесного распределения по фенолу снижается в 1,2—1,7 раза, а по пирокатехину в 2 раза.

Значительное понижение коэффициента равновесного распределения индивидуальных фенолов с повышением температуры указывает на существенное влияние последней на экстракционный процесс.

Меньшее значение для эффективности экстрагирования имеет температура процесса при извлечении фенолов из подсмольных вод,

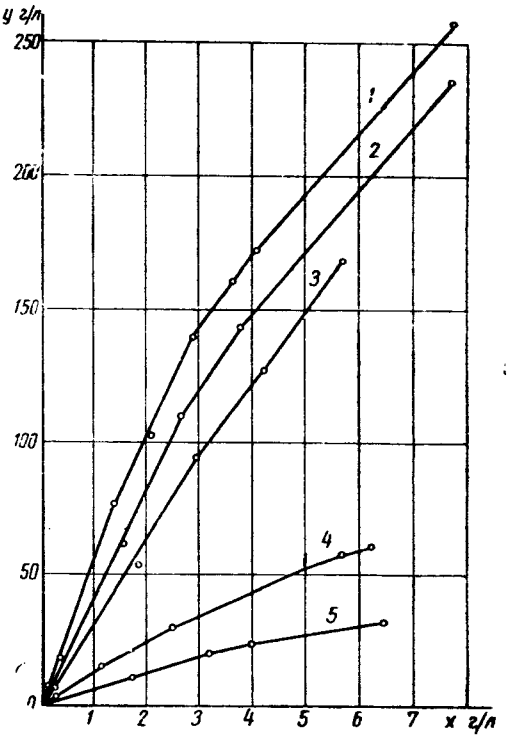


Рис. 4. Изотермы равновесного распределения в системе вода — индивидуальные фенолы — н. бутилацетат при различных температурах

1 — фенол при 18°; *2*— фенол при 40°; *3* — фенол при 60°; *4* — пирокатехин при 18°; *5* — пирокатехин при 60°

Таблица 8

Экстракционная система вода—фенол—н. бутилацетат при разных температурах

18°			40°			60°		
x	y	α	x	y	α	x	y	α
7,77	255	32,8	7,74*	232	30	5,75*	159	27,9
4,1	172	42	—	—	—	4,28*	129	30,1
3,67*	160	43,6	3,78*	143	37,8	—	—	—
2,9*	140	48,3	2,7*	110	40	3,01	95	31,5
2,1	102	48,6	—	—	—	1,9	54,1	28,5
1,54	77,8	50	1,58	60,9	38,5	—	—	—
0,33	18,1	54,8	0,26	10,7	41,1	0,25	7,5	30
0,133	7,5	56,4	—	—	—	—	—	—

* Данные, полученные Г. Роком и Р. Ротом [8].

Таблица 9

Экстракционная система вода — пирокатехин — н. бутилацетат при разных температурах

18°			60°		
x	y	α	x	y	α
6,27	60,2	9,6	6,5	38,6	5,2
5,73	58,9	10,3	4	24,1	6
2,5	30	12	3,2	20,7	6,4
1,15	14,7	12,75	1,8	11,7	6,6

например из подсмольной воды от газификации бурого угля (табл. 10).

Таблица 10

Экстракционная система подсмольная вода от газификации бурого угля—фенолы—н. бутилацетат при разных температурах

20°			40°			60°		
x	y	α	x	y	α	x	y	α
1,79	67,8	38	1,82	66,2	36,4	2	61,1	30,6
—	—	—	1,17	19,35	16,5	1,14	17,3	15,2
0,64	3	4,7	0,64	3,9	6,1	0,7	4,28	6,1
0,51	0,95	1,9	0,52	1,2	2,3	0,48	1,48	3,1
0,4	0,31	0,8	0,34	0,24	0,7	0,45	0,32	0,7
0,34	0,1	0,3	0,32	0,1	0,3	0,3	0,13	0,4

В табл. 10 представлены результаты опытов последовательного извлечения смеси фенолов по ступеням экстрагирования равными количествами растворителя в каждой ступени. В данном случае понижение коэффициента распределения с уменьшением равновесных концентраций зависит преимущественно от изменения состава экстрагируемых фенолов, а не от характера применяемого растворителя. Влияние температуры ясно из сопоставления коэффициента распределения для одной и той же ступени экстрагирования. В первых двух ступенях экстрагирования коэффициент распределения при 60° на 20—25% меньше, чем при 18°. В последующих ступенях, более существенных для конечного результата экстрагирования, коэффициент распределения при 60° на 15—30% больше, чем при 18°.

Повышение коэффициента распределения возможно объяснить тем, что с ростом температуры экстрагирования усиливается гидролиз фенолятов аммония, в связи с чем ослабевает действие аммиака, задерживающее экстрагирование фенолов.

4. ЭКСТРАГИРОВАНИЕ ФЕНОЛОВ ИЗ НАДСМОЛЬНОЙ ВОДЫ

За рубежом для извлечения фенолов из надсмольной воды коксохимических заводов широко применяется экстрагирование бензолом и легким маслом.

Используя уравнение (1), можно показать, что при начальном содержании фенола 500 *мг/л* и коэффициенте распределения $\alpha=2{,}35$ [12, 13] расходу бензола ниже критического, равного 40%, отвечает остаточное содержание фенола 85—90 *мг/л* при 6—10 теоретических ступенях экстракции.

Хорошие результаты получаются при расходе бензола выше критического, при 50%-ном расходе растворителя и 10 теоретических ступенях экстракции (18,4 *мг/л*).

Для п. ксилола (а также о. ксилола) коэффициент распределения в 1,9 раза меньше, чем для бензола (табл. 6). Следовательно, то остаточное содержание фенола, которое при экстрагировании бензолом получали при 50%-ном расходе растворителя, в условиях применения ксилолов возможно при расходе, равном 100%.

В сыром бензоле или легком масле, применяемых при извлечении фенолов из надсмольной воды, содержатся еще более высокомолекулярные, чем ксилол, гомологи бензола, условия равновесного распределения которых в системе вода—фенол—растворитель будут еще хуже, чем у ксилолов. Следовательно, расход сырого бензола или легкого масла при экстрагировании должен быть еще бо́льшим.

В 1955—1956 гг. опубликованы результаты испытания центробежного экстрактора производительностью 50—150 *л/час* по водной фазе на системе вода—фенол—бензол [22, 23].

Несмотря на то, что опыты были проведены в условиях, неблагоприятных для глубокого извлечения—на экстракционной системе с низким коэффициентом равновесного распределения

(α=2,35) и при высоком начальном содержании фенола, было получено низкое остаточное содержание фенола. При соотношении потоков n=1 содержание фенола понижалось с 1 280—1 310 до 3—5 *мг/л*. С увеличением соотношения потоков до n=4 остаточное содержание фенола после экстракции составляло 1,1 *мг/л*.

На лабораторной установке при соотношении потоков n=4 и начальной концентрации 1 950 *мг/л* было получено остаточное содержание фенола 0,36 *мг/л*.

Эти данные подтверждают, что при экстрагировании фенолов из водных растворов практически может быть достигнуто низкое остаточное содержание фенолов от нескольких миллиграммов до долей миллиграмма.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hoogedoorn J. C., Salomon J. H., «Brit Chemie. Eng.» № 7, 1957, 368—373; № 8, 418—419 «Химия и химическая технология». Пер. с англ. № 9, 1958, 180.

2. Munderloh H., «Erdol u. Kohle» № 4, 1951, 177.

3. Lorenz K, «Chem. Technik» № 3, 1956, 164—165.

4. Перемышлин В. А., «Газовая промышленность» № 4, 1957, 11—16.

5. Турский Ю. И., Соколов А. Д., Слободчиков Б. Д., Семенов С. С., «Газовая промышленность» № 2, 1958.

6. Воробьев Е. В., Сборник «Очистка промышленных сточных вод», Госстройиздат, 1957.

7. Rae A. D., «Oil and Gas Journal,» 68, 1956, 233.

8. Rock H., Rothe R., «Zeitsch. f. physik. Chemie» № 1—2, 1957, 47.

9. Dierichs A., Jaehn L., «Chem. Technik» № 7, 1958, 408.

10. Каган С. З., Макаров Г. Н., Вострикова В. Н., «Газовая промышленность» № 9, 1958.

11. Филиппов И. В., Карпачева С. М., «Газовая промышленность» № 1, 1958.

12. Rothmund V., Wilsmore N. T. M., «Zs. f. physik. Chemie» № 5, 1902, 611.

13. Philips H., Clark S. G., «Journ. Chem Society» № 127, 1925, 1274.

14. Herz W., Fisher H., Berichte d. deutschen. Chemisch. Gesellschaft» № 4, 1904, 4746; 1905, 1138.

15. Горбачев С. В., Миндович Е. Я., «Журнал физической химии», 1953, стр. 1837 и 2750.

16. Куликов Ф. С., «Журнал физической химии», 1954, 2232.

17. Миндович Е. Я., «Журнал физической химии», 1957, 2759.

18. Иванов Б. И., Шаронова Н. Ф., Козак Ю. А., Труды ВНИИПС, вып. 3, Гостоптехиздат, 1955.

19. Жидкосная экстракция, Изд-во иностранной литературы, 1957.

20. Дирихс А., Кубичка Р., Фенолы и основания из угля, Гостоптехиздат, 1958.

21. Филиппов И. В., Турский Ю. И., «Газовая промышленность» № 12, 1958.

22. Podbielniak W. I., Kaiser H. R., Blast Furnace and Steel Plant № 7. 1956, 760.

23. Kaiser H. R, Sewage and Industrial Wastes № 3, 1955, 311—320.

М. М. КАЛАБИНА, Л. И. ШНЕЕРСОН

(ВНИИ *Водгео*)

БИОХИМИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ОТ ПРОИЗВОДСТВА СИНТЕТИЧЕСКИХ КАУЧУКОВ

1. ВВЕДЕНИЕ

В связи с широким развитием производства синтетического каучука в водоемы будут сбрасываться большие количества сточных вод с очень сложным комплексом органических соединений. Разнообразие органических веществ в сточных водах зависит от исходного сырья, применяемого для получения синтетического каучука и принятого технологического процесса.

Спуск сточных вод с большим содержанием органических веществ приносит большой ущерб народному хозяйству. Сточные воды, попадая в водоем, тормозят или парализуют нормально протекающие процессы и в ряде случаев делают водоем непригодным для питьевого и хозяйственного использования и рыборазведения. Поэтому сброс без очистки загрязненных сточных вод в водоем недопустим как по экономическим, так и по санитарно-техническим соображениям, вследствие чего вопрос очистки сточных вод приобретает особую остроту.

За последние годы институтом Водгео изучен состав сточных вод четырех видов производства синтетических каучуков и проведены лабораторные опыты по их биохимической очистке. Были исследованы сточные воды натрий-бутадиенового каучука, двух видов дивинил-стирольного каучука и хлоропренового каучука.

В состав сточных вод указанных производств входят следующие основные группы химических соединений: непредельные углеводороды, спирты, эфиры, альдегиды, кетоны, органические и минеральные кислоты и ароматические соединения. Помимо этого, в стоках некоторых производств содержатся некаль, соли тяжелых металлов, смолы; в общих стоках всех предприятий находятся латекс и крошка каучука. Как показал многолетний опыт, воды с содержанием большого количества органических веществ лишь в малой степени могут быть очищены физико-химическими (при этом дорогостоящими) методами. Наиболее рациональным методом очистки является биохимический.

Очень большую роль в облегчении и удешевлении очистки сточных вод играет усовершенствование технологии процесса в отно-

шении снижения потерь продуктов производства, увеличения оборота воды, соблюдения режима производства, а также устройства цеховых очистных сооружений предварительной обработки стоков, емкостей для аварийных сбросов концентрированных вод и т. д.

Основными условиями, которые делают возможным применение биохимического метода очистки, являются: наличие в очищаемом стоке биохимически окисляемых органических веществ, активная реакция стока pH в пределах 7—8,5, температура не выше 25° и не ниже 10°, наличие биогенных элементов — азота около 15 *мг/л*, фосфора — 5 *мг/л*.

В практике института Водгео принято не нагружать биохимические очистные сооружения сразу концентрированной водой, а начинать работу сооружений на слабой, разбавленной воде для постепенного созревания биофильтров и накопления активного ила, приспособленного к данным загрязнениям, в аэротенках.

Обычно для получения надежных результатов требуется 10—12 месяцев наблюдений при круглосуточной работе очистных сооружений.

Для опытов по биохимической очистке стоков предприятий синтетического каучука применялись биофильтры из оргстекла с рабочей высотой 1,5 *м*, диаметром 10,5—15 *см* и аэротенки-смесители, имевшие высоту рабочего слоя около 2 *м* и общий объем 8—10 *л*.

Фильтры загружались котельным шлаком с крупностью зерен от 20 до 70 *мм*.

При химическом анализе загрязненных и очищенных сточных вод определялись:

1) иодатная окисляемость (ХПК), что позволяло судить о количестве кислорода, которое необходимо для полного превращения всех органических веществ в углекислоту и воду;

2) перманганатная окисляемость;

3) биохимическая потребность в кислороде ($БПК_{полн}$), показывающая количество кислорода, требуемое для полного окисления растворенных органических веществ, находящихся в сточной воде, в результате происходящих в аэробных условиях биохимических процессов;

4) активная реакция (pH);
5) взвешенные вещества;
6) сухой остаток;
7) азот аммонийный, нитритный, нитратный;
8) хлориды;
9) сульфаты;
10) железо;
11) фосфор;
12) жирные кислоты;
13) альдегиды;
14) спирт;
15) стирол;
16) некаль.

2. СТОЧНЫЕ ВОДЫ ОТ ПРОИЗВОДСТВА НАТРИЙ-БУТАДИЕНОВОГО КАУЧУКА

Технология производства синтетического каучука из дивинила, полученного путем разложения этилового спирта (метод Лебедева), состоит в синтезе дивинила (бутадиена) путем деструкции этилового спирта с примесью уксусного альдегида в присутствии катализатора и последующей натриевой полимеризации дивинила в каучук.

В 1952 г. перед институтом Водгео был поставлен вопрос о возможности совместной очистки сточных вод завода натрий-бутадиенового каучука с городскими водами. Для решения этого вопроса институт произвел исследование сточных вод от производства натрий-бутадиенового каучука.

Загрязненные сточные воды получаются от следующих цехов:

1) конденсации и ректификации спирта;
2) получения и ректификации дивинила;
3) отгонки углеводородов;
4) полимеризации;
5) получения каучука;
6) обработки каучука.

По концентрации органических веществ все сточные воды можно разделить на две группы:

а) воды, имеющие слабую концентрацию, к которым относятся стоки от цехов, указанных в табл. 1 под № 4, 5 и 6;

б) концентрированные стоки из цехов № 1, 2 и 3.

Слабо загрязненные стоки характеризуются содержанием небольшого количества взвешенных веществ (40—76 *мг/л*), относительно небольшим сухим остатком (128—320 *мг/л*), за исключением стока от цеха получения каучука, где сухой остаток составляет 2 146 *мг/л*; содержание жирных кислот и непредельных соединений в стоках незначительно. Перманганатная окисляемость стоков находится в пределах 20—33 *мг/л*, полная биохимическая потребность в кислороде 91—225 *мг/л*. Реакция стоков слабо щелочная.

Концентрированные стоки содержат также незначительное количество взвешенных веществ (3—50 *мг/л*); сухой остаток находится в пределах 132—188 *мг/л*. Иодатная окисляемость (ХПК) этих стоков равна 712—5 667 *мг/л*. Полная биохимическая потребность в кислороде концентрированных стоков составляет 75—90% от ХПК и колеблется от 572 до 3 960 *мг/л*.

Общий сток завода характеризуется следующими показателями: ХПК равно 472 *мг/л*, $БПК_{полн}$ — 180 *мг/л*, сухой остаток — 3 590 *мг/л*. Реакция стока нейтральная. Санитарно-химический анализ стоков представлен в табл. 1.

После получения данных по санитарно-химическому составу сточных вод были проведены опыты по выяснению способности как

Таблица 1

Санитарно-химические анализы отдельных цеховых стоков и общего стока производства натрий-бутадиенового каучука

Показатели	Цех						
	конденсации и ректификации спирта № 1	получения и ректификации дивинила № 2	отгонки углеводородов № 3	полимеризации № 4	получения каучука № 5	обработки каучука № 6	общий сток
Температура	55,5	21	15	18	32	22	—
Цвет	Мутный		Слабо мутный	Мутный	Желтовато-розовый мутный	Мутный	Желтовато-мутный
Запах	Специфический					Неопределенный	Специфический
Активная реакция pH	5,7	4,5	7	8,4	7,4	7,6	6,9
Взвешенные вещества:							
общие в *мг/л*	53	3,2	41	43	40	76	18,4—56,8
прокаленные »	33	—	26	23	19	45,6	—
Сухой остаток:							
общий в *мг/л*	132	180	188	128	21 460	320	3 592
прокаленный »	48	16	80	75	20 152	240	3 276
Перманганатная окисляемость в *мг/л*	—	—	—	38,5	—	20,3	113
Иодатная окисляемость (ХПК):	749	5 667	712	—	—	53,4	472
$БПК_5$ в *мг/л*	616	3 260	270	115,5	125	23,6	120
$БПК_{полн}$ »	708	3 960	572	134	226	90,7	180
Жирные кислоты (в пересчете на CH_3COOH) в *мг/л*	294	60	36	7,5	24	0	42

Продолжение табл. 1

Показатели	Цех						
	конденсации и ректификации спирта № 1	получения и ректификации дивинила № 2	отгонки углеводородов № 3	полимеризации № 4	получения каучука № 6	обработки каучука № 6	общий сток
Непредельные соединения (в пересчете на Br) в *мг/л*	168,7	145,2	350,3	2,6	520	0	156
Альдегиды (в пересчете на CH_3COH) в *мг/л*	188	13	0	0	0	0	132
Метиловый спирт в *мг/л*	0	300	0	0	0	0	0
Эфир в *мг/л*	—	—	1 100	0	0	0	0
Хлориды »	29	22	38,6	32,7	12 320	15,2	2 245
Сульфаты »	13,1	60	5	16,4	200	116	32
Железо общее »	11	12,5	Следы	1,1	0,7	Следы	1,8
Азот аммонийный	4,4	2,6	0,6	6	12,6	1,2	12,8
Цианиды »	—	—	—	—	2,89	—	0,76
Количество осадка после 2 час. отстаивания в *мл/л*							0,6
Влажность осадка в %	—	—	—	—	—	—	98,8

общего стока завода, так и смеси его с городскими водами к биохимическому окислению.

Исследования показали, что стоки завода не тормозят биохимических процессов окисления органических веществ.

В 1936 г. сотрудниками быв. Ленинградского отделения института Водгео были проведены опыты по биологической очистке сточных вод производства натрий-бутадиенового каучука. По их данным, биохимическая очистка общего стока завода идет довольно легко; окислительная мощность сооружений составляет для биофильтров 500 *г/м*^{3} сооружения в сутки и для аэротенков более 1 000 *г/м*^{3} по $БПК_5$.

На основе результатов опытов Водгео и его Ленинградского отделения была дана рекомендация о совместной очистке сточных вод завода с городскими водами.

3. СТОЧНЫЕ ВОДЫ ОТ ПРОИЗВОДСТВА ДИВИНИЛ-СТИРОЛЬНЫХ КАУЧУКОВ

Дивинил-стирольные синтетические каучуки синтезируются из двух исходных органических соединений — дивинила (бутадиена) и стирола (фенилэтилена), причем дивинил является основным, а стирол вспомогательным мономером. Исходным продуктом для получения дивинила на обследованных предприятиях являются ацетилен или этиловый спирт.

Производство дивинила из ацетилена, полученного из карбида кальция. Технологический процесс производства основан на получении дивинила из ацетилена, стирола — из бензола и этилена и последующей полимеризации их с образованием латекса.

Исходным сырьем для получения карбида кальция являются известь, кокс и антрацит.

Сточные воды получаются от очистки газа и промывки аппаратов от шлама; они содержат большое количество шлама (в среднем 500—1 000 *мг/л*) имеют слабощелочную реакцию. Содержание органических веществ в стоках небольшое (окисляемость в среднем 20—31 *мг/л* O_2).

Ацетилен получается в результате разложения карбида водой в генераторах. После генерации ацетилен подвергается промывке.

Промывные воды содержат большое количество извести, аммиака, ацетилен, соединения серы и фосфора. Количество шлама в промывной воде от 5 500 до 8 800 *мг/л*. Сток из цеха получения ацетилена имеет окисляемость в среднем около 300 *мг/л* O_2 и $БПК_5$ около 350 *мг/л*. Отличительной особенностью стока является сильнощелочная реакция и большое содержание аммиака.

Ацетилен является исходным продуктом для получения ацетальдегида. Сырой ацетальдегид дистиллируется, причем отделяется фузельная вода, а затем ректифицируется. В сточной воде из отгонной колонны дистилляции альдегида содержится ацетальдегид и кротоновый альдегид.

Общий сток из цеха получения ацетальдегида отличается крайним непостоянством своего состава как в отношении содержания органических веществ, так и в отношении реакции. Средняя окисляемость стока достигает 475 *мг/л* O_2; в нем содержатся соли ртути и иногда большое количество железа; общее содержание осадка достигает 225 *мг/л*.

В результате синтеза двух молекул ацетальдегида в присутствии щелочи получается альдоль.

Таблица 2

Сравнение санитарно-химических показателей общего стока предприятия при полном сбросе стока цеха получения ацетилена и при уменьшении количества этого стока в 3 раза

Показатели	Количество стока	
	полное	уменьшенное в 3 раза
pH	9,2—10,8, в среднем 9,86	6,8—9,4, в среднем 8,9
Перманганатная окисляемость в *мг/л* O_2 . . .	125—822, в среднем 276	96—464, в среднем 198,5
$БПК_5$ в *мг/л*	460—648	378—444
Азот аммонийный в *мг/л*	40—680, в среднем 105	14,4—96, в среднем 64
Количество осадка через 2 часа отстанвания в *мл/л*	3,8—41, в среднем 12,4	0,2—11,8, в среднем 3,9

Общий сток цеха получения альдоля является концентрированным стоком: средняя (из 15 анализов) окисляемость его равна 585 *мг/л* O_2 при значительных колебаниях ее. $БПК_5$ стока в среднем равна 1 550 *мг/л*, количество осадка 150 *мг/л*. Реакция слабощелочная.

В результате гидрирования альдоля получается бутиленгликоль или бутол. Общий сток цеха имеет сильнощелочную реакцию (pH=12), 140 *мг/л* взвешенных веществ; $БПК_5$ стока около 200 *мг/л*.

Путем дегидратации бутиленгликоля (бутола) в контактных печах образуется бутадиен (дивинил) — один из компонентов производства латекса. Сток этого цеха является самым концентрированным и очень неравномерным. Окисляемость сбрасываемой жидкости доходит до 8 500 *мг/л* O_2, $БПК_5$ — 7 300 *мг/л* и более. Реакция стока кислая, температура 90°, взвешенных веществ почти нет. В связи с тем, что количество сточной воды цеха получения дивинила, по данным технологов, может быть доведено до практически ничтожных пределов, сток был исключен из состава общего стока, идущего на очистку.

Для получения второго компонента производства латекса—стирола исходными продуктами являются этилен и бензол. Процесс протекает в две стадии: алкилирование бензола этиленом и дегидрогенизация этилбензола.

Получение латекса происходит в результате полимеризации бутадиена и стирола в воднощелочной эмульсии — в растворе эмульгатора некаля.

По окончании процесса полимеризации из готового латекса отгоняются непрореагировавшие стирол и бутадиен. После ряда процессов получаются сточные воды, содержащие стирол, этилбензол, бутадиен, некаль.

Общий сток цеха имеет реакцию, близкую к нейтральной, содержит большое количество органических веществ, что отражается на окисляемости и БПК воды: окисляемость колеблется от 300 до 700 *мг/л* O_2, $БПК_5$ — от 400 до 830 *мг/л*.

Для превращения латекса в товарный каучук необходимы два основных процесса: коагуляция латекса и обработка каучука на лентоотливочных машинах. В коагуляторе производится смешение латекса с растворами хлористого кальция, уксусной кислоты и железа. Смесь разбавляется водой и направляется на лентоотливочные машины, где скоагулированный латекс подвергается обезвоживанию и прессованию.

Общий сток цеха получения и обработки каучука имеет значительное загрязнение: средняя окисляемость его 400 *мг/л* O_2, $БПК_5$ — 580 *мг/л*. Реакция стока нейтральная.

Общий сток завода имел следующие санитарно-химические показатели: цвет —от бесцветного до слабо-бурого; запах — резкий, специфический; прозрачность — большей частью прозрачный; pH— от 9,2 до 10,8; в среднем из 52 анализов — 9,86; перманганатная окисляемость — от 125 до 822 *мг/л* O_2, в среднем из 48 анализов 276 *мг/л*; $БПК_5$ — от 460 до 650 *мг/л*; содержание аммонийного азота от 40 до 680 *мг/л*, в среднем из 26 анализов — 105 *мг/л*; количество осадка через 2 часа отстаивания — от 3,8 до 41 *мг/л*, в среднем из 50 анализов 12,4 *мг/л*.

Характерным для общего стока является большое содержание растворенных веществ, резкий запах, сильнощелочная реакция, значительное содержание аммонийного азота и осадка.

В связи с тем, что биохимическая очистка сточных вод происходит при реакции последних не выше pH=9 общий сток потребовал предварительного снижения реакции, что усложнило бы и удорожило бы эксплуатацию очистных сооружений. Вследствие этого технологи нашли возможным уменьшить втрое (путем применения части стока в обороте) количество сильнощелочных сточных вод, сбрасываемых в канализацию из цеха получения ацетилена. После такого мероприятия состав общего стока сильно изменился в отношении уменьшения щелочности и окисляемости воды, содержания аммонийного азота и осадка. Запах воды, цвет и прозрачность остались без изменения (табл. 2).

Токсичность стоков изучалась путем постановки опытов на развитие микроорганизмов. Целью этих опытов было определение, при каких разведениях сточных вод процесс самоочищения воды в водоеме не будет тормозиться, а также ориентировочно выяснить интенсивность процесса и время, в течение которого этот процесс будет закончен при том или ином разведении сточных вод [1].

Для опытов общий сток был взят в разведениях слабой фекальной водой в соотношениях 1 : 2, 1 : 4, 1 : 9, 1 : 19 и 1 : 49. Санитарно-химические показатели растворов приведены в табл. 3.

Таблица 3

Санитарно-химические показатели опытных растворов общего стока завода

Показатели	Растворы						Контроль — фекальная жидкость
	без разведения	1:2	1:4	1:9	1:19	1:49	
Запах	Сильный		Есть			Слабый	Фекальный
pH	6	6,9	7	7,2	7,6	7,9	7,9
Азот аммонийный в *мг/л* .	45	35	17,5	12,5	6,75	2	2
Перманганатная окисляемость в *мг/л* O_2	204	83,2	70,4	40	21,6	20	17,6

Ход развития бактерий в опытных растворах представлен в табл. 4.

Из полученных данных видно, что в неразбавленном стоке за 6 суток опыта развития бактерий не было. При разбавлении стока в 3 раза фекальной жидкостью бактерии стали размножаться после 48 час. стояния жидкости, при разбавлении стока в 5 раз — после 24 час. и т. д. В фекальной жидкости и при разбавлении стока в 50 раз уже к 10 час. от начала опыта количество бактерий значительно увеличилось. Большое содержание питательных веществ в растворах стока приводит к тому, что бактерии в них развиваются в бóльших количествах, чем в контроле, и держатся они в течение нескольких суток, тогда как в фекальной воде резкий спад количества бактерий произошел уже через 30 час. На основе результатов бактериологического анализа растворов и данных микроскопического исследования развития инфузорий и бесцветных жгутиковых необходимо сделать вывод, что общий сток завода лишь при разведении его слабой фекальной водой в 50 раз будет оказывать влияние на водоем в такой же степени, как и эта фекальная вода. При разведении стока в 20 раз процесс самоочищения несколько затормозится и загрязнение водоема продвинется несколько дальше.

Через 6 суток опыта в растворах произошли некоторые изменения санитарно-химических показателей, что видно из табл. 5.

Таблица 4

Ход развития бактерий в опытных растворах

Растворы	В момент постановки опыта	Количество бактерий в 1 *мл* опытных растворов общего стока завода при продолжительности опыта в часах				
		1	3	6	10	18
Без разведения	0	0	0	0	0	0
Разведение:						
1:2	2 950	—	2 500	820	510	10
1:4	1 900	2 050	3 650	5 000	—	30 000
1:9	3 550	6 900	10 000	—	52 500	1 100 000
1:19	6 250	10 450	18 000	42 100	610 000	9 470 000
1:49	8 000	10 300	31 800	51 100	1 180 000	14 900 000
Разбавляющая фекальная жидкость (контроль)	8 850	8 800	25 500	78 000	1 500 000	9 965 000

Продолжение

Растворы	Количество бактерий в 1 *мл* опытных растворов общего стока завода при продолжительности опыта в часах					
	24	30	48	72	120	144
Без разведения	0	0	0	0	0	0
Разведение:						
1:2	<100	<100	348 000	7 311 000	8 700 000	11 900 000
1:4	315 000	2 850 000	10 600 000	8 700 000	15 980 000	12 400 000
1:9	12 510 000	14 650 000	17 200 000	21 200 000	13 000 000	6 100 000
1:19	11 900 000	9 750 000	8 600 000	800 000	151 000	52 000
1:49	7 950 000	3 700 000	2 000 000	100 000	50 000	14 000
Разбавляющая фекальная жидкость (контроль)	4 500 000	1 000 000	190 000	20 000	87 200	56 100

Таблица 5

Санитарно-химические показатели опытных растворов общего стока завода через 6 суток опыта

Показатели	Растворы						Контроль — фекальная жидкость
	без разведения	1:2	1:4	1:9	1:19	1:49	
Запах	Есть	Слабый			Нет		
pH	5,4	7,4	7,6	7,6	8,1	8	8,2
Азот аммонийный в *мг/л*	45	4,5	2	1,8	2,4	5	5
Перманганатная окисляемость в *мг/л* O_2	188	53,3	47	19,6	12	10	8,7

Определение содержания растворенного кислорода в опытных растворах показывает, что при задержке развития бактерий в крепких растворах стока содержание растворенного кислорода, по сравнению с первоначальным, остается без изменения. После размножения бактерий содержание кислорода падает (табл. 6).

Таблица 6

Содержание растворенного кислорода в опытных растворах

Растворы	Содержание растворенного кислорода в *мг/л* при продолжительности опыта в часах							
	в момент постановки	1	3	16	10	21	28	48
1:4	7,03	7,74	7,59	7,55	8,04	5,39	1,78	—
1:9	6,7	7,16	6,83	6,74	5,86	2,2	3,69	6,27
1:19	6,85	6,52	6,4	5,9	4,92	4,54	5,5	6,27
1:49	7,03	6,89	6,67	6,01	5,82	6,71	7,02	6,71
Контроль — слабая фекальная жидкость	8,23	7	7,38	7,6	7,17	6,94	7,57	7,52

Опыты по выяснению токсичности общего стока показали, что органические вещества при определенной их концентрации усваиваются бактериями; следовательно, биохимическая очистка стока при некоторых условиях возможна.

Кроме того, были поставлены опыты по определению способности к биохимическому окислению основных его загрязнителей.

Растворенные органические соединения, находящиеся в общем стоке, относятся к ациклическим и ароматическим углеводородам.

Известно, что ациклические углеводороды — спирты, жирные кислоты, альдегиды и др. — легко биохимически окисляются. Н. А. Базякина [2] отмечает, что биохимическое потребление кис-

лорода солями жирных кислот — уксусной, масляной и альдегидами идет с большими скоростями и что под влиянием активного ила потребление кислорода для окисления уксуснокислых солей в аэротенках ускоряется в сотни раз.

Р. Хэтфилд [3] при исследовании биохимического окисления 23 органических соединений, встречающихся в сточных водах предприятий химической промышленности, отмечает, что первичные и вторичные спирты и альдегиды легко окисляются биохимически. При аэрировании с активным илом в течение 4 час. получается высокий процент снижения БПК и ХПК.

Для определения способности к биохимическому окислению ароматических углеводородов — стирола и некаля — нами были проведены опыты по определению хода биохимического потребления кислорода этими веществами и по влиянию их на биохимическое окисление фекальной жидкости. Опыты показали, что биохимическое потребление кислорода раствором стирола идет с большими скоростями первые 3—5 суток, затем процесс окисления замедляется и через 10 суток заканчивается (рис. 1). Количество кислорода, необходимого для биохимического окисления 1 *мг* стирола, равно 1,6 *мг*, что составляет 55% от ХПК.

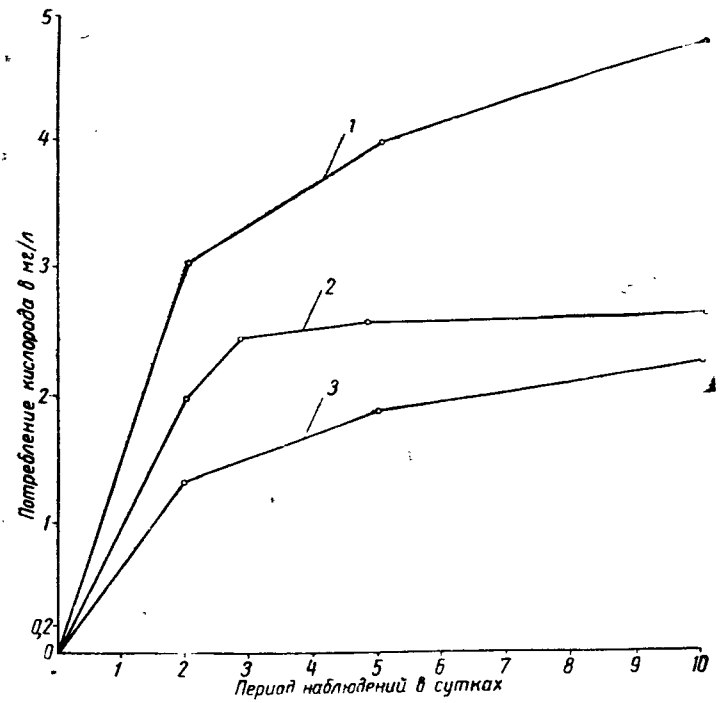


Рис. 1. Влияние стирола на ход потребления кислорода фекальной жидкостью

1 — фекальная жидкость + стирол 1,63 *мг/л*; *2* — фекальная жидкость; *3* — раствор стирола 1,63 *мг/л*

Из сравнения хода биохимического потребления кислорода фекальной жидкостью в смеси со стиролом и без стирола видно, что потребление кислорода идет с одинаково большой интенсивностью в обоих случаях и, следовательно, стирол не оказывает влияния на скорость биохимического окисления фекальной жидкости.

Результаты опытов по определению хода биохимического потребления кислорода раствором некаля показывают, что потребление кислорода идет с очень малыми скоростями. За 30 суток инкубации количество кислорода, требуемого для окисления 1 *мг* некаля, равно 0,07 *мг*, т. е. практически можно считать, что некаль биохимически не окисляется (рис. 2).

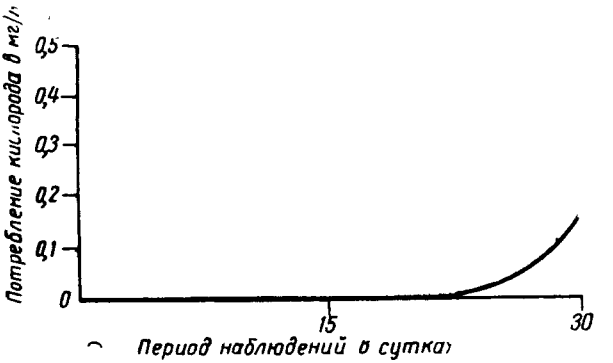


Рис. 2. Ход потребления кислорода раствором некаля 2,5 *мг/л*

Опыты по выяснению влияния некаля на биохимическое окисление органических веществ фекальной жидкости проводились при концентрации некаля 2; 5; 10; 25; 50 и 100 *мг/л* (рис. 3). Из полученных данных видно, что потребление кислорода фекальной жидкостью снижается с увеличением концентрации некаля. Так, если принять $БПК_{полн}$ фекальной жидкости за 100%, то

$БПК_{полн}$ фекальной жидкости	+	2,5	*мг/л*	некаля равна	92,2%
То же,	+	10	»	» »	83,2%
»	+	25	»	» »	79,2%
»	+	50	»	» »	65,1%
»	+	100	»	» »	34%

Следовательно, некаль не только сам биохимически не окисляется, но и тормозит процесс окисления органических веществ, присутствующих в фекальной жидкости.

Наши данные вполне согласуются с результатами, полученными многими исследователями по определению способности к биохимическому окислению большого количества синтетических поверхностно-активных веществ (синтетических детергентов).

Н. А. Лукиных и др. [4] при исследовании влияния синтетических поверхностно-активных веществ: ОП-7, ОП-10, порошка «Но-

вость», сульфанола и некаля на очистку сточных вод указывают, что все эти вещества, за исключением порошка «Новость», имеют весьма низкое значение биохимического потребления кислорода и влияют на БПК бытовой жидкости в зависимости от концентрации вещества.

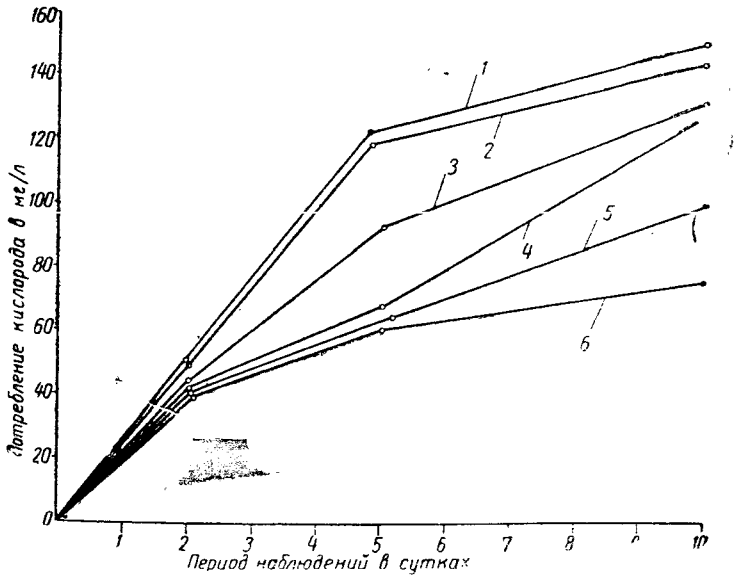


Рис. 3. Влияние некаля на ход потребления кислорода фекальной жидкостью

1 — фекальная жидкость; *2* — фекальная жидкость + некаль 2,5 *мг/л*; *3* — то же, 10 *мг*; *4* — то же, 25 *мг*; *5* — то же, 50 *мг*; *6* — то же, 100 *мг*

Р. Боган и С. Сойер [5] определяли биохимическое окисление 36 синтетических поверхностно-активных веществ. Они установили, что все вещества дают весьма незначительное повышение БПК через 48—60 час. инкубации и потому практически при биохимической очистке не будут разрушаться.

Возрастающее применение синтетических детергентов в промышленности и в быту приводит к увеличению содержания их в сточных водах, поступающих на очистные сооружения и в дальнейшем в водоем.

Н. А. Лукиных и др. [4] указывают, что синтетические детергенты снижают скорость окислительных процессов, особенно нитрификации, тормозят развитие ила в аэротенках и биопленки на биофильтрах, образуют большое количество пены. Удовлетворительный эффект очистки получается при содержании в очищаемой жидкости ОП или сульфанола не более 10 *мг/л*, а некаля — не более 100 *мг/л*.

В зарубежной литературе имеется много работ по изучению влияния синтетических поверхностно-активных веществ на биохимическую очистку бытовых сточных вод.

Рэйболд и Томпсон [6] отмечают, что при концентрации в очищаемой воде некоторых синтетических детергентов типа алкилбензосульфокислот в 10, 20 и 30 *мг/л* наблюдалось ухудшение состава очищенных вод по БПК и замедление процесса нитрификации.

Р. Боган и С. Сойер [7] указывают, что синтетические детергенты с сильно разветвленной алкильной группой трудно ассимилируются активным илом и дают стойкую пену, не исчезающую в течение 5 суток.

В. Локет [8] констатирует снижение эффекта работы очистной станции на 20% с того времени, когда начали поступать синтетические детергенты. Концентрация нитратов в очищенной сточной жидкости неуклонно падала и нитрификация постепенно прекращалась. Влияние детергентов сказывалось в большей степени на работе аэротенков и в меньшей — на работе биофильтров.

Р. Манганелли [9] указывает, что наличие синтетических детергентов в очищаемой воде уменьшает концентрацию активного ила в аэротенке и увеличивает вынос взвешенных веществ.

Опыты по очистке общего стока проводились на биофильтрах и почвенных монолитах. Для созревания пленки биофильтры предварительно орошали фекальной водой. После созревания к фекальной жидкости добавляли производственную воду, количество которой постепенно увеличивали.

Почвенные монолиты были заключены в деревянные ящики площадью 20×20 *см* и высотой 1 *м*. Почва — суглинок с небольшим количеством гумуса и несколько бо́льшим содержанием песка. Основную массу грунта составляли частицы крупностью от 0,05 до 0,5 *мм*.

В состав общего стока, очищаемого на биофильтрах, в начале опытов входил весь сток от цеха производства ацетилена. При таком составе общий сток перед поступлением на биофильтры в 50% случаев необходимо было разбавлять. Реакция стока была сильно щелочной и потому почти ежедневно сток нужно было подкислять соляной кислотой до необходимого значения pH. Расход соляной кислоты составлял в среднем 1 *мл/л* стока. После уменьшения количества воды, поступающей из цеха получения ацетилена, общий сток не требовал ни разбавления, ни подкисления.

В работе было два биофильтра: на один давалась нагрузка в 0,5, а на другой в 0,75 объема очищаемого стока на 1 объем сооружения в сутки.

Оба биофильтра давали хорошо очищенную воду как при очистке разбавленного и подкисленного стока, содержащего полное количество сточных вод от цеха получения ацетилена, так и после уменьшения количества этих вод в 3 раза. Как видно из табл. 7, окисляемость стока после прохождения через биофильтры снижается на 50—70%, $БПК_5$ — на 90—98%; резкий запах неочищенного стока исчезает. Содержание нитратов в очищенной воде колеблется от 3 до 30 *мг/л*.

Разница между фильтрами заключалась лишь в том, что при нагрузке 0,75 : 1 количество ила в теле фильтра больше, чем при

нагрузке 0,5 : 1. В этом можно было убедиться при разгрузке фильтров по окончании работы (табл. 8).

Подсчеты показывают, что через 7 мес. работы в биофильтре при нагрузке 0,5 : 1 количество пленки составляло 7% от объема

Таблица 7

Результаты очистки общего стока завода на биофильтрах

Показатели	Нагрузка			
	0,5:1		0,75:1	
	неочищенный сток	очищенный сток	неочищенный сток	очищенный сток
Запах	Резкий	Без запаха	Резкий	Без запаха
Перманганатная окисляемость в *мг/л* O_2	128—230	60—85	128—230	64—82
$БПК_5$ в *мг/л*	245—504	6—28	245—532	7—28
Азот аммонийный в *мг/л*	31—76	1—10	31—76	2—12
pH	8,4—9,3	7,4—8,2	8,4—9,3	7,4—8,2

Таблица 8

Слои фильтра	Показатели				
	объем шлака в *мл*	общий объем пленки в *мл*	объем пленки на 1 *л* шлака в *мл*	цвет пленки	запах
При нагрузке 0,5 : 1					
Верхний	4 930	1 450	300	Темно-бурый	Слабый гнилостный
Средний	3 600	210	60	Бурый	Без запаха
Нижний	2 250	100	44	»	То же
При нагрузке 0,75 : 1					
Верхний	3 550	2 930	820	Черный	Сильный гнилостный
Средний	5 880	783	130	Бурый	Без запаха
Нижний	2 600	88	34	»	То же

биофильтра, а при нагрузке 0,75 : 1—15%. Таким образом, при разнице в нагрузке в 1,5 раза количество пленки во втором фильтре было в 2 раза больше. В теплое время года это не представляет большой опасности, так как в этот период на фильтрах бывает много личинок насекомых, главным образом мухи Psychoda, которые съедают пленку, пропускают ее через свой кишечник и тут же выбрасывают. Такая переваренная пленка легко смывается с фильтра, а на ее место на шлаке вырастает новая. В зимнее время, когда личинки отсутствуют, может произойти заиливание фильтра, тем более что пленка не распределена равномерно по высоте биофильтра, а находится в основном в верхних его слоях.

В общем стоке завода, как указывалось, содержится некаль. В 1947 г. мы не имели методики определения некаля; по технологическим данным количество его в общем стоке лежит в пределах 200—500 *мг/л*. Как было выяснено последующими нашими работами, такая концентрация некаля тормозит процессы биохимической очистки, причем сам некаль не окисляется [10].

Для опытов по очистке на почвенных монолитах были взяты два монолита. На один из них давалась нагрузка из расчета 75 $м^3/га$ в сутки, на другой — 100 $м^3/га$ в сутки с межполивным периодом в 3 суток. Оба монолита давали хорошо очищенную воду, как это видно из табл. 9; окисляемость снижалась на 67—91%, аммонийный азот оставался в незначительном количестве, резкий запах воды исчезал. Определить БПК очищенного стока не представлялось возможным ввиду незначительного количества воды, выходящей из монолитов.

Таблица 9

Результаты очистки общего стока завода на почвенных монолитах

Показатели	Нагрузка в $м^3/га$			
	75		100	
	неочищенный сток	очищенный сток	неочищенный сток	очищенный сток
Запах	Резкий	Без запаха	Резкий	Без запаха
Перманганатная окисляемость в *мг/л* O_2	144—285	22—47	144—285	20—54,4
Азот:				
аммонийный в *мг/л*	28—112	0,05—0,5	28—76	0,05—2,5
нитратов в *мг/л*		3—32		0,75—6
pH	8,8—9,4	7,2—7,6	8,8—9,4	6,9—7,6

Ввиду специфичности отдельных цеховых стоков перед их сбросом в канализацию требуется устройство цеховых очистных сооружений: в цехе получения ацетилена — отстойника для задержания минерального осадка; в цехе получения ацетальдегида — отстойника для улавливания тяжелых металлов, аварийной емкости для кислых вод, равной объему единовременного аварийного сброса контактной кислоты; в цехе получения стирола — бензоуловителя и отделителя стирола; в цехе полимеризации — аварийной емкости для улавливания латекса и отстойника для задержания крошки каучука в цехе получения каучука.

Перед биологическими очистными сооружениями требуется устройство смесителя-усреднителя и отстойника на 2 часа пребывания жидкости. Реакция общего стока регулируется количеством спускаемой в сток сильнощелочной воды; излишняя часть этой воды идет в оборот.

При проектировании очистных сооружений биохимической очи-

стки окислительную мощность сооружений следует принимать: биофильтра 300—350 *г/м*³ загрузочного материала в сутки, аэротенка — смесителя 600—700 *г/м*³ аэротенка в сутки; количество активного ила 2,5—3 *г/л*; количество воздуха 60 *м*³/*м*³ очищаемой жидкости.

Производство дивинила из этилового спирта. Для получения дивинила этиловый спирт подвергается разложению в специальных контактных печах, куда непрерывно поступают пары перегретого спирта. В результате получается так называемый контактный газ, содержащий дивинил вместе с побочными продуктами и пары непрореагировавшего спирта. После нескольких операций получается сырой дивинил, который затем подвергается отмывке водой; при этом получается отмытый дивинил и промывная альдегидная вода, содержащая от 2 до 5% карбонильных соединений.

Все последующие операции получения каучука описаны выше.

Химически загрязненные стоки объединены в группы по ходу получения дивинил-стирольного каучука.

Полученные результаты анализов среднесуточных проб представлены в табл. 10.

Фузельные воды (конденсат) ректификационных колонн и сток фузельных вод колонны по разгонке альдегидной воды следует отнести к группе концентрированных стоков. Иодатная окисляемость (ХПК) стоков соответственно равна 1 640 и 18 015; $БПК_{полн}$ 1 588 и 11 360 *мг/л*.

Основными загрязнителями стоков являются: этиловый спирт, высшие спирты, высококипящие углеводороды, альдегиды и жирные кислоты.

Фузельные воды от гидратации эфира и полимеризации углеводородов имеют иодатную окисляемость 993 *мг/л*; $БПК_{полн}$ — 772 *мг/л*.

Все сточные воды имеют специфический запах углеводородов.

Основными загрязнителями стоков цехов получения, выделения и очистки стирола является: стирол, этилбензол, толуол и псевдобутилен.

Иодатная окисляемость (ХПК) стоков равна 1 115—2 534 *мг/л*; $БПК_{полн}$ 480—1 560 *мг/л*.

Сток цеха эмульсионной полимеризации содержит стирол, латекс и другие органические соединения. Большая иодатная окисляемость (9 395—2 512 *мг/л*) и высокая $БПК_{полн}$(5 600—1 497 *мг/л*) характеризуют сток как сильно загрязненный. Содержание стирола достигает 200—400 *мг/л*. Кроме стирола, в стоке находится большое количество латекса.

Сток цеха выделения каучука представляет собой промывные воды лентоотливочных машин. Пробы воды для анализа отбирались в двух точках — в первой и второй части машины. В этих водах содержатся некаль, небольшие количества жирных кислот и крошка каучука.

Общий сток завода, как видно из табл. 10, характеризуется серовато-мутным цветом, сильным специфическим запахом углево-

Таблица 10

Санитарно-химические анализы отдельных стоков и общего стока производства дивинилстирольного каучука (исходное сырье для получения дивинила — этиловый спирт)

Показатели	Цех								Общий сток		
	получения и очистки дивинила			получения и очистки стирола		полимеризации	выделения и обработки каучука на лентоотливочной машине		минимум	максимум	среднее
	фузельная вода ректификационных колонн	фузельная вода с колонны по разгонке альдегидной воды	гидратация эфира и полимеризация углеводородов	выделение и очистка стирола	дегидрирование псевдобутилена		I часть	II часть			
Температура	70—80	45	50	30	29	30	25	10	26	30	28
Цвет	Бесцветный	Желтоватый	Слабо-зеленоватый	Бесцветный		Серовато-молочный	Бесцветный		Серовато-мутный		
Перманганатная окисляемость в *мг/л*	—	—	—	78,4	—	—	752	221	288	475	370,5
Активная реакция pH	5	12,3	5,5	6,7	8	8,85	5,75	6,95	6,5	8	8
Иодатная окисляемость (ХПК) в *мг/л*	1 640	18 015	993	1 115	2 734	2512,3	2 844	876	918	2 186	1 529
$БПК_5$ » »	1 247	10 360	487,5	377	865	750,8	—	275	215	345	303
$БПК_{полн}$ » »	1 588	11 360	792,5	480	1 560	1 498	200	475	440	535	498

Продолжение табл. 10

Показатели	Цех								Общий сток		
	получения и очистки дивинила			получения и очистки стирола		полимеризации	выделения и обработки каучука на лентоотливочной машине		минимум	максимум	среднее
	фузельная вода ректификационных колонн	фузельная вода с колонны по разгонке альдегидной воды	гидратация эфира и полимеризация углеводородов	выделение и очистка стирола	дегидрирование псевдобутилена		I часть	II часть			
Плотный остаток:											
общий в *мг/л*	1 024	2 694	98	448	38	726	5 262	1 060	1 270	2 337	2 100
прокаленный в *мг/л*	422	1 092	31	256	—	380	3 700	592	1 250	1 731	1 562
Жирные кислоты в пересчете на CH_3COOH в *мг/л*	483	99	335,5	4,5	18	16,5	198	90	60	90	75
Альдегид в пересчете на CH_3COOH	0	413,7	0	11	0	—	0	0	14	37,5	27,7
Стирол . . . . . »	0	0	0	180	0	397	0	0	57	180	109
Спирт . . . . . »	520	7 300	36	0	0	—	0	0	0	0	0
Некаль . . . . . »	0	0	0	0	0	—	1 312	565,3	333	528	437
Азот аммонийный . . . »	4,5	7,4	1,4	0,7	46,9	53,7	5,4	3,3	7	28	14,7
Хлориды . . . . . »	—	—	—	—	—	—	—	—	186,2	404	321,3
Сульфаты . . . . . »	—	—	—	—	—	—	—	—	520	619	565
Взвешенные вещества . . »	16	34	16	11	0	0	40	13,4	40	72	60
Количество осадка через 2 часа отстаивания в *мл/л*	—	—	—	—	—	—	—	—	0,28	0,69	0,44
Влажность осадка в % . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	98,8

дородов и большим содержанием растворенных органических соединений и неорганических солей. Плотный остаток общего стока в среднем выше 2 000 *мг/л*.

Наличие крошки каучука в стоке зависит от работы отстойников после лентоотливочных машин. Количество осадка в общем стоке небольшое, в среднем равно 0,44 *мл/л* при влажности 98,8%. Из кривой динамики выпадения осадка (рис. 4) видно, что осадок быстро оседает и хорошо уплотняется. При смешении общего стока завода с фекальной водой увеличение осадка в смеси получается за счет осадка фекальной воды.

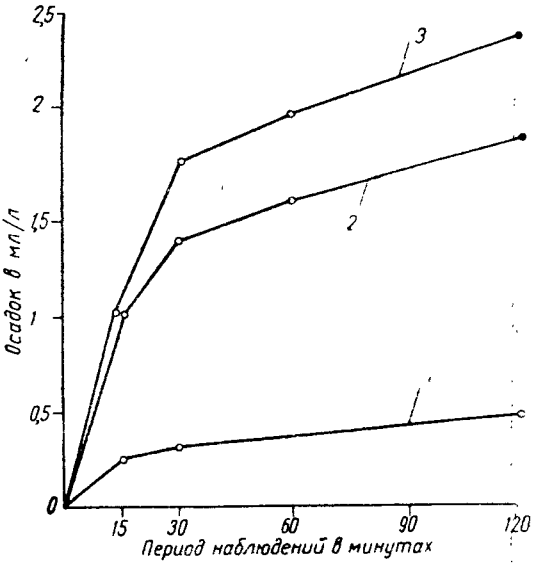


Рис. 4. Динамика выпадения осадка

1 — общий сток; *2* — фекальная жидкость; *3* — смесь 1 : 1 фекальной жидкости с общим стоком

Приведенные результаты санитарно-химических анализов указывают на сильное загрязнение общего стока завода. Поэтому спуск таких вод в водоем в большинстве случаев допустим только после биохимической очистки.

Опыты по биохимической очистке общего стока завода дивинил-стирольного каучука проводились на лабораторных моделях аэротенка-смесителя, аэрофильтра высотой 3 *м* и биофильтра.

Опыты проводились при содержании некаля в очищаемом стоке около 200 *мг/л* и после извлечения большей части некаля из промывных вод лентоотливочной машины.

Количество общего стока завода в смеси с водопроводной и фекальной водой в начале опытов было небольшое и в зависимости от получаемых результатов эффекта работы сооружений постепенно увеличивалось.

Опыты по очистке общего стока, разбавленного до содержания некаля около 200 *мг/л*. Длительные опыты (около 8 месяцев) по очистке смеси общего стока, разбавленного до содержания некаля около 200 *мг/л*, с водопроводной и фекальной водой в аэротенке-смесителе дали возможность определить вполне устойчивую окислительную работу аэротенка при концентрации очищаемой жидкости по $БПК_{полн}$ около 250 *мг/л*, периоде аэрации 12 час., количестве воздуха 45 $м^3/м^3$ очищаемой жидкости и концентрации ила 2,5—3 *г/л* (табл. 11).

Таблица 11

Окислительная работа сооружений при очистке общего стока с содержанием некаля 200 *мг/л*

Показатели	Аэротенк-смеситель				Аэрофильтр				Биофильтр			
	сток											
	неочищенный		очищенный		неочищенный		очищенный		неочищенный		очищенный	
	минимум—максимум	среднее	минимум—максимум	среднее	минимум—максимум	среднее	минимум—максимум	среднее	минимум—максимум	среднее	минимум—максимум	среднее
Цвет	Серовато-мутный		Бесцветный		Серовато-мутный		Бесцветный		Серовато-мутный		Бесцветный	
Запах	Специфический		Без запаха		Специфический		Без запаха		Специфический		Без запаха	
pH	7,7—8,2	8	7,6—7,7	7,7	7,8—8	7,8	7,8—7,9	7,8	7,6—7,8	7,8	7,6—8,1	7,8
Иодатная окисляемость (ХПК) в *мг/л*	680,2—750	682	380—453	432,3	515—682	613	363—455	441	537—687	613	394—484	420
БПК полн »	210,0—302	253	17,3—29	25	181—230	250	19—27	24	170,4—210,7	194,3	14,8—27,4	22,3
Азот:												
аммонийный в *мг/л*	11,8—25,9	17,8	8,8—19,4	14,7	12,8—23,3		8,6—18,8	13,1	16,8—24,7	17,4	12,5—18,5	14,8
нитритов »	—	—	0,06—0,5	0,15	—	18	0,1—0,4	0,3	—	—	0,04—0,5	0,3
нитратов »	—	—	1,4—3,7	1,5	—	—	1,2—2,8	2,3	—	—	1,9—2,4	2,4
Некаль »	187—203	192	178—190	184	187—210	192	177—189	180	179—210	195,5	174—210	188,6
Концентрация ила в *г/л*	—	—	2,8—3,3	2,7	—	—	—	—	—	—	—	—
Зольность ила в %	—	—	18,1—35,1	28	—	—	—	—	—	—	—	—
Иловый индекс	—	—	38,7—64	52	—	—	—	—				
Растворенный O_2	—	—	2,5—3,1	2,7	—	—	—	—	—			
Нагрузка в $м^3/м^3$ загрузочного материала	—		—	—	—		1:1					
Количество воздуха в $м^3/м^3$ очищаемой воды	—		45	—	—		60			1:1		
Окислительная мощность в $г/м^3$ сутки сооружения	—		500	—	—		250			200		

В этих условиях очищенная жидкость была бесцветная, без запаха, имела $БПК_{полн}$ в среднем 26 *мг/л* и большую стойкость, хотя содержала небольшое количество нитратов.

Однако процесс шел очень напряженно. Прирост ила в аэротенке был небольшой — 60—70 *мг/л* очищаемой воды. Содержание некаля в очищенной жидкости было почти равно содержанию его в неочищенной.

Некаль как поверхностно активное вещество вызывает интенсивное образование пены в аэротенке, что затрудняет работу сооружений. Вместе с пеной выносится активный ил, вследствие чего происходит большая потеря последнего.

При уменьшении разбавления общего стока водопроводной или фекальной водой увеличивалось содержание некаля в очищаемой воде и эффект очистки снижался.

При проведении опытов биохимической очистки общего стока завода в смеси с водопроводной водой на аэрофильтре концентрация очищаемой смеси по $БПК_{полн}$ была около 250 *мг/л*. Нагрузка была принята равной 1 $м^3$ жидкости на 1 $м^3$ сооружения; количество воздуха — 60 $м^3/м^3$ очищаемой жидкости. Результаты опытов представлены в табл. 11.

Очищенная жидкость была бесцветная, прозрачная, без запаха, имела $БПК_{полн}$ в среднем 25 *мг/л* и стойкость больше 84%. Содержание нитратов в жидкости небольшое. Вынос биопленки из тела аэрофильтра был незначительный. Содержание некаля при прохождении через аэрофильтр почти не уменьшалось.

Устойчивая окислительная работа биофильтра при очистке общего стока завода в смеси с водопроводной водой получилась при $БПК_{полн}$ очищаемой жидкости около 200 *мг/л* и нагрузке 1 $м^3$ жидкости на 1 $м^3$ сооружения. Результаты работы биофильтра представлены в табл. 11.

Очищенная вода была бесцветная, без запаха, имела $БПК_{полн}$ около 22 *мг/л* и высокую стойкость. Количество нитратов было небольшое. Вынос пленки незначительный.

Относительно невысокая производительность сооружений, полученная при очистке общего стока в смеси с водопроводной и фекальной водой, объясняется исключительно присутствием в стоке большого количества некаля.

Опыты по биохимической очистке общего стока с малым содержанием некаля. Центральной научно-исследовательской лабораторией Воронежского завода был разработан метод выделения некаля из промывных вод лентоотливочных машин. Однако некаль полностью не извлекался и небольшое количество его в пределах 20—60 *мг/л* оставалось в воде. Очистка общего стока в аэротенке проводилась без разбавления его при $БПК_{полн}$ очищаемой жидкости 450—500 *мг/л*, периоде аэрации 12 час., концентрации ила 2,25—2,5 *г/л* и расходе воздуха 45 $м^3/м^3$ жидкости.

Полученные результаты более чем четырехмесячной работы указывают на вполне удовлетворительный эффект очистки, как это видно из табл. 12.

Таблица 12

Окислительная работа сооружений при очистке общего стока с содержанием некаля до 60 *мг/л*

Показатели	Аэротенк-смеситель				Аэрофильтр			
	сток				сток			
	неочищенный		очищенный		неочищенный		очищенный	
	минимум—максимум	среднее	минимум—максимум	среднее	минимум—максимум	среднее	минимум—максимум	среднее
Цвет	Серовато-мутный		Бесцветный		Серовато-мутный		Бесцветный	
Запах	Специфический		Без запаха		Специфический		Без запаха	
pH	7,7—8,2	8	7,6—7,8	7,8	7,8—8,1	8	7,8—8	7,8
Иодатная окисляемость (ХПК) в *мг/л*	588—757,9	653,2	76,5—207,5	120	572—790	652	27,6—192,7	125,3
БПК$_{полн}$ в *мг/л*	430—555,5	495,3	9—20,2	13,7	281—588	443,3	7,3—23,6	16,3
Азот:								
аммонийный в *мг/л*	20,3—36,8	26,3	1,43—12,3	8,1	20,7—26,2	21,8	7,9—19	11,8
нитритов в *мг/л*	—	—	0,05—0,55	0,5	—	—	0,02—0,7	0,1
нитратов в *мг/л*	—	—	1,6—4,2	2,7	—	—	1,4—3,9	2,9
Некаль »	13,5—35	20,9	10,5—22	17,7	10—31	18,6	5—21,5	15,5
Концентрация ила в *г/л*	—	—	1,8—3,1	2,5	—	—	—	—
Зольность ила в %	—	—	7,4—15,7	11	—	—	—	—
Иловый индекс	—	—	65,4—136	107,4	—	—	—	—
Растворенный O_2 в *мг/л*	—	—	2—3,3	2,7	—	—	—	—
Нагрузка в *м³/м³* загрузочного материала	—		—		—	1:1		—
Расход воздуха в *м³/м³* очищаемой жидкости	45		—		—	70		—
Окислительная мощность в *г/м³* сооружения в сутки	900—1 000		—		—	590		—

Окисление органических соединений в данных условиях протекает очень интенсивно. Очищенная жидкость была прозрачная, бесцветная, без запаха, имела $БПК_{полн}$ не более 15 *мг/л*; прирост активного ила составлял 290 *мг/л* очищаемой воды. Производительность аэротенка составляла 900—1000 *г/м*^{3} в сутки, повысить ее не удалось, так как при уменьшении периода аэрации состояние активного ила резко изменилось, в нем появились вместо зооглей бактерий грибы и нитчатые бактерии. При одном весовом количестве ила объем его непрерывно возрастал и тем больше, чем меньше был период аэрации; иловый индекс был более 350.

Очистка общего стока при малом содержании в нем некаля на аэрофильтре проводилась также без разбавления общего стока. При концентрации очищаемой жидкости по $БПК_{полн}$ 450—500 *мг/л*, расходе воздуха 70 *м*^{3}/*м*^{3} жидкости, нагрузке 1 *м*^{3} жидкости на 1 *м*^{3} сооружения в сутки окисление органических веществ шло очень интенсивно. Результаты окислительной работы аэрофильтра представлены в табл. 12.

Очищенная жидкость была прозрачная, бесцветная и без запаха. $БПК_{полн}$ очищенной жидкости равнялась в среднем 17 *мг/л*. Количество нитратов обеспечивало высокую стойкость очищенной жидкости. Вынос пленки был значительный.

По окончании наблюдений была произведена разгрузка аэрофильтра, биопленка была смыта со шлака и замерена. На верхнем слое шлака оказалось значительное скопление пленки, что грозит заиливанием аэрофильтра. Поэтому при очистке сточных вод дивинил-стирольного каучука на аэрофильтре рекомендуется в качестве загрузочного материала применять кварцитный или гранитный щебень либо известняк твердой породы. Как показали исследования Водгео [10], эти материалы обеспечивают бо́льший вынос пленки, чем шлак.

Окислительную мощность сооружений при содержании некаля в очищаемой жидкости от 60 до 200 *мг/л* следует принимать: для аэротенка-смесителя с пеногасителями — 500 *г/м*^{3} объема аэротенка в сутки при расходе воздуха 45 *м*^{3}/*м*^{3} очищаемой жидкости и концентрации ила 2,5—3 *г/л*; для аэрофильтра—250 *г/м*^{3} загрузочного материала в сутки при расходе воздуха 60 *м*^{3}/*м*^{3} очищаемой жидкости; для биофильтра—200 *г/м*^{3} биофильтра в сутки.

Окислительную мощность сооружений при содержании некаля в очищаемой жидкости до 60 *мг/л* следует принимать: для аэротенка-смесителя 900—1 000 *г/м*^{3} аэротенка в сутки при расходе воздуха 45 *м*^{3}/*м*^{3} очищаемой жидкости и концентрации ила 2—2,5 *г/л*; для аэрофильтра—500 *г/м*^{3} материала загрузки в сутки при расходе воздуха 70 *м*^{3}/*м*^{3} очищаемой жидкости.

4. ПРОИЗВОДСТВО ХЛОРОПРЕНОВОГО КАУЧУКА

Процесс получения хлоропренового синтетического каучука протекает по следующей схеме: карбид кальция — ацетилен — моновинилацетилен — хлоропрен — латекс.

Сточные воды производства содержат значительное количество органических соединений, придающих воде резкий специфический запах. В некоторых цеховых стоках находится аммонийный азот, в других—большое количество солей меди; часть стоков имеет кислую реакцию, часть — щелочную.

Санитарно-химические анализы сточных вод отдельных цехов и общего стока загрязненных вод приведены в табл. 13.

Общий заводской сток, из которого исключены стоки с большим содержанием хлора и солей меди, требующие специальной обработки, имеет сравнительно невысокую концентрацию органических веществ, окисляемых биохимически ($БПК_{полн}$ стока равна 300—435 *мг/л*). Биохимическая потребность стока за 5 суток составляет от 83,5 до 98% от полной.

Реакция общего стока колеблется в значительных пределах—от 0,1 до 9,4.

Для нейтрализации стока был использован известковый шлам, получающийся на предприятии в технологическом процессе производства.

Содержание CaO в пробах шлама колебалось от 8 до 21%. Расход шлама на нейтрализацию общего стока зависит как от содержания CaO в шламе, так и от кислотности стока и колеблется в больших пределах—от 9 до 2 695 *мг/л*. Реакция стока при этом получалась почти постоянной, pH от 8,1 до 8,35. При нейтрализации очень часто приходилось давать шлама в несколько большем количестве, чем требовалось по расчету, так как сток обладает значительной буферностью.

Запах общего стока после нейтрализации становится резче. Для устранения его почти всегда требовалось в 1,5—2 раза большее разведение, чем для кислого стока.

Химическое потребление кислорода (ХПК) через 1 час отстаивания нейтрализованного стока снижается на 4,6—33%, в среднем из 14 анализов на 19,7%.

Биохимическое потребление кислорода ($БПК_5$) снижается на 5,2—20,4%, в среднем из четырех анализов на 14,4%. В трех случаях $БПК_5$ нейтрализованного стока было выше, чем до нейтрализации.

Окисляемость общего стока после добавления извести и часового отстаивания очень часто (в 16 случаях из 35 анализов) или совсем не снижалась или даже становилась больше, чем в стоке до нейтрализации. В остальных 19 случаях окисляемость стока снижалась на 4,3—28,8%, в среднем на 13%.

Содержание солей меди в общем стоке грязных вод, в который не входят основные медные стоки, колебалось от 0 до 2,5 *мг/л*. После нейтрализации стока и выпадения осадка медь в растворе в большинстве случаев отсутствовала; иногда ее содержание составляло 0,68—0,88 *мг/л*.

Искусственно составленный сток грязных вод в том случае, когда pH <5, не имеет осадка. При прибавлении известкового шлама до pH жидкости 8,1—8,3 выпадает осадок, количество ко-

Таблица 13

Санитарно-химические анализы отдельных цеховых стоков и общего стока производства хлоропренового каучука

Показатели	Стоки цехов									общий сток завода	Общий сток грязных вод после нейтрализации
	получения ацетилена	полимеризации ацетилена		получения моновинилацетилена		получения хлоропрена		полимеризации	обработки каучука		
		сток		сток		сток					
		№ 1	№ 2	№ 1	№ 2	№ 1	№ 2				
Цвет	Бесцветный			—		Мутноватый			Бесцветный	Серовато-мутный	
Запах	Сильный ацетилена	Сильный специфический				Специфический			Без запаха	Специфический	Сильный
pH	8,55	5,6	5,9	8,5	7,4	1,14	6,13	8,4	7,4	5,3	7,1
Перманганатная окисляемость в *мг/л*	44	544	3 312	1 360	544	4 640	49,2	240	185,6	288—988	432
Иодатная окисляемость (ХПК) в *мг/л*	148	2 817	—	8 342	1 960	10 763	125,3	1 549	656,4	515—1 617	1 250
$БПК_5$ »	36,3	1 180	10 560	3 952	601	2 960	10	40,5	88,8	413—570	347
$БПК_{полн}$ »	74	1 595	—	4368,1	696	2 960	35,3	227	103,8	603—654	435
Бромирующиеся вещества в пересчете на Br в *мг/л*	479,1	1 755	5 039	2 593	1 915	8 858	260,1	1 037,4	718,2	762—3 669	806
Альдегиды (в пересчете на CH_3COOH)	0	457,6	—	405	246	140,8	26,4	13,2	0	220—245	
Жирные кислоты (в пересчете на CH_3COOH)	10,5	3,9	—	1,8	0	20,7	0	0,6	0,9	121—184	145
Азот аммонийный	189,7	1,5	—	31.9	0	3,9	5,3	16,1	50,8	21—59	27
Хлориды	96,2	18,9	147 325	1 287	0	—	108,6	216,4	6 339	4 620—5 114	3 399
Медь	0	0,2	0	0	0	0	1,43	0	0	1,2—1,72	0

торого через 2 часа отстаивания колеблется в значительных пределах — от 0,12 до 2,4 *мл/л*, в среднем из 16 анализов 1,13 *мл/л* при влажности от 92,7 до 98,9%, в среднем из 12 анализов 96,5%.

Цвет осадка меняется от темно-серого до черного. Осадок подвижный, угол сползания его равен 10—15°.

При лежании под водой осадок легко уплотняется, объем его уменьшается через 2 часа — на 10%, через 6 час. — на 30%, через 12 час.—на 45% и через 24 часа—на 53%. Влажность осадка при этом через сутки изменяется с 97,8 до 95%.

Опыты по биохимической очистке проводились с общим стоком завода, составленным из сточных вод отдельных цехов пропорционально их расходам, но без стоков с большим содержанием хлора, меди и сильно кислых. В общий сток включалась фекальная вода с площадки завода, количество которой менялось в зависимости от условий опытов.

Фекальная вода имела очень слабую концентрацию органических веществ: ее окисляемость колебалась от 5,7 до 32,6 *мг/л*. Вода содержала около 9 *мг/л* аммонийного азота и около 11 *мг/л* фосфора.

По существу эта фекальная жидкость являлась разбавляющей водой для общего стока завода.

Общий сток завода без фекальной воды содержит достаточное для биохимической очистки количество аммонийного азота. Поэтому при очистке неразбавленного общего стока добавлялись только фосфаты из расчета 5—7 *мг/л*.

Опыты проводились на биофильтрах и аэротенках.

Очистку общего стока на биофильтрах вели при постепенном уменьшении его разбавления. Последние опыты были проведены с неразбавленным производственным стоком при нагрузке 1 объема очищаемого стока на 1 объем загрузочного материала. Очищаемая жидкость имела $БПК_{полн}$ от 365,4 до 428,4 *мг/л*, в среднем 397 *мг/л*. В таких условиях биофильтры работали в течение 4 месяцев. Эффект очистки был вполне удовлетворительный: $БПК_{полн}$ очищенной жидкости в среднем была равна 12,6 *мг/л* (табл. 14).

При очистке смеси 70% производственного стока с 30% фекальной жидкости на аэротенках $БПК_{полн}$ была 200—250 *мг/л*.

Очистка такой жидкости дала удовлетворительные результаты при периоде аэрации 6 час. и расходе воздуха 60 $м^3/м^3$ очищаемой жидкости.

Очищенная жидкость имела $БПК_{полн}$ от 16 до 20,7 *мг/л* и содержала 3—5 *мг/л* нитратов.

Производственный сток без разбавления фекальной жидкостью имел $БПК_{полн}$ от 365,4 до 428,4 *мг/л*; он очищался при периоде аэрации 8 час. и расходе воздуха 60 $м^3/м^3$ очищаемой жидкости. Прирост активного ила колебался от 80 до 106 *мг/л* очищаемой воды. Очищенная жидкость имела $БПК_{полн}$ в среднем 15,8 *мг/л* и содержала в среднем 3 *мг/л* нитратов (табл. 14).

Окислительная работа сооружений при очистке общего неразбавленного стока грязных вод

Показатели	Аэротенк-смеситель				Биофильтр			
	сток				сток			
	неочищенный		очищенный		неочищенный		очищенный	
	минимум—максимум	среднее	минимум—максимум	среднее	минимум—максимум	среднее	минимум—максимум	среднее
Цвет	Серовато-мутный		Бесцветный		Серовато-мутный		Бесцветный	
Запах	Специфический		Без запаха		Специфический		Без запаха	
pH	8,1—8,3	8,3	7,1—7,7	7,7	8,3—8,3	8,3	7,7—7,8	7,7
Перманганатная окисляемость в *мг/л*	260—359	320	39—49	44	260—343	320	58—62	57
$БПК_5$ в *мг/л*	290—340	320	9,5—21	15,2	290—346	320	9,6—14,1	12,6
$БПК_{полн}$ в *мг/л*	365—428,4	397	9,5—21	15,2	365,4—428,4	347	9,6—14,1	12,6
Азот:								
аммонийный	24—40	33,2	11,9—32,2	25,2	28—40	35,2	20,6—34,3	27,3
нитритов	—	—	0,0—0,2	0,2	—	—	0,03—0,08	0,04
нитратов	—	—	1,4—3,3	3	—	—	2,8—4,1	3,4
Концентрация ила в *г/л*	—	—	2,8—3,4	2,9	—	—	—	—
Зольность ила в %	—	—	23,2—28,3	26	—	—	—	—
Иловый индекс	—	—	58—74	61	—	—	—	—
Растворенный O_2 в *мг/л*	—	—	1,5—3,8	2,6	—	—	—	—
Нагрузка в $м^3/м^3$ загрузочного материала	—				1:1			
Окислительная мощность в $г/м^3$ сооружения в сутки	900—1 000				400			

При пректировании биохимических очистных сооружений следует принимать:

а) окислительную мощность биофильтра 400 *г/м*^{3} загрузочного материала в сутки;

б) окислительную мощность аэротенка-смесителя 900—1 000 *г/см*^{3} аэротенка в сутки;

в) количество воздуха 60 *м*^{3}/*м*^{3} очищаемой жидкости;

г) количество активного ила 2,5—3 *г/л*.

Общий сток, идущий на биохимические очистные сооружения, должен содержать фосфор в количестве 4—5 *мг/л*; содержание меди не должно превышать 0,5 *мг/л*.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Калабина, Определение токсичности промышленных сточных вод и их отдельных компонентов, «Гигиена и санитария» № 4—5, 1945.

2. Н. А. Базякина, Очистка концентрированных промышленных сточных вод, Госстройиздат, 1958.

3. Richard Hatfield, Biological oxidation of same organic compounds. Industr. and Engng. Chem., 49, № 2, 1957.

4. Н. А. Лукиных, Б. Л. Липмош и З. П. Ковалева, Влияние синтетических поверхностно активных веществ на очистку сточных вод, Изд. МКХ РСФСР, 1956.

5. Richard Bogan, Sawyer Clair N., Biochemical of synthetic detergents. Sewage and Ind. Wastes, v. 26, № 9, 1954.

6. R. D. Raybohld, I. H Thomson, Detergents in sewage more types studied. Municip. Engng. 133, № 3445, 1956.

7. Richard Bogan, Sawyer Clair, Relationships between biological degradation and froth persistence, Sewage and Industr. Wastes, 28, № 5, 1956.

8. William T. Lockett, Synthetic detergents in relation to the purification of sewage, Laid Proc. Inst. Sawage Purific № 3, 1956.

9. R. M. Maugane lli, Effek's of synthetic getergents on aktivated sludge, Water and Sewage Works, 103, № 9, 1956.

10. М. М. Калабина, Л. И. Шнеерсон, Е. Б. Ишханова и З. А. Умнова, Влияние различных материалов загрузки биофильтров на очистку сточных вод, изд. ВНИИ Водгео, 1960.

Н. А. БАЗЯКИНА

ОЧИСТКА КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД[1]

Промышленые сточные воды столь различны по своему характеру, что для них нельзя дать общей схемы очистки. Затруднения при их обезвреживании обусловлены различными причинами, например токсичностью сточных вод, высокими требованиями к устранению отдельных ингредиентов и т. д.

Но и нетоксичные промышленные сточные воды очищаются с трудом, если в них велика концентрация органических веществ, если они вызывают образование значительного количества активного ила. Такие концентрированные стоки часто встречаются в самых разнообразных производствах, например на сахарных, химических, консервных, молочных заводах и т. д., если не принимаются меры к задержанию, а иногда и утилизации веществ в самом производстве. Эти воды содержат углеводы, жиры, жирные кислоты и пр.

Чтобы сооружения для аэробной биологической очистки при минимальном объеме давали очищенную воду хорошего качества, надо соблюдать два обязательных условия[2].

1. Необходимо обеспечить при постройке и эксплуатации наличие растворенного кислорода во всех точках сооружений от поступления воды до ее выхода.

Потребление кислорода протекает неравномерно, скорость его меняется скачками. Начальная скорость потребления кислорода иногда в 6—10 и даже 20 раз больше конечной.

При максимальной начальной скорости происходит и максимальный прирост активного ила. Характер ила определяется условиями работы аэротенка. При отсутствии растворенного кислорода в течение 15 мин. (и более), когда потребление последнего протекает быстрее, чем переход его из воздуха в раствор, бактериальная флора ила изменяется, в ней начинают преобладать факультативные анаэробы таких форм, как Zooglea Ramigera, иногда Leuconostoc, что вызывает плохое оседание активного ила во вторичных отстойниках.

Чтобы избежать таких нарушений в работе аэротенка, необхо-

[1] Печатается в сокращенном виде.

[2] Н. А. Базякина, Очистка концентрированных промышленных сточных вод, Госстройиздат, 1958.

димо или применить неравномерную интенсивность аэрации в соответствии с изменением скоростей потребления кислорода, что трудно достижимо, или выравнить скорости потребления кислорода продольным перемешиванием, т. е. применяя аэротенк-смеситель.

2. Необходимо избегать перегрузки. Для этого надо знать производительность сооружений разных типов и сообразовать с нею нагрузку.

Для определения производительности разных модификаций сооружений были проведены опыты биологической очистки нетоксичных сточных вод завода синтетических жирных кислот (СЖК) при одинаковой степени очистки.

На заводах СЖК окислением парафина получают кислоты, альдегиды, кетоны и пр. Высокомолекулярные кислоты идут для приготвления мыла, низшие—от муравьиной до капроновой—идут в так называемый «кислый сток», который до спуска в реку должен быть нейтрализован и очищен. Кроме кислого стока, на заводах СЖК есть стоки, именуемые «условно чистыми». По плану в будущем расход условно чистых вод должен быть вдвое больше расхода кислого стока.

В момент обследования (1955 г.) «условно чистые воды» были сильно загрязнены, $БПК_5$ их доходила до 301 *мг/л*, $БПК_{полн}$ — до 441 *мг/л*; $БПК_{полн}$ кислого нейтрализованного стока достигала 15700 *мг/л*, а ХПК —19950 *мг/л**.

При такой концентрации аэробная биологическая очистка кислого стока даже после его нейтрализации невозможна. Требуется разбавление кислого стока приблизительно в 20 раз (от 10 до 40 раз в зависимости от типа сооружения), после чего органические вещества практически нацело (на 98,2%) могут быть удалены из сточной воды; 80% органических веществ биохимически окисляется в жидкости ($БПК_{полн}$ равна 79% от ХПК), 18% переходит в активный ил и составляет сухое вещество прироста активного ила (за вычетом золы).

В аэротенке-смесителе даже при достаточном содержании растворенного кислорода производительность была невысокой. Предел был положен характером ила, в котором преобладали нитчатые бактерии (Sphaerotilus natans). Иловый индекс поднимался до 350, ил плохо отстаивался. Прирост ила численно равнялся 19,2% от ее $БПК_{полн}$ в *мг/л*.

Для подавления развития нитчатых бактерий, требующих обильного питания, был введен регенератор, в котором ил находился в истощенной среде без подачи сточной жидкости.

При введении регенератора прирост ила снизился вдвое до 9,25% от $БПК_{полн}$, иловый индекс снизился до 68—52, ил почти

* ХПК — химическая потребность в кислороде, т. е. количество кислорода, которое необходимо для полного окисления органических веществ, причем углерод их переходит в CO_2, азот в NH_3, водород за вычетом того, который остался в соединении с азотом, в H_2O, сера в SO_3, фосфор в P_2O_5; кислород, входящий в состав органических соединений, при распаде их расходуется на окисление их элементов.

полностью оседал за 30 мин., $БПК_{полн}$ поступающей воды удалось повысить до 1 660 *мг/л*, а окислительную мощность — до 860 *г* в сутки на 1 $м^3$ суммарного объема аэротенка и регенератора при 3,24 *г/л* ила.

Для регулирования микрофлоры в регенераторе не должно быть смешения ила, поступающего из вторичного отстойника, с илом, выходящим из регенератора.

Объем регенератора был в 5 раз меньше, чем объем аэротенка (17% от суммарного объема аэрируемых сооружений).

Так как активный ил по объему занимал 20% объема аэротенка, то включение регенератора указанного объема удваивало длительность аэрации активного ила по сравнению с длительностью аэрации при работе без регенератора: при $БПК_{полн}$ поступающей жидкости 1 660 *мг/л*—80 час. вместо 40 час.

Опыт показал, что при увеличении втрое $БПК_{полн}$ сточной жидкости, поступающей в аэротенк, ее можно снизить до той же БПК очищенной жидкости только в том случае, если объем аэротенка будет увеличен в 3 раза.

При полной очистке скорость снижения $БПК_{полн}$ остается постоянной в широком интервале ее значений, и потому объем аэротенка должен быть пропорционален требуемому снижению БПК.

Для полной очистки воды недостаточно только снижения БПК, очищенная вода должна удовлетворять всем требованиям санитарных правил; труднее добиться допустимого содержания взвешенных веществ. При снижении БПК до 10 *мг/л* в очищенной воде концентрация взвешенных веществ в ней получается тем больше, чем больше $БПК_{полн}$ поступающей в аэротенк сточной воды.

Это обстоятельство не допускает дальнейшего повышения $БПК_{полн}$ поступающей жидкости. Необходимое разбавление, предельно допустимая $БПК_{полн}$ поступающей жидкости и величины снижения $БПК_{полн}$ в граммах на 1 $м^3$ сооружения в сутки (окислительная мощность) различны для разных модификаций очистных сооружений; значения их даны в таблице при условии соблюдения первого обязательного требования—наличия растворенного кислорода в каждой точке — и температуре 18—21°.

Расход воздуха в аэротенке на 1 $м^3$ жидкости соответствует снижению $БПК_{полн}$. При слое жидкости в аэротенке 2 *м* и $БПК_{полн}$ поступающей жидкости 1 660 *мг/л* необходимый расход воздуха составлял 100 $м^3/м^3$ воды. Дефицит кислорода был равен 0,72 и использование кислорода 5,4% от проходящего кислорода воздуха (определено экспериментально). В 100 $м^3$ воздуха содержится 30 000 *г* кислорода при нормальных условиях. Использованные 5,4% от этой величины равны 1 620 $г/м^3$ воды с $БПК_{полн}$ 1 600 $г/м^3$. Для снижения прироста ила с 19% от $БПК_{полн}$ до 9,25% требуется дополнительный расход воздуха в регенераторе.

Объем и площадь регенератора были в 5 раз меньше, чем объем и площадь аэротенка, интенсивность аэрации одинаковая — $J=6{,}16$ $м^3/час$ на 1 $м^2$ аэротенка и генератора. Следовательно, для

Тип сооружения	Предельная $БПК_{полн}$ поступающей жидкости в *мг/л*	Концентрация ила в *мг/л*	Снижение $БПК_{полн}$ в *г/м³* сооружений в сутки	Во сколько раз необходимо разбавить кислый сток
Биофильтр с искусственной вентиляцией	363	—	308	43,3
Аэротенк-смеситель	420	2,63*	363	37,4
Аэротенк-смеситель с регенератором	470	2,44	850***	33,5
	470	2,49	715**	33,5
	560	2,34	863**	28
	1 660	2,79	860**	9,5
	1 660	3,47	990***	9,5

* Концентрацию ила нельзя было увеличить из-за плохого оседания его.
** Объем регенератора составлял 40% от объема аэротенка.
*** Объем регенератора был в 5 раз меньше объема аэротенка (20%).

того чтобы активный ил оседал во вторичном отстойнике, требовался дополнительный расход воздуха 20 $м^3$ на 1 $м^3$ сточной воды.

Расход воздуха обратно пропорционален слою жидкости в аэротенке и при полной очистке прямо пропорционален БПК жидкости.

Расход воздуха на 1 *кг* $БПК_{полн}$ составлял 72 $м^3$ при слое жидкости $H=2$ *м* и 36 $м^3$ при $H=4$ *м*.

Необходимый объем регенератора зависит от состава сточной жидкости и вызываемого ею прироста активного ила. Поэтому соотношение между объемами аэротенка и регенератора не может быть унифицировано. То же относится к интенсивности аэрации в регенераторе.

От прироста активного ила зависит и количество биогенных элементов в усвояемой для микроорганизмов форме, необходимое для биологической очистки; оно различно для различных вод. При одинаковом качестве сточной жидкости, но различном разбавлении ее чистой водой прирост активного ила, а следовательно, и необходимый расход биогенных элементов на 1 $м^3$ жидкости возрастает с увеличением концентрации органических веществ.

Скорость снижения $БПК_5$ при 1 *г/л* ила соответствует средней скорости снижения $БПК_5$ городских вод при той же концентрации ила, а именно 8,25 *мг/л час*. Ниже приводятся значения скоростей снижения БПК для полной очистки сточных вод СЖК до $БПК_5$, равной 7,7 *мг/л*, и содержания взвешенных веществ 23—28 *мг/л*

снижение	$БПК_5$	при 1	*г/л* ила (с золой) . . .	8,25	*мг/л*	в час
„	$БПК_{полн}$	„ 1	„ „ „ „ . . .	10,3	„	„ „
„	$БПК_{полн}$	„ 1	„ „ (без золы) . . .	14,3	„	„ „
„	$БПК_5$	„ 1	„ „ „ „ . . .	11,4	„	„ „

При 3,5 *г* активного ила в аэротенке снижение $БПК_{полн}$ за сутки будет $10{,}3 \cdot 3{,}5 \cdot 24 = 860$ *мг/л* или 860 *г/м*^{3} (окислительная мощность).

Длительность аэрации и полезный объем аэротенка для полной очистки прямо пропорциональны $БПК_{полн}$. Например, для кислого нейтрализованного стока завода СЖК с $БПК_{полн}$ 15 700 *г/м*^{3} объем аэротенка

$$W = \frac{15\,700}{860}\, q = 18{,}3q \ м^3,$$

где q — приток кислого стока в *м*^{3}*/сутки*.

Повышением интенсивности аэрации нельзя повысить скорость снижения БПК без увеличения концентрации активного ила, для которого предел ставится работой вторичного отстойника (обычно 2,5—3,5 *г/л*). Недостаточная интенсивность аэрации нарушит работу аэротенка, вызовет вспухание ила и невозможность отделения ила от воды. Слишком большая интенсивность бесполезна, так как вызовет уменьшение дефицита кислорода, а потому и его использование.

Зная скорость процесса *M мг/л час* и характер распределителей воздуха, можно вычислить необходимую минимальную интенсивность аэрации J (в *м*^{3} воздуха на 1 *м*^{2} аэротенка):

$$J = \frac{M}{3dp},$$

где d — дефицит кислорода в долях от насыщающего количества его, принятого за единицу;

p — использование кислорода в % от подаваемого кислорода воздуха при слое жидкости, равном 1 *м*, и $d = 1$.

По интенсивности аэрации, произвольно взятой, скорости процесса высчитать нельзя, она не пропорциональна интенсивности аэрации; произведение dp — величина непостоянная.

Чтобы сократить строительные и эксплуатационные расходы на очистные сооружения, необходимо принимать меры к уменьшению загрязнений, сбрасываемых в сток.

На заводе СЖК потеря в производстве составляет 23% всего сырья.

Надо заметить, что сток из цеха окисления с $БПК_{полн}$ 200 000 *мг/л*, составляющий по объему 1—3% общего стока, не включал-

ся в кислый сток, и тем не менее $БПК_{полн}$ его достигала 15 700 *г/м*^{3} и имела тенденцию повышаться.

Необходим технологический контроль за потерями производства. Для новых производств одновременно с технологическим планом получения основного продукта следует разрабатывать технологический план выделения побочных продуктов, хотя бы в таком виде, чтобы их можно было сжечь. Только этим путем можно добиться удешевления очистки и избежать загрязнения водоемов.

Более высокие скорости снижения БПК можно получить за счет снижения качества очистки. Так, $БПК_{полн}$ можно снизить с 2 235 до 25 *мг/л*, а $БПК_5$ с 1 555 до 12,6 *мг/л* при концентрации взвешенных веществ в очищенной воде 23—39—29 *мг/л*.

При неизбежных колебаниях состава поступающей воды, например до $БПК_{полн}$ 2 680 *мг/л* в очищенной воде, $БПК_{полн}$ становится уже 193 *мг/л*, а $БПК_5$ — 95 *мг/л*.

В этих условиях скорость снижения БПК почти в 4 раза больше, чем при полной очистке: при 1 *г* активного ила скорость снижения $БПК_{полн}$ равна 37,7 *мг/л час* вместо 10,3 *мг/л час* при полной очистке. Снижение $БПК_{полн}$ при 3,5 *г/л* ила достигает 3 173 *г/м*^{3} сутки. Однако после такой очистки необходима доочистка.

М. М. КАЛАБИНА, Ц. И. РОГОВСКАЯ, Л. И. ШНЕЕРСОН
(ВНИИ Водгео)

БИОХИМИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ФЕНОЛЬНЫХ СТОЧНЫХ ВОД, ПОЛУЧАЮЩИХСЯ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ БУРОГО УГЛЯ И СЛАНЦЕВ

Фенольные сточные воды получаются при термической переработке различных видов топлива—каменного и бурого углей, сланцев, торфа, древесины, на предприятиях, где производится синтетический фенол и пластмассы, а также в нефтяной промышленности.

В нашем сообщении мы коснемся лишь сточных вод, получающихся при термической переработке бурых углей и сланцев. Эти воды характеризуются сложным и переменным составом, что объясняется рядом причин: разнообразием исходного сырья, разнотипностью технологических процессов, различным режимом переработки и т. д.

Как видно из табл. 1, в сточных водах обнаружены различные фенолы, органические кислоты, кетоны, альдегиды, нитрилы, пиридин и его гомологи, встречаются аммиак и сероводород, частично связанные, а в отдельных случаях в свободном состоянии.

Ввиду сложности состава фенольных сточных вод в санитарной технике полный анализ их обычно не производится, а заключение о качестве воды дается на основании обобщающего анализа, включающего лишь наиболее характерные показатели. Санитарно-химические показатели фенольных сточных вод от термической переработки бурого угля и сланцев представлены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, сточные воды от переработки сланцев характеризуются кислой реакцией (pH=5,4÷5,6), высокой концентрацией растворенных органических веществ ($БПК_{полн}$ 6,3—8,5 *г/л*, иодатная окисляемость 14—15 *г/л*), в том числе фенолов (летучих 0,6—1,2 *г/л*, нелетучих 2,9—3,2 *г/л*); в этих водах концентрация многоатомных фенолов значительно выше одноатомных. Концентрация аммонийных соединений колеблется в пределах 0,5—0,6 *г/л* N, сернистых соединений от 1,1 до 2,3 *г/л* S. Сточная вода имеет резкий специфический запах.

Сточные воды от термической переработки бурого угля более концентрированы как по содержанию растворенных органических веществ ($БПК_{полн}$ от 4 до 21 *г/л*, иодатная окисляемость до 36 *г/л*),

Таблица 1

Соединения, встречающиеся в фенольных сточных водах, образующихся при термической переработке бурого угля и сланцев

Соединение	Бурый уголь	Сланцы
Фенол (карболовая кислота)	+	+
О-крезол	+	+
М-крезол	+	+
П-крезол	+	+
Ксиленолы	+	+
Пирокатехин	+	—
Резорцин	+	+
Диметилкетон	+	+
Метилэтилкетон	+	+
Метилпропилкетон	+	+
Альдегиды:		
муравьиный	—	+
уксусный	+	+
пропионовый	+	+
масляный	+	+
Кислоты:		
масляная	+	+
уксусная	+	+
валериановая	+	—
муравьиная	+	+
Ацетонитрил	+	+
Этиламин	+	—
Пропиламин	+	—
Пиридин	+	+
Пиколин	+	+
Лутидин	+	+
Коллидин	+	+
Аммиак	+	+
Сероводород	+	+
Сернистые соединения	+	+

так и по содержанию аммонийных солей (от 4 до 8 *г/л* N) и сернистых соединений (от 0,5 до 4,2 *г/л* S). Для этих вод характерна щелочная реакция (pH=8÷10). Вода обладает резким аммиачно-фенольным запахом.

Сброс фенольных сточных вод приносит водоемам большой вред. В ряде случаев в них нарушается биологическое равновесие, создаются неблагоприятные условия для существования флоры и фауны, вплоть до гибели рыбного населения. При длительном пребывании рыбы в речной воде, содержащей даже незначительное количество фенолов, мясо рыбы приобретает запах карболовой кислоты. Физико-химический состав воды водоема изменяется настолько, что она не может быть использована не только для хозяйственно-питьевого водоснабжения, но даже для производственных целей.

Таблица 2

Санитарно-химические показатели фенольных сточных вод

Показатели	Бурый уголь		Сланцы	
	минимум	максимум	минимум	максимум
Цвет	Темно-коричневый			
Запах	Аммиачно-фенольный		Фенольный	
Активная реакция (pH)	8	10	5,4	5,6
Биохимическая потребность в кислороде ($БПК_{полн}$) в *г/л*	4	21	6,3	8,5
Окисляемость иодатная в *г/л* O_2	9	36	14	15,2
Фенолы:				
летучие в *г/л* (C_6H_5OH)	3	8	0,6	1,2
нелетучие в *г/л* (C_6H_5OH)	0,9	8,2	2,9	3,2
Летучие жирные кислоты в *г/л* (CH_3COOH)	1,2	4	0,39	0,47
Азот аммонийный в *г/л* (N)	4	8	0,5	0,6
Пиридиновые основания в *г/л* (C_5H_5N)	0,5	3,5	—	—
Общая сера (S) в *г/л*	0,5	4,2	1,1	2,3
Сульфиды (H_2S) »	0,1	0,7	0	0,006
Сульфаты (SO_4^{2-}) »	0	1,3	0,3	1,8
Цианиды (CN^{-1}) »	0,001	0,008	—	—
Роданиды (CNS) »	Следы		—	—
Взвешенные вещества	0,1	1,5	0,17	0,25
Плотный остаток	—	4,1	7,2	8,7
Потеря при прокаливании	—	—	6,2	7,3

В качестве примера можно привести данные о загрязнении одной из рек Донбасса, принимающей фенольные воды группы предприятий. Самоочищение реки заканчивалось примерно через 20 *км*; в зимнее время загрязнение распространялось на значительно большее расстояние [11].

Особенно тяжелое положение создается при использовании водоема для централизованного водоснабжения, когда для обеззараживания воды применяют хлорирование; при такой обработке наличие в воде ничтожно малых количеств фенола (карболовой кислоты), крезола, ксиленолов придает воде неприятный привкус иодоформа.

Такие явления наблюдались в Рурской области, на Эльбе в районе Берлина, а также в Чикаго, где при изменении направления ветра фенолсодержащая вода пригонялась к местам забора питьевой воды в оз. Мичиган. В табл. 3 приводятся пороговые концентрации различных фенолов после хлорирования, т. е. концентрации, при которых хлорфенольный запах перестает ощущаться.

По данным Светлаковой [2], многоатомные фенолы, фенолы с разветвленными боковыми цепями и нафтолы не ухудшают ор-

Таблица 3

Пороговые концентрации различных фенолов после хлорирования

Наименование	Пороговая концентрация вещества в *мг/л* по данным			
	Несмеяновой [3]	Светлаковой [2] pH=7	Мейнка [4]	
			pH=7,4	pH=4
Фенол (карболовая кислота)	0,001—0,0005	0,005	0,0005	0,002
Трикрезол	0,001—0,0002	—	—	—
М-крезол	—	0,001	0,0005	0,002
П-крезол	—	0,001	0,0005	0,00002
О-крезол	—	0,002	—	—
Тимол	0,05—0,1	Без запаха	—	—
Резорцин	Без запаха	То же	—	—
Гидрохинон	То же	»	—	—
Креозот	0,1—0,05	—	—	—
Нафтол	0,5—1	—	—	—
Пирокатехин	—	Без запаха	—	—
Пирогаллол	—	То же	—	—
1-, 2-, 4-ксиленол	—	»	0,01	0,002
1-, 2-, 5-ксиленол	—	—	0,002	0,0001
1-, 3-, 4-ксиленол жидкий	—	—	0,005	0,002
1-, 3-, 4-ксиленол кристаллический	—	—	0,01 0,05	0,005 0,01
1-, 3-, 5-ксиленол технический	—	—	0,005	0,0005
1-, 4-, 5-ксиленол	—	Без запаха	0,005	0,005
Паратретичный бутилфенол				
Гваякол:				
жидкий	—	—	0,002	0,002
кристаллический	—	—	0,02	0,02
α-нафтол	—	—	0,5	0,1
-нафтол	—	—	0,5	0,05

ганолептических свойств воды. Однако при одновременном присутствии сложных фенолов, ацетона и толуола, при pH меньше 7 они также дают хлорфенольный запах. При pH больше 7 запаха не наблюдается.

В настоящее время как в СССР, так и за рубежом вопросу очистки фенольных сточных вод уделяется большое внимание.

Ввиду сложности состава фенольных сточных вод, а также различных требований, предъявляемых к степени очистки, универсальных методов обработки для всех видов вод не может быть.

Однако в связи с тем, что фенольные сточные воды содержат большое количество веществ, ценных для народного хозяйства, первым мероприятием при обработке стоков является извлечение и утилизация таких ценных компонентов, как жирные кислоты, фенолы, смола, аммиак. Это дает не только значительный экономический эффект, но облегчает последующую доочистку стоков. Для обесфеноливания сточных вод применяют ряд методов: отдувку паром по Копперсу, сорбцию, известкование, конденсацию с фор-

мальдегидом, экстракцию с помощью растворителей. Из растворителей, которые применялись или применяются в настоящее время, следует упомянуть трикрезилфосфат, бензол, хлорбензол, нитробензол, изопропиловый эфир, бутилацетат. По литературным данным, извлечение фенолов бутилацетатом при концентрации его 4 *г/л* и выше выгодно, при концентрации 2 *г/л* безубыточно, при концентрации ниже 1 *г/л* убыточно.

На совещании по обесфеноливанию сточных вод, состоявшемся в Варшаве в 1957 г., экстракция бутилацетатом была признана наиболее целесообразной. Однако вследствие высокой стоимости бутилацетата и больших его потерь в ряде стран ведутся работы по замене бутилацетата другими растворителями.

Физико-химические методы обработки в большинстве случаев имеют целью обесфеноливание сточных вод, а не доведение их состава по всем показателям до таких пределов, при которых был бы возможен спуск этих вод в водоемы общественного пользования.

Работами ряда исследователей (Углов, Кабакова, Калабина и Роговская, Базякина, Фаулер, Сирп, Бах, Нольте, Вельдерт и др.) доказана возможность применения биохимических методов обработки к фенольным сточным водам. Лучшие результаты очистки были получены после предварительного большого разбавления их хозяйственно-фекальной сточной водой, являющейся одновременно источником биогенных элементов (калия, фосфора), или условно чистой водой и речной водой при добавлении фосфатов.

Однако при большом количестве фенольных сточных вод биохимическая очистка их без утилизации ценных веществ нерациональна как по экономическим соображениям, так и вследствие технологических затруднений. Н. А. Базякина [5], изучавшая очистку неразбавленных фенольных сточных вод от пиролиза каменного угля, получила следующие результаты, приведенные в табл. 4.

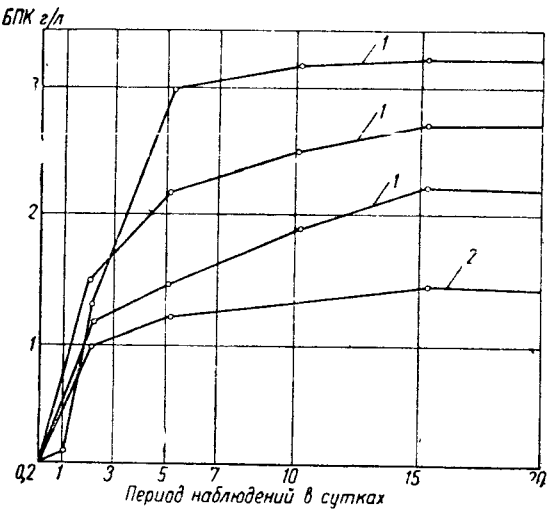
Таблица 4

Очистка фенольных сточных вод от пиролиза каменного угля

Показатели	Сточная вода					
	без разбавления		при разбавлении в 7,25 раза		при разбавлении в 15 раз	
	неочищенная	очищенная	неочищенная	очищенная	неочищенная	очищенная
$БПК_{полн}$ в *мг/л*	4 480	—	556—635	—	304	—
$БПК_5$ »	3 970	32,4	356	3	171	2,2
Фенолы летучие (C_6H_5OH) в *мг/л*	2 540	0,53	321	0,33	147	0,17
Азот нитратов в *мг/л*	0	228	0	19,8	0	34,7
Концентрация ила в *г/л*	—	5,26	2,79		2,4	
Длительность аэрации в час.	3 38		44		12	
Расход воздуха в $м^3/м^3$ воды	43 0		88		42	
Окислительная мощность в $г/м^3$ *сутки*	99		395		450	

При БПК поступающей жидкости 4,5 *г/л* и концентрации летучих фенолов 2,5 *г/л* для полной очистки требовалось около 13 суток, окислительная мощность аэротенка была всего 99 *г/м*^{3} *сутки*; при разбавлении сточной жидкости в 7 и 15 раз время аэрации сокращалось до 44 и 12 час. и окислительная мощность сооружения увеличивалась соответственно до 400 и 450 *г/м*^{3} *сутки*.

Наиболее целесообразным с экономической точки зрения и надежным в санитарном отношении является метод комбинированной



Ход биохимического потребления кислорода обесфененной сточной жидкостью

1 — от термической переработки бурого угля; *2* — от термической переработки сланцев

обработки, предусматривающий извлечение из сточных вод основной массы ценных веществ (фенолов, аммиака) и биохимическое разрушение оставшихся загрязнений.

В Советском Союзе обесфеноливание сточных вод от термической переработки бурых углей и сланцев производится бутилацетатом. Предварительно из сточных вод удаляются смолы.

Санитарно-химические показатели сточной воды после обесфеноливания и удаления сероводорода приведены в табл. 5. Ход биохимического потребления кислорода представлен на рисунке.

Как видно из табл. 5, в обесфененной жидкости остается еще значительное количество органических веществ. Вода такого состава не может быть сброшена в водоемы общественного пользования без дополнительной обработки.

Нами были проведены опыты по биохимической доочистке этих вод на лабораторных моделях типа аэротенка-смесителя и биофильтра. Сточные воды разбавлялись водопроводной водой, в которую добавлялась соль фосфорной кислоты. Наблюдения велись

свыше 2 лет. Некоторые аналитические данные приведены в табл. 6—8.

Таблица 5

Санитарио-химические показатели обесфеноленной сточной воды

Показатели	Бурый уголь		Сланцы	
	минимум	максимум	минимум	максимум
Цвет	Коричиевый		Коричневый	
Разбавление для удаления окраски воды	1:250	1:600	—	—
Запах	Аммиачно-фенольный		Фенольный смолистый	
Разбавление для устраиения запаха	1:1 200	1:1 600	—	—
pH	9,4	10	5,5	5,77
$БПК_{полн}$ в *г/л*	2,28	3,29	1,139	2,584
Окисляемость иодатная в *г/л* O_2	3,9	7,02	1,69	3,87
Фенолы:				
летучие C_6H_5OH в *г/л*	0,141	0,614	0,123	0,511
нелетучие C_6H_5OH в *г/л*	0,735	0,772	0,241	0,731
Летучие жирные кислоты CH_3COOH в *г/л*	0,592	1,584	0,252	0,558
Азот аммонийный в *г/л*	1,61	3,986	0,422	0,585
Сера общая (S) » »	0,23	0,676	0,953	1,51
Сульфиды H_2S » »	0,028	0,221	0	0
Сульфаты SO_4^{2-} » »	0.2	0,486	0,317	0,399
Цианиды CN^{-1} » »	0,001	0,008	—	—
Взвешенные вещества в *г/л*	0	0	0,022	0,116

Примечание. Максимальные значения были получены во время освоения цеха дефеноляции.

При полной биохимической очистке обесфеноленных сточных вод окислительная мощность для аэротенков достигала 800—1 200 *г/м³ сутки*, для биофильтров 400 *г/м³ сутки* или 600 *г/м² сутки* при высоте биофильтра 1,5 *м*.

Так же как при очистке необесфеноленных сточных вод, при поступлении на сооружения более разбавленного стока удается получить более высокую окислительную мощность. При $БПК_{полн}$ неочищенного стока 400—450 *мг/л* и периоде аэрации 8 час. окислительная мощность составляла 1 200 *г/м³ сутки*. Очищенная жидкость имела $БПК_{полн}$ 20—25 *мг/л*, летучих фенолов 0,1—0,35 *мг/л*.

При $БПК_{полн}$ неочищенного стока 500—600 *мг/л* окислительная мощность несколько снижалась и составляла 1 000—1 150 *г/м³ сутки*; качество очищенной жидкости было примерно такое же, лишь в некоторые периоды концентрация летучих фенолов увеличивалась до 0,8 *мг/л*. При $БПК_{полн}$ неочищенного стока 800 *мг/л* окис-

Таблица 6

Окислительная работа аэротенка-смесителя при очистке сточных вод от термической переработки сланцев

Показатели	Период аэрации сточной воды в час.					
	8		12		24	
	неочищенной	очищенной	неочищенной	очищенной	неочищенной	очищенной
$БПК_{полн}$ в *мг/л*	408	20	520	21,5	780—800	27,0
Стабильность в %	—	99	—	>99	—	>99
Фенолы:						
летучие C_6H_5OH в *мг/л*	89	0,35	109	0,35	124	0,5
нелетучие C_6H_5OH в *мг/л*	109	26,7	146	46	158	55
Азот:						
аммонийный в *мг/л*	135	18	228	84,8	335	204
нитритов в *мг/л*	0	6	10	13	0	17,8
нитратов » »	0	103	0	95	0	104
pH	8,1	7,6	8,4	7,6	8,2	7,5
Фосфор в *мг/л*	5	—	5	2,5	5	—
Взвешенные вещества в *мг/л*	0	0	0	0	0	0
Запах	Фенольный	Землистый*	Фенольный	Землистый*	Фенольный	Землистый*
Цвет	Красновато-желтый			Темно-красный	Красновато-желтый	Темно-красный
Концентрация ила в *г/л*	3,16			3	3,48	
Зольность в %	25			28	31,7	
Иловый индекс	66			74	79	
Расход воздуха в $м^3/м^3$ очищаемой жидкости	60			60	90	
Окислительная мощность в $г/м^3$ *сутки*	1 200			1 000	700	

* Обычный для хорошо очищенной хозяйственно-фекальной жидкости.

лительная мощность снижалась до 700 $г/м^3$ *сутки* при тех же показателях очищенной жидкости.

В сооружениях очень интенсивно шли процессы нитрификации. Жидкость не имела специфического запаха, но цветность была высокой, поэтому жидкость требовала значительного разбавления. Это объясняется тем, что не все растворенные органические вещества, входящие в состав обесфеноленных сточных вод, окисляются до углекислоты и воды. Есть целый ряд соединений, которые образуют промежуточные продукты окисления, не подвергающиеся дальнейшему биохимическому распаду; эти вещества и сообщают воде цветность. По данным Мейснера [6], у резорцина эта часть составляет 8%, у бренцкатехина 25%, у гидрохинона 100%.

Попытка снизить цветность воды сернокислым глиноземом (добавлялось 100—150 *мг/л*) не дала положительных результатов.

Таблица 7

Окислительная работа аэротенка-смесителя при очистке сточных вод от термической переработки бурого угля

Показатели	Период аэрации сточной воды в часах			
	8		12	
	неочищенной	очищенной	неочищенной	очищенной
$БПК_{полн}$ в *мг/л*	425	—	522—602	—
Стабильность в %		>99	—	>99
Фенолы:				
летучие C_6H_5OH в *мг/л*	23	0,1	107—131	0,3—0,8
нелетучие C_6H_5OH в *мг/л*	133,6	10	146—186	42—38
Азот:				
аммонийный в *мг/л*	548	330	444—665	207—438
нитритов » »	0	200	0	140—200
нитратов » »	0	73	0	179—400
pH	9	6,8	8,5—9,3	6,5—7,1
Фосфор в *мг/л*	4	2,5	5,4	3,2
Взвешенные вещества в *мг/л*	0	0	0—10	12—30
Запах	Аммиачно-фенольный	Землистый*	Аммиачно-фенольный	Землистый*
Цвет	Коричневый			
Концентрация ила в *г/л*	3—4		2,7—3,9	
Зольность в %	7		5,5	
Иловый индекс	100—135		75—66	
Расход воздуха в $м^3/м^3$ очищаемой жидкости	90		90	
Окислительная мощность в $г/м^3$ *сутки*	1 200		1 000—1 150	

* Обычный для хорошо очищенных хозяйственно-фекальных вод.

Хлорирование очищенной воды (при добавлении хлора 356 *мг/л* и времени контакта 2 часа) несколько снижало окраску, но для полного обесцвечивания все же требовалось разбавление в 16 раз; концентрация остающегося хлора составляла при этом 81 *мг/л*.

В производственных условиях (на одном из газовых заводов) очищенная жидкость после вторичных отстойников направляется на гидрозолоудаление, где жидкость совершенно обесцвечивается.

Так как в отдельных случаях практики трудно получить воду для разбавления, были проведены опыты, в которых речная вода была заменена очищенной жидкостью. Исследования показали, что из требуемого количества разбавляющей воды 20% может быть заменено очищенной жидкостью; биохимические процессы при этом не нарушались, но цветность воды усиливалась.

Фенольные сточные воды не содержат фосфора—элемента, так же необходимого для жизнедеятельности бактерий, как кислород, углерод, водород. Потребность в фосфоре может быть удовлетво-

Таблица 8

Окислительная работа биофильтра (фильтр загружен шлаком, высота загрузки 1,5 *м*)

Показатели	Сланцы		Бурый уголь	
	жидкость		жидкость	
	неочищенная	очищенная	неочищенная	очищенная
Нагрузка в $м^3/м^3$ загрузки	1:1		1:1	
$БПК_{полн}$ в *мг/л*	450	20	400	—
Стабильность в %	—	>99	—	>99
Фенолы:				
летучие C_6H_5OH в *мг/л*	97	0,35	41,6	0,1
нелетучие C_6H_5OH в *мг/л*	132	37	87	14
Азот:				
аммонийный в *мг/л*	212	179	515	369
нитритов » »	0	1,0	0	60
нитратов » »	0	18	0	82
pH	7,7	7,4	8,3	7,3
Запах	Фенольный	Землистый*	Фенольный	Землистый*
Цвет	Коричневый			
Окислительная мощность в *г/м³ сутки*	430		400	

* Обычный для хорошо очищенных фекально-хозяйственных сточных вод.

рена двумя путями: совместной очисткой с бытовыми водами, содержащими значительное количество фосфора, или добавлением минеральных солей.

До сих пор нет ясности, какая минимальная концентрация фосфора обеспечивает максимальное снижение растворенных органических веществ (БПК) при очистке сточных вод. Хелмерс и др. [7] пришли к выводу, что для снижения биохимической потребности в кислороде на 1 *г* требуется 5—7 *мг* фосфора. Килгор и др. [8] приводят несколько иное соотношение: для снижения БПК на 1 *г* потребность в фосфоре колеблется от 3,6 до 12,5 *мг*. Сойер [9] считает, что отношение БПК к фосфору должно быть от 90 : 1 до 150 : 1, а в работе Гринберга и др. [10] это соотношение увеличивается до 238 : 1.

Уточнение концентрации фосфора, необходимой для нормального протекания биохимических процессов, имеет большое практическое значение. При избытке фосфора он остается в очищенной жидкости и, поступая в водоем, может вызывать бурное развитие водорослей и высшей водной растительности; это осложнит эксплуатацию водоема, а также явится источником вторичного загрязнения его.

Проведенные нами исследования показали, что при $БПК_{полн}$ очищаемого стока 200—300 *мг/л*, концентрации активного ила

2,5—3 *г/л* концентрация фосфора —2 *мг/л* обеспечивает нормальную работу сооружений. С увеличением концентрации органических веществ в стоке до $БПК_{полн}$ 400 *мг/л* концентрация фосфора должна быть увеличена до 3 *мг/л*, а при $БПК_{полн}$ 500 *мг/л* и выше — до 4—5 *мг/л*.

Данные по очистке обесфеноленных сточных вод, полученные в лабораторных условиях, были апробированы на сооружениях производственного масштаба на заводе по переработке жидкого и твердого топлива и на газовом заводе, где построены аэротенки. Во всех случаях обесфеноленная сточная жидкость очищается совместно с бытовыми водами. Результаты работы сооружений приведены в табл. 9.

Таблица 9

Биохимическая очистка обесфеноленных сточных вод в производственных условиях

Показатели	Завод по переработке жидкого и твердого топлива		Газовый завод	
	неочищенная	очищенная	неочищенная	очищенная
$БПК_{полн}$ в *мг/л*	460	15	470	23
Фенолы:				
летучие C_6H_5OH в *мг/л*	70	0,25	37	0,4
нелетучие C_5H_6OH в *мг/л*	140	18	140	—
Азот нитратов в *мг/л*	0	20	0	22
Расход воздуха в $м^3/м^3$ очищаемой воды	15—20		60*	
Окислительная мощность аэротенка в *г/м³ сутки*	950		900	

* Количество воздуха завышено, так как воздуходувки рассчитаны на полную мощность станции; давать меньшее количество воздуха не представляется возможным.

Стоимость очистки 1 $м^3$ смешанного стока на заводе по переработке топлива составляет 19 коп.

На одном из сланцеперерабатывающих комбинатов построены биофильтры; к сожалению, у нас имеются лишь данные пускового периода.

Помимо очистки натуральной сточной воды, проводились лабораторные опыты с искусственно составленным стоком, содержащим в водопроводной воде равное количество фенола и резорцина, а также сернокислый аммоний, фосфорнокислый калий (двухосновный); соли кальция и железа не добавлялись, так как они содержались в водопроводной воде. Концентрация фенолов в стоке, поступающем на сооружение, постепенно увеличивалась и была доведена до 800 *мг/л*, что соответствовало БПК 1 182 *мг/л*; концентрация азота при этом была 25—26 *мг/л*, фосфора 5—8 *мг/л*. В очищенной жидкости остаточное содержание фенолов составля-

ло 0,1—0,15 *мг/л*. В аэротенке шли процессы нитрификации. Окислительная мощность сооружения при периоде аэрации 12 час. достигала 2 350 *г/м³ сутки*. Окислительная работа аэротенка дана в табл. 10.

Таблица 10

Окислительная работа аэротенка-смесителя при очистке искусственно составленного стока

Показатели	Жидкость	
	неочищенная	очищенная
Фенол летучий (C_6H_5OH) в *мг/л*	456	0,07
Резорцин в *мг/л*	456	0,05
$БПК_{полн}$ в *мг/л*	1 182	5
Азот:		
аммонийный в *мг/л*	26	1
нитритов » »	0	0,01
нитратов » »	0	4,2
pH	7,8	7,2
Фосфор в *мг/л*	8	4,5
Взвешенные вещества в *мг/л*	0	9
Концентрация ила в *г/л*	3,3	
Зольность в %	6	
Иловый индекс	140	
Окислительная мощность аэротенка в *г/м³ сутки*	2 350	

Опыты с искусственно составленным стоком подтвердили, что торможение процесса биохимической очистки, наблюдаемое при очистке натуральных сточных вод, вызывается не наличием фенола, а другими сопутствующими ему соединениями, в частности аммиаком (в сточных водах от термической переработки бурого угля).

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Калабина, Распад фенола в стоячих и текущих водоемах, Госстройиздат, 1934.

2. М. Н. Светлакова, Влияние различных фенолов на органолептические свойства воды при обеззараживании ее хлором, «Гигиена и санитария» № 2, 1955.

3. М. С. Несмеянова, О предельно допустимых концентрациях фенола в водоемах, «Гигиена и санитария» № 7, 1953.

4. Meinck, цитируется по статье Christ W., Phenole im Trinkwasser, Z. Ges. Hyg 2, № 2—3, 1956

5. Н. А. Базякина, Л. И. Столярова, Полная очистка в аэротенках концентрированных фенольных вод от пиролиза каменного угля, изд. ВНИИ Водгео, 1956.

6. B. Meissner, Wasserwirtschaft—Wassertechnik, Über den biologischen Abbau der Phenole, H. 12, 1953.

7. E. N. Helmers, I. D. Frame, A. E. Greenberg and C. N. Sawyer, Nutritional requirements in the biological stabilisation of industrial wastes III treatment with supplementary nutrients, sewage Industr. Wastes 24, 1952.

8. H. D. Kilgore and C. N. Sowyer, II treatment on hige-rate filters, Sewage Industr. Wastes 27, 1955, 27.

9. C. N. Sawyer, Relation of inorganic nutrients synthetic activity and purification Rate in Biological Processes, Municip. utilities Mag. 94, № 7, 1956.

10. A. E. Greenberg, G. Klein and W. J. Kaufman, Effect of phosphorus on the activated sludge process, Sewage Industr. Wastes 27, 1955.

Ю. И. ТУРСКИЙ
(ВНИИ нефтепереработки)

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ЗАВОДОВ ОТ ФЕНОЛОВ

В июне 1958 г. сотрудниками ВНИИ НП Е. Л. Мелентьевой и А. Н. Бриком совместно с работниками Орского нефтеперерабатывающего завода имени Чкалова было проведено обследование сточных вод и системы оборотного водоснабжения завода с точки зрения загрязнения их фенолами.

В результате обследования было установлено, что фенолы содержатся в сточных водах почти со всех установок. При этом 55—60% общего количества фенолов сбрасывается с установок топливной части завода (см. таблицу). Сточные воды с установок селективной очистки масел при обследовании не были учтены, так как за 3 месяца до начала обследования они были отключены от канализации и направлены в систему оборотного водоснабжения.

При обследовании системы оборотного водоснабжения было установлено, что содержание фенолов в воде, поступающей на градирни, колеблется от нуля до 6 *мг/л*, в воде, выходящей из градирен, фенолы в большинстве случаев отсутствуют, но иногда содержание их достигает 2 *мг/л*. Значительная часть фенолов окисляется на градирнях, т. е. последние, кроме своего основного назначения, выполняют роль биологических фильтров. В одном водяном блоке может быть окислено более 10 *кг/час* фенолов. Кроме того, до 4—5 *кг/час* фенолов (а иногда и более) выносится из градирни с воздухом и парами, где концентрация их колеблется от нуля до 4,6 *мг/м*^{3}.

В воздухе, насыщенном парами фенола при 24°, может содержаться около 2,35 *г/м*^{3} фенола. Предельная допустимая концентрация фенолов в воздухе на рабочем месте составляет 5 *мг/м*^{3}.

Максимальная концентрация фенолов в воздухе на выходе из градирен в 500 раз с лишним ниже предела насыщения. Поэтому пары фенолов, выносимые из градирен с воздухом, не могут из него выпасть и будут рассеяны в атмосфере, где постепенно окислятся и исчезнут. Рассеиваясь в атмосферном воздухе, эти фенолы не создают антисанитарного состояния воздуха. На

Содержание фенолов в сточных водах НПЗ

Установки	Содержание фенолов в *мг/л*	Ориентировочное количество фенолов, сбрасываемых в канализацию, в *г/ч с*
Топливная часть		
Термический крекинг и ГФУ	1,5—9	650—800
АВТ	3—10	250—400
Битумный цех	6—400	270 – 1 800
Керосиновая очистка	6 – 7	40—50
ЭЛОУ	3—5	90—150
Защелачивания бензинов[1]	25 000	500
Алкилирование, компрессорная, конденсатная	0	—
Масляный блок		
Вакуумная дистилляция	4—6	100—200
Деасфальтизация	1,5—2	130—170
Депарафинизация	1 – 4	100—110
Контактная очистка	1,5 – 40	150—650
Метилэтилкетон	4	60—70
Сернокислотная очистка	1—2	60—100
Цех присадок	100—300	600—1 800

[1] Данные относятся к отработанной щелочи.

расстоянии 2 000 *м* от градирен при самых невыгодных условиях, т. е. при максимальной концентрации фенолов на выходе из градирен и минимальном коэффициенте неравномерности ветра, можно ожидать, что концентрация фенолов не превысит $5 \cdot 10^{-6}$ *мг/л*.

Таким образом, фенолы в системе оборотного водоснабжения не накапливаются, и сброс определенного количества фенолов в оборотную воду не опасен ни для оборотной системы, ни для атмосферного воздуха. Наличие фенолов в оборотной воде может быть даже полезным, так как фенолы, являясь антисептиками, предохраняют воду от зарастания водорослями. Существовавшее ранее мнение о необходимости продувки градирен свежей водой в количестве около 10% от их производительности, вероятно, ошибочно. Так, работами УФНИИ было показано, что вода, находящаяся в цикле, лучше свежей как в отношении жесткости, так и в отношении ее коррозийного действия[1].

При отсутствии продувки градирен или ее существенном сокращении необходимым условием направления сточных вод в систему оборотного водоснабжения является отсутствие в них

[1] Б. А. Митка лев, Сборник «Очистка промышленных сточных вод», Госстройиздат, 1957.

растворимых нелетучих солей, кислот и щелочей, поскольку они могут накапливаться в системе. Поэтому при разработке схемы канализования сточных вод НПЗ мы исходили из классификации сточных вод по принципу допустимости их направления в оборотную систему. С этой точки зрения сточные воды НПЗ могут быть разделены на две группы (см. рисунок):

группа *А* — сточные воды, не содержащие растворенных нелетучих солей кислот и щелочей, т. е. воды, приемлемые для оборотной системы;

группа *Б* — сточные воды, содержащие растворенные нелетучие соли, кислоты или щелочи, т. е. воды, которые не могут быть направлены в оборотную систему.

Воды группы *А*, составляющие основную массу сточных вод НПЗ, по характеру загрязнения и дебита могут быть подразделены на два типа.

К первому типу вод должны быть отнесены сточные воды приблизительно постоянные по дебиту и характеру загрязнений, свободные от твердых взвесей и содержащие только легкоотстаивающиеся нефтепродукты, фенолы и сероводород. Воды этого типа могут быть безболезненно подключены к коллектору оборотных вод непосредственно на установках, минуя какие-либо специальные очистные сооружения. Возможность такого сброса подтверждается опытом подключения в оборотную систему сточных вод установок селективной очистки на Орском НПЗ.

К водам второго типа группы *А* должны быть отнесены сточные воды, образующиеся периодически, неравномерные по загрязнениям, с возможным содержанием твердых взвесей. Загрязняющими примесями этих вод являются нефтепродукты (в том числе трудноотстаивающиеся), фенолы и твердые взвеси. Воды этого типа должны направляться в оборотную систему через усреднитель, а воды, загрязненные твердыми примесями или трудноотстаивающимися нефтепродуктами, предварительно должны быть от них очищены.

Воды группы *Б* могут быть разделены на три типа.

К первому типу следует отнести сточные воды, не содержащие фенолов. Это — отработанные кислоты и воды от регенерации катионитовых фильтров. Эти воды могут быть сброшены в водоем без очистки, с учетом нейтрализующего действия водоема. Часть отработанных кислот может быть использована в случае надобности для нейтрализации отработанных щелочей.

Ко второму типу следует отнести воды, содержащие небольшие концентрации фенолов и сернистых соединений. Это — воды сырьевых резервуарных парков (для приемки и хранения сырой и обессоленной нефти) и воды от обессоливающих установок. Воды этого типа следует направлять на биологическую очистку. Эффективность биологической очистки сточных вод одновременно от нефтепродуктов и фенолов установлена опытами Я. А. Карелина.

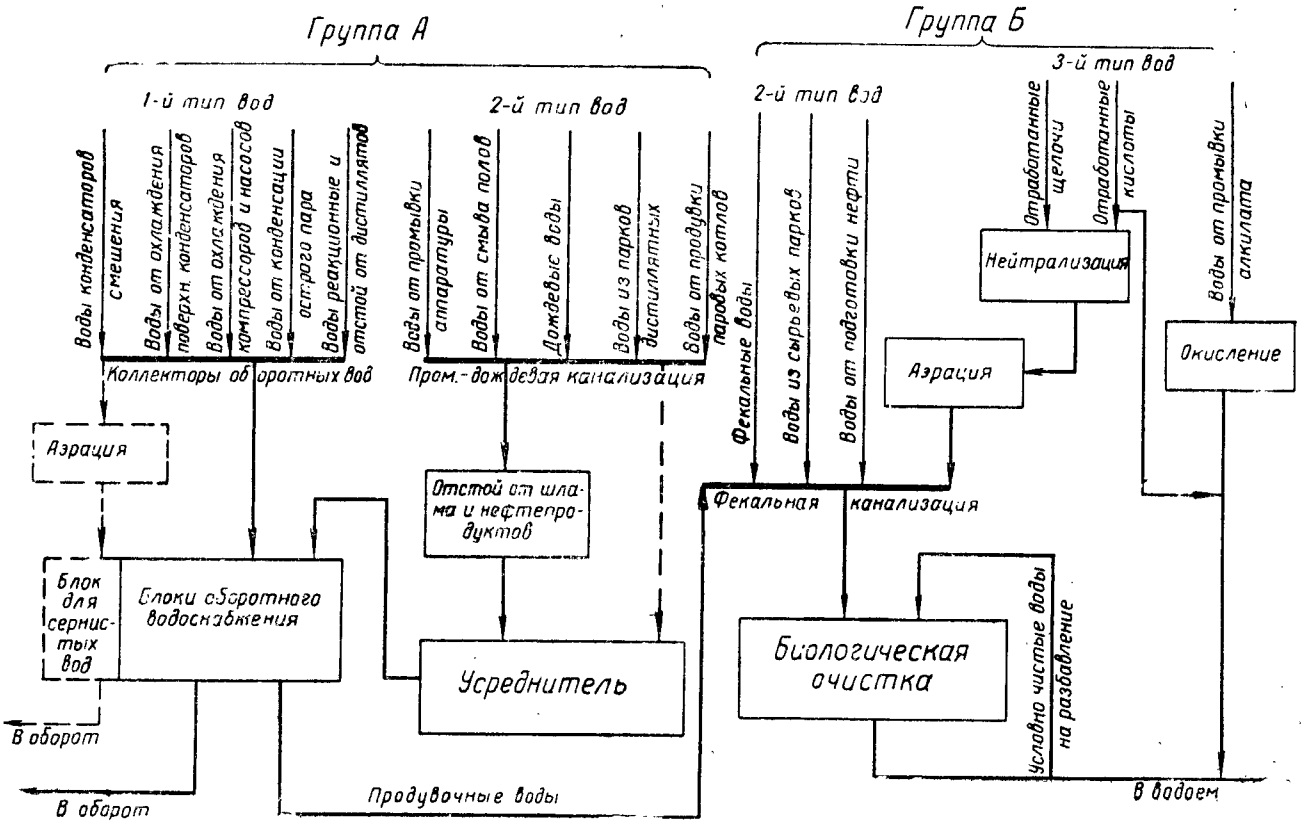


Схема канализования и очистки сточных вод НПЗ

Третий тип вод группы *Б* — это стоки, требующие специальной очистки. К таким стокам следует отнести отработанные сернистые щелочи от защелачивания газов и нефтепродуктов, воды от промывки алкилата в цехе присадок и другие специфические воды, которые не могут быть отнесены ни к одному из указанных выше типов.

Таким образом, основная масса сточных вод НПЗ может быть направлена в оборотную систему. Воды второго типа группы *Б* могут быть практически полностью очищены от фенолов и нефтепродуктов на биостанции. Следовательно, специальной очистки от фенолов требуют только сточные воды третьего типа группы *Б*.

Часть отработанных щелочей следует использовать на ЭЛОУ, причем, вероятно, ими можно покрыть всю потребность ЭЛОУ. Чтобы уменьшить количество отработанных щелочей, их нужно подвергать хотя бы частичной регенерации, например паровым способом, разработанным УФНИИ. Подлежащий сбросу избыток отработанных щелочей, после предварительной очистки для удаления основной массы фенолов и сероводорода, может быть направлен на биологическую очистку совместно с другими водами.

Воды от промывки алкилата также должны подвергаться очистке от фенолов. Не исключена возможность биологической очистки их. Однако для наиболее рационального и экономичного решения вопроса об очистке этих стоков нужно проведение дополнительных исследований по биологической очистке сточных вод от фенолов в присутствии больших количеств (20 *г/л*) бензолсульфокислоты. В настоящее же время острая необходимость прекращения загрязнения водоемов фенолами заставляет пока прибегать к менее совершенным способам, которые позволяют осуществить строительство очистных сооружений и прекратить сброс фенолов в водоем.

Для очистки вод от промывки алкилата может быть рекомендован способ окисления фенолов озонированным воздухом. Этот способ был исследован Е. Л. Мелентьевой. Ей удалось показать, что вначале окисление фенолов происходит очень быстро, весь озон, содержащийся в барботирующем через воду воздухе, расходуется при очень небольшой высоте слоя воды. При этом расход озона, отнесенный к единице окисленных фенолов, значительно ниже теоретически необходимого для полного окисления их до воды и CO_2. Вероятно, происходит неполное окисление с образованием продуктов, не обладающих уже фенольными свойствами. Так, окисление протекает до того момента, когда окислено около 99% фенолов. После этого окисление резко замедляется, начинает наблюдаться проскок озона и удельный расход его резко возрастает.

Для окисления первых 95% фенолов расходуется 0,58 *кг* озона на 1 *кг* окисленных фенолов. В случае очистки вод от промывки алкилата при расходе 1,4 *кг* озона на 1 $м^3$ переработанной воды может быть достигнуто остаточное содержание фенолов 125 *мг/л*.

В качестве простейшей предварительной очистки отработанных щелочей можно рекомендовать их нейтрализацию с последующей продувкой воздухом. Экспериментально нами установлено, что при нейтрализации отработанных щелочей с высоким содержанием фенолов (при условии концентрации соли в нейтрализованном растворе, близкой к пределу ее растворимости) основная масса фенолов выделяется в виде масляного слоя, который легко может быть отделен отстаиванием. Улетучивается при нейтрализации также основная масса сероводорода. Оставшийся сероводород может быть на 98—99% удален из нейтрализованной щелочи при продувке ее воздухом. При этом 80—90% сероводорода окисляется в элементарную серу. Такой опыт имеется на установке обесфеноливания подсмольных вод Щекинского газового завода.

Описанная схема канализования и очистки сточных вод НПЗ позволяет сократить общий сток завода до нескольких десятков кубических метров в час при почти полной его очистке от фенолов и нефтепродуктов (сброс фенолов около 100 *г/час*).

Для осуществления этой схемы могут быть использованы существующие канализационные сети: для вод первого типа группы *А* — система оборотного водоснабжения, для вод второго типа — дождевая канализация, а для вод группы *Б* — система фекальной канализации.

О. БОГАТЫРЕВ
(Исследовательский институт водного хозяйства, Братислава)

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ОТ ПРОИЗВОДСТВА ИСКУССТВЕННЫХ ВОЛОКОН ВИСКОЗНЫМ СПОСОБОМ

В Чехословацкой Социалистической Республике вследствие производства искусственных волокон вискозным способом образуется в среднем 34 870 000 $м^3$ сточных вод в год. Количество сточных вод, приходящихся на 1 *т* продукции, зависит от ее вида, а также от технологического процесса, принятого на том или ином предприятии. В общегосударственном масштабе нужно считать, что при производстве 1 *т* искусственного штапельного волокна образуется в среднем 400—500 $м^3$ сточных вод, при производстве 1 *т* вискозного шелка и корда — 1 000—1 100 $м^3$. Средние количества основных веществ, выносимых со сточными водами, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Вид вырабатываемой продукции	Количество веществ, выносимых со сточными водами, в *кг/т*		
	Na_2SO_4	H_2SO_4	Zn
Шелк	1 655	412	32
Корд	1 847	404	55
Штапельное волокно	1 380	240	16

Кроме того, в сточной воде содержатся токсические вещества: сероуглерод (13,2 *кг/т*) и сероводород (6,25 *кг/т*), которые являются продуктами разложения ксантогената целлюлозы и сульфидов серной кислотой.

Вредность сточных вод проявляется главным образом в их влиянии на физико-химические свойства воды водоема и в токсичности.

Результаты опытов показали, что растворенные органические вещества (по БПК 38,5—44 *кг* $O_2/т$ и по Кубелю 50, 45 *кг* $O_2/т$) по сравнению с остальными вредными веществами играют только второстепенную роль.

Удаление сероуглерода и сероводорода. Вредное влияние сероводорода и сероуглерода проявляется в сточной воде двояко: с одной стороны, они дают воде неприятный запах, который чувствуется еще при концентрации H_2S равной 0,35 *мг/л* (при 20°) и 0,2 *мг/л* на H_2S (при 40°), CS_2 — 2 *мг/л* (при 20°) и 1,5 *мг/л* (при 40°), а с другой стороны, как вещества токсические (предельно допустимая концентрация для H_2S равна 1 *мг/л* и для CS_2 — 15 *мг/л*). Отсюда видно, что в отношении органолептических свойств, сероводород и сероуглерод вредны при гораздо меньших концентрациях, чем с точки зрения их токсического влияния.

Учитывая указанное вредное действие сероводорода и сероуглерода, необходимо принимать меры к их удалению из сточной воды. Так как сероводород и сероуглерод являются веществами летучими, были проведены опыты аэрации сточной воды, которые дали, как увидим дальше, очень хорошие результаты. Аэрирование велось с интенсивностью 0,15 $м^3/м^2$ *мин.*

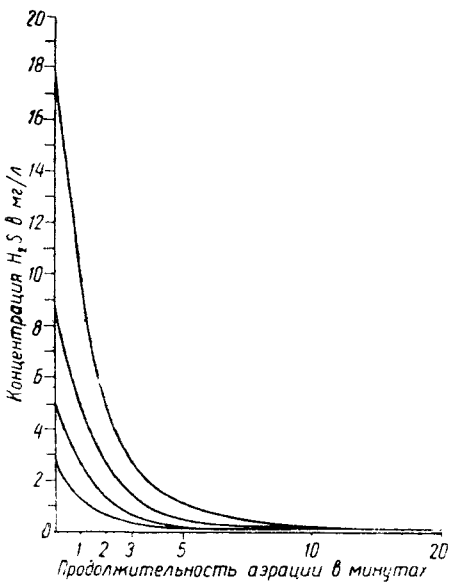


Рис. 1. Влияние аэрации на содержание H_2S в сточной воде

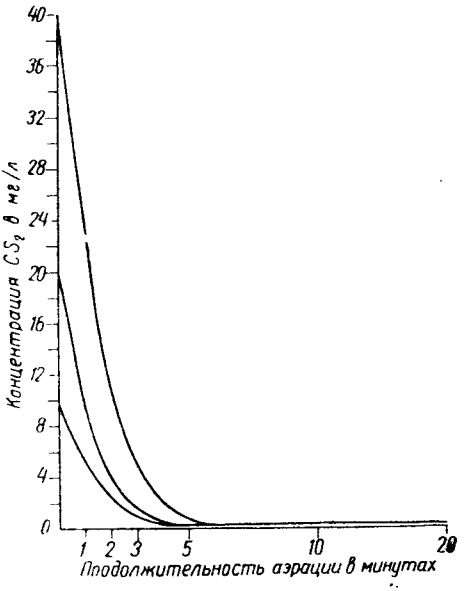


Рис. 2. Влияние аэрации на концентрацию CS_2 в сточной воде

Аэрация производилась при следующих первоначальных концентрациях: 2,7 *мг/л* H_2S; 5 *мг/л* H_2S; 9,1 *мг/л* H_2S и 18 *мг/л* H_2S. Аэрация длилась при каждой серии опытов в течение 1; 2; 3; 5; 10 и 20 мин. и после каждой аэрации определялся остаточный H_2S. Из результатов, приведенных в табл. 2 и на рис. 1, видно, что удаление H_2S происходит весьма интенсивно. При средней концент-

рации сероводорода в сточной воде (порядка 6 *мг/л*) процесс практически заканчивается за 5 мин.

Даже при концентрации H_2S — 9,1 *мг/л* находим после 5-минутной аэрации уже только 0,45 *мг/л*. После 10 мин. наступает практически выравнивание для всех исследованных концентраций сероводорода. При опытах с удалением сероуглерода аэрацией

Таблица 2

Концентрация H_2S в *мг/л* при продолжительности аэрации в мин.						
в начале опыта	1	2	3	5	10	20
2,7	1,32	0,67	0,38	0,21	0,12	0,05
5	2,6	1,4	0,72	0,21	0,12	0,05
9,1	4,97	2,56	1,5	0,45	0,12	0,05
18	9,9	5,9	2,8	1,2	0,12	0,05

были применены концентрации CS_2 10; 20 и 40 *мг/л*. Аэрация производилась тем же способом, как и при опытах с H_2S. Из результатов, приведенных в табл. 3 и на рис. 2, видно, что и здесь выравнивание наступает практически через 5 мин. и даже при концентрации сероуглерода 40 *мг/л* находим после 5 мин. только 0,75 *мг/л* CS_2. Если расход воды водоема может обеспечить соответствующее разбавление сточных вод, то нет необходимости удалять из сточной воды весь H_2S и весь CS_2; хорошие результаты дает система как искусственных, так и природных каскадов: 2—4 каскада, следующих друг за другом, снижают первоначальное содержание H_2S и CS_2 приблизительно на 40—75%.

Таблица 3

Концентрация CS_2 в *мг/л* при продолжительности аэрации в мин.						
в начале опыта	1	2	3	5	10	20
10	5,6	2,5	0,82	0,22	0,1	0,05
20	10	4,2	1,55	0,27	0,1	0,05
40	23	10,9	5,2	0,75	0,2	0,05

Удаление нерастворенных веществ в кислой среде. Нерастворенные вещества представляют собой одну из самых вредных составных частей сточных вод. При производстве 1 *т* шелка и корда можно считать, что со сточной водой отходит 110 *кг* нерастворенных веществ, в основном целлюлоза и гемицеллюлоза. Концентрация этих веществ в сточной воде будет зависеть от количества сточных вод, приходящихся на единицу продукции. Поскольку у нас среднее количество сточных вод составляет 1 100 $м^3/т$ (шелк, корд), концентрация нерастворенных веществ будет около 100 *мг/л*.

Ввиду того, что эти вещества органического происхождения, необходимо принимать меры к их удалению. Нерастворенные вещества попадают в сточную воду с диализатом щелочи и с вискозой. Целлюлоза и гемицеллюлоза в этих водах находятся в коллоидном растворе, стабильность которого обусловлена концентрацией NaOH. В зависимости от pH раствора, целлюлоза и гемицеллюлоза со временем выделяются сначала в тонкодиспергированном состоянии, а потом коагулируются. Чем кислее раствор,

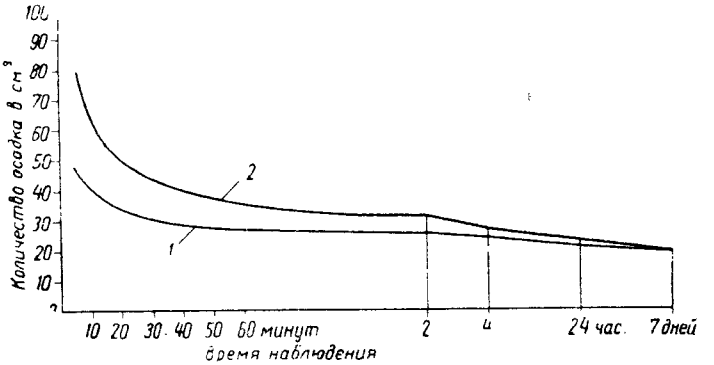


Рис. 3. Осаждение целлюлозы и гемицеллюлозы в кислой и щелочной средах

1 — осажденне в кислой среде; *2* — осаждение в щелочной среде

тем этот процесс проходит скорее. При pH>5 этот процесс делается очень затяжным и его нельзя практически применить при очистке сточных вод; при pH 6—7 он продолжается 24—30 час., при pH 7—11 — от 4 до 6 дней; при величине pH до 5—3 — 4 часа.

После смешения щелочных сточных вод, содержащих целлюлозу и гемицеллюлозу в растворенном и коллоидном состоянии, с кислыми сточными водами выделяются прежде всего целлюлоза и гемицеллюлоза в тонкодиспергированном состоянии, а потом наступает коагуляция.

Зависимость времени, необходимого для коагуляции, от содержания свободной H_2SO_4 следующая:

при 400 *мг/л*	. . . . .	15—20 мин.
„ 100 „	. . . . .	30—35 „
„ 50 „	. . . . .	40—45 „
„ 15 „	. . . . .	60—90 „
„ 5 „	. . . . .	90—120 „

Следует отметить, что это время нужно считать от момента смешения кислых и щелочных сточных вод, так как часто коагуляция происходит еще в сточном канале.

Поэтому при удалении целлюлозы и гемицеллюлозы из сточной воды нужно различать процесс коагуляции от собственной се-

диментации. Процесс осаждения целлюлозы и гемицеллюлозы в результате коагуляции при различном содержании свободной H_2SO_4 не зависит от pH.

Из кривой седиментации в цилиндре Имгоффа (рис. 3) видно, что в данном случае происходят вместе два процесса: седиментация целлюлозы и гемицеллюлозы; уплотнение осажденных веществ.

Из приведенных фактов вытекает, что по объему осадка, найденного в отдельные промежутки времени, нельзя судить о скорости седиментации хлопьев. Поэтому, чтобы представление о процессе седиментации было полным, надо определять не только объем осадка в зависимости от времени (рис. 3), но и количество нерастворенных веществ, остающихся в жидкости в различные периоды времени. Опыты проводились в цилиндре высотой 1 *м*.

Опыты показали, что при проведении коагуляции в кислой среде, содержащей H_2SO_4 более 15 *мг/л*, процесс седиментации не зависит от содержания серной кислоты. При содержании H_2SO_4 2—5 *мг/л* седиментация сначала незначительна (1,5—2%), но после 15 мин. эффект повышается и достигает приблизительно 5—7%. Таким образом, если коагуляция производится в кислой среде, содержащей H_2SO_4 хотя бы 2—5 *мг/л*, существенной разницы в эффекте седиментации не наблюдается. Результаты, полученные при указанных выше условиях, приведены в табл. 4.

Таблица 4

Период наблюдений в мин.	Эффект седиментации в % при содержании в H_2SO_4 в *мг/л*		Скорость седиментации в *мм/сек*
	15	2—5	
10	18,5	18	1,66
15	45	44	1,11
30	63	57	0,55
45	72	64	0,37
60	77	72	0,28
120	87	79	0,14
300	95	90	0,055

Если коагуляция производится в среде, не содержащей свободной H_2SO_4 (при pH—5), эффект седиментации с точки зрения очистки сточных вод существенно понижается. Коагуляция и седиментация при таких условиях не могут быть рекомендованы.

Из табл. 4 видно, что при проведении коагуляции и седиментации в кислой среде (концентрация H_2SO_4 15 *мг/л*) за 2 часа эффект достигает 87%. Дальнейшее увеличение времени седиментации уже нецелесообразно и нерентабельно.

Необходимо обратить внимание на то, что в конечных величинах, приведенных в табл. 4, не учтено время, необходимое на собственно коагуляцию целлюлозы и гемицеллюлозы, которое зависит, как мы уже видели, от pH.

Суммируя время, требуемое для коагуляции при различных pH, и на седиментацию скоагулированной целлюлозы и гемицеллюлозы, мы получим величины скорости седиментации в зависимости не только от эффекта седиментации, но и от pH.

Количество и свойство осадка. Из кривой осаждения в цилиндре Имгоффа (рис. 3) вытекает, что при содержании приблизительно 100 *мг/л* нерастворенных веществ после одночасовой седиментации в кислой среде образуется в среднем 28 *мл* осадка, т. е. 30,8 $м^3$ осадка на 1 *т* выработанной продукции. Осадок после одночасовой седиментации содержит 99,3% воды. Со временем наступает уплотнение осадка, т. е. уменьшение его объема. Если принять объем осадка после 1 часа отстаивания за 100%, то объем осадка после 2 час. снизится на 9%, после 24 час. на 25% и после 7 суток на 32,1%. Вместе с уменьшением объема осадка уменьшается и его влажность, а именно: после 1 часа влажность осадка равна 99,3%, после 2 час.—99,2%; после 24 час—99%, после 7 суток—98,9%.

Таким образом, осадок и после 7 суток остается все еще сильно влажным. Цементация осадка не наблюдалась и после 14 дней.

Важным свойством осадка является его фильтрационная способность. В лабораторных условиях за 41 мин. осадок обезвоживался на 89%. Это показывает, что для обезвоживания осадка можно использовать иловые площадки.

Нейтрализация с помощью $Ca(OH)_2$ и ее влияние на седиментацию. При нейтрализации сточной воды $Ca(OH)_2$ происходит и гидролиз $ZnSO_4$, начинающийся при pH=5,2. Вследствие гидролиза образуется гидроокись цинка, осаждающаяся вместе с целлюлозой и гемицеллюлозой. Некоторое количество цинка прореагирует при нейтрализации с сероводородом (если предварительно последний не был устранен аэрацией), вследствие чего выпадет белый осадок ZnS. При нейтрализации одновременно удаляются Zn H_2S и гемицеллюлоза, а также происходит гидролиз солей Fe и Al, которые находятся в меньшем количестве; образующиеся нерастворенные гидроокиси этих металлов также выпадут в осадок.

Гемицеллюлозой мы называем все компоненты, которые при мерсеризации целлюлозы переходят в 17,5%-ный раствор NaOH. Он представляет собой, помимо небольшого количества сопровождающих целлюлозу веществ (природные полисахариды: монозы, фруктозы, ксилозы и т. п.), также смесь продуктов распада. Она отличается от целлюлозы меньшей длиной цепи и большей растворимостью в щелочи. Необходимо отметить, что чем короче цепь гемицеллюлозы, тем труднее происходит ее коагуляция в кислой среде, а часть гемицеллюлозы вообще не коагулируется и остается в коллоидном состоянии или в виде истинного раствора.

$Ca(OH)_2$ создает с целлюлозами аддитивные связи и осаждает из гемицеллюлозы также уроновые кислоты, которые выпадут в виде кальциевых солей. Этим достигается осаждение из сточной воды гемицеллюло-

зы из сточной воды при нейтрализации $Ca(OH)_2$ и оптимальные условия этого осаждения исследовались по окисляемости, ХПК (методами Кубеля и Фовлера) и БПК.

Из результатов, приведенных в табл. 5, видно, что оптимальное значение pH для осаждения гемицеллюлоз из кислой среды $Ca(OH)_2$ находится в пределах 7,4—7,8; при этом общая окисляемость сточной воды по Кубелю понижается на 32—39% и по Фовлеру—на 20—26%. Эффект очистки по БПК в среднем 30% (при разбавлении 1 : 50). При pH $>$ 8 эффект снижается. Эффект осаждения гемицеллюлоз зависит также от первоначальной концентрации H_2SO_4 в сточной воде. Опыты в этом направлении показали, что при содержании H_2SO_4 больше 80—100 *мг/л* существенной разницы в конечном эффекте при оптимальной pH не наблюдается. При концентрациях $H_2SO_4 < 80$ *мг/л* эффект снижается, при содержании H_2SO_4 в пределах 15—30 *мг/л* снижение достигает приблизительно 15—20%. Если осаждение проводится из среды, не содержашей свободной H_2SO_4 (при pH=7,5), практически никакого эффекта не получается.

Таблица 5

pH	Окисляемость по Фовлеру в $мгO_2/л$	Снижение в %	Окисляемость по Кубелю в $мгO_2/л$	Снижение в %
2,5	64	0	45	0
5	—	—	41,4—37.8	8—16
6	57,6—55,1	10—14	35,1—33,3	22—26
6,4	57,6—55,1	10—14	34,6—32,4	23—28
6,8	56,3—52,5	14—20	33,7—31,5	25—30
7	53.8—49,9	16—22	32,8—30,1	27—33
7,2	52,5—48,65	18—24	33,7—28,8	30—36
7,4	51,5—47,4	20—26	30,6—27,4	32—39
7,6	51,2—47,4	20—26	30,6—27,4	32—39
7,8	51,2—47,4	20—26	30,6—27,4	32—39
8	51,2—47,4	20—26	30,6—27,4	32—39
8,5	56,3—48,6	18—24	31,5—29,2	30—35
9,5	53,8—49,9	16—22	33,7—31,5	25—30
10	54,4—51,2	15—20	34,2—32,4	24—28

Для определения скорости седиментации пользовались цилиндром высотой 1 *м*. При этом изучали:

1) влияние величины pH на процесс седиментации при нейтрализации $Ca(OH)_2$;

2) влияние первоначального содержания H_2SO_4 в сточной воде на процесс седиментации после нейтрализации $Ca(OH)_2$;

3) влияние первоначального содержания нерастворенных веществ в сточной воде на процесс седиментации после нейтрализации $Ca(OH)_2$.

Установление оптимального pH проводилось с водой, содержащей 300 *мг/л* H_2SO_4. Эффект седиментации после нейтрализации $Ca(OH)_2$ наблюдался при значениях pH в пределах 5—9; оптимальное значение pH находится в пределах 7—8; при pH=6 эф-

фект вначале невысок, но постепенно приближается к эффекту, определенному при pH=7,5. Результаты исследований приведены в табл. 6 (при 20 *мг/л* нерастворенных веществ).

Таблица 6

Период наблюдений в мин.	Скорость седиментации в *мм/сек*	Эффект седиментации в %	
		при pH=7,5	при pH=6
3	5,55	25	16
6	2,77	55	34,5
10	1,66	89	70
15	1,11	95,4	87
30	0,55	96,7	95
45	0,37	97,3	95,5
60	0,28	98	96

При pH=5 процесс седиментации протекает практически так же, как в кислой среде.

Влияние первоначального содержания H_2SO_4 на процесс седиментации (при 100 *мг/л* нерастворенных веществ) представлено в табл. 7.

Таблица 7

Период наблюдений в мин.	Скорость седиментации в *мм/сек*	Эффект седиментации в % при концентрации H_2SO_4 в *мг/л*		
		500—100	50	15—20
3	5,5	16,6	12,2	10
6	2,77	43,2	37	33
10	1,66	78,2	71	64
15	1,11	90,2	88	85
30	0,55	93,3	93	90
45	0,37	95,1	95,1	94
60	0,28	96,4	96,4	96

На эффект седиментации в отдельные промежутки времени имеет влияние также первоначальное содержание нерастворенных веществ в сточной воде. Для опыта была взята сточная вода с первоначальным содержание 100 и 200 *мг/л* нерастворенных веществ. Результаты приведены в табл. 8.

При производстве 1 *т* волокна (шелк и корд) отходит со сточной водой в среднем 434,4 *кг* H_2SO_4, т. е. при расходе 1 100 $м^3/т$ волокна средняя концентрация H_2SO_4 в сточной воде будет 395 *мг/л*. На эту нейтрализацию расходуется 248,24 *кг* чистого CaO, на гидролиз 28,14 *кг* Zn — 24 *кг* CaO и приблизительно 40—50 *кг* CaO на 1 *т* волокна, чтобы получить pH=7,5, т. е. всего 312,24—322,24 *кг* чистого CaO на 1 *т* волокна при условии, что вся прибавленная известь прореагирует.

Количество и свойства осадка. При первоначальном содержании нерастворенных веществ 100 *мг/л* после нейтрализации

Таблица 8

Период наблюдений в мин.	Скорость седиментации в *мм/сек*	Эффект седиментации в % при содержании нерастворенных веществ в *мг/л*	
		100	200
3	5,55	16,6	25
6	2,77	43,2	55
10	1,66	78,2	89
15	1,11	90,6	95,4
30	0,55	93,3	96,7
45	0,37	95,1	97,3
60	0,28	96,4	98

$Ca(OH)_2$ и седиментации в течение 1 часа образуется осадка 36 *мл/л*, т. е. 39,6 $м^3$ осадка на 1 *т* выработанного волокна. Содержание воды в осадке после часовой седиментации будет 99,2%.

Если объем осадка после 1 часа отстаивания принять за 100%, то за счет уплотнения через 2 часа отстаивания объем снизится на 12,5%, после 24 час. — на 34,8%, за 3 суток — на 43%, а после 7 суток — на 47,2%. Одновременно уменьшается влажность осадка: после 1 часа отстаивания влажность равна 99,2%; после 2 час. — 99,06%; после 24 час. — 98,77%; после 3 суток — 98,6%; после 7 суток — 98,5%.

Из сравнения этих результатов с результатами, полученными при осаждении осадка в кислой среде, видно, что в данном случае уплотнение осадка происходит значительно лучше.

При наблюдении уплотнения осадка в цилиндре высотой 1 *м* было установлено, что после 24 час. его объем уменьшается на 55% (в цилиндре Имгоффа на 34,8%) и что осадок содержит 98,2% воды. Цементации осадка не наблюдалось в течение 14 дней.

Опыты по определению фильтрационной способности осадка показали, что конечный эффект практически такой же, как и при осаждении осадка в кислой среде. Поэтому можно ожидать, что в этом случае хорошие результаты даст обезвоживание на иловых площадках. В лабораторных условиях достигалось 90% обезвоживания осадка за 43,5 мин.

Органическая часть осадка составляет 57%. В случае, если на нейтрализацию употреблялся не насыщенный раствор $Ca(OH)_2$, а 10%-ное известковое молоко, то органическая часть составляла только 42,2%.

Были также проведены опыты по коагуляции сточной воды $Ca(OH)_2$ с Fe^{3+}.

При оптимальной дозе Fe^{3+}, равной 40 *мг/л*, и при pH=6,5 результаты очистки по БПК, окисляемости и седиментации получаются те же, что и при коагуляции только с $Ca(OH)_2$.

С другой стороны, коагуляция с солью окиси железа имеет целый ряд недостатков. К ним относятся:

1) необходимость аэрации, чтобы воспрепятствовать образованию коллоидного $Fe(OH)_2$, что вызывает обогащение сточной воды железом;

2) увеличение объема осадка на 37% (при оптимальных условиях) после двухчасовой седиментации по сравнению с объемом при употреблении только $Ca(OH)_2$;

3) бо́льший расход извести (приблизительно 35 *кг* чистого CaO на 1 *т* волокна), поскольку в данном случае необходимо нейтрализовать также образующиеся вследствие гидролиза солей окиси железа серную или соляную кислоты;

4) повышение содержания минеральных веществ в сточной воде (см. табл. 1);

5) в растворе остается 3,5 *мг/л* цинка, поскольку условия для его гидролиза ухудшаются.

Из сказанного следует, что производить очистку сточных вод комбинацией $Ca(OH)_2+Fe^{3+}$ нецелесообразно.

Были проделаны опыты по доочистке сточных вод хлорированием. Из результатов опытов вытекает, что хлорированием сточной воды можно существенно понизить общую окисляемость: по иодатному методу на 84%, по Кубелю на 63%, по 4-часовой пробе на 79% и по Фовлеру до 100%, при таких дозах хлора, когда имеется остаточный активный хлор. Приведенные результаты были получены при хлорировании в кислой среде. При хлорировании в нейтральной среде эффект очистки достигает в среднем 35% (окисляемость по Фовлеру).

Опыты показывают, что при хлорировании органические вещества полностью не устраняются; минеральный же состав сточной воды повышается, что ухудшает ее качество.

ЗДЕНЕК ГАЛА
(Научно-исследовательский институт водного хозяйства, Прага — Подбаба)

ОЧИСТКА НА ОПЫТНОЙ УСТАНОВКЕ СМЕСИ СТОЧНЫХ ВОД ПРОИЗВОДСТВ ИСКУССТВЕННОГО ВОЛОКНА, КЛЕЯ И ЖЕЛАТИНА

В 1954—1955 гг. были проведены опыты по очистке сточных вод от производства искусственного волокна в смеси со сточными водами от производства желатина и клея.

В сточных водах от производства искусственного волокна содержалось небольшое количество стоков от производства гидрата окиси натрия и сахарина.

Ниже приводится краткое описание технологических процессов, при которых образуются сточные воды, очищавшиеся на опытной установке.

Производство гидрата окиси натрия амальгамовым способом основано на электролитическом разложении хлористого натрия постоянным током. При этом на аноде выделяется газообразный хлор, удаляемый из реакционной среды, а на ртутном катоде осаждается натрий. Осажденный натрий растворяется в ртути и образует амальгаму.

Полученная амальгама непрерывно отводится к желобу, в котором она вступает в реакцию с водой; при этом освобождается водород и образуется гидрат окиси натрия. Регенерированная ртуть возвращается в электролизер.

В электролизере протекает раствор хлористого натра, который нужно постоянно донасыщать и очищать от загрязнений и хлора, растворяющегося в соляном растворе при электролизе. Осаждающийся на аноде хлор и образующийся при разложении амальгамы водород используются для производства соляной кислоты. Часть газообразного хлора используется для получения жидкого хлора.

Сточные воды от фильтрпрессов и промывные воды песчаных фильтров содержат растворенный хлор, соляную кислоту, следы ртути, соли бария и магния и другие загрязнения.

Сырьем для получения искусственного волокна служит целлюлоза, которая обрабатывается гидратом окиси натрия, в результате чего образуется алкалицеллюлоза. Алкалицеллюлоза отжимается на фильтрпрессах, после чего получается волокнистый

материал. Гидрат окиси натрия возвращается в регенерационный отдел на регенерацию.

Алкалицеллюлозу сульфидируют сероуглеродом, при этом получают ксантат целлюлозы, который растворяют в гидрате окиси натрия и получают вискозу.

Вискозный раствор фильтруют под давлением, после чего он поступает на прядильные машины, где его прокачивают через фильеры в кислую ванну для формирования волокна.

Полученное волокно окисляют, промывают в воде, режут на отрезки необходимой длины и высушивают.

К технологическим установкам относятся установки следующих вспомогательных производств: приготовление растворов для кислых ванн прядильных машин, производство глауберовой соли, регенерация сероуглерода, отделение фильер и др.

Производство волокна непрерывно. Сточные воды загрязнены кислотами и сернистыми соединениями. Кроме того, в стоках содержится целлюлоза, алкалицеллюлоза, вискоза, незначительное количество сероуглерода, много сернистого натрия, который впоследствии регенерируется.

Клей производится из костей и отходов кожевенных заводов. От костей отделяют посторонние примеси, затем кости дробят и подают в экстракционные котлы, где экстракция ведется бензолом.

Кости при экстракции одновременно высушиваются и стерилизуются. Растворенный в бензоле жир отделяется, а бензол регенерируется. С обезжиренных костей отделяют грязь, после чего они поступают на мацерацию.

Выщелачивание производят в деревянных чанах в растворе серной кислоты. Сернистая кислота отделяется от размельченных костей. Обработанные таким образом измельченные кости поступают в диффузионные котлы, где клей экстрагируется.

Раствор клея обогащается, переходя из одного котла в другой, и окончательно концентрируется с помощью пара. Темный клей белят окисью серы. Концентрированный раствор клея разливают в формы и охлаждают в холодильниках. Охлажденный клей вынимают из форм, режут на маленькие кусочки и сушат в сушилках Циммермана. Высушенный клей дробят и упаковывают в мешки.

Оставшиеся после экстракции измельченные кости высушивают в тарельчатых сушилках, размалывают на муку и используют как фосфатное удобрение или кормовая костная мука.

Для производства желатина употребляют свежие неповрежденные кости и так называемую клейковину, т. е. недубленые отходы кожи с кожевенных заводов.

Сырье предварительно размельчают и для удаления посторонних примесей прополаскивают раствором хлорной извести в воде.

Очищенную клейковину, разрезанную на кусочки, загружают в чаны, где она обрабатывается раствором известкового молока.

При этом происходит омыление жиров и гидролиз протеинов; белковые вещества переходят в раствор. Обработанную клейковину промывают сначала большим количеством воды, затем слабым раствором кислоты и окончательно — опять водой. Промытую зрелую клейковину варят в алюминиевых чанах.

Для устранения следов жира и кальциевого мыла полученный раствор желатина фильтруют. Далее раствор желатина концентрируют упариванием до 10—15%, и затем разливают на стальную ленту автоматической линии, где желатин охлаждается и затвердевает в студенистую массу, которую разрезают на части и затем сушат в канальной сушилке. Высушенный желатин размалывают и упаковывают.

Из мацерационных щелоков при обработке известью получают средний фосфористокислый кальций, который применяют для удобрения. Сточные воды содержат большое количество механических примесей и значительные количества растворенных и нерастворенных органических веществ. Эти вещества очень быстро загнивают и служат хорошей средой для интенсивного развития бактерий.

Задачей исследования являлось определение возможности и условий проведения совместной биологической очистки сточных вод от производства искусственного волокна и производства клея и желатина.

Предварительно нами были проделаны лабораторные опыты по выявлению токсичности сточных вод после их нейтрализации. Эти опыты проводились как отдельно для каждого вида сточных вод при различном их разбавлении чистой речной водой, так и для смесей указанных сточных вод, взятых в различных отношениях. Для разбавления брали профильтрованную и стерилизованную речную воду.

Исследования показали, что испытываемые нейтрализованные сточные воды не вызывают быстрой гибели зеленой водоросли Rhizoclonium. В пробах с одинаковыми количествами сточной и чистой воды происходило лишь частичное отмирание этой водоросли.

Полное отмирание наблюдалось лишь через несколько суток в сточных водах, которые не подвергались разбавлению или разбавлялись очень малым количеством чистой речной воды. Подобное действие сточных вод было обнаружено и на ракообразных Asellus aquticus.

Отрицательное влияние нейтрализованной сточной воды вискозного производства и ее смеси с другими испытываемыми сточными водами проявлялось в ограничении подвижности микрофауны.

Сточные воды в малых концентрациях почти совершенно не действовали на микроорганизмы.

При изучении влияния неразбавленных сточных вод от вискозного производства и производств клея и желатина, взятых в отношении 1 : 1 : 1, было установлено, что токсическое действие проявл-

лось на gammarus pulex очень резко: уже на вторые сутки все подопытные организмы погибли. Результат этого исследования не противоречит результатам исследований на других индикаторах; он является следствием большой чувствительности Gammarus pulex.

Проведенные лабораторные опыты показали, что исследованные сточные воды не вызывают быстрой гибели растительной флоры и низших животных. Поэтому при постепенном повышении концентрации этих сточных вод в чистой речной воде можно ожидать приспосабливания микрофлоры к новым жизненным условиям.

Дальнейшие исследования по очистке сточных вод проводились на опытной установке, в состав которой входили следующие сооружения: жироловка, нейтрализационный резервуар, аппарат для дозирования известкового молока, запасной отстойник, биологический скорый фильтр с вторичным отстойником, аэротенк системы Гульда с вторичным отстойником.

Жироловка была устроена для задержания жировых частиц, которые присутствуют в сточных водах от производства клея и не улавливаются жироловкой, имеющейся на производстве. Продолжительность пребывания сточных вод в жироловке в зависимости от их расхода составляла от 20 до 40 мин.

Сточная вода в жироловке подвергалась аэрации; подача воздуха осуществлялась через дырчатые цилиндры, установленные на ее дне.

Сточные воды от производств желатина и искусственного волокна поступали на нейтрализацию, минуя жироловку.

После нейтрализации, осуществляемой за счет добавки реагента и смешения стоков с различными pH, сточные воды направляли в нейтрализационный резервуар, где происходило осаждение взвеси, образовавшейся в результате нейтрализации. Продолжительность пребывания сточных вод в нейтрализационном резервуаре составляла 1—1,5 часа.

Нейтрализованная сточная вода перекачивалась насосом в запасной резервуар, откуда она равномерно подавалась на опытную биологическую установку. Продолжительность аэрации в аэротенке составляла примерно 6 час., продолжительность пребывания сточной воды во вторичном отстойнике после аэротенка 2—3 часа, а во вторичном отстойнике после биофильтра в зависимости от расхода 2,5—4 часа.

Наибольший расход сточных вод, поступавших на биологическую очистку, составлял 0,3 *л/сек*, в среднем 0,2 *л/сек*.

Высота загрузки биологического фильтра 1,5 *м*, объем его 3 $м^3$, площадь 2 $м^2$. Биологический фильтр был загружен коксом крупностью 4—8 *мм*.

Для предотвращения гнилостных процессов в сточной воде, находившейся в запасном резервуаре, эту воду в летние месяцы аэрировали.

Сточные воды от производства искусственного волокна подавали на очистные сооружения насосом из колодца на канализа-

ционной сети. Для поступления в сеть сточная жидкость протекала по открытому каналу длиной 200 *м*, вследствие чего она при поступлении на установку практически не содержала сероводорода.

Активная реакция (pH) сточных вод после отстаивания в производственных отстойниках была: от производства искусственного волокна 2—5; клея 5,5—6,5; желатина 11—12.

Наблюдения за созреванием биофильтров на сточных водах от производства желатина после нейтрализации показали, что эти сточные воды не поддаются биохимической очистке.

Очистка сточных вод от производства клея, нейтрализованных известковым молоком, протекала успешно. Снижение растворенных органических веществ по $БПК_5$ достигало на аэротенке 95,7%, и на биофильтрах 96,9%. Нагрузка на биофильтры по $БПК_5$ была 678 *г/м*^{3} в сутки, а на аэротенки — 444 *г/м*^{3} в сутки.

После двух недель работы со сточной водой от производства клея в сток стали добавлять сточную воду от производства желатина в количестве, необходимом для нейтрализации слабокислых сточных вод от производства клея.

Добавление стока от производства желатина привело к снижению количества активного ила и содержания растворенного кислорода во вторичном отстойнике, что сказалось на качестве очищенной жидкости.

Через неделю количество сточной воды от производства желатина в стоке, поступающем на сооружение, было увеличено до 50%. При этом потребовалась нейтрализация воды, для чего применяли соляную кислоту. $БПК_5$ неочищенной жидкости была 130 *мг/л*. Вначале качество очищенной жидкости было неудовлетворительным, но через 3 недели работы установок был достигнут высокий эффект очистки — $БПК_5$ снизилось в аэротенках на 93,1%, на биофильтрах на 97%; нагрузка по $БПК_5$ на аэротенк составляла 250 *г/м*^{3} *сутки,* на биофильтр 560 *г/м*^{3} *сутки.*

Так как очистка была удовлетворительной, к стокам от производства клея и желатина (в соотношении 1 : 1) стали добавлять сточные воды от производства искусственного волокна. Вначале количество сточной воды от производства искусственного волокна добавляли в количестве, необходимом для нейтрализации смеси, но это оказалось очень затруднительным вследствие резких колебаний реакции стока. Поэтому в дальнейшем сток составляли в соотношениях клей — желатин — искусственное волокно, 2 : 2 : 1 соответственно. Перед напуском на сооружение сток нейтрализовали известковым молоком.

Добавление сточных вод от производства искусственного волокна увеличило концентрацию сульфатов и минеральную часть растворенных веществ в очищенной жидкости.

Аналитические данные о работе сооружений приведены в табл. 1.

Таблица 1

Смесь сточных вод К : Ж : В = 2:2:1	Нейтрализация известковым молоком	
Опытная установка	Аэротенк	Биофильтр
Неочищенный сток в *л/сек*	0,1	0,15
Рециркуляция в *л/сек*	0,1	0,1
Нагрузка $БПК_5$ в *г/м³ сутки*	152,6	531
Нагрузка в *м³/м² сутки*	—	10,8
Снижение $БПК_5$ в %	92,7	97,7

Показатели	Клей	Желатин	Искусственное волокно	После нейтрализации	Сточная вода, поступающая на опытную установку	Сточная вода, выходящая из вторичных отстойников: после аэротенка	Сточная вода, выходящая из вторичных отстойников: после биофильтра
$БПК_5$ в *мг* $O_2/л$	168,2	74,1	108,6	128,2	123	8,9	2,9
Окисляемость в *мг* $O_2/л$	198,2	112	146,6	179,2	185,6	45,6	42,6
pH	6,4	11,8	2,2	7,4	7,5	7,1	7,4
Азот:							
органический в *мг/л*	—	—	—	—	16,9	15,2	15,3
аммонийный » »	—	—	—	—	15,5	3	1,3
нитратный » »	—	—	—	—	0,76	0,08	0,45
Кальций в *мг/л*	38,3	241,1	49,7	744,4	660,3	307,2	326,3
Магний » »	4,6	15,1	24,4	37,2	65	5,8	15,7
Сульфаты » »	82,7	101,2	2 561,1	1 559,5	1 268,2	668,2	893,7
Фосфор » »	3,6	0	1,9	0,92	0	0,14	0
Сухой остаток в *мг/л*:							
общее количество	266	1 335	5 139	4 385	2 977	1 213	1 588
минеральная часть	182	717	4 281	3 951	2 757	1 104	1 485
летучая часть	84	618	858	434	220	109	103

Так как результат очистки был удовлетворительный, то через 12 суток количество сточных вод от производства искусственного волокна было увеличено и сток составляли в равных соотношениях клей — желатин — искусственное волокно, 1 : 1 : 1.

Опыты проводили в течение 3 недель. Аналитические данные приведены в табл. 2.

Наблюдения за работой сооружений показали, что при правильной нейтрализации стоков и хорошем отстаивании можно улучшить качество сточной воды, что облегчает последующую биохимическую доочистку. Эффект очистки на биохимических сооружениях по $БПК_5$ достигал 90%.

Увеличение нагрузки на аэротенк до 344 *г/м³ сутки* и на биофильтр до 576—975 *г/м³ сутки* снизило эффект очистки по $БПК_5$ на аэротенке до 35% и на биофильтре до 86—38,2%.

Таблица 2

Смесь К : Ж : В = 1 : 1 : 1	Нейтрализация известковым молоком	
	Аэротенк	Биофильтр
Опытная устаиовка		
Неочищеиный сток в *л/сек*	0,1	0,15
Рециркуляция в *л/сек*	0,1	0,15
Нагрузка по $БПК_5$ в *г/м³ сутки*	111,9	364,2
Поверхностная нагрузка в *м³/м² сутки*	—	13
Сннжение $БПК_5$ в %	99	94,1

Показатели	Искусственное волокно	Клей	Желатин	После нейтрализации	Сточная вода, поступающая на опытную установку	Сточная вода, выходящая нз вторичных отстойников: после аэротенка	Сточная вода, выходящая нз вторичных отстойников: после биофильтра
pH	2,2	6,7	10,9	8,1	7,7	7,2	7,1
Окисляемость в *мг* $O_2/л$	308	192	212	134	112	50,4	46
$БПК_5$ в *мг* $O_2/л$	158,8	355	79,8	82,2	84,3	0,8	4,96
Азот:							
органический в *мг/л*	—	—	—	12	10,9	9	8,8
аммонийный » »	—	—	—	16,6	16,8	11,2	10,6
нитратный » »	—	—	—	0	0,06	2,6	2
Сухой остаток в *мг/л*:							
общее количество	3 898	407	828	1 789	1 685	1 589	1 234
минеральная часть	3 241	265	497	1 649	1 645	1 503	1 144
летучая часть	657	142	331	140	40	86	90
Кальций в *мг/л*	—	39,6	146,6	708,9	475,7	264,8	325,8
Магний » »	—	13,2	0,6	45,7	7,2	10,4	13,7
Сульфаты » »	2 506	12,1	48,6	1412,3	906,1	597,4	643,6
Фосфор » »	2,75	6,5	Следы	Следы	Следы	Следы	Следы
Натрий » »	1 048	23,7	83,4	391	336	339	213
Калий » »	12,6	5,8	5,1	9,4	9,9	9,2	7,3

Проведенные опыты показали, что удовлетворительный эффект очистки для смеси сточных вод (клей — желатин — искусственное волокно в соотношениях 1 : 1 : 1) может быть получен по $БПК_5$ на биофильтре при нагрузке приблизительно 500 *г/м³ сутки* и на аэротенке при 200 *г/м³ сутки*.

Сточные воды от производства искусственного волокна в смеси со сточными водами от производства клея и желатина после их нейтрализации и отстаивания не оказывали токсического действия на биохимические процессы. Поэтому количество сточных вод от производства искусственного волокна было увеличено в 5 раз (соотношение сточных вод стало 1 : 1 : 5).

С такой смесью сооружение работало 12 суток.

Результаты наблюдений приведены в табл. 3.

Таблица 3

Смесь К : Ж : В = 1:1:5	Нейтрализация известковым молоком	
	Аэротенк	Биофильтр
Опытная установка		
Неочищенный сток в *л/сек*	0,1	0,15
Рециркуляция в *л/сек*	0,1	0,15
Нагрузка по $БПК_5$ в *г/м³ сутки*	—	13
Снижение $БПК_5$ в %	96,8	87,8

Показатели	Искусственное волокно	Желатин	После нейтрализации	Сточная вода, поступающая на опытную установку	Сточная вода, выходящая из вторичных отстойников	
					после аэротенка	после биофильтра
pH	2,1	11,4	8,1	7,9	7,3	7,2
$БПК_5$ в *мг* O_2/*л*	89,6	102	93,8	111,8	3,6	14,1
Окисляемость в *мг* O_2/*л*	250	169,6	164,8	144,8	58	78
Азот:						
аммонийный в *мг/л*	—	—	20,1	19,4	11,2	12,1
органический » »	—	—	11,1	10,4	9,6	8,4
нитратный » »	—	—	0	0	0,8	1,1
Сухой остаток в *мг/л*:						
общее количество	2 547	1 368	2 813	3 147	2 937	3 069
минеральная часть	2 298	824	2 562	2 918	2 750	2 837
летучая часть	249	544	251	229	187	232
Сульфаты в *мг/л*	1 529,1	105,3	1 076,5	1 193,4	1 197,5	1 109,4

При нагрузке по $БПК_5$ на аэротенк 220 *г/м³ сутки* эффект очистки был равен 96,8%; при нагрузке на биофильтр 495,9 *г/м³ сутки* эффект очистки был 87,8%.

Кроме указанных выше исследований, были проведены опыты по очистке стока, составленного в равных соотношениях из стоков от производства желатина и искусственного волокна. Смесь перед напуском на сооружения нейтрализовали известью.

Отсутствие стока от производства клея не влияло на биохимические процессы очистки. Эффект очистки по $БПК_5$ достигал: на аэротенке при нагрузке 163 *г/м³ сутки* —94,7%, на биофильтре при нагрузке 368 *г/м³ сутки* —98,2%. При кратковременном увеличении нагрузки эффект очистки сейчас же снижался.

Опыты продолжались в течение месяца. Результаты наблюдений представлены в табл. 4.

Вынос биопленки из биофильтра составлял от 2 до 4 *л/м³* смеси сточных вод после нейтрализации. Прирост ила в аэротенке был приблизительно 2 *л/м³* нейтрализованной сточной воды. Было также установлено, что при нормальной эксплуатации жироловки эффект удаления жира (при концентрации 10,8 *г/л*) может достигать 80%.

Таблица 4

Смесь Ж : В = 1:1	Нейтрализация известковым молоком	
Опытная установка	Аэротенк	Биофильтр
Неочищенный сток в *л/сек*	0,1	0,15
Рециркуляция в *л/сек*	0,1	0,15
Нагрузка по $БПК_5$ в *г/м³ сутки*	162,8	368,5
Нагрузка в *м³/м² сутки*	—	13
Снижение $БПК_5$ в %	94,7	92,8

Показатели	Искусственное волокно	Желатин	Сточная вода, поступающая на опытную установку	Сточная вода, выходящая из вторичных отстойников	
				после аэротенка	после биофильтра
pH	2,1	11,6	8,1	7,2	7,4
Окисляемость в *мг* $O_2/л$	192,4	186,3	147	61,6	41,6
$БПК_5$ в *мг* $O_2/л$	66,6	63	85,3	4,48	1,5
Азот:					
органический в *мг/л*	—	8,1	5,4	5,8	3,9
аммонийный » »	—	16,2	17,1	12,6	11,8
нитратный » »	0	0	0,06	0,3	0,6
Сульфаты в *мг/л*	1 835,7	578,8	1 275	1 354	1 322
Фосфор » »	2,8	Следы			

Л. А. МАЗИНГ, Н. М. МИТЮШОВА, З. Г. ТУРИЧЕВА и Е. В. КЛЕШЕВИЧ
(Центральный научно-исследовательский институт бумаги)

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

В связи с проектированием и строительством в Советском Союзе крупных целлюлозно-бумажных комбинатов вопрос с очисткой сточных вод этой отрасли промышленности приобрел исключительную остроту.

Мероприятия технологического порядка, как, например, максимально возможная утилизация органической части сульфитных щелоков или регенерация минеральной части сульфатных щелоков на 93—95%, а также рациональные схемы водопользования с внутрицеховыми массоулавливающими установками и минимальным количеством сточных вод, не обеспечивают выполнения требований санитарной охраны водоемов от загрязнений.

В связи с этим в Центральном научно-исследовательском институте бумаги ведутся исследования по очистке сточных вод. Работы ведутся в двух направлениях:

1) в направлении биологической очистки сточных вод сульфит- и сульфатцеллюлозного производства, содержащих растворенные органические вещества и характеризующихся повышенным $БПК_5$; количество таких вод на новых комбинатах будет составлять около 120 000 *м³/сутки*;

2) в направлении глубокой очистки сточных вод от взвешенных веществ (мелкого волокна и каолина); количество указанных сточных вод будет достигать 200 000 *м³/сутки*.

Биологическая очистка сточных вод. Экспериментальные исследования по биологической очистке сточных вод сульфит- и сульфатцеллюлозного производства проводились на лабораторной установке — аэротенках, выполненных из стеклянных труб диаметром 100 *мм*. Нейтрализованная до pH=7 сточная жидкость с добавленными к ней питательными солями подавалась на установку непрерывно.

Результаты исследований по очистке сточных вод сульфитцеллюлозного производства приведены в табл. 1.

Эффект очистки по $БПК_5$ — 94—95%. Коцентрация активного ила достигала 7 *г/л*. Иловый индекс 40—62.

Таблица 1

Сточная вода	Показатели				
	$БПК_5$ в *мг/л*	окисляемость в *мг/л* O_2	ХПК в *мг/л*	pH	цвет
Поступающая	200—250	850—950	950—1 200	6,8—7	Светло-желтый
Очищенная	10—15	600—700	750— 850	—	То же

В аэротенках наблюдалось сильное пенообразование.

Результаты исследований по биологической очистке сточных вод сульфатцеллюлозного производства приведены в табл. 2.

Таблица 2

Сточная жидкость	$БПК_5$ в *мг/л*	Окисляемость в *мг/л* O_2	ХПК	pH	Цвет
Поступающая	200—250	850—1 000	1 000—1 200	7—7,2	Темно-коричневый
Очищенная	15—20	600— 800	800— 900	—	То же

Эффект очистки по $БПК_5$ 92—93%. Концентрация активного ила 2—2,5 *г/л*, иловый индекс около 50.

Окислительная мощность аэротенков при очистке на них сточной воды сульфитцеллюлозного производства составляет 900—1 000 *мг/л*, а при сточной воде сульфатцеллюлозного производства — 800—850 *мг/л*.

Следует отметить, что предельной нагрузки достигнуть еще не удалось.

Цвет жидкости после очистки не устраняется.

При эксплуатации лабораторной установки периодически наблюдалось вспухание ила вследствие обильного развития грибов. Прекратить это явление удавалось только путем временного снятия нагрузки и последующего очень медленного ее увеличения.

Опыты по очистке сточных вод от взвешенных веществ. Эти опыты проводились также в двух направлениях:

1) с применением контактной коагуляции на контактных осветлителях;

2) по интенсификации работы сетчатых фильтров с фильтрующим волокнистым слоем (Вако-фильтров).

Опыты по контактной коагуляции сточных вод первоначально проводились на небольшом лабораторном фильтре, а затем на опытной установке, построенной на Ленинградской бумажной фабрике № 1 имени Горького.

Опытные осветлители имели диаметр 300 *мм* и строительную высоту 4 200 *мм*.

Толщина слоя загрузки песка в соответствии с производственными условиями была равна 2 500 *мм*.

Опыты проводились на двух различных загрузках: № 1 и 2.

Производственная сточная вода с высоким содержанием взвешенных веществ поступала в смесительную камеру, в которой ее разбавляли свежей водой до желаемой концентрации взвешенных веществ. В камеру подавали раствор глинозема из сосуда Мариотта. После этого жидкость самотеком поступала в нижнюю часть контактного осветлителя. В толще песка протекала контактная коагуляция. Осветленная жидкость вытекала сверху через кольцевой отвод. Скорость фильтрации воды составляла 5 *м/час*.

Фильтр промывали обычным способом — снизу вверх при интенсивности 14 *л/сек м*^{2}. Промывную воду направляли в приемную камеру и отстойник.

Опыты проводили при содержании в поступающей воде взвешенных веществ от 50 до 200 *мг/л* с зольностью 45—50%, pH = = 4,5 ÷ 7. Длина волокна колебалась от 0,15 до 1,2 *мм*. Содержание взвешенных веществ в осветленной воде колебалось в пределах 0—3 *мг/л*. Прозрачность ее была выше 30 *см* по шрифту Снеллена. Фильтроцикл в среднем составлял 15 час.

При величине pH поступающей воды выше 5,5 расход глинозема составлял 4 *мг/л* по Al_2O_3. При величине pH ниже 5,5 глинозем не добавляли.

После 6 месяцев непрерывной работы контактного осветлителя загрузка фильтра имела очень незначительные остаточные загрязнения: рабочие фракции песка с размерами зерен от 0,5 до 4 *мм* — от 0 до 0,6%, к весу чистого песка; гравий с размерами зерен 8—64 *мм* — 2,8%, к весу чистого песка.

Опыты показали, что метод контактной коагуляции на песчаном фильтре может быть успешно применен в качестве второй ступени сооружений для глубокой очистки сточных вод целлюлозно-бумажной промышленности при содержании взвешенных веществ в поступающей воде не выше 200 *мг/л*, независимо от специфического характера взвеси.

Результаты исследований показали, что при проектировании производственных сооружений целесообразно принять загрузку песка № 2.

Сетчатые фильтры с фильтрующим слоем (Вако-фильтры) широко применяются для очистки сточных вод целлюлозно-бумажной промышленности.

Скорость движения сетки колеблется в зависимости от характера поступающей воды от 2 до 15 *м/мин*. Плотность фильтрующего слоя рекомендуется поддерживать 25—40 *г/м*^{2}.

Эффект осветления сточных вод составлял 80—85%. Остаточное количество взвешенных веществ было около 40 *мг/л*.

Для вновь строящихся предприятий такая очистка оказывается недостаточной. В связи с этим возник вопрос о необходимости интенсификации работы фильтров. Для проведения необходимых

исследований была построена и установлена на Красногорской бумажной фабрике модель сетчатого фильтра с диаметром барабана 800 *мм* и шириной сетки 635 *мм*.

Специально сконструированный вариатор скорости хода сетки позволил изменять скорость в пределах от 0,25 до 7 *м/мин*. Это соответствует скорости хода сетки производственного фильтра (диаметр барабана 2 *м*) от 0,6 до 17,5 *м/мин*.

Опыты проводились со сточными водами с различным содержанием взвешенных веществ при различных скоростях хода сетки. Для интенсификации работы фильтра применяли коагуляцию воды.

Опыты показали, что предварительная коагуляция воды значительно повышает общий эффект ее осветления. Однако производительность фильтра при этом снижается на 10—15%. Расход глинозема составлял по Al_2O_3 9—10 *мг/л*.

Доза глинозема должна приниматься с таким расчетом, чтобы образование хлопьев в воде завершилось в течение 2—3 мин.

При коагуляции сточной воды увеличивается количество задерживаемого на фильтре каолина с 20 до 75%.

В результате исследований для глубокой очистки сточных вод от взвешенных веществ предложена двухступенчатая схема очистки на Вако-фильтрах.

Для первой ступени рекомендована скорость хода сетки 8—10 *м/мин*, предварительная коагуляция воды и плотность фильтрующего слоя 35—40 *г/м²*.

Осветленная вода после фильтров первой ступени поступает на фильтры второй ступени, работающие по режиму, принятому для очистки свежей воды. Скорость хода сетки этих фильтров принимается 0,5—1 *м/мин*, плотность фильтрующего слоя 90—100 *г/м²*.

Остаточное количество взвешенных веществ в осветленной воде после второй ступени не будет превышать 15—20 *мг/л*.

М. АНТОНИЧ,
(Научно-исследовательский институт водного хозяйства, Братислава)

СТОЧНЫЕ ВОДЫ ОТ ХОЛОДНОВОДНОЙ МОЧКИ КОНОПЛИ И ИХ ОЧИСТКА

Разведение конопли в Словакии до второй мировой войны и вскоре после нее производилось в малом размере и ее мочка и обработка делались лишь примитивным домашним способом. Развитие культуры конопли в ЧСР в более широком масштабе началось в Словакии с 1949 г., когда было приступлено к постройке заводов для холодноводной мочки конопли.

В настоящее время перерабатывается приблизительно 24 000 *т* сухих стеблей конопли, в будущем это количество увеличится примерно на 30%. При обработке такого количества конопли возникнет опасность очень сильного загрязнения поверхностных вод и возможность ухудшения гигиенических условий при отведении сточных вод в искусственные или природные водохранилища. Даже при домашнем способе мочки конопли в реках и прудах влияние сточных вод на водоемы было настолько велико, что такая мочка конопли была запрещена даже там, где имелись большие водоемы [8]. Такие мероприятия предпринимались во всех государствах, где культивировались лен и конопля. В Бельгии для этих целей была предоставлена река Лис с учетом невозможности ее дальнейшего использования населением.

1. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС ОБРАБОТКИ КОНОПЛИ И КОЛИЧЕСТВО СТОЧНЫХ ВОД

В Словакии для технических целей успешно культивируется конопля (Cannabis sativa ssp. Culta) среднерусской географической группы, которая содержит от 14 до 22% волокна. Стебель конопли содержит 30—40% целлюлозы, 20—30% лигнина, 6—16% пектиновых веществ, до 8% сахара, 4—5% азотистых веществ, 3—5% золы, 1—1,5% воска [3].

Количество отдельных веществ зависит от вида конопли, типа почвы, техники культивирования и т. п. В табл. 1 приводятся данные Всеволожской о содержании N_2, K_2O, P_2O_5 и золы в различных видах конопли.

Таблица 1

Содержание N_2, K_2O, P_2O_5 и золы в различных видах конопли

Вид конопли	Зола	N_2	P_2O_5	K_2O
Среднерусская	11,12	1,83	0,97	4,04
Южнорусская	6,5	0,95	0,45	1,24

Химический состав стеблей влияет на качество сточных вод, так как органические и минеральные вещества, содержащиеся в стеблях конопли, во время мочки выщелачиваются водой.

Получение технического волокна из конопли производится биологическим, химическим и механическим (с последующим химическим облагораживанием волокна) способами.

К биологическому способу относятся: холодноводная мочка конопли; тепловодная мочка конопли; ускоренная и улучшенная биологическая мочка конопли (здесь имеется много вариаций: например, обновление мочильной воды и поддерживание pH на определенном уровне, многократная мочка с помощью использования микробов Pectinobacter amylophylum, мочка регенерационной водой, мочка с использованием стимуляторов, аэробная мочка); расстилка конопли.

В Словакии применяется только биологический способ получения волокна путем холодноводной мочки конопли без применения полоскания вымоченных стеблей.

Технологический процесс этого способа протекает в такой последовательности:

а) подготовка конопли к мочке;

б) собственно мочка — холодноводная, без обновления воды;

в) сушка вымоченных стеблей;

г) мятие и трепание стеблей конопли (получение длинного волокна);

д) обработка отхода (получение короткого волокна — куделя).

Самостоятельной фазой является прядение волокна.

Сточные воды возникают только при мочке конопли.

Мочка проводится в искусственных железобетонных бассейнах размером приблизительно $30 \times 10 \times 1{,}2$ *м*, обычно разделенных на две части. Поперечные металлические балки наверху препятствуют всплыванию на поверхность разбухающих и увеличивающихся в объеме стеблей, обладающих небольшим удельным весом. Балки положены таким образом, чтобы над конопляными стеблями было, по крайней мере, 15—20 *см* воды. Нагрузка и выгрузка конопляных стеблей не механизирована и проводится вручную, что негигиенично.

Продолжительность периода мочки различна и зависит прежде всего от температуры, при которой происходит процесс мочки. В летнее время при температуре в 20—25° этот процесс продолжается 6—10 дней, при более холодной погоде, весной и осенью

при температуре в 10—15°, мочка продолжается 18—20 дней, при понижении температуры до 5—6° мочка продолжается 30 и более дней.

Процесс мочки конопли характеризуется тремя главными фазами: первая фаза — физическая; вторая фаза — предварительное брожение; третья фаза — пектиновое брожение.

Все три фазы имеют значение для формирования состава воды; для освобождения волокна имеет значение только третья фаза, в процессе которой происходит распределение пектиновых веществ.

Физическая фаза начинается со времени наливания воды на коноплю и продолжается не менее 10 час. (в зависимости от температуры). Эта фаза характеризуется выщелачиванием сахаров, крахмала, небольшого количества пектинов, глюкозидов, дубильных и белковых веществ, а также Са и К. Стебли, по литературным данным, теряют от 5 до 10% веса.

Вторая фаза — фаза предварительного брожения — характеризуется буйным брожением выщелоченных веществ, главным образом сахара, крахмала и др. Для этой фазы характерна густая белая пена на поверхности воды, образование CO_2, H_2, а также образование муравьиной, уксусной, молочной, масляной кислот, вследствие чего быстро повышается кислотность мочильной воды и реакция воды (pH) снижается. Повышенная кислотность вызывает торможение микробиологических процессов.

В первых двух фазах происходит выщелачивание главной части неорганических и органических веществ и вода получает светло-коричневую окраску и не имеет гнилостного запаха. Запах ее специфичен для вымоченных растений.

Третья фаза — фаза пектинового брожения — является самой важной фазой. Продолжительность этой фазы различна. Почти все пектины и другие вещества, не поддающиеся разложению в первых двух фазах, подвергаются брожению до пектиновой кислоты $[C_{41}H_{60}O_{32}(COOCH_3)_2COOH]_2$. Основными микроорганизмами, ведущими процесс, являются Bac. amylobacter, Bac. Felsineus.

В течение этой фазы происходит накопление органических кислот, повышается кислотность, pH жидкости становится 5—4,5 и даже ниже. Сточная вода имеет коричневую окраску и запах анаэробного разложения; при длительном стоянии жидкость светлеет и запах уменьшается.

В результате пектинового брожения в стеблях происходят структурные изменения и вследствие этого освобождается техническое волокно. Эта фаза продолжается 2—3 дня, а при низкой температуре и дольше. Конец предварительного брожения характеризуется исчезновением пены.

Количество сточных вод при холодноводной мочке зависит от способа мочки. Мочка стеблей может производиться как без смены воды, так и с ее обновлением. В Словакии мочка производится без обновления воды и только в отдельных случаях, когда имеется слишком большое накопление кислоты и pH воды доходит до 4,5, используют свежую воду.

По нашим данным на 1 *т* вымоченного сухого стебля приходится 16—18 *м*³ сточной воды, по данным Богатырева — 22 *м*³/*т*, по данным Управления уполномоченного по делам легкой промышленности —20 *м*³/*т*.

Качество воды в процессе мочки значительно изменяется. Повышение кислотности и снижение pH начинается в конце первой и начале второй фазы и продолжается до самого конца мочки (рис. 1).

Кислотность сточной воды колеблется от 76 до 485 (обычно от 100 до 250) *мл*/*л* 0,1 н NaOH, pH колеблется в пределах 4,5—7 (в

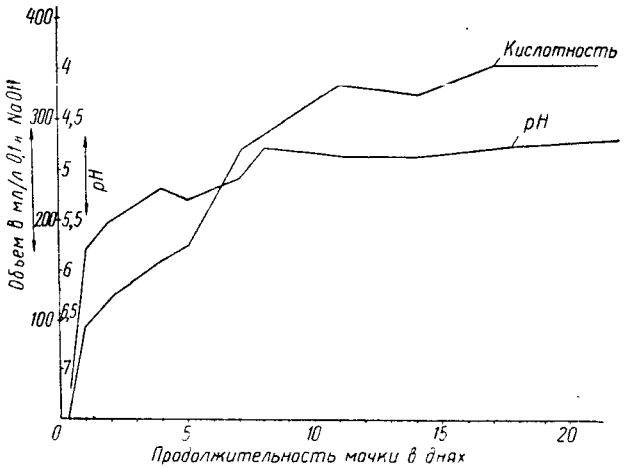


Рис. 1. Кислотность и pH стока в зависимости от продолжительности мочки

большинстве случаев около 5—5,5). Необходимо отметить, что при определении кислотности уже в слабощелочной области наступает коагуляция органических веществ вследствие действия щелочи, использованной для титрования; поэтому является спорным, можно ли установленные величины считать только кислотностью.

При отстаивании жидкости как в природных, так и лабораторных условиях кислотность и pH жидкости быстро изменяются [1, 2]. Эти свойства можно выгодно использовать для ускоренного и улучшенного способа биологической мочки конопли.

Содержание органических веществ в сточных водах очень велико: величина $БПК_5$ колеблется в пределах 1 612—6 930 *мг*/*л* (в среднем 3 465 *мг*/*л* при разбавлении 1 : 1 000); окисляемость (по Кубелю) — от 157 до 739 *мг* O_2/*л* (в среднем 497 *мг* O_2/*л*). По данным Миронова [6], в конце мочки окисляемость доходит приблизительно до 680 *мг*/*л*, причем в начале мочки она более высокая. Аналогичное явление наблюдали и мы.

Концентрация органических веществ в сточных водах, определяемая по $БПК_5$, постепенно повышается и в конце мочки бывает

самой высокой. Изменение содержания органических веществ в жидкости по ходу процесса показано на рис. 2.

Для органических веществ, содержащихся в сточных водах, характерно очень быстрое разложение как в анаэробных, так и в аэробных условиях. Это явление наблюдалось и в природных [2], и в лабораторных [1] условиях, где константа скорости окисления доходила до 0,34 и выше.

Сухой остаток (при 150°) колеблется в пределах от 1 105 до 5 730 *мг/л* (в среднем 3 536 *мг/л*). Прокаленный остаток в среднем составляет 1 483 *мг/л*.

Состав сточной воды приведен в табл. 2.

Если принять, что на 1 *т* вымоченных сухих стеблей приходится приблизительно 17 *м*^{3}

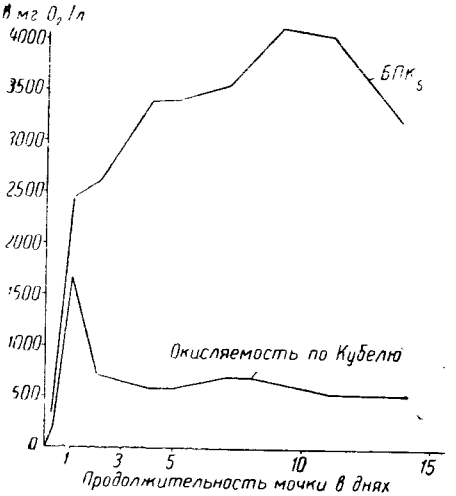


Рис. 2. Концентрация органических веществ в стоке в зависимости от продолжительности мочки

Таблица 2

Средний химический состав сточных вод (данные 43 анализов)

Показатели	По М. Антоничу	По О. Богатыреву	По К. М. Миронову*
pH	5,8	4,7—5	6,61
Кислотность в *мл/л* 0,1 н NaOH	197	—	—
Взвешенные вещества (при 105°) в *мг/л*	182	50—182,5	—
Взвешенные вещества после прокаливания (при 600°) в *мг/л*	39	4—40	—
Сухой остаток (при 105°) в *мг/л*	3 536	3 713	598
Прокаленный остаток (при 600°) в *мг/л*	1 483	1 755	490
Окисляемость по Кубелю в *мг* O_2*/л*	497	204—663	42,4
$БПК_5$ в *мг* O_2*/л*	3 465	1 880—2 492	405
SiO_2 в *мг/л*	72	—	—
R_2O_3 »	118	—	—
Ca^{2+} »	360	—	—
Mg^{2+} »	114	—	—
K^+ »	231	—	—
Na^+ »	39	—	—
PO_4^{2-} »	97	225,3	—
Cl^- »	79	—	28,3
SO_4^{2-} »	58	—	—
N_2 общий	96	42,2—55,1	8,33

* К. М. Миронов приводит данные института Эрисмана. Они существенно отличаются от наших результатов.

сточной воды с указанным в табл. 2 средним химическим составом, то из 1 *т* сухих стеблей конопли будет выщелочено:

взвешенных веществ . . .	3,1 *кг/т*
сухого остатка	60,1 „
органических веществ (окисляемость по Кубелю)	8,45 *кг* O_2/*т*
органических веществ (по БПК$_5$)	58,9 „
Ca^{2+}	6,12 *кг/т*
Mg^{2+}	1,94 „
K^+	3,93 „
PO_4	1,65 „
Азот общий	1,63 „

Потери в весе сухих стеблей вследствие мочки составляют по сухому остатку 6%, но общие потери в весе, приходящиеся на разлагающиеся вещества, будут больше. Потери в конопле, по Миронову, составляют 11%.

Помимо Bac. amylobacter, Granulobacter pectinovorum *а* Bac. felsineus, являющихся ведущими организмами биологической мочки конопли, в сточных водах содержится еще целый ряд иных видов бактерий. В 1 *мл* сточной жидкости обнаружено: психрофильных микробов 25 030 000, мезофильных 13 560 000, колиформных бактерий 5 917 000, а также в большом количестве бесцветные жгутиковые (Flagellata). При продолжительной мочке и при отведении сточной воды в водохранилище в нем встречаются иловая муха (Eristalis tenax).

Для установления степени токсичности отработанных вод были проведены опыты с применением фитоиндикаторов и зооиндикаторов (Tubifex sp.), рыб (Rhodeus sericeus), горчичного семени (Sinapis alba), семян салата (Lactuca sativa), семян томатов (Solanum lycopersicum) и семян редиски (Rafanus sativus).

Опыты с фитоиндикаторами проводились по методу Прата путем вычисления коэффициентов всхожести и корневых приростов ККП.

Опыты показали, что концентрированная сточная вода и сточная вода, разбавленная чистой водой в соотношении 1 : 3, тормозят всхожесть семян; в концентрированной воде ККП равняется 0,023. При большем разбавлении сточных вод тормозящее действие снижается и даже появляется стимулирующее действие, вследствие чего ККП повышается и достигает максимальных величин при разбавлении 1 : 9 (в среднем около 1,8, максимально 3,05). О. Богатырев и О. Винклер [2] приводят максимальную величину ККП, равную 3,13, при разбавлении 1 : 9. Зависимость ККП от разбавления установить не удалось.

Влияние сточных вод на рыб (Rhodeus seriseus) изучалось в условиях аэрации сточной жидкости и без аэрации. В опытах без аэрации были получены следующие результаты: в натуральной (концентрированной) воде и при разбавлении ее в соотношении 1 : 1 и 1 : 3 рыба погибает в течение 1 — 2 час.; при разбавлении

1 : 9 смертность рыбы не наблюдается. В аэрируемой сточной жидкости в течение 6 час. рыбы были живы.

Тубифициды (Tubifex sp.) оказались более выносливыми — они погибали через 24 часа лишь в концентрированной воде.

В опытах О. Богатырева и О. Винклера [2] с рыбкой Rhodeus amarus и дафниями токсическое действие проявлялось при разведении 1 : 3; при разведении 1 : 9 токсическое действие на дафний не обнаруживалось.

Проведенные исследования показали, что вредное действие сточных вод от мочки конопли обусловливается в основном не токсичностью сточных вод, а недостатком кислорода в испытуемых растворах.

2. ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД

Очистка сточных вод от холодноводной мочки конопли в Словакии является новой проблемой, несмотря на то, что сточные воды конопли по своим свойствам аналогичны сточным водам, получаемым при мочке льна, относительно очистки которых имеется уже определенный опыт. В первое время после пуска завода считали, что вполне достаточным является отвод сточных вод в естественные водоемы или в специальные резервуары. В отдельных случаях производили нейтрализацию и коагулирование сточных вод, но это не давало удовлетворительных результатов. В приемниках сточных вод создавались анаэробные условия, вода приобретала неприятный запах, распространявшийся на значительное расстояние. В связи с этим возник вопрос о необходимости обезвреживания и использования этих вод.

Судя по имевшимся в нашем распоряжении материалам, применение биологических прудов, биофильтров, аэротенков, а также полей фильтрации не дает надлежащего эффекта очистки сточных вод.

По-видимому, наиболее целесообразными методами обезвреживания сточных вод являются:

1) рециркуляция жидкости после предварительной химической ее очистки с использованием осадка для удобрения;

2) использование сточных вод для удобрения и орошения.

В этом направлении и велись наши исследования.

Химическая очистка заключалась в коагулировании сточных вод. Опыты показали, что лучший эффект очистки получался при применении в качестве коагулянта извести. Известь добавлялась не в виде известкового молока, а в виде густой эмульсии, так как при таком способе введения коагулянта эффект осаждения осадка был лучше.

Концентрация CaO колебалась от 1,5 до 4,5 *г/л* (в среднем 3 *г/л*). Опыты показали, что доза CaO и эффект очистки зависят от очищаемого стока.

Зависимость эффекта очистки и скорости осаждения осадка от pH приведены на рис. 3 и 4.

Максимальный эффект очистки получается при pH = 11,4÷11,7; окисляемость (по Кубелю) снижается при этом в среднем на 64%, $БПК_5$ — на 13%.

При увеличении pH до 12 наблюдается ухудшение качества очищенного стока, что объясняется растворением органических веществ.

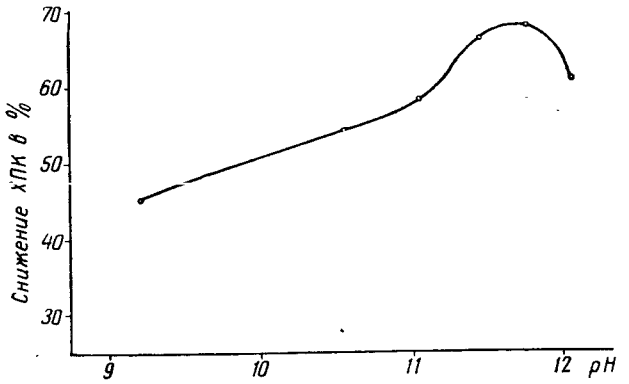


Рис. 3. Зависимость эффекта очистки от pH

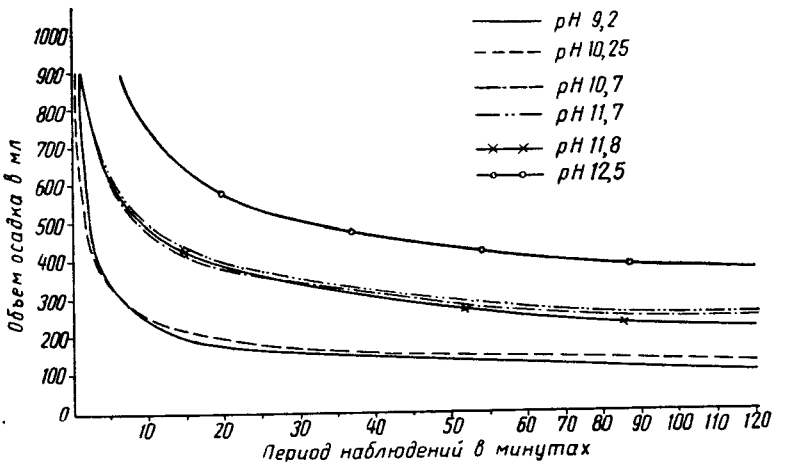


Рис. 4. Зависимость скорости осаждения осадка от pH

Осадок, образующийся при pH = 11,4÷11,7, легко оседает. Объем его после 2-часового отстаивания равен 20—30% общего объема, влажность 97,5—98,2%, органическая часть составляет 45—50%. Осадок хорошо отделяется от воды и обладает высокой фильтрационной способностью — за 45—60 мин. отфильтровывается приблизительно 70—75% воды. Осадок имеет желто-корич-

невый цвет; с увеличением дозы CaO окраска осадка становится более светлой.

Опыты показали, кроме того, что объем осадка зависит от общего количества органических веществ в стоке и от количества прибавляемого коагулянта. При предварительной аэрации сточных вод в течение 2 час и последующем 30-минутном осаждении удается снизить дозу CaO более чем на 50%; однако образующийся при этом осадок медленнее осаждается и обладает более низкой фильтрационной способностью. Результаты опытов приведены на рис. 5 и 6.

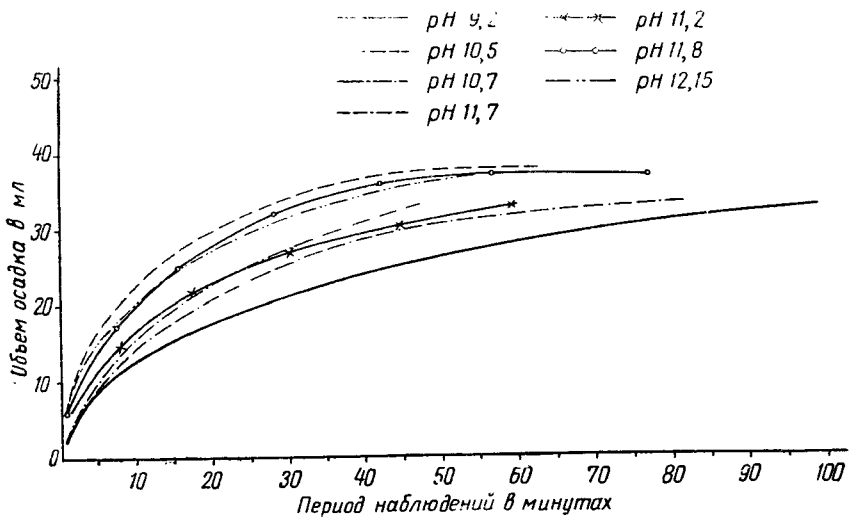


Рис. 5. Фильтрационная способность осадка от pH

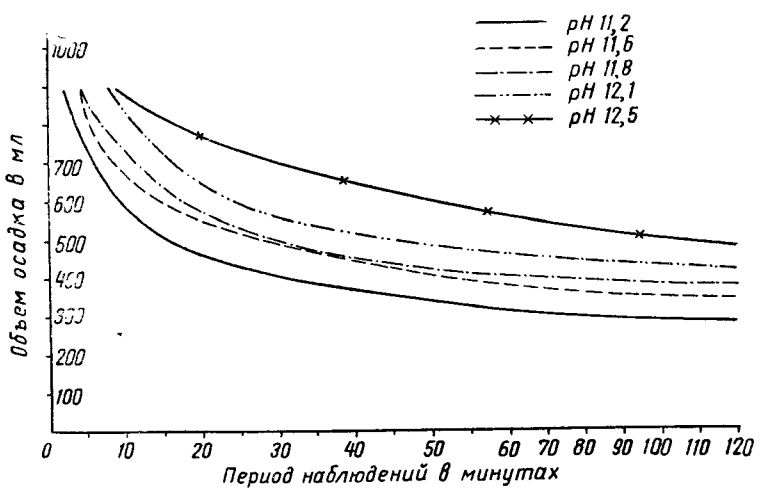


Рис. 6. Зависимость скорости осаждения осадка от pH (после аэрации)

Результаты проведенных нами исследований приводят к выводу, что обработка известью может применяться лишь в качестве предварительной очистки и не может иметь самостоятельного значения.

3. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СТОЧНЫХ ВОД ДЛЯ УДОБРИТЕЛЬНОГО ОРОШЕНИЯ

Наличие в составе сточных вод биогенных элементов указывает на возможность использования этих вод для целей удобрения. Прежде чем приступить к опытам в полевых условиях, мы провели опыты в оранжереях, чтобы выяснить, с одной стороны, ценность этих вод как удобрений и, с другой, — их вредное действие на культуры. Опыты показали, что общий рост подопытных растений (салат и редиска) очень различен и что интенсивность его зависит от концентрации орошаемой жидкости.

Удобрительные свойства воды проявлялись главным образом в величине ассимиляционной поверхности растений, их общей величине и длине корней. У редиски при орошении концентрированной водой было больше корнеплодов, при этом очень крупных, однако они были мало мясисты и рост их был неправильный. В этом отношении наилучшие корнеплоды получались при орошении сточной водой, разбавленной 1 : 3.

Вредного действия сточных вод, даже концентрированных, на указанные культуры не обнаружено.

Для полевых опытов было рекомендовано разбавление 1 : 3. При большем разбавлении недостающее количество питательных веществ следует добавлять в виде искусственных удобрений.

В 1954 г. под руководством Э. Винара [10] началось изучение удобрительных свойств и возможности использования сточных вод для орошения в полевых условиях.

В качестве опытных культур были взяты сахарная свекла, поздняя капуста, конопля, кукуруза и др. Орошение производилось двумя способами:

1) дождеванием;
2) поливом по бороздам.

При орошении использовались как различные дозы сточной воды, так и различные концентрации. Сточная вода разбавлялась речной водой.

Результаты исследований, проведенных в полевых условиях, подтвердили пригодность сточной воды для удобрений. Единственный случай вредного влияния наблюдался при дождевании конопли концентрированной сточной водой. Урожайность исследованных культур (табл. 3) была сравнительно высокой; при больших дозах сточных вод она была равна, а иногда даже превышала урожайность; получаемую при применении только искусственного удобрения. Довольно хорошие урожаи наблюдались и при нагрузках около 500—700 $м^3/га$ и 300—500 $м^3/га$. При этих дозах наблюдалось лучшее качество сахарной свеклы, у которой наивысшая сахари-

Таблица 3

Количество сточной воды в $м^3/га$	Способ орошения	Урожай в $ц/га$									
		сахарной свеклы				конопли			капусты	кукурузы	картофеля
		клубни	листья	сахар	сахаристость	стебли	класс конопли	содержание волокна	головки	зерно	клубни
Контроль	Дождеванием	292	144	56	19	50	I,II,III	17,5	290	47	69
	Поливом по бороздам	267	128	51	19	67	I,II,III	15,9	254	51	69
2 000—1 540	Дождеванием	582	377	—	—	—	—	—	675	—	—
	Поливом по бороздам	696	343	—	—	—	—	—	607	—	—
1 540—1 200	Дождеванием	—	—	—	—	80	I	18,8	685	—	—
	Поливом по бороздам	—	—	—	—	95	I	16,9	590	68	110
1 200—1 000	Дождеванием	569	277	—	—	64	I	—	617	—	—
	Поливом по бороздам	633	272	—	—	—	—	—	530	—	—
1 000—700	Дождеванием	544	321	108	20,1	71	I	18,5	649	81	123
	Поливом по бороздам	588	313	120	20,4	89	I	17,5	601	78	121
Удобрения только искусственные	Дождеванием	555	394	104	18,1	—	—	—	718	79	102
	Поливом по бороздам	659	404	102	18,3	—	—	—	584	73	102
700—500	Дождеванием	523	276	105	20,8	81	I	19,5	485	77	123
	Поливом по бороздам	609	217	123	20,2	87	I	17,5	511	76	128
500—300	Дождеванием	518	283	105	20,5	62	—	18,9	—	83	103
	Поливом по бороздам	534	282	103	20,4	81	—	19,1	—	79	—

стость достигала 20,8%, у конопли содержание волокна повышалось до 19,5%, причем качество волокна было лучше.

Были произведены вкусовые пробы (дегустации) капусты и картофеля, причем было установлено, что продукты с полей, орошаемых сточной водой, имеют такой же вкус (иногда даже лучший), чем продукты с контрольных участков, не орошаемых сточной водой.

У капусты при орошении по бороздам наблюдался своеобразный привкус, но она была все же признана доброкачественным продуктом.

Имеющиеся в нашем распоряжении данные показывают, что для большинства культур доза в 500 *м*^{3}/*га* будет оптимальной с точки зрения удобрительной ценности; недостаток воды в соответствии с условиями влажности нужно дополнять. Для более требовательных культур эти дозы следует повышать, а для менее требовательных — понижать.

Урожайность культур не зависит от способа орошения. Так, например, у сахарной свеклы урожайность при поливе по бороздам в целом является более высокой, чем при дождевании. То же самое наблюдается и у конопли, однако выход волокна ниже на 1—2%, чем при дождевании. У капусты наблюдалось обратное действие, т. е. наибольший урожай был при дождевании. У кукурузы и картофеля практически не было видно никаких различий.

Необходимо отметить, что общие оросительные дозы при поливе по бороздам были гораздо выше (в 1,5—2,5 раза), чем при дождевании. Дозы воды, используемой для орошения, устанавливались в зависимости от погоды и влажности почвы. При дождевании они колебались для конопли около 1 600 *м*^{3}/*га*, для сахарной свеклы и кукурузы 1 400 *м*^{3}/*га* и для капусты 2 050 *м*^{3}/*га*. При поливе по бороздам дозы были следующие: для конопли 2 600 *м*^{3}/*га*, для кукурузы 2 850 *м*^{3}/*га*, для сахарной свеклы 3 500 *м*^{3}/*га*, для капусты 4 800 *м*^{3}/*га*.

При орошении полей сточными водами отрицательного влияния их как в отношении структуры почвы, так и с санитарно-гигиенической точки зрения не наблюдалось.

4. ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ОЧИСТКИ И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СТОЧНЫХ ВОД

При экономической оценке методов обработки сточных вод мы принимали во внимание биологическую очистку сточных вод, так как только она дает удовлетворительные результаты в смысле эффекта очистки, и с другой стороны, удобрительное орошение, при помощи которого решается проблема устранения загрязнений с одновременным повышением сельскохозяйственной продукции. В экономическую оценку биологической очистки включается только себестоимость (капиталовложения и производственные расходы). При этом не учитывались те экономические выгоды, которые могли бы быть получены вследствие устранения загрязнения вод в

водоемах, так как такую же, а может быть, и еще бо́льшую экономию принесет использование сточной воды для орошения. Для экономической оценки использования сточных вод для орошения мы принимаем в соображение капиталовложения и производственные расходы с одновременным повышением прибыли вследствие повышения урожая подопытных культур. Расходы по очистке и использованию сточных вод и получаемая при этом экономия приведены в табл. 4 и 5.

Таблица 4

Расходы по очистке и использованию сточных вод

Способ очистки	Общее количество сточных вод в *м³/год*	Капиталовложения в чехословацких кронах ($К_{чс}$)	Капиталовложения в $К_{чс}$ /*м³* сточных вод (20-летняя эксплуатация)	Производственные расходы в $К_{чс}$/год		Общие расходы в $К_{чс}$/год	
				на 1 *м³* сточных вод	всего	на 1 *м³* сточных вод	всего
Полная биологическая очистка	400 000	25 000 000	3,12	0,75	300 000	3,87	1 550 000
Удобрительное орошение .	400 000	15 000 000	1,88	2,05	819 200	3,92	1 569 200

Необходимо отметить, что в табл. 4 и 5 (особенно в последней) оценка дается весьма приближенная, так как в нашем распоряжении нет достаточных данных.

К правильной оценке мы подойдем только тогда, когда будет выработан наиболее целесообразный севооборот в соответствии с использованием и потреблением выращенного сырья. Для рациональной экономики необходимо согласование задач развития животноводства и растениеводства.

Наши данные приведены для того, чтобы показать целесообразность использования сточных вод для орошения сельскохозяйственных земель как с точки зрения урожайности отдельных культур, так и с точки зрения экономии на очистных сооружениях.

Таблица 5

Экономия, полученная от отдельных культур на орошенных участках

Культура	Экономия на искусственном удобрении в $К_{чс}$/га		Повышение производственных расходов $К_{чс}$/год		Повышение урожая в ц/год		Общая экономия $К_{чс}$/год, приходящаяся на	
	на 1 га	общая	на 1 га	общее	на 1 га	общее	сырье	готовую продукцию
Сахарная свекла	500	400 000	1 961,5	1 569 200	230 130	184 000 104 000**	1 068 200 259 200	33 606 800*
Кукуруза	500	400 000	1 961,5	1 569 200	34	27 200	734 800	13 600 000***
Капуста	500	400 000	1 961,5	1 569 200	360	288 000	28 800 000	28 800 000
Картофель ранний . . .	500	400 000	1 961,5	1 569 200	34	43 200	10 800 000	10 800 000

* Сахар.
** Листья.
*** В переводе на свинину 5 кг кукурузы равны 1 кг мяса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Antonič M., Onderikova V.,Prispevok k možnosti využitia odpadových vôd pre závlahy. Polnohospodárstvo 11 c. 3, 1954.

2. Bogatyrev O., Winkler O., Odpadové vody konopárenské a ich biologické účinky na niektoré organizmy, Vodohospodársky časopis, 1, 1953.

3. Хреников А. С., Толлочко Я. М., Сборник «Коноплеводство», Сельхозгиз, 1953.

4. Mathis M., Les eaux residuaires de rouissage du lin, CBEDE, feb. № 24, 1954.

5. Матвеев Н., Сборник «Льноводство», Сельхозгиз. 1949.

6. Mironov K. M., Biologické máčanie juznej konopy, kenafu, juty a kanatnike (пер. с русского), Bratislava, 1954.

7. Petru A., Čisteni vody pri pololetnim máčeni lnu, Voda. 33, č. 5, 1953.

8. Petru A., Voda ve Inárskem prumyslu, Praha, 1951.

9. Prat S., Biologické skousky vod, Sbornik Masarykovy akademie práce r. 21, č. 120, Praha, 1947.

10. Vinár E., Vyskum využitia konopárenskych odpadových vôd pre hnojivé závlahy, Bratislava, 1957.

11. Vasátko J., Čistenie repnej stavy, Bratislava, 1950.

Г. В. ВАСИЛЬЕВ
(ГПИ-1 ГОСПЛАНА РСФСР)

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ПРЕДПРИЯТИЙ ТЕКСТИЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

1. ХАРАКТЕРИСТИКА ИСХОДНОГО СЫРЬЯ

Предприятия текстильной промышленности по видам вырабатываемой продукции делятся на три группы: предприятия первичной обработки льна, шерсти и шелка; прядильные и ткацкие фабрики; красильно-отделочные фабрики.

Сырьем для выработки текстильных изделий служат растительные, животные и химические волокна. Волокна растительного происхождения—хлопок, лен, конопля, джут, кенаф—состоят из целлюлозы, с примесями белковых, воскообразных, пектиновых, зольных веществ и сахаров, удаляемых в процессах химической подготовки тканей к крашению. В хлопковом волокне примесей бывает до 6%, а в льняном—до 20—25%.

Волокна животного происхождения—шерсть и шелк—вещества белковой природы. В овечьем руне шерсть сопровождается примесями шерстного жира, пота и грязи; в тонкой мериносовой шерсти примесей бывает до 60%, а в грубой—25—35%. В основном веществе натурального шелка — фиброине — имеется (до 25%) примесь шелкового клея—серицина, состоящего главным образом из аминокислот.

Химические волокна — вискозное, ацетатное, полиамидные, полиэфирные и др. — примесей не имеют. На заводах искусственного и синтетического волокна выпускаемая для текстильной переработки продукция подвергается замасливанию эмульсией из минерального масла, триэтаноламина и олеиновой кислоты.

2. СТОЧНЫЕ ВОДЫ ПРЕДПРИЯТИЙ ПЕРВИЧНОЙ ОБРАБОТКИ ЛЬНА, ШЕРСТИ И ШЕЛКА

Выделение волокна из стеблей льна производится в настоящее время биохимическими и физическими методами путем тепловой мочки с регенерацией мочильной жидкости или пропаркой соломы в автоклавах. Полученный полупродукт — треста — отжимается на прессе с промывкой, сушится и проходит механическую обработку для освобождения волокна от частиц луба, так называемой костры.

Внедряются новые, более эффективные методы выделения волокна: химический с воздействием на луб льна щелочей, кислот и омылителей и мочка льна в водовоздушной эмульсии. В обоих случаях значительно сокращается продолжительность технологического процесса; кроме того, при химической обработке получают более ценное обесцвеченное волокно.

На 1 *т* продукции образуется сточных вод: при тепловой мочке 12—15 $м^3$; при пропарке 25—28 $м^3$; при химической обработке 35—40 $м^3$.

Сточные воды заводов первичной обработки льна загрязнены органическими и минеральными веществами, экстрагированными из стеблей растений. В сточных водах химической обработки льна содержатся отходы примененных реагентов, резко увеличивающие зольную часть плотного остатка, и вещества, экстрагированные из стеблей. Сточные воды имеют сильных запах, большую мутность и высокое потребление кислорода. Наличие в жидкости соединений калия, кальция, фосфатов и других биогенных элементов определяет ее высокую удобрительную ценность.

Примеси с шерсти практически полностью удаляются на фабриках первичной обработки путем промывки сырья в мыльно-содовом растворе с последующим полосканием промытой шерсти в проточной воде.

На 1 *т* мытой шерсти приходится 35—40 $м^3$ сточных вод, из которых 55% от собственной промывки и перезаправки мойных машин и 45% от полоскания мытой шерсти в последней барке мойной машины. Коэффициент неравномерности притока сточных вод равен 1,2—1,3.

Размотка коконов натурального шелка производится в кокономотальных цехах шелко-мотальных фабрик. Здесь происходит запарка коконов и их размотка на машинах-автоматах. На 1 *т* продукции приходится 250 $м^3$ сточных вод, в которые переходит 5—6% серицина волокна (табл. 1).

Исключительно высококонцентрированные сточные воды промывки грязной шерсти представляют собой мутную, легко загнивающую, щелочную жидкость с огромным плотным остатком (до 60—75 *г/л*). Наличие в сточных водах волокна, песка и шерстного жира, являющегося ценным сырьем для выработки ланолина, определяет необходимость их предварительной (до спуска в канализацию) обработки путем последовательного выделения минеральных загрязнений, волокна и шерстного жира.

Сточные воды шелкомотальных фабрик содержат загрязнения, легко окисляющиеся биохимически; они имеют большую мутность, сильный неприятный запах и быстро загнивают. Санитарно-химический анализ сточных вод предприятий первичной обработки приведен в табл. 2.

Таблица 1

Загрязнения сточных вод предприятий первичной обработки

Предприятия	Загрязнения сточных вод в *кг/т* продукции				
	примеси сырья		реагенты		$БПК_5$
	органические	минеральные	органические	минеральные	
Льнозаводы, мочка льна	120	25	—	—	75—110
Фабрики первичной обработки шерсти, промывка шерсти:					
тонкой	675	825	60	80	250—400
грубой	150	250	—	40	150
Шелкомотальные фабрики	145	—	—	—	200

Таблица 2

Санитарно-химический анализ сточных вод предприятий первичной обработки

Показатели	Заводы первичной обработки льна			Фабрики первичной обработки шерсти (тонкая и полугрубая шерсть[1])	Шелкомотальные фабрики
	мочка с с регенерацией мочильной жидкости	пропарка	химическая обработка		
Прозрачность в *см*	0	0	0	0	0
Взвешенные вещества в *мг/л*	650	1 000	1 150	7 000—3 500	225
Зольность в %	30	22	38	48—50	65—85
Плотный остаток в *мг/л*	1 300	2 500—4 500	6 000	57 000—10 000	900—1 200
Зольность в %	40	35	45	33—42	50—75
ХПК в *мг/л*	—	—	—	55 000—11 000	—
$БПК_5$ » »	800—1 300	2 500—1 500	2 300	16 000—2 000	660—880
$БПК_{20}$ » »	1 200—1 800	—	—	22 000—4 400	—
pH	5—5,8	5,5—6,5	6,5	10,4—10,8	7,1
Азот:					
общий в *мг/л*	30	—	—	—	65—126
аммонийный в *мг/л*	—	30—10	140	550—200	35
Сульфаты в *мг/л*	90	20	150	—	—
Хлориды »	75	50	78	100—150	—
Фосфаты »	13—20	18	80	50—160	47—53
Жиры »	—	—	—	15 000—1 700	40—160
Осадок по объему в % через 2 часа отстаивания	1,5—1,8	0,2	0,1	4—8	0,5—3

[1] После 2-часового отстаивания.

3. СТОЧНЫЕ ВОДЫ ПРЯДИЛЬНО-ТКАЦКИХ И КРАСИЛЬНО-ОТДЕЛОЧНЫХ ФАБРИК

На прядильных и ткацких фабриках из натурального, химического или смешанного волокна вырабатывают пряжу и суровые ткани.

Белковые волокна в процессах прядения предварительно замасливают эмульсиями из кориандрового или минерального масла, олеиновой кислоты, синтетических поверхностно-активных веществ (3—6% от веса волокна).

В подготовительных цехах ткацких фабрик нити основной пряжи для повышения их механической прочности обрабатывают клеящим раствором—шлихтой (5—6% от веса основ). В состав шлихты входят крахмал или его заменители, хлорамин и другие специальные компоненты.

На прядильно-ткацких фабриках производственные сточные воды образуются при промывке оборудования в отделах приготовления замасливающих эмульсий и шлихты. Сточные воды имеют плотный остаток порядка 800 *мг/л*, $БПК_5$=600 *мг/л* и активную реакцию pH=6,75—7,5. В общем балансе водоотведения текстильных комбинатов эти сточные воды составляют 1—2% (0,6—0,8 $м^3$ на 1 *т* пряжи).

На красильно-отделочных фабриках суровые ткани проходят химическую подготовку к крашению, окрашиваются и отделываются. В водных процессах химической подготовки тканей с них удаляют природные примеси волокна, замасливатели и шлихту воздействием щелочей, кислот, перекиси водорода, мыла, синтетических поверхностно-активных веществ.

Сточные воды при этом загрязняются продуктами распада примесей волокна, замасливателей и шлихты и разнообразными минеральными солями—продуктами реакций между примененными реагентами, солями жесткости воды и примесями сырья.

Крашение волокна и тканей производят искусственными органическими красителями (прямыми, кубовыми, сернистыми, кислотно-хромовыми, пигментными и др.) в присутствии вспомогательных реагентов: поваренной или глауберовой соли, уксусной или серной кислоты, мыла, синтетических поверхностно-активных веществ. Для закрепления красителей на волокне применяют соли меди и хрома, препараты ДЦУ (продукт конденсации дициандиамида с формальдегидом) и ДЦМ (ДЦУ с примесью уксуснокислой меди).

При крашении полиэфирных и полиакрилнитриловых волокон (лавсан, нитрон, орлон) для увеличения прокрашиваемости волокна применяют специальные реагенты (пара- и ортофенилфенол и др.), увеличивающие потребление сточными водами кислорода, или проводят крашение ткани при температуре 110—130° без добавления реагентов.

На 1 *т* продукции образуется следующее количество сточных вод:

на отбельных хлопчатобумажных фабриках	100—125* $м^3$
» отбельно-красильных (ситцепечатных) фабриках	300—320 »
» льняных комбинатах	250—400** »
» шелковых красильно-отделочных фабриках	220—300 »
при отварке и крашении тканей из химических волокон	230—250 »

Коэффициенты часовой неравномерности притока сточных вод могут приниматься:

на отбельных хлопчатобумажных фабриках, непрерывная отбелка на агрегате АОЖ-2	1—1,15
на отбельно-красильных хлопчатобумажных фабриках	1,2—1,25
» льняных комбинатах	1,2—2,5
» тонкосуконных фабриках	1,9—2
» шелковых красильно-отделочных фабриках	1,5—2

Токсическими и бактерицидными компонентами загрязнения сточных вод являются кислоты, щелочи, сульфиды, соли тяжелых металлов, в основном хрома и меди. Сульфиды (обязательный компонент сточных вод сернистого крашения) являются соединениями не стойкими, переходящими под влиянием растворенного в воде кислорода в тиосульфат-ионы и далее в сульфаты.

Присутствие солей хрома и меди свойственно сточным водам противогнилостной пропитки брезентов на льняных комбинатах, кислотно-хромового крашения шерсти на камвольных и суконных фабриках, крашения полиакрилнитриловых волокон (присутствие солей меди). Концентрация меди и хрома в сточных водах цехов пропитки брезента доходит до 150—300 *мг/л*, снижаясь на 90—95% при регенерации реагентов. В сточных водах крашения шерсти концентрация хрома составляет 10—30 *мг/л*, снижаясь в общем стоке фабрик до 2—10 *мг/л*. Содержание хрома и меди в сточных водах хлопчатобумажных и шелковых красильных фабрик обычно не превышает 1—3 *мг/л*.

Специфическим загрязнением сточных вод являются синтетические поверхностно-активные вещества (сульфанол, ТМС, ОП-10 и др.).

Эти вещества в концентрации выше 10—40 *мг/л* оказывают вредное влияние на условия транспортирования и очистки сточных вод, вследствие их интенсивной пенообразующей способности и торможения биохимических процессов [6, 12].

В настоящее время содержание синтетических поверхностно-активных веществ в сточных водах текстильных фабрик не превышает 10—130 *мг/л*. Имеется тенденция все более широкого применения в производстве этих реагентов, к полной замене ими жирового мыла в процессах отварки, крашения, промывок волокна и тканей.

---

* Из них мало загрязненных 15—25%.

** Из них мало загрязненных 30—40%.

В связи с этим значительно увеличится концентрация в сточных водах этих веществ, биохимически почти не окисляющихся, с вытекающими отсюда осложнениями в эксплуатации канализаций городов и промышленных предприятий.

Состав сточных вод процессов химической обработки тканей определяется количеством и свойствами примесей волокна, красителей и реагентов, отходящих в сточные воды, а концентрация сточных вод—нормой водоотведения (табл. 3).

Таблица 3

Загрязнения сточных вод предприятий химической обработки тканей

Предприятия	Загрязнения сточных вод в *кг/т* продукции				$БПК_5$
	примеси сырья		реагенты		
	органические	минеральные	органические	минеральные	
Отбельные хлопчатобумажные фабрики	60	—	50	100	70—100
Отбельно-красильные (ситценепечатные) фабрики	60	—	50	175	100—180
Льняные комбинаты	До 200	—	50	450	180—400
Тонкосуконные фабрики	10	—	170	300	150—200
Шелковые красильно-отделочные фабрики	200	—	250	250	250—350
Отварка и крашение тканей из химических волокон	—	—	50—100	300—250	50—350

Характерными свойствами сточных вод отбельно-красильных фабрик хлопчатобумажной и льняной промышленности являются их интенсивная окраска, особенно при сернистом и прямом крашении, щелочная реакция (pH=8÷11), высокий плотный остаток, минерализованный на 50—70%, и малая концентрация азота аммонийных солей.

Сточным водам свойственно непостоянство физико-химического состава, особенно возрастающее при работе цехов на оборудовании периодического действия. Потребление кислорода сточными водами происходит на 65—67% за счет продуктов распада природных примесей волокна и шлихты (аминокислот, метилового спирта, галактуроновой кислоты, глюкозы и пр.) и на 35—33% за счет реагентов, примененных в крашении (мыла, уксусной кислоты, глицерина, красителей).

Применяя в процессах шлихтования основ, приготовления печатных красок и аппретов эфиры целлюлозы вместо крахмала, можно снизить на 35—40% потребление кислорода сточными водами и значительно увеличить ресурсы пищевого сырья.

В сточные воды отбельных фабрик отходит до 1—1,5% (от веса суровых тканей) мелкого волокна и пуха. Выделяемые из сточных вод взвеси на 20—25% состоят из органических веществ. Осадка, как правило, выпадает значительно больше из сточных

вод печатных отделов и красковарок и в меньшей степени из отбельных и красильных сточных вод. Влажность свежего осадка 98—99,5%. В осадке сточных вод сернистого крашения содержание серы доходит до 20—35% (табл. 4).

Таблица 4

Санитарно-химический анализ сточных вод хлопчатобумажных и льняных отделочных фабрик (общий сток)

Показатели	Хлопчатобумажные фабрики			Льняные отбельные и отбельно-красильные фабрики
	отбельные	ситцепечатные	меланжевые (сернистое крашение)	
Прозрачность в *см* . .	—2	0,1	0	2
Разведение, необходимое для обесцвечивания жидкости	50—80	0—150	100—360	20—45
Взвешенные вещества в *мг/л*	120—400	185—200	250	220
Зольность в % . . .	40—45	40	40	30
Плотный остаток в *мг/л*	1 500	1 200	3 000	2 000
Зольность в % . . .	45—55	65	65	70
ХПК в *мг/л*	850—988	—	—	1 280—1 400
$БПК_5$ »	200—500	350	475	420
$БПК_{полн}$»	250—650	450	510	640
pH	10—10,8	9—11	9—11,5	8—9
Азот:				
общий в *мг/л* . . .	30—40	28	—	6—14
аммонийный в *мг/л* .	10—15	20—23	6	—
Сульфаты в *мг/л* . .	80—300	150	800	160
Хлориды » . .	120—150	95	—	170
Фосфаты » . .	—	11	—	—
Осадок по объему в % через 2 часа отстаивания .	0,6—1	0,2—1,2	0,2—1,3	0,6

Состав сточных вод камвольных фабрик (табл. 5) характерен для предприятий, применяющих в процессах химической подготовки тканей к крашению и отделке растворы мыла, соды, сульфанола и красящих шерсть кислотно-хромовых красителей с использованием уксусной кислоты и сульфанола. Для сточных вод камвольных фабрик характерна слабощелочная реакция (pH= =7,6÷7,8), значительная цветность и большое непостоянство физико-химического состава.

Состав сточных вод суконных фабрик еще более сложен вследствие применения различных видов крашения: кислотно-хромового, сернистого и прямого. Общий сток фабрик имеет щелочную реакцию (pH=9÷10,5) и цветность, исчезающую при разбавлении в 400 раз при крашении целлюлозных волокон сернистыми красителями.

Потребление кислорода сточными водами происходит в основном за счет продуктов распада крахмала шлихты и замасливате-

лей органического происхождения, мыла и уксусной кислоты. Замена крахмала в процессах шлихтования эфирами целлюлозы и замена мыла синтетическими детергентами приводит к значительному снижению БПК жидкости.

Сточные воды фабрик, особенно цехов промывки сукон, выносят много мелкого волокна (до 1,5—2% от веса тканей), вследствие чего необходима установка волокноулавливателей в системах внутренней канализации фабрик.

Высокие концентрации в сточных водах солей хрома, меди и синтетических поверхностно-активных веществ вызывают необходимость постоянного контроля за содержанием этих компонентов в жидкости. Интенсивная окраска сточных вод сернистого крашения целлюлозных волокон может потребовать в ряде случаев местной предварительной химической очистки цеховых стоков.

Выпадение взвешенных веществ из жидкости при ее отстаивании замедленное: за 2 часа выпадает осадка от 0,05 до 0,7% по объему. В осадке сточных вод крашения шерсти кислотно-хромовыми красителями содержится трехвалентный хром, что следует учитывать при выборе метода обработки осадка [2].

Состав сточных вод шелковых красильно-отделочных фабрик в значительной степени зависит от соотношения между количеством тканей из натурального и искусственного шелка в общем объеме выпускаемой продукции.

В сточные воды отварки тканей из натурального шелка поступает много серицина и мыла, повышающих содержание растворенных органических веществ.

При отварке тканей из химических волокон состав загрязнений сточных вод формируется в основном за счет синтетических детергентов и щелочей, вследствие чего содержание биохимически окисляющихся веществ в жидкости сводится к минимуму.

В зависимости от вида применяемых красителей и вспомогательных реагентов значительно изменяется реакция сточных вод (pH=7,2÷9), интенсивность окраски и биохимическое потребление кислорода.

Наибольшие трудности для очистки представляют собой сточные воды фабрик, вырабатывающих ткани из химических полиэфирных и полиакрилнитриловых волокон (лавсан, нитрон), эти фабрики производят отварку тканей в растворе синтетических поверхностно-активных веществ и крашение в присутствии солей меди и специальных катализаторов (пара- и ортофенилфенола, бензойной кислоты и пр.).

Увеличение удельного веса химических волокон в производстве тканей в значительной степени изменяет состав сточных вод. Увеличивается содержание синтетических поверхностно-активных веществ, снижается количество легко окисляющегося органического вещества при практически не изменяющейся цветности, что вносит дополнительные трудности при очистке сточных вод.

Таблица 5

Санитарно-химический анализ сточных вод отделочных фабрик шерстяной и шелковой промышленности

Показатели	Камвольные фабрики	Тонкосуконные фабрики	Шелковые красильно-отделочные фабрики
Прозрачность в *см*	2	1	0,5—2
Разведение, необходимое для обесцвечивания жидкости	80	100—200	50—80
Взвешенные вещества в *мг/л*	30—150	50—280	80—300
Зольность в %	50—80	60—80	30—50
Плотный остаток в *мг/л*	600—1 200	2 000—2 800	1 500
Зольность в %	42—75	40—75	60
ХПК в *мг/л*	—	—	3 680—2 890
$БПК_5$ »	290—325	320—485	225—625
$БПК_{20}$ »	460—700	840—990	—
pH	7,6—7,8	9,6—10,8	7,2—10,5
Азот:			
общий в *мг/л*	15—24	50—62	—
аммонийный в *мг/л*	15—20	35—50	20—15
Сульфаты в *мг/л*	20	85—260	130—170
Хлориды »	180—250	120—160	200—15
Фосфаты »	Следы	3,5—8	—
Осадок по объему в % через 2 часа отстаивания	0,05	0,2—0,7	0,15—1,5

4. ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД

За последние годы в СССР был проведен ряд научно-исследовательских работ в области очистки сточных вод предприятий текстильной промышленности. Эти работы позволяют наметить наиболее эффективные методы очистки [1, 4, 5, 6, 8, 10, 11]. Установлена нецелесообразность применения физико-химических методов очистки сточных вод. При большой затрате реагентов достигается главным образом осветление жидкости, количество растворенных органических соединений снижается недостаточно и жидкость остается загнивающей.

Во всех случаях канализования фабрик, независимо от метода очистки сточных вод, из них должно быть выделено волокно, способное засорять канализационные сети и сооружения, а также извлечены ценные компоненты загрязнения (шерстный жир из шерстомойных вод, мыло—из стоков отварки натурального шелка, хром и медь из вод пропитки брезентов).

Большие колебания физико-химического состава сточных вод, особенно суконных фабрик при работе на оборудовании периодического действия, могут потребовать усреднения сточных вод до проведения их очистки.

Физико-химические методы очистки могут находить ограниченное применение при специальной обработке цеховых сточных вод

для выделения из них ядовитых примесей или снижения цветности. В этих случаях применяют обработку сточных вод сернистого и прямого крашения хлором, сточных вод других видов крашения сульфатом алюминия, сульфатом железа и известью [4]. Выделение хрома и меди из сточных вод пропитки брезентов производят методом ионного обмена.

Надежным и проверенным методом является совместная биохимическая очистка производственных и бытовых сточных вод на очистных сооружениях городских канализаций. В этих случаях прием сточных вод предприятий текстильной промышленности в городские канализации производится согласно техническим условиям Министерства коммунального хозяйства РСФСР [10, 11, 12].

Для проведения биохимической очистки производственных сточных вод должны быть соблюдены следующие условия [13]: активная реакция (pH) жидкости в пределах 7—8,5; температура не выше 25° и не ниже 10°; концентрация органического вещества по $БПК_{полн}$ для биофильтров не более 500—800 *мг/л*, для аэротенков 500—1 000 *мг/л*; содержание биогенных элементов— азота аммонийного 25—30 *мг/л;* фосфора (по P_2O_5) 10—15 *мг/л*.

Предельно допустимые концентрации ядовитых примесей в сточных водах следующие:

медь	1 *мг/л*	хром трехвалентный,	выпадает при отстаивании
мышьяк	0,2 „		
сурьма	0,2 „		
свинец	2—3 „	хром шестивалентный	2 *мг/л*
		циан	1 „
		цинк	5 „

Предельно допустимое содержание в сточных водах синтетических поверхностно-активных веществ приведено в табл. 6.

Таблица 6

Допустимые концентрации синтетических поверхностно-активных веществ при очистке сточных вод

Наименование	Допустимые концентрации в *мг/л* при очистке			
	механической	в аэротенках		на биофильтрах, полях фильтрации
		на полную очистку	на неполную очистку	
Препарат ОП-10 . . .	100	10	20	40
Сульфанол	100	10	10	20
Некаль	100	100	100	100

В тех случаях, когда сточные воды не удовлетворяют приведенным выше требованиям, применяется их предварительная специальная обработка для снижения концентрации ядовитых примесей, красителей, кислот, щелочей; разбавление бытовыми водами; очистка с рециркуляцией жидкости. Отсутствие необходимого по расчету количества бытовых сточных вод можно компенсировать применением условно чистых и речных вод с добавлением мине-

ральных солей (двухзамещенного фосфорнокислого калия 10—15 *мг/л* и аммонийных солей 25—30 *мг/л*).

Высокая концентрация органического вещества в шерстомойных сточных водах делает невозможной применение аэробных методов окисления. На биологических фильтрах происходит огромный прирост бактериальной массы, заиливающей загрузку. В аэротенках изменяется флора активного ила с преимущественным развитием нитчатых бактерий, плохо оседающих во вторичных отстойниках [1, 4].

Концентрацию органического вещества в сточных водах можно снизить анаэробным сбраживанием. В процессе сбраживания за время от 5 до 30 суток достигается снижение БПК сточных вод на 80—96%. Обработанные таким образом сточные воды могут доочищаться в аэротенках.

Значительный интерес представляет эффективность обесцвечивания красильных сточных вод в процессе их биохимической очистки. Работами ВНИИ Водгео [4] установлено, что очистка сточных вод сернистого крашения волокна и тканей совместно с 25% бытовых сточных вод на биологических фильтрах с предварительным 2-часовым отстаиванием приводит к снижению окисляемости и БПК на 65—95%. В результате биохимических процессов значительно снижается интенсивность окраски жидкости, но ее цветность в той или иной степени остается. Увеличение количества красильных сточных вод свыше 75% во всех случаях приводит к неудовлетворительному снижению окраски очищенной жидкости, окраска фильтрата почти не отличается от цвета исходной воды (табл. 7).

Таблица 7

Результаты очистки красильных сточных вод на биологических фильтрах

Показатели	Состав очищаемой жидкости					
	50% бытовой, 50% производственной		20% бытовой, 80% производственной		100% производственной	
	неочищенная	очищенная	неочищенная	очищенная	неочищенная	очищенная
Разведение, необходимое для обесцвечивания жидкости	64	8	28	26	32	30
Прозрачность в *см*	2	15	4	12,5	8	12
Окисляемость в *мг* $O_2/л$	210	20	256	21	214	25
$БПК_5$ в *мг/л*	212	16	236	45	290	55
Снижение $БПК_5$ в %	—	92	—	81	—	81
Азот аммонийный в *мг/л*	20	0,5	20	1	7	0,6

Таким образом, при очистке красильных сточных вод на биологических фильтрах можно ожидать достаточно эффективного обес-

цвечивания только в том случае, если количество бытовой сточной жидкости в очищаемой смеси будет не менее 50%.

Опыты очистки сточных вод сернистого крашения в смеси с бытовыми (25%) почвенным методом показали, что при нагрузке сточных вод от 50 до 100 $м^3/га$ в сутки фильтрат выходил бесцветным, окисляемость и БПК снижались до 90—97%.

За 12 месяцев наблюдений повышение нагрузки до 125 $м^3/га$ в сутки приводило к снижению эффективности очистки. Аккумуляции красителя на поверхности почвы при нагрузке 50—100 $м^3/га$ в сутки не наблюдалось; при нагрузке в 125 $м^3/га$ поверхность почвы за 5 месяцев орошения покрылась значительным слоем красителя, что неблагоприятно сказывалось на фильтрующей способности почвы [4].

Н. А. Немеров [16] приводит следующие данные о снижении цветности сточных вод на городских очистных станциях в зависимости от метода очистки: при механической очистке — на 43%; на биологических фильтрах — на 84%; при очистке с активным илом — на 93%.

При повышении в смеси количества окрашенных производственных сточных вод эффективность обесцвечивания снижалась соответственно до 12; 34 и 44%.

5. РЕКОМЕНДУЕМЫЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ПРЕДПРИЯТИЙ ТЕКСТИЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Заводы первичной обработки льна. Очистку сточных вод мочки и пропарки льна на всех случаях следует проводить почвенными методами — на полях фильтрации или орошения, с предварительным отстаиванием жидкости в течение 1 часа. Высокая эффективность почвенной очистки сточных вод установлена опытом эксплуатации полей фильтрации Козьмо-Демьянского завода первичной обработки льна [4, 9].

Научно-исследовательский институт лубяных волокон проводил опыты орошения посевов сахарной свеклы сточными водами мочки льна с нагрузкой 50 $м^3/га$ в сутки. Если принять за 100% вес урожая свеклы с участка, поливавшегося речной водой, то урожай с участка, орошавшегося 10%-ным раствором регенерированной мочильной жидкости, достигал 120%, а урожай при поливе посева неразбавленной регенерированной мочильной жидкостью составлял 600% [9].

Очистку сточных вод в биологических прудах можно рекомендовать только при большем разведении сточной жидкости (порядка 1 : 100) и 7—10-дневном пребывании ее в прудах. Высокая цветность сточных вод при этом в значительной степени сохраняется.

Очистка сточных вод химической обработки льна потребует выделения из общего стока варочной жидкости для специальной ее обработки. Усредненные кислые и щелочные воды промывок разбавляются до пределов концентрации, приемлемой для очистки на полях фильтрации.

Фабрики первичной обработки шерсти. Изучение влияния сточных вод фабрики первичной обработки шерсти на работу Кожуховской станции аэрации в Москве показало, что допустимое количество шерстомойных вод в смеси с городскими не должно превышать 1%. При количестве их в общем стоке более 1% требуется применение специальных мер для снижения концентрации жира и борьбы с пенообразованием в аэротенках и метантенках.

Шерстомойные сточные воды перед поступлением на местные очистные сооружения или в городскую канализацию требуют предварительной обработки для выделения основной массы тяжелых механических примесей, волокна и шерстного жира.

При проектировании канализации фабрик следует учитывать способность сточных вод образовывать в трубах, лотках и резервуарах насосных станций трудно удаляемые отложения осадков, а также появление на перепадах обильной тяжелой пены. В связи с этим целесообразно транспортирование грязных сточных вод по территории фабрики в лотках, а вне промышленной площадки — по напорным трубопроводам.

Биохимическая очистка сточных вод вследствие чрезвычайно высокой их концентрации и щелочности становится возможной только после снижения их активной реакции и БПК путем подкисления и последующего сбраживания в метантенках [1, 4].

Извлечение шерстного жира из сточных вод от промывки тонкой и полутонкой шерсти с содержанием жира от 10 до 25 *г/л* производят флотационно-сепарационным методом. Себестоимость 1 *т* жира, добытого этим методом, не превышает 100 руб. При организации на фабриках цехов добычи шерстного жира и установок для комплексной его переработки на ланолин и жирные кислоты прибыль, полученная за счет реализации жира и изготовленных из него продуктов, может в значительной степени возместить затраты, связанные с эксплуатацией сооружений для очистки сточных вод. Извлечение жира из сточных вод промывки грубой и полугрубой шерсти не рентабельно.

Шелкомотальные фабрики. Для сточных вод, содержащих легко окисляющиеся органические соединения, соли азота и фосфора, следует применять только биохимическую очистку; причем добавления бытовых сточных вод может и не потребоваться.

Отбельные и красильно-отделочные фабрики. Очистку сточных вод этих фабрик при невозможности присоединения их к городской канализации следует проводить биохимическими методами совместно с бытовыми водами. Необходимое минимальное количество бытовых сточных вод в смеси, уточняемое расчетами, составляет 15—50% [4, 11].

Суконные, камвольные и ковровые фабрики. При очистке сточных вод этих фабрик обычно требуется вводить в состав очистных сооружений усреднители для выравнивания физико-химического состава производственных сточных вод. В ряде случаев требуется сооружение уравнительных емкостей для регулирования концентрации хрома и синтетических поверхностно-активных веществ.

Если по местным условиям целесообразно устройство станции аэрации, то следует применять аэротенки-смесители, выравнивающие неравномерные скорости потребления кислорода сточными водами.

Очистка сточных вод на полях фильтрации производится с расчетом полей по окислительной мощности данного вида почв. Возможность использования производственных сточных вод для орошения сельскохозяйственных земель определяется органами министерств сельского хозяйства и здравоохранения с учетом состава сточных вод, климатических и почвенных условий [4].

Возрастающее применение в текстильной промышленности синтетических поверхностно-активных веществ будет приводить к все более серьезным нарушениям работы очистных станций и к прогрессирующему загрязнению водоемов этими веществами, биохимически почти не расщепляющимися. Назрела необходимость разработки эффективных и экономически доступных методов предварительной очистки сточных вод, содержащих поверхностно-активные вещества.

ЛИТЕРАТУРА

1. Базякина Н. А., Очистка концентрированных промышленных сточных вод, Госстройиздат, 1958.

2. Бараш В. А., Влияние некоторых минеральных и органических веществ на установки брожения осадка сточных вод. Сборник статей «Очистка промышленных сточных вод», Госстройиздат, 1957.

3. Васильев Г. В., Водоснабжение и канализация предприятий текстильной промышленности, Гизлегпром, 1954.

4. Васильев Г. В., Очистка сточных вод предприятий текстильной промышленности, Гизлегпром, 1959.

5. Лукиных Н. А. и др., Производственные сточные воды предприятий шерстяной промышленности. Сборник «Санитарная техника», Изд-во Министерства коммунального хозяйства, 1954.

6. Лукиных Н. А. и др., Влияние синтетических поверхностно-активных веществ на очистку сточных вод, Изд-во Министерства коммунального хозяйства, 1955.

7. Попова Е. С., Влияние хрома, свинца и некоторых органических соединений на $БПК_5$ сточной жидкости. Сборник «Очистка промышленных сточных вод», Госстройиздат, 1957.

8. Постников И. С. и др., Производственные сточные воды хлопчатобумажных фабрик. Сборник «Санитарная техника», Изд-во Министерства коммунального хозяйства, 1954.

9. Рудаков Д. И., Очистка сточных вод при тепловой мочке и пропарке льна. Сборник «Очистка промышленных сточных вод», Госстройиздат, 1957.

10. Технические условия и нормы приема производственных сточных вод предприятий шерстяной промышленности в городские канализации, Изд. Министерства коммунального хозяйства, 1954.

11. То же, предприятий хлопчатобумажной промышленности, 1954.

12. Технические условия приема на очистные сооружения городской кана-

лизации сточных вод. содержащих синтетические поверхностно-активные вещества, Изд. Министерства коммунального хозяйства, 1955.

13. Указания по проектированию сооружений для очистки промышленных сточных вод, изд. ВНИИ Водгео, 1956.

14. Masselini I., Burford G., Pollution reduction program for the textile industry, Sewage and Industrial Wastes, v, 28, № 10, 1956.

15. Nemerov N., Oxidation of Cotton Kier wastes, Sewage and Industrial Wastes, v. 25, № 9, 1953.

16. Nemerov N., Color removal in Waste-Water treatment plant, Sewage and Industrial Wastes, v. 30, № 9, 1958.

17. Mc—Carthy, The methods for treatment of Wool scouring Wastes.
Stuart E. Cobarn, Comparision of methods for treatment of Wool scouring Wastes, Sewage Works Journal v. 21, № 1, 1949.

18. Singleton W., Experiment on anaerobic digestion on Wool scouring Wastes, Sewage and Industrial Wastes, v. 21. № 2, 1949.

19. Souther R., Alspaugh T., Biological treatment of mixtures of textile wastes and domestic Sewage, Sewage and Industrial Wastes, v. 28, № 2, 1956.

20. Souther R., Alspaugh T., Current research on textile sewage and Industrial Wastes, waste treatment, Sewage and Industrial Wastes, v. 30, № 8, 1958.

Л. В. МИЛОВАНОВ
(ВНИИ Водгео)

МЕТОДЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ПРЕДПРИЯТИЙ ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Сточные воды предприятий цветной металлургии очень разнообразны как по происхождению, так и по химическому составу. К ним относятся в первую очередь все шахтные воды, выкачиваемые на поверхность из рудников, и воды обогатительных фабрик, где производится первичная обработка руд цветных металлов, включающая гравитационные и флотационные методы обогащения.

Флотогравитационная доводка концентратов цветных металлов, гидрометаллургические способы их извлечения и непосредственная выплавка из богатых руд и обогащенных концентратов на пирометаллургических производствах связаны со сбросом значительных количеств сточных вод.

Наконец, предприятия, потребляющие цветные металлы, — заводы обработки цветных металлов, машиностроительные заводы, различные гальванические и электрохимические цехи — также дают сточные воды.

Основными загрязняющими компонентами сточных вод предприятий цветной металлургии являются: грубодисперсные вещества, кислоты, флотореагенты, применяемые в процессах флотационного обогащения (цианиды, фенолы и крезолы, сосновое масло, нефтепродукты, окисленный керосин, ксантогенаты и дитиофосфаты, олеиновая кислота, терпинеол, жидкое стекло, тяжелые пиридины, известь, сода, хроматы и бихроматы, сернистый натрий, медный купорос, цинковый купорос и др.), ионы тяжелых металлов (медь, цинк, свинец, никель и др.), а также побочные — сопутствующие соединения (мышьяк, барий, кадмий, редкие и рассеянные элементы и т. п.).

Данные о составе сточных вод некоторых предприятий цветной металлургии приведены в табл. 1.

За последние 10 лет лаборатория химической очистки промышленных сточных вод ВНИИ Водгео изучала происхождение и состав сточных вод некоторых предприятий цветной металлургии: предприятий получения никеля и кобальта, начиная с шахтных вод и до непосредственной выплавки никеля из концентратов и

Таблица 1

Показатели	Производство						
	свинцово-цинковая флотация	молибденово-вольфрамовая флотация	флотация золота	гидрометаллургия никеля и кобальта	гравитация олова	медная флотация	рафинировка меди
Цвет	Бесцветный	Молочно-серый	—	Желтоватый	Бесцветный		—
Запах	Флотореагентов	Неопределенный	—	Без запаха	—	Флотореагентов	—
pH	9	8,5	10,6	—	7,4	11,5	2,6
Грубодисперсные вещества общие в *мг/л*	800 000	400 000	—	24 000	56 600	44 250	100
Объем осадка в % через 2 часа отстаивания	13,5	28	15	0,04	—	8	0
Цианиды общие CN в *мг/л*	3,5	15	350	—	—	0,73	0
Цинк Zn^{2+} »	1,0	0	—	—	—	2,3	—
Медь Cu^{2+} »	3,3	0	—	0,9	—	0,67	280
Свинец Pb^{2+} »	7,5	0	—	—	—	0	—
Никель Ni^{2+} »	0	0	—	8	—	0	94
Кобальт Co »	0	0	—	0,8	—	0	0
Ксантогенат »	2,53	0	—	—	—	1,6	0
Дитиофосфат »	0	13	—	—	—	0	0
Крезол »	3	0	—	—	—	0	0
Керосин »	0	29,5	—	—	—	0	0

его рафинировки электролизом, а также потребления никеля в машиностроении; предприятий получения олова, свинца и цинка, также начиная с шахтных вод и до применения этих металлов; предприятий получения и применения меди, молибдена, вольфрама и др. Ряд работ лаборатории связан с комплексом добычи и переработки полиметаллических руд, включающих одновременно медь, цинк, свинец, пирит, или медь, молибден; сурьму и мышьяк; свинец, цинк, кадмий, пирит и т. д.

На основании результатов исследований лаборатория разработала и рекомендовала методы очистки сточных вод указанных предприятий.

Состав сточных вод, их количество и условия сброса в водоемы чрезвычайно многообразны; разнообразны также и методы очистки этих вод. Необходимо отметить весьма важное значение таких мероприятий, как изменение технологии производства с целью уменьшения количества сточных вод или улучшения их состава, введение водооборота и повторного использования воды, а также ликвидация неоправданных потерь воды и реагентов. Эти мероприятия должны осуществляться, где только возможно, в первую очередь.

В области изменения технологии на обогатительных фабриках цветной металлургии имеется возможность замены фенольных и крезольных вспенивателей бесфенольными. Эта замена сильно облегчит задачу очистки сточных вод. В гальванических цехах можно отказаться от гидравлического способа удаления осадков из ванн при регенерировании электролитов и заменить его механическим. Это ликвидирует один из основных сильно загрязненных стоков — репульпированный кек.

Примеры введения полного или частичного водооборота имеются на ряде предприятий: на Лениногорском свинцовом заводе, на Хапчерангинской обогатительной фабрике и др. На некоторых предприятиях введено повторное использование сточных вод, например в плавильном цехе одного из оловозаводов, где вода от охлаждения плавильных печей повторно используется для грануляции шлака; шахтные воды перед сбросом в хвостохранилище используются на флотационной фабрике и т. д.

Как отмечалось на конференции по цветной металлургии, состоявшейся в Ленинграде в декабре 1957 г. [1], имеются реальные возможности значительно (в 2—3 раза) уменьшить расход флотореагентов при флотационном обогащении полиметаллических руд и, следовательно, уменьшить загрязненность сточных вод, поступающих от этих операций.

Все указанные мероприятия в конечном итоге направлены на охрану наших водных источников от загрязнения их промышленными отходами.

В Институте Водгео разработаны методы непосредственной очистки сточных вод от следующих вредных примесей: грубодисперсных веществ, кислот, цианистых соединений, нефтепродуктов, ионов тяжелых металлов, шестивалентного хрома, окисленного керосина и уайт-спирита и прочих флотореагентов.

Названные загрязнения встречаются в сточных водах обогатительных фабрик, а также гидрометаллургических производств и предприятий обработки цветных металлов. Сточные воды пирометаллургических производств и шахтные воды, как правило, в специальной очистке не нуждаются; в большинстве случаев они относятся к условно чистым водам и могут быть замкнуты в оборотный цикл или направлены для повторного использования.

Грубодисперсными веществами загрязнены главным образом сточные воды обогатительных фабрик (хвостовая пульпа) и отчасти грануляционные воды плавильных заводов.

Для очистки сточных вод от грубодисперсных веществ могут быть применены различные методы: коагулирование, флотация, вакуум-фильтрование, отстаивание и др. Мы рекомендуем тщательное отстаивание хвостовой пульпы в хвостохранилищах и грануляционных вод — в ловушках. Отстаивание в ловушках длится обычно 2 часа, в хвостохранилищах — не менее суток. В тех случаях, когда хвостовая пульпа при длительном ее отстаивании не осветляется, приходится применять в качестве коагулятора известь, которая повышает pH хвостовой пульпы и ускоряет про-

цесс ее осветления. Такая необходимость обычно связана с низким pH воды (8—8,5 вместо 10—11) при ведении процесса флотации с применением соды вместо извести (например, Лениногорские обогатительные фабрики) или при применении в качестве одного из флотореагентов жидкого стекла (молибденово-вольфрамовые обогатительные фабрики).

Данные по эффективности очистки от грубодисперсных примесей приведены в табл. 2.

Таблица 2

Метод очистки	Продолжительность отстаивания в час.	Содержание грубодисперсных примесей в *мг/л*	Эффект очистки в %
Без коагулирования	24	600	99
С коагулированием 50 *мг/л* CaO .	2	20	99,9

Ввиду того, что многие поверхностно-активные флотореагенты сорбированы на твердых частицах пульпы, перевод ее в осадок способствует очистке сточных вод от флотореагентов. Кроме того, при коагулировании известью часть растворенных загрязнений также сорбируется образующимися при этом хлопьями и вода дополнительно очищается. Например, при известковании хвостовых сточных вод одной из свинцово-цинковых обогатительных фабрик снижение концентрации ксантогената достигало 20%, дитиофосфата — 17%, свинца — 91% по отношению к первоначальному их содержанию в хвостовой пульпе (табл. 3).

Таблица 3

Определение	pH	Содержание в *мг/л*			
		грубодисперсных примесей общих	ксантогената	дитиофосфата	свинца
До очистки	8,5	540	2,5	0,7	7,5
После добавления 50 *мг/л* CaO (акт.)	10	20	2	0,6	0,7
Эффект очистки	—	96	20	17	91

Кислые сточные воды на предприятиях цветной металлургии образуются при гидрометаллургии, при обработке цветных металлов, при электрохимической рафинировке, а также на некоторых шахтах медных рудников. Как правило, эти воды загрязнены, кроме кислот, ионами тяжелых металлов: медью, цинком, железом. никелем и др.

Обычно принятый метод очистки таких вод сводится к нейтрализации их известковым молоком с последующим отстаиванием,

при котором гидроокиси и основные соли металлов выпадают в осадок.

Нейтрализация известняком не всегда эффективна, так как в присутствии серной кислоты гипс, образующийся на поверхности частиц известняка, тормозит дальнейший ход реакции нейтрализации.

Цианистые соединения в сточных водах предприятий цветной металлургии встречаются как в виде простых растворимых ядовитых цианидов, так и в виде растворимых комплексных ядовитых цианидов типа $Cu(CN)_3^{2-}$, $Zn(CN)_4^{2-}$ и др. Этими соединениями загрязнены главным образом сточные воды от сгустителей медных и свинцовых концентратов на свинцово-цинковых флотационных обогатительных фабриках, сточные воды золотоизвлекательных и золотообогатительных фабрик и сточные воды различных гальванических цехов, производящих цианистое меднение, цинкование и другие операции, при которых применяются циансодержащие реагенты.

Для очистки сточных вод от цианистых соединений как у нас, так и за рубежом [2] разработано много различных способов: обработка сточных вод железным купоросом с известью; обработка хлорной известью, гипохлоритом или жидким хлором в щелочной среде; окисление цианидов перманганатом калия, отдувка синильной кислотой из подкисленной сточной воды, очистка с помощью ионного обмена, биохимическая очистка от небольших концентраций цианидов (не более 0,3 *мг/л*).

При этом большинство зарубежных авторов [3] приводит данные по окислению цианидов хлором или гипохлоритом в две ступени: первая ступень — окисление до цианатов и вторая, при дополнительном расходе реагента, — окисление цианатов до элементарного азота и CO_2.

Из всех названных методов наиболее приемлем по глубине очистки, условиям эксплуатации, а также по экономическим соображениям метод окисления простых и комплексных цианидов гипохлоритом (хлорная известь, гипохлорит кальция). Реакция ведется до получения цианатов, которые затем гидролизуются в воде до соответствующих карбонатов и аммиака.

В результате очистки сточных вод от комплексных цианидов меди хлорной известью (при дозе 3—5 *мг* активного хлора на 1 *мг* CN и продолжительности обработки 5 мин.) содержание цианидов, связанных в комплекс с медью, снизилось с 400 *мг/л* до нуля, содержание меди, связанной в комплекс с цианом, — с 380 *мг/л* также до нуля. При этом из 1 $м^3$ сточных вод получено 1 800 *г* медного концентрата, содержащего 17,5% меди.

При обработке сточных вод железным купоросом и известью цианиды не разрушаются, а весьма токсичные простые и комплексные с медью или цинком цианиды переводятся в относительно нетоксичные растворимые комплексные цианиды железа. Реакция между железным купоросом и комплексными цианидами меди или

цинка при этом проходит не полностью; в очищенной сточной воде всегда остается до 2 *мг/л* цианидов.

Метод очистки сточных вод жидким хлором не рекомендуется, так как при несоблюдении необходимой величины pH (не ниже 6,5) может образоваться весьма токсичный хлорциан.

Применение перманганата калия также нецелесообразно, так как стоимость расходуемого реагента в 5 раз выше, чем стоимость другого, более доступного окислителя — хлорной извести; кроме того, при такой очистке образуется черный осадок двуокиси марганца, занимающий до 30% объема очищаемой сточной воды.

Выдувка цианидов из кислой среды применима только при наличии в сточных водах лишь простых растворимых цианидов; при очистке от комплексных цианидов ионы тяжелых металлов после отдувки синильной кислоты остаются в растворе и вода требует дополнительной очистки от кислоты и металлов известкованием.

Применение ионного обмена возможно только в тех случаях, когда сточные воды не содержат никаких грубодисперсных веществ, требующих предварительного их выделения; поэтому ионный обмен может быть рекомендован, например, для очистки сточных вод гальванических цехов.

Очистку сточных вод, содержащих нефтепродукты, рекомендуется производить известкованием, при котором концентрация их снижается в среднем на 70—80%. Так, например, при очистке стоков от керосина при дозе извести 200 *мг/л* (считая по CaO) и продолжительности обработки 30 мин. содержание керосина снижается с 16,3 до 1 *мг/л*, т. е. на 94%.

Для очистки сточных вод от окисленного уайт-спирита может быть применен сульфоуголь; емкость его равна 3,1% по весу. Этот метод полной доочистки проверялся на сточных водах от флотации титано-магнетитовых и марганцевых руд [4].

Ионы меди, свинца, никеля цинка и шестивалентного хрома встречаются в сточных водах обогатительных фабрик, в стоках от гидрометаллургического получения металлов, их электролитической рафинировки и в сточных водах металлообработки. При этом металлы могут быть связаны в комплекс с цианом. Методы очистки сточных вод от металлов, связанных в цианистый комплекс, были рассмотрены ранее. Для очистки же сточных вод от ионов тяжелых металлов, не связанных в комплекс, наибольшее распространение получили два метода: выделение ионов металла из раствора в осадок в виде нерастворимых солей и фильтрование через иониты.

Ионы свинца лучше всего переводить в осадок в виде карбоната свинца [5], так как он наименее растворим и не обладает амфотерными свойствами, присущими гидроокиси. В качестве реагента рекомендуется применять необожженный доломит из расчета 2,5 *г* доломита на 1 *г* свинца в растворе. Продолжительность контакта с реагентом не превышает 20 мин. В результате такой обработки содержание свинца в сточной воде снижается с 8,3 до 0,17 *мг/л*, т. е. на 98%. Вместо доломита может быть применен

известняк из расчета 5 *г* на 1 *г* свинца в растворе, при том же (98%) эффекте очистки.

Ионы меди и никеля переводятся в осадок в виде основных солей, амфотерность и растворимость которых меньше, чем у соответствующих гидроокисей [5]. Для очистки сточных вод, содержащих указанные примеси, рекомендуется применять известковое молоко, приготовленное из извести третьего сорта, которая наряду с ОН-ионами дает нужные для реакции карбонат-ионы. Следует отметить, что расход не зависит от концентрации меди или никеля в растворе, так как для выделения нерастворимых солей этих металлов в осадок важно достигнуть значения pH раствора, равного 9—10. При таком значении pH ионы меди и никеля вне зависимости от их концентрации выпадают в осадок.

В результате очистки сточных вод от ионов меди и никеля известью при дозе активной CaO, добавляемой до pH=10,5, и продолжительности обработки 30 мин. содержание меди с 3,5 *мг/л* и никеля с 1 *мг/л* снизилось до следов (эффект очистки соответственно 99,8 и 99%).

Очистка сточных вод от ионов цинка производится также путем обработки их известковым молоком до pH, равного 9—10 [5]. При этом цинк выпадает в осадок в виде гидроокиси, которая при дальнейшем повышении pH может отчасти растворяться, давая цинкаты.

При существовавшей до настоящего времени санитарной предельно допустимой концентрации цинка в воде водоемов, равной 5 *мг/л*, этот метод очистки давал удовлетворительные результаты. По новым санитарно-гигиеническим правилам предельно допустимая концентрация цинка в воде водоемов уменьшена в 5 раз, вследствие чего возникает необходимость разработки нового метода, обеспечивающего более полную очистку сточных вод от ионов цинка.

Хром в сточных водах предприятий цветной металлургии встречается в виде шестивалентного иона. Прежде чем выделить его в осадок, необходимо провести реакцию восстановления до трехвалентного хрома. В качестве восстановителей могут применяться: сульфит натрия, бисульфит натрия, сернистый натрий, железный купорос, дымовые газы и др. [3, 6]. Реакция лучше протекает в кислой среде, поэтому подлежащие очистке стоки должны быть предварительно подкислены до pH=2÷4. После восстановления шестивалентного хрома до трехвалентного его переводят в осадок нейтрализацией раствора известковым молоком. Выпадающая гидроокись трехвалентного хрома удаляется в отвал. Вместо извести могут быть применены едкий натр или кальцинированная сода; полученная в этом случае гидроокись трехвалентного хрома может быть использована в качестве красителя.

Такие флотореагенты, как ксантогенат и дитиофосфат, обычно присутствующие в сточных водах обогатительных фабрик в незначительных концентрациях, специальной очистки, как правило, не требуют. Тем более, что при прохождении сточных вод через

хвостохранилище, а также при известковании их с целью осветления концентрации ксантогенатов и дитиофосфатов снижаются на 60—70%.

При необходимости очистки сточных вод от ксантогенатов и дитиофосфатов можно применять разработанный проф. Ю. Ю. Лурье [7] метод очистки. Метод основан на извлечении этих веществ, как поверхностно-активных, той же свежей свинцово-цинковой рудой, которая обогащается на данной фабрике. Концентрированные по ксантогенатам сточные воды, получающиеся при производстве этого реагента (маточники), с успехом очищаются разложением серной кислотой с возвращением сероуглерода в производство.

Приводим принципиальную схему очистки сточных вод предприятий цветной металлургии.



Кроме перечисленных ранее методов очистки сточных вод предприятий цветной металлургии, институтом Водгео разработан ряд специальных методов, основанных на особенностях того или иного производства. Например, на некоторых молибденово-вольфрамовых обогатительных фабриках оказалось возможным использовать (вместо известкового молока) для обработки плохо осветляющихся хвостовых стоков растворы хлористого кальция, являющиеся отходом производства. На некоторых свинцово-цинковых обогатительных фабриках, при одновременном присутствии в сточных водах комплексных цианидов меди и фенолов, оказалось необходимым увеличить продолжительность обработки их хлорной известью до 30 мин. вместо 3—5 мин., как это требуется для очистки сточных вод только от цианидов [8]. Этого было достаточно для того, чтобы весь имеющийся в стоках фенол был полностью окислен.

При сочетании крезола с керосином, что иногда имеет место на флотационных титано-магнетитовых фабриках, с успехом при-

менялся метод последовательной обработки сточных вод хлорной известью и коагулированием их железным купоросом с известью [9].

Таким образом, для большинства встречающихся загрязнений сточных вод цветной металлургии методы очистки известны. Однако это не исключает необходимости дальнейшей работы в содружестве с технологами по изысканию путей уменьшения как количества сбрасываемых в водоемы сточных вод, так и степени их загрязненности.

ЛИТЕРАТУРА

1. «Цветные металлы» № 4, 1958 (хроника).

2. Лурье Ю. Ю., Милованов Л. В., Панова В. А., Методы очистки циансодержащих сточных вод, Труды ВНИИ Водгео, Госстройиздат, 1958.

3. Милованов Л. В., Химическая очистка промышленных сточных вод, «Вестник технической и экономической информации» № 3 (8), 1958.

4. Антипова П. С., Мокина А. А., Щербаков В. А., Способ доочистки сточных вод от керосина и окисленного уайт-спирита, «Вестник технической и экономической информации» № 6 (11), 1958.

5. Милованов Л. В., Очистка сточных вод предприятий цветной металлургии, изд. ВНИИ Водгео, 1954.

6. Указания по проектированию сооружений по очистке промышленных сточных вод, под ред. проф. А. И. Жукова, изд. ВНИИ Водгео, 1956.

7. Лурье Ю. Ю., Альтман Е. С., Иоффе Р. М., Очистка сточных вод свинцово-цинковых обогатительных фабрик, изд. ВНИИ Водгео, 1953.

8. Милованов Л. В., Краснов Б. П., Корнеева В. С., Опыт очистки сточных вод свинцово-цинковых обогатительных фабрик от цианистых соединений хлорной известью, «Цветные металлы» № 2, 1957.

9. Антипова П. С., Щербаков В. А., Установка для очистки сточных вод от крезола и керосина, «Вестник технической и экономической информации» № 5 (17), 1959.

А. И. ГУТМАН, Н. И. ПЛОТНИКОВ, Б. И. КОГАН
(ЦНИИОлово, г. Новосибирск)

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД РТУТНОГО ЗАВОДА

В настоящее время известны следующие методы очистки сточных вод от ртути: фильтрация их через полуобожженный доломит [1], известкование [1], сорбция ртути активным илом [1], обработка сернистым натрием [1], обработка коагулянтами [1], фильтрация воды через катиониты [2].

Эффект очистки, получаемый при применении этих методов, различен. Так, фильтрацией воды через доломит содержание в ней ртути можно снизить на 65—70%. При этом доломит быстро срабатывается.

При известковании [98 *мг/л* CaO] содержание ртути снижается на 22,8—33,9%.

Активный ил сорбирует значительное количество ионов ртути (1 *г* сухого вещества сорбирует около 8 *мг* ртути). Однако этот метод очистки изучен недостаточно; поэтому нельзя судить о его пригодности на практике.

Путем обработки ртутьсодержащих сточных вод сернистым натрием с последующей коагуляцией мелкодисперсного осадка сернистой ртути сернокислым алюминием и известью содержание ртути можно снизить до 0,1 *мг/л*.

Эффект очистки воды от ртути одними коагулянтами, без предварительного добавления сульфида натрия, невысок; содержание ртути снижается всего на 27,4%.

При очистке маломинерализованных стоков можно применить фильтрацию через катионит. Обменная способность вофатита, сульфоугля и бурого угля составляет 100—120 *кг* ртути на 1 *т* катионита. Сработанный катионит подсушивается и сжигается с утилизацией ртути.

Из перечисленных методов очистки сточных вод наиболее приемлемыми являются обработка их сернистым натрием и катионирование.

Катионирование применимо для маломинерализованных вод или для вод, загрязненных одним катионом, например кальцием, которым можно зарядить катионит.

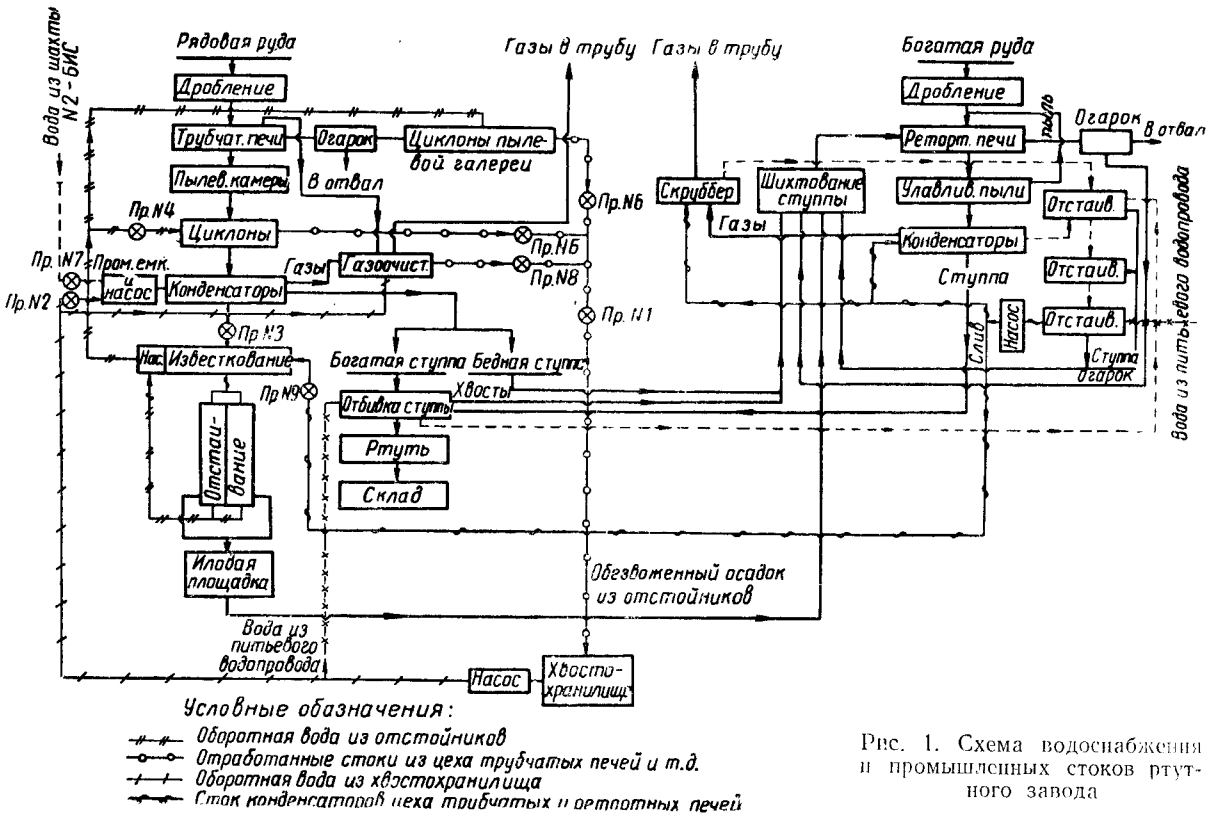


Рис. 1. Схема водоснабжения и промышленных стоков ртутного завода

ЦНИИОлово в настоящее время проводит опыты по очистке сточных вод одного из ртутных заводов. Главным рудным материалом на нем является киноварь; сопутствующие минералы — сурьмяный блеск и арсенопирит. Завод имеет оборотную схему водоснабжения (рис. 1). Все стоки завода направляются в хвостохранилище. Отстоенная в нем вода подается насосами в промежуточную емкость и в цех газоочистки. Для восполнения потерь воды в системе в эту же промежуточную емкость поступает шахтная вода. Из промежуточной емкости вода насосом подается на орошение конденсаторов. Сток от орошения конденсаторов, загрязненный в основном ртутью, поступает на очистную станцию завода, где подвергается известкованию и отстаиванию.

Станция включает реагентное хозяйство, камеру реакций и горизонтальный отстойник.

Отстоенная вода используется для удаления пыли из циклонов трубчатых печей и пылевой галереи. Таким образом, общий сток завода состоит из стоков: циклонов трубчатых печей, циклонов пылевой галереи и стока от газоочистки.

Цех ретортных печей имеет свою замкнутую систему водоснабжения, подпитываемую из питьевого водопровода. Вода от орошения конденсаторов поступает в систему отстойников. Сюда же поступает вода от отбивки ступпы. Отстоенная вода используется для орошения скруббера и конденсаторов. Сброс воды из системы производится периодически (в основном в летние месяцы) при ее перегреве. Сбрасываемая вода поступает на очистные сооружения. Состав стоков завода приведен в таблице.

При экспериментальных исследованиях по очистке сточных вод от ртути было опробовано большинство из перечисленных ранее методов. Результаты исследований приведены ниже.

Оптимальная доза извести для обработки стока от конденсаторов равна 600 *мг/л* CaO. При этом содержание ртути снижается с 3,21 *мг/л* до нуля. При большей начальной концентрации ртути содержание ее снижается на 99% (например, с 16 до 0,167 *мг/л*). Содержание меди снижается с 0,77 до 0,05 *мг/л*, мышьяка с 0,3 *мг/л* до нуля, свинца с 0,69 *мг/л* до нуля. Хорошие результаты известкования объясняются присутствием в сточной жидкости большого количества коагулирующих примесей, в частности железа (100—275 *мг/л*). Снижение его концентрации до 40 *мг/л* снижало эффект очистки; содержание ртути в этом случае уменьшалось только на 80%.

Объем выпадающего осадка при 2-часовом отстаивании сточной жидкости, обработанной известью, достигал 16% ее объема.

При последовательной обработке стока известью (600 *мг/л*) и сернистым натрием последний вводился в неотстоенную и в отстоенную после известкования воду. В первом случае содержание ртути снижается с 4 до 0,005 *мг/л* при дозе сернистого натрия 4 *мг/л*, во втором случае тот же эффект достигается при дозе 1,6 *мг/л*.

Несколько бо́льший расход сернистого натрия при обработке неотстоенной воды объясняется тем, что часть его расходуется

Состав сточных вод

Показатели	Общий сток завода	Оборотная вода из хвостохранилища	Сток от конденсаторов трубчатых печей	Сток после известкования	Сток от циклонов трубчатых печей	Сток от циклонов пылевой галереи	Шахтная вода
pH	6,5	6	4,5	6	5,4	5,6	6,5
Взвешенные вещества в *мг/л*	15 880	34—60	295—320	420	14 200	565	26
Сухой остаток	3 740	3 732	3 592	3 752	3 480	—	2 440
Общая жесткость в *мг-экв/л*	34,91	42, 96	28,02	—	31,13	—	23,49
Медь в *мг/л*	0,4	0,1	0,808	—	0,45	0,395	0,072
Мышьяк »	0,3	0,0125	0,35	0	2	0,03	0,06
Железо »	45	0,7	100—275	0,25	40	60	5
Свинец »	0,45		0,69		1,1		
Ртуть »	0—2,5	0—0,007	0,029—16	0—0,5	0	0	0
Сульфаты »	1 744,76	1 748	1 932				752
Хлориды »	365		397	—	—	—	390
Нефтепродукты »	15,2	7,8	26,0	—	13	—	

на связывание уже выпавших в осадок веществ. Отстаивание в этом случае идет настолько полно, что прозрачность отстоенной воды достигает 22,5 *см* по шрифту. При обработке сернистым натрием отстоенной воды образуется мелкая плохо оседающая взвесь сернистой ртути. Для улучшения отстаивания требуется дополнительное коагулирование воды или ее фильтрование.

Абсолютный расход сернистого натрия при обработке неотстоенной и отстоенной воды небольшой, однако первая схема гораздо проще, поэтому ее и следует рекомендовать для применения.

Последовательная обработка стока конденсаторов известью (600 *мг/л*) и сероводородом (4 *мг/л*), который вводился в виде сероводородной воды, обеспечивала снижение содержания ртути с 4 до 0.005 *мг/л*. Однако работа с сероводородом в промышленных условиях связана с определенными техническими трудностями, поэтому предпочтение следует отдать сернистому натрию.

Были проведены опыты по обработке стока ксантатом. В опытах с синтетическим стоком при 10-кратном количестве ксантата содержание ртути снижалось с 5 *мг/л* до нуля; при очистке производственных вод содержание ртути при таком же соотношении бутилового ксантата снизилось с 0,43 до 0,171 *мг/л*, т. е. всего на 60,3%. При 20- и 30-кратном количестве реагента содержание ртути снижалось соответственно на 98,6—99% (с 4,9 до 0,05—0,067 *мг/л*).

Ввиду того что последующая очистка стока от остаточных ксантатов затруднительна, рекомендовать этот метод в данном случае не следует. Применение его для очистки сточных вод от ионов цветных металлов, по-видимому, возможно там, где ксантат используется в технологии [3].

Опыты по катионированию ртутьсодержащих сточных вод имели целью выяснить принципиальную возможность их очистки данным методом. Дело в том, что нам неизвестно, в каком виде находится ртуть в растворе: в виде хлорида $HgCl_2$, который мало диссоциирован, или в виде сульфата ртути $HgSO_4$, который хорошо диссоциирован. Очистка же воды от малодиссоциированных соединений методом катионирования мало изучена.

Опыты проводились на лабораторном фильтре, загруженном сульфоуглем. Для того чтобы емкость катионита не расходовалась на кальций, которого в стоке было 284 *мг/л*, катионит заряжался ионом кальция.

Опыты показали, что при исходном содержании 0,125—16 *мг/л* ртуть в фильтрате отсутствует. Однако емкость катионита по ртути составила всего 280 *г* на 1 $м^3$ катионита.

Метод катионирования может быть применен для ртутных заводов с прямоточным водоснабжением маломинерализованной водой. При наличии же в обрабатываемой воде большого сухого остатка (например, в нашем случае 3 592 *мг/л*) очищать сток от ртути путем катионирования нецелесообразно, так как катионит быстро срабатывается.

Во время чистки конденсационной системы, когда количество ртути в стоке резко возрастает, полное удаление ее известкованием невозможно. В этих случаях необходима дополнительная обработка стока на существующих сооружениях сернистым натрием. Сернистый натрий вводится в обрабатываемую воду после ее известкования с разрывом во времени 5—20 мин. Потребность в сернистом натрии при чистке конденсационных систем 2—3 раза в месяц невелика.

Количество сточных вод, загрязненных ртутью, может быть значительно уменьшено путем оборудования конденсаторов дополнительным сборником воды (рис. 2). В этом случае загрязняться ртутью будет лишь вода, образующая гидравлический затвор. Количество ее относительно невелико. Очевидно, что строительный объем очистных сооружений в этом случае также значительно уменьшится. Образующийся при известковании шлам, который поступает на переработку в ретортные печи, будет содержать бо́льшее количество ртути.

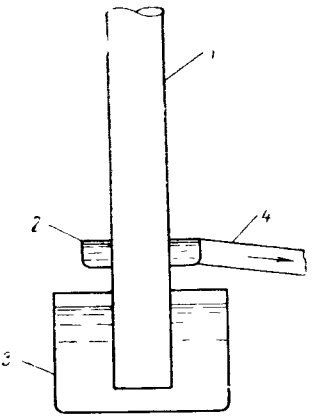


Рис. 2. Схема оборудования конденсаторов промежуточным сборным лотком

1 — труба конденсатора; *2* — промежуточный лоток для сбора охлаждающей воды; *3* — лоток для создания гидравлического затвора и улавливания ступны; *4* — лоток для отвода охлаждающей воды

ЛИТЕРАТУРА

1. Евланова А. В., Исследования в области очистки промышленных сточных вод от ртути, изд. Водгео, 1940.

2. Шемякина О. Н., Очистка сточных вод от ртути, изд. Водгео, 1950.

3. Каковский И. А., Теоретические основы ксантогенатного метода осаждения кобальта из растворов. «Цветные металлы» № 7, 1957.

А. Н. БЕЛЯКОВА и *Т. Л. БРУК-ЛЕВИНСОН*
(Уральский научно-исследовательский институт Академии коммунального хозяйства имени К. Д. Памфилова)

РЕГЕНЕРАЦИЯ ОТРАБОТАННЫХ ТРАВИЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

Сточные воды травильных отделений загрязнены кислотами, солями металлов и взвешенными веществами [1, 2]. Для травления применяют различные минеральные кислоты: обычно серную, иногда азотную и соляную и лишь в редких случаях фосфорную.

В последние годы появились сообщения о применении так называемого щелочного травления, при котором отпадает потребность в применении кислот [3, 4]. Однако кислотное травление остается основным видом химической обработки металлов, широко распространенным на металлургических, машиностроительных и других предприятиях.

По опубликованным данным [5], годовой расход серной кислоты только на предприятиях черной металлургии достиг 160 тыс. *т*; значительное количество серной кислоты потребляют машиностроительные и другие заводы.

Наиболее загрязненными и концентрированными являются отработанные травильные растворы [2], количество которых составляет от 5 до 7 $м^3$ на 1 *т* расходуемой кислоты. Таким образом, при современном уровне потребления кислоты образуются огромные массы отработанных травильных растворов, исчисляемые сотнями тысяч кубометров в год.

В практике обработки отработанных травильных растворов наиболее широко применяется их нейтрализация. Простота принципа и оборудования, а также доступность реагента — извести — способствовали распространению этого метода. Вместе с тем методу присущи серьезные недостатки. Основными из них являются: образование больших масс сильно разжиженного осадка, объем которого в 2—3 раза превышает объем нейтрализуемых растворов, трудность дальнейшей обработки этого осадка и использования продуктов нейтрализации. Поэтому применение последней целесообразно лишь на небольших объектах.

УралНИИ АКХ разработаны пути усовершенствования метода нейтрализации [6]. В ближайшее время на Урале заканчивается строительство ряда нейтрализационных установок, запроектированных по предложенным УралНИИ АКХ схемам.

На практике применяют также извлечение железного купороса из отработанных сернокислых травильных растворов.

Наиболее простыми установками для извлечения купороса являются установки с естественным охлаждением растворов на открытом воздухе. Обычно они представляют собой несколько ванн, расположенных под навесом в непосредственной близости от травильного отделения. Маточник с этих установок в большинстве случаев не используется и подается на нейтрализацию. Рабочий эффект таких установок невысок.

Более эффективными являются установки с водяным охлаждением, но они требуют артезианской воды, которая не всегда есть на предприятиях. Как показала практика одного из заводов Урала, и при водяном охлаждении остаточное содержание железного купороса в маточнике высокое. Поэтому не весь маточник представляется возможным возвращать в травильное отделение на повторное использование; значительную часть его приходится подвергать нейтрализации.

Отмеченных недостатков лишены типовые вакуум-кристаллизационные купоросные установки, разработанные Гипромезом [7]. Опыт их эксплуатации на Магнитогорском металлургическом комбинате, Первоуральском новотрубном заводе и др. показывает, что вакуум-кристаллизационные купоросные установки обеспечивают возврат маточника в производстве и дают практическую возможность перехода на замкнутый цикл травления.

Железный купорос, получаемый на купоросных установках, представляет собой товарный продукт, в котором нуждаются различные отрасли народного хозяйства. Однако возможности его сбыта весьма ограничены. Так, по данным быв. Министерства черной металлургии СССР, потребность различных отраслей в железном купоросе на 1954 г. сотавляла около 40 тыс. *т*; в то же время только на Урале по проектам Свердловского филиала Гипромеза намечено построить купоросные установки с годовой производительностью почти 100 тыс. *т*.

Существенным недостатком нейтрализационных купоросных установок является безвозвратный расход кислоты, который в связи с дальнейшим развитием народного хозяйства будет возрастать. Поэтому всякое мероприятие, направленное на сокращение расхода кислоты, становится в настоящее время особо актуальным.

Наиболее полно и эффективно эта задача решается регенерацией кислоты отработанных травильных растворов, сообщения о которой в последние годы появились в литературе [8, 9, 10].

Одним из методов, имеющим большое практическое значение, является регенерация отработанных сернокислых травильных растворов хлористым водородом; лабораторные исследования в этом направлении были проведены авторами в 1955—1956 гг. в УралНИИ АКХ.

По исследованному методу через отработанный травильный раствор пропускается газообразный хлористый водород, который

переводит железный купорос в хлористое железо и регенерирует эквивалентное количество серной кислоты по уравнению

$$FeSO_4 + 2HCl = \downarrow FeCl_2 + H_2SO_4. \quad (1)$$

Образующееся хлористое железо, хорошо растворимое в воде, в сильнокислой среде выделяется из раствора в твердом кристаллическом виде ($FeCl_2 \cdot 2H_2O$).

Получившаяся в результате реакции (1) пульпа направляется на центрифугу, где производится разделение твердой фазы — хлористого железа от жидкой — маточника.

Маточник, представляющий собой раствор серной кислоты и содержащий небольшое количества железа, возвращается в производство на повторное использование.

Хлористое железо подвергается обжигу в специальных печах, в результате чего образуются хлористый водород и окись железа:

$$2FeCl_2 + 2H_2O + \frac{1}{2} O_2 = Fe_2O_3 + 14HCl. \quad (2)$$

Хлористый водород возвращается в цикл регенерации серной кислоты, а окись железа может быть использована в металлургическом производстве.

Таким образом, при данном методе регенерации имеют место как бы два замкнутых цикла: первый — регенерация серной кислоты и второй — регенерация хлористого водорода. В результате этого удается сохранить первоначальные количества серной кислоты и хлористого водорода, за исключением небольших неизбежных потерь.

Лабораторные исследования проводились с травильными растворами, получающимися от травления электротехнических марок стали в серной кислоте. Кроме обычных компонентов, эти растворы содержат окись кремния, которая, оставаясь в маточнике, препятствует повторному использованию растворов и переходу на замкнутый цикл травления. Для предварительного удаления кремнекислоты требуется устройство специальных установок, громоздких, сложных и дорогих (например, сметная стоимость декремнизационной установки для одного из заводов Урала составляет около 100 тыс. руб.).

Свежеприготовленный травильный раствор содержал до 200 *г/л* серной кислоты и до 50 *г/л* поваренной соли (или сильвинита). Отработанные растворы, которые подвергались регенерации при проведении исследований, содержали сульфата закисного железа до 300 *г/л*, серной кислоты до 30 *г/л* и окиси кремния 11—14 *г/л*.

Количество железа в регенерированном растворе в период исследований в среднем было около 40 *г/л*. Судя по опыту работы вакуум-кристаллизационных купоросных установок, такое количество не препятствует повторному использованию растворов после регенерации. Как показали опыты, практически возможны 6—8-кратная регенерация растворов и травление в них металла; при

этом скорость травления возрастает, а качество металла — улучшается.

При воздействии хлористого водорода на отработанный травильный раствор наряду с регенерацией кислоты происходит насыщение раствора хлористым водородом до определенной концентрации. При этом чем выше содержание воды в растворе, тем больше требуется хлористого водорода для насыщения раствора. Избыток воды в нем повышает содержание соляной кислоты и увеличивает расход хлористого водорода на насыщение, а не на основной процесс регенерации, что крайне нежелательно.

В связи с изложенным растворы перед регенерацией должны подвергаться предварительному упариванию. Однако при сильном упаривании вязкость раствора повышается, он становится мало подвижным, что осложняет дальнейшую обработку его.

Исследования показали, что лучшие результаты получаются при упаривании раствора до удельного веса 1,5—1,6 (с 1,2—1,3). При обработке такой массы регенерированный раствор в среднем содержал 135 *г/л* HCl, 375 *г/л* H_2SO_4 и 40 *г/л* Fe^{2+} (в лучшем случае содержание HCl не превышало 102 *г/л*, а железа 12 *г/л*).

Как указывалось, концентрация H_2SO_4 в свежеприготовленных растворах составляет 200 *г/л*; таким образом, регенерированный раствор должен разбавляться водой вдвое. Тогда концентрация соляной кислоты снизится до 40—55 *г/л* и железа — до 16—20 *г/л*.

По принятой на практике технологии, в свежеприготовленный раствор добавляется поваренная соль в количестве 50 *г/л*, что в пересчете на HCl составит 31 *г/л*. При травлении же в регенерированном растворе введение поваренной соли не требуется, так как в нем уже есть соляная кислота.

Эффективность регенерации серной кислоты без предварительного упаривания растворов значительно снижается, а концентрация соляной кислоты возрастает до недопустимых пределов.

Отжатое от маточника хлористое железо содержит некоторое количество влаги, в которой всегда присутствуют и свободные кислоты. Некоторое количество влаги в хлористом железе необходимо для процесса его обжига. Унесенные хлористым железом кислоты не теряются, а возвращаются в цикл при обжиге влажных кристаллов в печи.

Обжиг хлористого железа производился при температуре 580—625°; выход хлористого водорода при этом достигал 84,5% от теоретического. При более низких температурах процесс сильно замедляется и выход хлористого водорода резко снижается.

Специфической особенностью исследуемых отработанных растворов, как указано выше, является присутствие в них окиси кремния в количестве 11—14 *г/л*. При регенерации почти весь кремний отходит с хлористым железом; в растворе его остается не более 0,1 *г/л*, что не влияет на процесс травления.

Таким образом, регенерация обеспечивает не только возврат серной кислоты, но и удаление окиси кремния, что избавляет от

необходимости устройства специальной декремнизационной установки.

Содержание кремнекислоты в количестве около 6% в окиси железа, образующейся в результате обжига хлористого железа, не препятствует ее использованию в металлургическом производстве.

Приведенный метод практически [8] осуществлен в США на производственной установке. В последнее время появились сообщения о дальнейшем его распространении [9].

Регенерация сернокислых травильных растворов хлористым водородом — не единственный метод. В Германии испытана и дала хорошие результаты регенерация с помощью азотной кислоты [10].

Если для обработки сернокислых растворов имеется ряд методов (нейтрализация, извлечение железного купороса с переходом на замкнутый цикл травления, регенерация), то для солянокислотных растворов практически пригодных методов нет ни у нас, ни за рубежом [11].

Проведенные в УралНИИ АКХ лабораторные опыты по регенерации отработанных солянокислых растворов хлористым водородом дали положительные результаты. Однако небольшой масштаб исследований не позволил определить технико-экономические показатели этого метода.

Результаты проведенных исследований дают основание рекомендовать метод для внедрения в производство после отработки режимов в полупроизводственных условиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Радциг и Т. Л. Брук-Левинсон, Нейтрализация травильных растворов с устранением жидкой фазы и получением теплоизоляционных материалов, «Сталь» № 9, 1957.

2. Информационное письмо Академии коммунального хозяйства имени К. Д. Памфилова № 13 (102), 1956.

3. Удаление окалины гидридом натрия, «Бюллетень ЦИИ МЧМ СССР» № 14, Металлургиздат, 1955.

4. К. Г. Потаскуев, М. Я. Вьюнова, В. П. Меншикова, С. Д. Филиппов, Удаление окалины с помощью гидрида натрия, «Промышленно-экономический бюллетень» № 5, Свердловский совнархоз, 1958.

5. Н. Ф. Сериков, Производство железного купороса на вакуум-кристализационных установках и другие способы переработки травильных растворов, «Сталь» № 7, 1954.

6. Т. Л. Брук-Левинсон, Рациональные методы нейтрализации сернокислых стоков травильных отделений. Сборник «Очистка промышленных сточных вод», Госстройиздат, 1957.

7. Н. Ф. Сериков, Краткая характеристика сточных вод и современных способов их обработки на заводах черной металлургии. Сборник «Производственные сточные воды», вып. 2, Медгиз, 1950.

8. Dr. Allen G. Gray, Reuse Waste Pickling Liquors-Hydrogen chloride regenerates it in this new answer to an old problem, «Steel», vol. 132, № 17, 1953.

9. Э. И. Виткина, Очистка отработанных травильных растворов и сточных вод прокатных цехов за рубежом, «Бюллетень ЦНИИ ЧМ Главниипроекта при Госплане СССР» № 16, Металлургиздат. 1958.

10. Walter Fackert, Die Säurebeize—ein geschlossener Kreislauf, «Stahl und Eisen» № 14, 1954.

11. Центральный институт информации по строительству (А. М. Конюшков), Сооружения для очистки сточных вод в странах Западной Европы, Госстройиздат, 1956.

Л. А. КУЛЬСКИЙ, А. М. КОГАНОВСКИЙ
(ИОНХ АН УССР)

АДСОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД АНИЛИНО-КРАСОЧНЫХ КОМБИНАТОВ

Сточные воды анилино-красочных комбинатов относятся к наиболее загрязненным и токсичным стокам химических предприятий. Помимо высокого содержания солей щелочных металлов (преимущественно хлоридов и сульфатов) и минеральных кислот, во многих сточных водах анилино-красочных производств содержатся соли алюминия, железа, меди, хрома и других цветных и тяжелых металлов, а также арсениты и арсенаты.

Органические загрязнения сточных вод анилино-красочного комбината крайне разнообразны и охватывают растворимые в воде загрязнения почти всех классов соединений, преимущественно ароматических.

Вследствие этих причин спуск неочищенных стоков анилино-красочных предприятий в водоемы чрезвычайно затрудняет, а иногда и делает совершенно невозможным, использование последних в качестве источников хозяйственно-питьевого и технического водоснабжения, а также для рыбохозяйственных целей.

Относительно небольшая часть сточных вод анилино-красочного комбината может быть очищена и обезврежена путем извлечения из стоков растворенных в них веществ и утилизации этих соединений в качестве товарного продукта или вторичного сырья либо путем их возвращения в производство. Основная же масса сточных вод комбината, как правило, содержит сложную смесь загрязнений, многие из которых являются побочными продуктами реакций, и потому выделение из воды этой смеси и ее последующее разделение на отдельные компоненты экономически и технически нецелесообразно. Такие воды должны подвергаться деструктивной очистке, при которой загрязнения, выделенные из стока, уничтожаются. Степень очистки стоков определяется санитарными нормами сброса сточных вод в водоем, т. е. условиями разбавления, обеспечивающего концентрацию вредных веществ в воде водоемов значительно ниже предельно допустимой величины.

До последнего времени проблема очистки и обезвреживания сточных вод анилино-красочной промышленности не могла считаться разрешенной даже принципиально, так как технические воз-

можности обезвреживания и ликвидации сточных вод анилино-красочных предприятий были весьма ограничены.

Если ряд локальных (используемых на отдельных производствах комбината) методов удаления из сточных вод цветных и тяжелых металлов, мышьяка, а также частично и сернистых солей был разработан и испытан в лабораторных, полупроизводственных или производственных условиях, то надежную технологическую схему деструктивной очистки сточных вод комбината в целом от органических загрязнений до последнего времени разработать не удавалось.

Методы биологической очистки промышленных сточных вод при очистке стоков анилино-красочных комбинатов нашли весьма ограниченное применение из-за большой бактерицидности загрязнений и высокой концентрации минеральных солей. В этих условиях биологическая очистка возможна только при чрезвычайно сильном разбавлении стоков. Мешает внедрению биологических методов для сточных вод аналино-красочных комбинатов нестабильность ассортимента продукции предприятия.

Под руководством авторов настоящего сообщения коллективом сотрудников Лаборатории химии и технологии воды Института общей и неорганической химии (ИОНХ) АН УССР (Е. М. Калинийчуком, Т. М. Ровинской, П. Н. Таран и Е. И. Диколенко) при участии Института использования газа АН УССР (К. Е. Махорина и В. М. Чертова) была разработана технологическая схема деструктивной адсорбционной очистки сточных вод анилино-красочного комбината. Эта схема предназначена для обезвреживания смеси стоков, утилизация которых технически нерентабельна, т. е. большей части сточных вод комбината.

Предложенная технологическая схема очистки стоков была испытана в полупроизводственном масштабе на сооружениях, построенных в опытном цехе Рубежанского химического комбината. В сочетании с рядом методов регенеративной очистки или утилизации стоков для получения вторичного сырья новая технология дает возможность резко снизить вредность сточных вод и уменьшить их количество. Внедрение этой технологии решает в основном задачу предотвращения загрязнения водоемов отходами анилино-красочной промышленности, в первую очередь токсичными и бактерицидными органическими соединениями, а также ядовитыми или вредными для жизни водоемов неорганическими солями.

Деструктивная очистка основной массы стоков анилино-красочного комбината по технологической схеме ИОНХ АН УССР должна осуществляться на особой централизованной станции. Эта схема изображена на рис. 1. Деструктивная цеховая очистка стоков производится лишь в тех случаях, когда вещества, содержащиеся в отдельных водах, осложняют технологические процессы на централизованной станции. Примером может служить очистка стоков от сернистых солей (сульфидов и сульфита).

Сущность технологии централизованной адсорбционной очистки сточных вод анилино-красочного комбината сводится к следующему.

Сточные воды комбината подразделяются на две группы, которые собираются по отдельным коллекторам в буферные бассейны, емкость которых должна быть рассчитана не менее чем на суточное количество сточных вод. Бассейны предназначены для устранений резких колебаний состава вод, вызванных залповыми сбросами стоков в отдельных производствах.

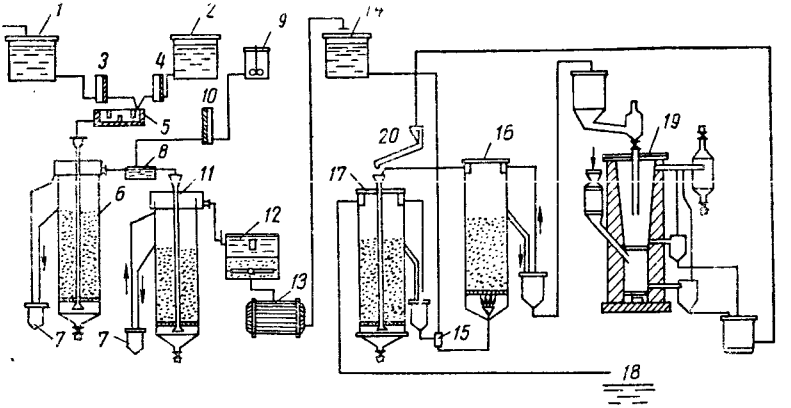


Рис. 1. Схема станции деструктивной адсорбционной очистки стоков анилино-красочного комбината

1 — сборник щелочных вод; *2* — собрнк кислых вод; *3—4*—дозаторы стоков; *5* — смеситель; *6* — первичный осветлитель; *7* — шламоуплотнитель; *8* — нейтрализатор; *9* — бак для известкового молока; *10* — дозатор известкового молока; *11* — вторичный осветлитель; *12* — фильтр; *13* — монтежю; *14* — напорный бак адсорберов; *15* — эжектор; *16* — первый адсорбер; *17* — второй адсорбер; *18* — контрольный бассейн; *19* — печь для активацнн антрацнта и регенерацнн адсорбента; *20* — дозатор активнрованного антрацнта

Одну из групп составляют щелочные и нейтральные сточные воды, не содержащие сульфидов, сульфита и тиосульфата. Эти воды сильно загрязнены органическими веществами, растворимыми в щелочах. Многие из растворенных веществ выпадают в кислой среде. Стоки этой группы образуются в производстве ряда кубовых красителей, тиоиндигоидов азотолов, бензантрона, дибензантронила, некоторых нитропродуктов и т. п. К этой же группе стоков относятся и сточные воды, подвергшиеся каталитическому удалению серы путем аэрации в присутствии пиролюзита (преимущественно стоки отдельных стадий производства кубовых красителей, их полупродуктов, а также тиоиндигоидов).

Вторую группу составляют кислые сточные воды, содержащие минеральные (не более 10%) и органические кислоты, а также различные многоядерные ароматические соединения, главным образом побочные продукты производств красителей, выпадающие частично при нейтрализации. Во многих из этих стоков содержатся соли алюминия, железа и цветных металлов. Поэтому такие стоки должны сбрасываться в коллектор кислых вод лишь после локального удаления ценных металлов. К этим же водам должны быть отнесены и стоки, прошедшие очистку от больших количеств суль-

фидов на локальных установках, разработанных Рубежанским филиалом Научно-исследовательского института полупродуктов и красителей (НИОПиК).

Работа станции централизованной очистки производственных сточных вод анилино-красочного комбината основана на последовательном проведении трех процессов:

1) осаждение нерастворимых органических и неорганических веществ при изменении pH растворов;

2) адсорбция молекулярно растворенных органических соединений активированным углем;

3) термическая регенерация адсорбента, насыщенного загрязнениями.

В соответствии с этим из буферных бассейнов сточные воды направляются в смеситель в таком соотношении, чтобы pH смеси был ниже 5 (кислотность сточных вод при этом должна поддерживаться около 100 *мг-экв/л*). В результате понижения pH из сточных вод выпадают органические вещества, не растворимые в кислотах. При недостаточной кислотности смешанного стока выпадают также осадки гидроокиси трехвалентного железа. Образовавшиеся осадки различных органических, главным образом высокомолекулярных, веществ обладают развитой поверхностью и потому, как показали опыты, адсорбируют и механически захватывают довольно большие количества загрязнений.

По данным испытаний полупроизводственных сооружений на одном из химических комбинатов, количество осадков, выпадающих при смешении кислых и щелочных стоков, достигает 6—10 *г/л* сухого вещества или 60—90 *г/л* влажного шлама. Скорость осаждения этих осадков очень мала, и потому вместо вертикальных отстойников для осветления стока используется осветлитель с принудительным отсосом шлама, близкий по конструкции к осветлителям ВНИИГС. Скорость восходящего потока воды в таком осветлителе равна 0,14 *мм/сек*. Эти осадки периодически спускаются из осветлителя через шламоуплотнитель и после обезвоживания могут быть сожжены в смеси с каменным углем в топках котельных.

В результате этой первой операции снижение концентрации органических загрязнений в стоке достигает 25—35%. Интенсивность окраски падает в 8—10 раз, прозрачность возрастает. Перманганатная окисляемость при кипячении в щелочной среде уменьшается на 50—55%, окисляемость на холоде уменьшается на 50—60%. Однако после первичного осветления кислой смеси стоков вода все еще сильно загрязнена. Она интенсивно окрашена (порог разбавления до исчезновения окраски в слое 20 *см* от 1 : 2 000 до 1 : 500), щелочная перманганатная окисляемость при кипячении равна 480—550 *мг/л* O_2, вода содержит растворенные соли алюминия и двухвалентного железа.

Поэтому сток, прошедший первичный осветлитель, подвергается нейтрализации раствором известкового молока, после чего освобождается от выпавшего осадка во вторичном осветлителе, конструкция которого аналогична первичному. В результате из воды

удаляются не только нерастворимые гидроокиси, но вместе с ними осаждаются и адсорбированные высокомолекулярные вещества, ряд красителей, смолы.

После вторичного осветлителя окисляемость воды падает на 60—80%, интенсивность окраски не превышает 20—25% от окраски воды после первого осветлителя, т. е. снижается еще в несколько раз. Сток после вторичного осветлителя практически не содержит взвешенных веществ и не образует нового осадка при изменении pH, а также не дает отложений при стоянии. Для дополнительной гарантии от проскока в осветленный сток хлопьев осадка при каких-либо нарушениях работы осветлителя вода, вытекающая из вторичного осветлителя, пропускается через скорый водопроводный фильтр со скоростью 6—8 *м/час* (вместо песка лучше применять в качестве фильтрующего материала дробленый антрацит соответствующих фракций).

Как правило, осветленный в двух осветлителях и нейтрализованный сток анилино-красочного комбината, несмотря на описанную предварительную подготовку, содержит еще большое количество молекулярно растворенных органических загрязнений. Так, по данным полупроизводственных испытаний, проведенных на химическом комбинате, окисляемость осветленного и профильтрованного стока равна 200—400 *мг/л* O_2, а пороговое разбавление до исчезновения окраски достигает 1 : 50—1 : 500.

Профильтрованный сток направляется в адсорберы. Высокая концентрация органических веществ в воде требует большого удельного расхода активированного угля для окончательной доочистки стока. По данным полупроизводственных испытаний, удельный расход активированного антрацитного угля при очистке сточных вод химического комбината был равен 12—13 *кг/м*^{3} (или 10—12 *т* в сутки в масштабе промышленных очистных сооружений комбината). При такой большой ежедневной загрузке адсорберов и выгрузке из них насыщенного активированного угля применение для термической регенерации фильтров с неподвижным слоем адсорбента, работающих периодически, оказалось бы настолько трудоемкой задачей, что практическое использование такой технологии было бы нецелесообразным. К тому же при всяком случайном снижении качества осветления стока, поступающего в адсорберы, фильтрующий слой неизбежно быстро заиливался бы и адсорбер приходилось бы останавливать на промывку. Разумеется, при этом накапливалось бы большое количество загрязненных промывных вод, которые пришлось бы возвращать в адсорбционный цикл.

Поэтому нами был разработан метод применения активированного угля в адсорберах с флюидизированным (взвешенным) непрерывно обновляющимся слоем адсорбента. Применение этого метода к адсорбции органических веществ из сточных вод не только решает задачу непрерывной смены адсорбента в аппарате и предотвращения заиливания фильтрующего слоя, но и позволяет применять в адсорберах мелкие фракции активированного угля (0,2—0,5 *мм*). Это ускоряет достижение адсорбционного равновесия,

благодаря чему повышается степень использования емкости адсорбента.

Простейший адсорбер со взвешенным слоем активированного угля конструктивно аналогичен осветлителю с выносным шламоуплотнителем. Углеотделитель, устроенный так же, как и шламоуплотнитель, размещен на большей высоте от днища аппарата, чтобы обеспечить необходимую высоту взвешенного слоя адсорбента (около 3—4 *м*). Устройство аппарата понятно из схемы, приведенной на рис. 2. Активированный уголь подается шнеком в центральную трубу аппарата, куда и поступает сточная вода. Суспензия угля в стоке попадает через распределительную решетку в нижней части адсорбера во взвешенный слой адсорбента, создаваемый напором этого стока. Очищенная вода отделяется от слоя угля и собирается при помощи погружной перфорированной крестовины в верхней части аппарата. Избыток активированного угля по мере повышения уровня взвешенного слоя перетекает в углеотделитель, где оседает на дно. Из углеотделителя отработанный адсорбент может быть удален через задвижку благодаря давлению столба воды над ним.

Адсорбцию можно осуществлять в блоке из двух или трех аппаратов, включаемых последовательно, причем уголь переводится из аппарата в аппарат навстречу движению воды при помощи эжекторов, отсасывающих отработанный адсорбент из углеотделителей, как это показано на рис. 1. Выгруженный из углеотделителя первого по движению воды адсорбера отработанный активированный уголь направляется на установку для регенерации.

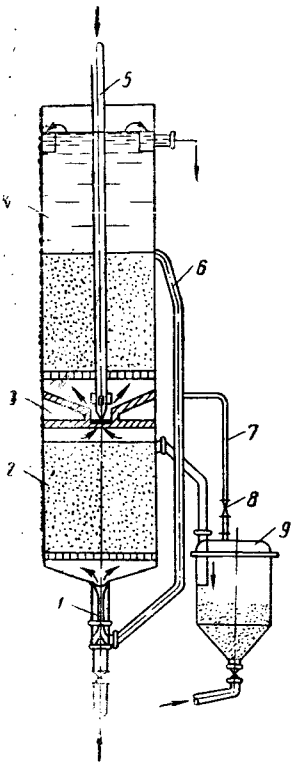
Более удобно вместо блока адсорберов пользоваться разработанным нами противоточным двухъярусным адсорбером (рис. 2), в котором осуществлен процесс движения очищаемой воды навстречу взвешенному слою адсорбента.

Суспензия активированного угля (20—25%) через центральную трубу *5* подается под распределительную решетку второго яруса аппарата, где смешивается с частично очищенной водой, выходящей из камеры первого яруса через горловину *3*. Над решеткой в камере второго яруса *4* уголь образует взвешенный слой. Очищенная вода отводится из верхней части аппарата через кольцевой желоб. Неочищенный сток поступает в нижнюю часть аппарата через эжектор *1*, который подсасывает избыток слоя активированного угля из камеры второго яруса по переливной линии *6*. Сточная вода, смешанная в эжекторе с частично насыщенным углем, проходит распределительную решетку и образует нижний взвешенный слой в камере первого яруса *2*.

Избыток взвешенного слоя отработанного активированного угля «переливается» в выносной углеуплотнитель *9*. Этот процесс усиливается эжектированием осветленной воды из уплотнителя через трубу *7* в переливную линию *6*. Из нижнего спуска углеуплотнителя отработанный активированный уголь отбирается на регенерацию.

Практически удобно осуществлять дозирование свежего акти-

вированного угля в центральную трубу аппарата в виде сухого порошка при помощи шнека. Одновременно в эту же трубу подается в соответствующем соотношении техническая или очищенная сточная вода, т. е. суспензия образуется в процессе самого дозирования.



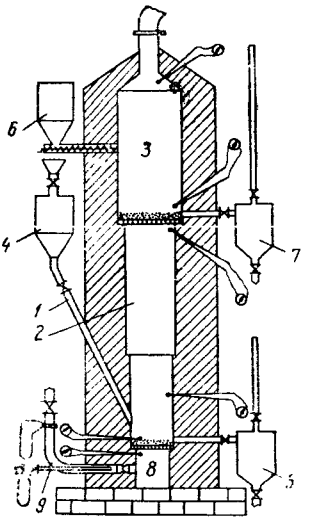


Рис. 2. Противоточный двухъярусный адсорбер со взвешенным слоем активированного угля

1 — эжектор; *2* — камера предварительной очистки стока взвешенным слоем адсорбента; *3* — переходная горловина с решеткой; *4* — камера доочистки стока взвешенным слоем адсорбента; *5* — труба для подачи суспензии адсорбента; *6* — линия отвода избытка адсорбента из верхней камеры в нижнюю; *7* — отвод воды из углеуплотнителя; *8* — регулирующий кран; *9* — углеуплотнитель

Преимущества двухъярусного противоточного адсорбера перед блоком одноярусных аппаратов заключаются прежде всего в том, что по сути два аппарата, расположенные один над другим, объединены общим дозирующим устройством и всегда работают синхронно; зона осветления в нижнем ярусе может быть резко сокращена; кроме того, роль углеуплотнителя верхнего аппарата выполняет нижняя камера двухъярусного адсорбера, что делает аппарат менее громоздким. Рециркуляция части воды из верхней камеры в нижнюю значительно повышает выделение взвешенного слоя и уменьшает вынос угля с водой. Применение противоточного двухъярусного адсорбера вместо одноярусного позволяет сократить расход активированного угля на 35—40%, что весьма существенно, учитывая относительно высокую его стоимость.

Эффект очистки сточных вод по описанной здесь технологической схеме виден из сопоставления некоторых основных показате-

лей степени загрязнения стока анилино-красочного комбината до полупроизводственных очистных сооружений и очищенного стока, вытекающего из адсорберов (табл. 1).

Таблица 1

Эффект обработки сточных вод анилино-красочного комбината на централизованной станции адсорбционной очистки стоков

Показатели	До очистки	После очистки	Снижение загрязнения в %
Запах	Интенсивный ароматических соединений	Без запаха	100
Взвешенные вещества в *мг/л*	6 000—10 000	Нет	100
pH	2—5	7,8	—
Щелочность в *мг-экв/л*	—	5,2	—
Перманганатная окисляемость в в *мг/л* O_2:			
в щелочной среде при кипячении	1 125	39,5	96,5
на холоде	853	5—7,7	99,1—99,4
Хлоропоглощаемость в *мг/л* Cl_2	—	4	—
Ароматические амины в *мг/л*		1	—
Фенолы в *мг/л*	—	0,27	—
Нитриты » NO_2^-	—	0,25	—
Нитраты » NO_3^-	—	Следы	—

Поглощение растворенного кислорода таким стоком лишь незначительно превышает соответствующую величину для речной воды. Приведенное в таблице значение хлоропоглощаемости также практически не превышает хлоропоглощаемости воды из водоема, причем хлорирование очищенной сточной воды не вызывает появления в ней «аптечного» запаха хлорфенола. Очищенная вода бесцветна.

Таким образом, в результате обработки стоков анилино-красочного комбината по централизованной схеме адсорбционной очистки получается вода, физико-химические показатели которой отвечают требуемому по нормам качеству вод, спускаемых в открытые водоемы. Поэтому величина допустимого сброса очищенных адсорбционным методом стоков в реку в основном определяется концентрацией минеральных солей (сульфатов и хлоридов) в сточной воде.

В качестве адсорбента наиболее пригодного для очистки стоков промышленности органического синтеза, в которых содержатся смеси веществ, имеющих молекулы, сильно различающиеся по размерам, мы выбрали активированный антрацит с размером частиц 0,2—0,5 *мм*. Преимущества активированного антрацита перед другими активированными углями заключаются в том, что при достаточной адсорбционной емкости (10—16% по фенолу и 10—12% по метиленовому синему) и относительно быстром установлении

адсорбционного равновесия антрацитовый активированный уголь обладает значительной механической прочностью в отношении истирания. Последнее особенно важно при работе со взвешенным слоем, в котором частицы материала интенсивно сталкиваются друг с другом. Кроме того, при приготовлении активированного антрацита непосредственно на предприятии дополнительных загрязненных стоков в процессе активации не образуется.

Процессы термической регенерации отработанного активированного угля и активации дробленого антрацита для пополнения потерь адсорбента в производственном цикле (в основном при регенерации) осуществляются совмещенно на специальной установке, разработанной Лабораторией химии и технологии воды ИОНХ АН УССР и Институтом использования газа АН УССР. Работа установки основана на принципе создания «кипящего» (взвешенного) слоя активируемого материала. Для активации и регенерации используется бескислородная смесь водяного пара и продуктов горения природного или карбюраторного газа, которая образуется в напорной топке печи.

Активация производится при температуре 900—950° в нижней камере двухъярусной печи, а регенерация адсорбента в верхней камере протекает при температуре 700—750°. Процесс активации антрацита длится около 3 час. Обгар антрацита при активации составляет 60%. Длительность термической регенерации активированного антрацита — около 0,75—1 часа, причем потери адсорбента при регенерации в среднем не превышают 10% за цикл. Благодаря совмещению процессов регенерации и активации в одной установке резко уменьшаются расходные нормы газа, пара и энергии. Результаты полупроизводственных испытаний установки на химическом комбинате показали, что стоимость материальных и энергетических затрат на 1 *т* такого адсорбента составляет всего около 10—11 руб., поскольку расходные нормы для производства 1 *т* регенерированного адсорбента с учетом компенсации потерь при регенерации равны:

антрацита	0,204 *т*
природного газа . .	1973 *м*³
пара	1,64 *т*
электроэнергии для подачи воздуха в печь .	30 *квт-ч*

Конструкция печи для одновременной активации и регенерации адсорбента показана на рис. 3.

Печь представляет собой шахту, разделенную керамическими решетками на три камеры. Нижняя часть — напорная топка *8*, где при помощи горелки *9* сжигается природный газ и продукты горения (не содержащие кислорода) смешиваются с водяным паром. Средняя камера печи *2* служит для активации дробленого антрацита, который образует кипящий слой на решетке под напором проходящей паро-газовой смеси. Загрузка дробленого антрацита из дозирующего бункера *4* в камеру производится по трубе *1*. Готовый активированный уголь «перетекает» в приемный бункер *5*, от-

куда после охлаждения выгружается и направляется на станцию адсорбции.

Влажный или подсушенный при помощи тепла отходящих газов до сыпучести (17—18%) отработанный адсорбент загружается при помощи дозирующего бункера *6* в камеру печи *3*, куда поступает газовая смесь из камеры активации.

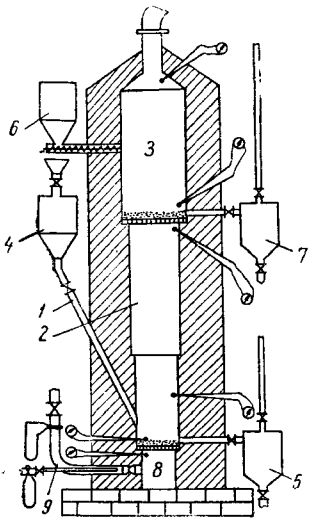


Рис. 3. Печь для активации антрацита и регенерации адсорбента

1 — подача дробленого антрацита в камеру активации; *2* — камера активации; *3* — камера регенерации; *4* и *6* — дозирующие бункера; *5* и *7* — выгрузные бункера; *8* — напорная топка; *9* — газовая горелка с подводом пара в тоннель сжигания

Так как температура верхнего реактора достигает 750°, влага из отработанного адсорбента испаряется почти мгновенно, причем значительная часть органических веществ десорбируется и разлагается в горячей паро-газовой смеси; остальные загрязнения крекируются в адсорбированном состоянии. Регенерированный адсорбент выгружается в приемный бункер *7*, где он охлаждается.

Отходящие газы из камеры регенерации, пройдя циклон, в котором осаждается пыль активированного угля, поступают в топку котла-утилизатора, где их тепло используется для получения пара.

Опыт работы полупроизводственной печи в течение полутора лет показал, что конструкция отличается высокой производительностью, простотой и удобством обслуживания.

Централизованная деструктивная адсорбционная очистка может быть применена для очистки сточных вод не только анилинокрасочного комбината, но и многих других отраслей органической химической промышленности, поскольку в основу технологии очистки стоков положены не специфические химические реакции, а такие общие физико-химические явления, как коагуляция и адсорбция. Оптимальные условия этих процессов (pH очищаемого стока, расход реагентов) должны быть, разумеется, установлены для каждого предприятия в зависимости от химической природы загрязнений сточных вод.

М. С. АГАЛАРОВ
(Азербайджанский научно-исследовательский институт по добыче нефти)

ОЧИСТКА НЕФТЕПРОМЫСЛОВЫХ СТОЧНЫХ ВОД ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ИХ ДЛЯ ЗАВОДНЕНИЯ НЕФТЯНЫХ ЗАЛЕЖЕЙ

Вода, используемая для заводнения нефтяных залежей, по установившимся требованиям не должна иметь посторонних механических примесей более 1 *мг/л* и не должна содержать нефть. Имеющиеся же на промыслах нефтепромысловые сточные воды всегда загрязнены относительно большим количеством нефти (около 300 *мг/л*) и нерастворенных примесей (около 400 *мг/л*).

Существующие методы механической очистки этих вод в нефтеловушках практически не могут удовлетворить указанным требованиям, поэтому после нефтеловушек они должны быть подвергнуты тщательной доочистке на специальных водоочистных установках.

Одна из таких установок была введена в эксплуатацию в 1956 г. на нефтепромыслах «Карадагнефть». Установка состоит из отстойных бассейнов, осветлителей, песочных фильтров, емкостей для очищенной воды и снабжена автоматическими контрольно-измерительными приборами.

Расчетная производительность установки —9 000 *м³/сутки*. Отстойники рассчитаны на пребывание в них сточных вод в течение 3 час.; линейная скорость фильтрации принята равной 5 *м/час*, объемная скорость фильтрации —100 *м³/час*. Расходы промывной воды приняты: на нижнюю промывку —10 *л/сек* на 1 *м²* площади фильтра, на верхнюю промывку —4 *л/сек* на 1 *м²*.

В отстойные бассейны водоочистной установки поступают сточные нефтепромысловые воды, прошедшие песколовку и нефтеловушку.

Отстоенная вода после смешения ее с коагулянтом поступает на осветлители, затем на песчаные фильтры и далее в емкости для очищенной воды.

В качестве химического реагента применяется сернокислое закисное железо. Оптимальная доза его, установленная лабораторным путем, равна 40 *мг/л*.

В период обследования установка работала с недогрузкой; на нее подавалось в среднем только 6 000 *м³/сутки* воды; остальные

3000 $м^3$ начнут поступать после окончания строительства насосной станции.

Сточные воды, поступающие на установку, представляют собой смесь пластовой воды с морской (50%).

Солевой состав сточных вод мало меняется во времени; так, например, удельный вес воды меняется от 1,0158 до 1,0187; увеличение минерализации воды отмечается в жаркие месяцы года. Состав по данным анализа проб воды, отобранных в период с 28 мая по 21 ноября 1958 г., следующий:

Удельный вес воды при 20°	1,0158—1,0187
Кальций Ca^{2+} в *мг/л*	190—286
Магний Mg^{2+} » »	396—493
Хлориды Cl^- » »	11 550—10 170
Сульфаты SO_4^{2-} » »	11 603—11 926
Бикарбонаты HCO_3^- » »	1 300—1 845
Карбонаты CO_3^{2-} » »	192—192
Нафтеновые кислоты $RCOO^-$ » »	618—92
Борная кислота » »	87—219
Соленость S_1 в %	84,98—88,4
Соленость S_2 » »	6,82—2,02
Щелочность » »	7,9—9,85
Нефть в *мг/л*	13,4—582
Механические примеси в *мг/л*	89,63—788,4

По своей характеристике сточные воды «слабожесткие», со второй соленостью от 2,02 до 6,82%. Вторая щелочность вод довольно значительна (от 8 до 10%).

Содержание нефти и механических примесей колеблется в широком интервале: нефти — от 13 до 582 *мг/л*, не превышая в среднем 300 *мг/л*; механических примесей — от 89 до 788 *мг/л*, не превышая в среднем 350 *мг/л*.

Такая неравномерность содержания нефти и механических примесей объясняется плохой эксплуатацией Лок-Батанского узла нефтеулавливания, который обслуживается этой установкой.

Содержание механических примесей и нефти в воде при ее отстаивании резко уменьшается. Так, количество нефти снижается с 474,7—582,4 *мг/л* до 28—43,6 *мг/л*, т. е. примерно на 93—94%. Количество механических примесей снижается с 89,6—835 до 25,2—157 *мг/л*, т. е. примерно на 72—81%.

После осветлителя содержание нефти не превышало 36,4 *мг/л*, а содержание механических примесей колебалось от 28 до 184 *мг/л*. После фильтров в очищенной воде нефти и механических примесей не обнаружено.

В качестве загрузочного материала для фильтров служил местный, так называемый кирмакинский, песок крупностью 0,25—0,5 *мм*. Первичная карбонатность песков была около 14%.

Данные о распределении нефти по высоте фильтров после длительной их эксплуатации приведены в таблице.

Глубина взятия пробы в *см*	Гранулометрический состав песка в %				Содержание нефти в%
	$d>0,5$	$d=0,5\div0,35$	$d=0,35\div0,25$	$d=0,25\div0,1$	
5*	0,1	46,3	53,6	0,9	0,622
5	0,1	18,5	76,5	4,9	0,1664
30*	14,1	82	3,6	0,3	0,1718
30	2,8	92,4	4,6	0,2	0,0792
60*	33,3	64,3	2,2	0,2	0,0612
60	34	64,8	1,1	0,1	0,0516

*До промывки фильтра

Как видно из таблицы, содержание нефти оказалось наибольшим в верхней части фильтра (на глубине 5 *см*) и составляло до промывки 0,6%; в нижней же части фильтра количество нефти не превышает 0,06%.

Содержание нефти в верхних слоях фильтра после его промывки резко (на 54—73%) снижается, однако полностью она не вымывается.

Необходимо отметить повышение карбонатности песка с 14 до 32%, за счет увеличения солей железа, а также карбоната кальция. Увеличение карбонатности песка ухудшает работу фильтров. В присутствии нефти отдельные зерна песка цементируются в относительно большие куски песчаника; наличие их в фильтре создает благоприятные условия для проскока нефти и механических примесей. Анализ такого сцементированного песчаника показал, что содержание в нем нефти достигает 1,9%.

При обследовании работы и налаживании технологического режима водоочистной установки имели место слабое хлопьеобразование при добавке коагулянта, повышенные скорости движения воды в осветлителе и вынос из него нерастворимых примесей, что приводило к ухудшению работы фильтров и к необходимости более частой их промывки.

За время эксплуатации установки (с 1956 г.) пропускная способность инжекционных скважин не уменьшилась.

Стоимость очистки 1 $м^3$ сточной воды не превышает 16 коп., в то время как очистка морской воды, содержащей лишь весьма незначительное количество механических примесей, обходится в 2—3 раза дороже.

Приведенные выше данные свидетельствуют о возможности эффективной очистки сточных нефтепромысловых вод и использования их для закачки в пласт.

К. В. ЩЕГОЛЕВ, Ю. А. ХАЙЛОВИЧ, А. С. КОЗЮРА
(УкрВодгео)

НАКОПИТЕЛЬ ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОКОВ КАК СРЕДСТВО ЗАЩИТЫ ВОДОЕМОВ

Очистка промышленных сточных вод перед их выпуском в водоем является надежным средством защиты водоема от вредного воздействия стоков. Наряду с этим существует еще целый ряд мероприятий, применение которых позволяет избежать загрязнения водоема.

Эти мероприятия можно разделить на две группы: первая — это мероприятия, осуществляемые на производстве, где образуются загрязненные сточные воды, и вторая — мероприятия по использованию местных природных возможностей.

К числу мероприятий, осуществляемых на производстве, относится изменение технологических процессов производства или замена аппаратуры, применение водооборота, утилизация полезных веществ из сточных вод и др., целью которых является уменьшение количества и степени загрязненности сточных вод. К мероприятиям второй группы относятся:

а) спуск сточных вод без очистки при соответствующем разбавлении в водоемы достаточной мощности;

б) использование загрязненных промышленных стоков для сельскохозяйственного орошения;

в) закачка промышленных стоков в глубокие подземные горизонты;

г) естественное испарение концентрированных сточных вод;

д) аккумуляция загрязненных сточных вод, очистка которых по различным причинам не может быть осуществлена, в нефильтрующем накопителе. Накопитель опорожняется регулируемым сбросом в реку в период паводка при соответствующем разбавлении промышленных стоков паводочной водой.

В настоящем сообщении излагаются результаты длительной эксплуатации первого в СССР накопителя загрязненных промышленных стоков на Рубежанском химическом комбинате.

В 1937 г. К. В. Щеголев предложил аккумулировать загрязненные органическими и минеральными веществами промышленные сточные воды РХК, для которых не разработаны способы очистки, в нефильтрующем накопителе с тем, чтобы в паводок осуществлять

их выпуск в р. Сев. Донец при большом разбавлении речной водой.

Возможность проведения такого мероприятия в условиях РХК определялась следующим: Сев. Донец, как и все реки степной полосы, отличается сильным колебанием расхода в течение года. На протяжении 2 месяцев весеннего паводка расход составляет от 65 до 80% годового расхода. Следовательно, в период паводка, когда речная вода загрязнена взвешенными веществами и ее использование весьма ограниченно, по реке проносится основное количество всего годового стока, которое может служить для разбавления сточных вод.

Накопитель РХК был пущен в эксплуатацию в 1939 г. Полезный объем с учетом испарения — до 700 тыс. $м^3$. Без испарения полезный объем составляет 600 тыс. $м^3$.

Накопитель расположен на левом берегу р. Сев. Донец на пойменной части и представляет собой участок площадью 13 *га*, окруженный валом высотой до 6 *м*.

В теле обвалования расположены две насосные станции. Одна из них — приемная—работает круглый год и перекачивает загрязненные стоки из приемной емкости в накопитель, другая — откачивающая — работает только в период паводка и откачивает воду из накопителя в реку через специальное водосбросное сооружение. Последнее представляет собой трубопровод протяженностью до 2—3 *км*, заканчивающийся распределительным устройством, погруженным в реку. Эта часть трубопровода снабжена рядом патрубков, выводящих сточную воду в реку в нескольких точках, что способствует быстрому и полному смешению сточной воды с речной.

Накопитель состоит из двух секций, при необходимости сообщающихся друг с другом. Накопитель был разделен на секции для возможности периодического удаления осадка. Однако практика многолетней эксплуатации показала отсутствие отложений в сколько-нибудь заметных количествах.

Был принят кислотный режим работы, т. е. в накопитель направляются только кислые сточные воды. Это вызывает необходимость применять специальное защищенное оборудование. Однако ввиду того, что защищенные насосы требуемой производительности промышленностью не выпускаются, в откачивающей насосной установлены обычные насосы, что вынуждает менять рабочие колеса после каждого опорожнения. После окончания опорожнения накопителя все трубопроводы промываются чистой водой и насосная станция водосброса консервируется до следующего опорожнения. После заполнения накопителя был проведен годичный цикл исследований по изучению фильтрации из накопителя.

Изучался состав грунтовых вод, для чего закладывались скважины и шурфы на пути следования подземных потоков. Проведенные исследования показали, что состав грунтовых вод не изменился, что свидетельствует об отсутствии видимой фильтрации.

Началу опорожнения накопителя предшествует проведение подготовительных работ.

В первую очередь для выяснения состава исследуют пробы воды из накопителя. Для этого производят отбор проб с разных точек у поверхности и у дна. Необходимое разбавление определяют по показателю состава воды, требующему наибольшего разбавления (для воды накопителя РХК — по показателю запаха воды). Для определения величины разбавления использовали паводочную воду. Было установлено, что речная вода в паводок обладает свойством адсорбировать тончайшими взвешенными частицами растворенные в сточной воде загрязнения, сообщающие запах, привкус и окраску. Так, например, если для исчезновения запаха ароматических веществ вода накопителя нуждается в разбавлении водой водопровода в 2 000 раз, то при применении в качестве разбавителя речной паводочной воды тот же эффект исчезновения запаха достигается уже при разбавлении в 500 раз. Это обстоятельство имеет большое практическое значение и лишний раз свидетельствует в пользу сброса сточных вод в период паводка.

Поскольку состав воды накопителя в разные годы различен, требовалось ежегодное определение необходимого разбавления.

Полученную эмпирическим путем величину разбавления обычно увеличивали почти вдвое для создания определенных гарантий безопасности выпуска стоков в реку. Практически принимали разбавление в 1 000—2 000 раз.

Исходя из этой величины и сообразуясь с прогнозом паводка, составляли график опорожнения с таким расчетом, чтобы весь объем накопителя был выпущен в реку в первой половине паводка, до прохождения максимума. В случае маловодного паводка можно использовать и вторую половину его, но этого желательно по возможности избегать.

К опорожнению приступают только в паводок после вскрытия реки и освобождения ее от льда, когда прозрачность речной воды понижается и расход реки резко возрастает.

Сброс сточных вод регулируют в строгом соответствии с заданным разбавлением с помощью задвижки, устанавливаемой после насосов. Расход промышленных стоков устанавливают по показанию расходомеров. Количество выпущенной из накопителя воды контролируют как по расходомерам, так и по изменению уровня воды в накопителе. Ежедневно проводимый замер фактического расхода реки позволяет выдерживать заданное разбавление.

На протяжении всего периода опорожнения не менее одного раза в сутки производят отбор проб речной воды в пунктах выше и ниже места выпуска стоков из накопителя. Отбирают по шести проб: в пяти точках у поверхности по направлению от одного берега к другому и одну — на середине реки у дна. В отобранных пробах производят на месте определение pH, углекислоты и растворенного в воде кислорода. Остальные определения производят в лаборатории.

Сопоставление данных анализа проб речной воды в обоих пунктах позволяет проследить за влиянием на качество речной воды сточных вод, спускаемых из накопителя.

Как показали многолетние исследования состава речной воды, регулируемый сброс вод накопителя не вызывает сколько-нибудь заметных изменений в качестве речной воды, которые могут быть установлены современными методами анализа.

Следовательно, величина фактического разбавления настолько значительна, что устраняется всякое заметное влияние стоков накопителя на качество речной воды.

Проведенные специальные исследования Украинского научно-исследовательского института рыбного хозяйства подтвердили отсутствие заметного влияния стоков на ихтиофауну реки.

Небезынтересно отметить, что в отдельные годы из реки в 30 *км* ниже места выпуска стоков из накопителя осуществлялся 1-м Донецким водопроводом забор воды для централизованного водоснабжения. При этом, как по нашим данным, так и по данным Донбассводтреста, никакого ухудшения качества речной воды не отмечалось.

За время эксплуатации накопитель оправдал себя как средство защиты р. Сев. Донец от отрицательного воздействия промышленных стоков РХК.

С учетом этого нами, по просьбе быв. Министерства химической промышленности, даны обоснованные рекомендации по строительству накопителей загрязненных промышленных стоков, опорожняемых в паводок, для Тамбовского и Березниковского анилино-красочных заводов. Оба накопителя закончены строительством и пущены в эксплуатацию. Накопитель Тамбовского анилино-красочного завода после частичного заполнения был в период весеннего паводка 1958 г. под нашим руководством успешно опорожнен в р. Цну.

По нашим рекомендациям, на одном из химических заводов Китайской Народной Республики запроектирован накопитель загрязненных промышленных стоков, опорожняемый в паводок.

Таким образом, итоги многолетней эксплуатации накопителя РХК свидетельствуют, что с помощью накопителей можно успешно защитить водоем от загрязнений промышленными сточными водами при использовании огромных паводочных расходов речной воды.

Роль накопителей особенно возрастает при направлении в них стоков новых производств, для которых еще не разработаны методы очистки. По мере их изучения и разработки методов очистки эти стоки из сброса в накопитель изымаются и направляются на очистные сооружения, а в накопитель подаются новые сточные воды.

Применение такого мероприятия дает значительный выигрыш во времени при вводе в эксплуатацию новых производств, для стоков которых необходима разработка методов очистки.

М. ЭФФЕНБЕРГЕР
(Научно-исследовательский институт водного хозяйства, Прага)

КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОЕ МИКРООПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА В СТОЧНЫХ ВОДАХ

Одним из критериев, употребляемых для классификации сточных и речных вод, является химическая потребность в кислороде (ХПК). Обычно применяемый перманганатный метод неточен, и потому делаются попытки заменить его окислением органических веществ двухромокислым калием. Однако полного окисления органических веществ ни при одном из этих способов не достигается; поэтому численное значение химического потребления кислорода является только условной величиной. Некоторые специалисты предлагают заменить определение ХПК определением органического углерода.

Такое предложение было сделано на втором рабочем заседании специалистов по анализу фенолов и фенольных сточных вод Чехословакии, Польши и Германской Демократической Республики, состоявшемся в Варшаве в сентябре 1958 г.

В ряде случаев от определения органического углерода отказывались из-за того, что оно требует много времени и довольно сложно. Целью нашей работы являлось устранить, хотя бы частично, эти недостатки.

Принцип определения органического углерода базируется, как известно, на окислении органических веществ и аналитическом определении количества образующегося углекислого газа. Окисление проб воды сжиганием в токе кислорода или воздуха нецелесообразно. Сначала нужно выпариванием большого количества воды получить сухой остаток, который употребляют для анализа. Само выпаривание занимает много времени. Кроме того, при выпаривании могут улетучиться соединения, которые кипят при низких температурах, что повлияет на точность получаемых результатов. Поэтому мы рекомендуем проводить окисление в жидкой фазе по описанному ниже способу.

Вначале мы занимались выбором подходящей методики определения малых количеств углекислого газа [1]. В классическом элементарном анализе для абсорбции углекислого газа применяется калиаппарат с раствором едкого калия. Наполненный калиаппарат взвешивают до и после определения. Калиаппарат весит приблизительно 60—80 *г*. При малом количестве углерода в пробе по-

лучаются большие ошибки в результатах. Более точные данные достигаются при употреблении аскарита (натронный асбест), которым наполняется небольшая U-образная трубка. Количество поглощенного углекислого газа также определяется взвешиванием до и после реакции. Вес наполненной U-образной трубки можно снизить до 30—40 *г*. Взвешивание и в этом случае производят дважды. Существенное ускорение определения достигается поглощением углекислого газа в растворе гидроокиси бария с последующим титрованием соляной кислотой. Однако даже при очень большой осторожности получаются значительные ошибки при отмеривании раствора гидрата окиси бария за счет углекислого газа, поступающего из атмосферы лаборатории. Иногда рекомендуют производить титрование под слоем масла, но это очень усложняет работу.

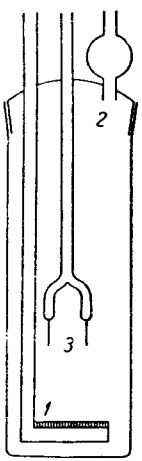


Рис. 1. Схема поглотительного сосуда

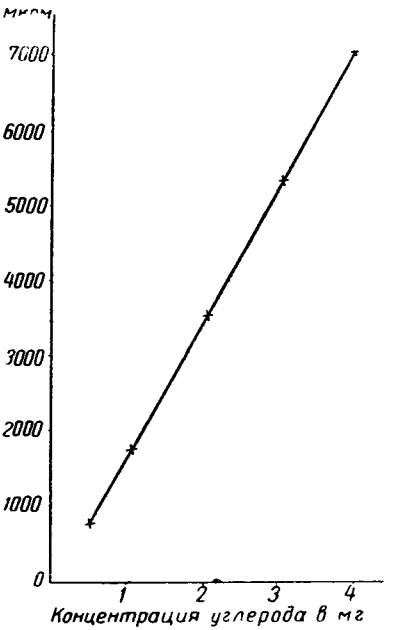


Рис. 2. Калибровочная кривая для концентраций углерода от 0 до 4 *мг*

Поглощение углекислого газа мы проводили раствором гидроокиси бария. Но количество углекислого газа мы определяли по изменению электропроводности поглотительного раствора до и после поглощения CO_2. Кроме того, измеряя электропроводность, можно следить за ходом процесса окисления. При этом предполагается, что в узких пределах концентрации она прямо пропорциональна удельной электропроводности [5, 6, 7].

Измерение электропроводности раствора гидроокиси бария было проведено кондуктоскопом чехословацкого производства. Прибор работает по принципу мостика Уинстона; источником тока служит ламповый осциллятор, имеющий 5 000 пер/сек. В этот мостик включен ламповый усилитель с нулевым индикатором. Схема поглотительного сосуда приведена на рис. 1. Он представляет собою широкую пробирку с плоским дном диаметром 30 *мм*, высотой 100 *мм*. Сосуд прикрыт притертой крышкой через которую проходят трубка для очищенного воздуха, поступающего из реакционной колбы *1*, трубка для

удаления воздуха *2* и электрод *3*. Трубка, подводящая очищенный воздух, достигает дна сосуда и снабжена фильтросом Г2 (средней плотности). Электрод для измерения электропроводности состоит из двух платиновых пластинок площадью 1 *см*^{2} с расстоянием между ними в 1 *см*. Пластинки — блестящие, не платинированные, чтобы на них не осаждался углекислый барий. В поглотительный сосуд помещают 40 *мл* поглотительного раствора. Для получения более точных результатов определения нужно включать два поглотительных сосуда последовательно и измерять изменение электропроводности в обоих. Для этого целесообразно применять двухполюсный переключатель.

Абсорбционный раствор гидроокиси бария с концентрацией 0,02 н. был приготовлен из препарата фирмы Кальбаум. Навеска в 3,2 *г* кристаллического $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ растворялась в 1 *л* воды. Стандартный раствор для калибрования прибора был приготовлен растворением 8,33 *г* углекислого калия ($KHCO_3$, молекулярный вес 100,12) в 1 *л* дистиллированной воды. 1 *мл* этого раствора соответствовал 1 *мг* углерода.

Калибрование прибора производилось при помощи микробюретки, вмонтированной в верхнюю часть реакционной колбы, из которой в колбу вливался стандартный раствор. В реакционной колбе находилось 25 *мл* серной кислоты, разбавленной 1 : 3. Углекислый газ был удален из раствора кипячением и пропусканием очищенного воздуха и поступал в сосуд, содержащий раствор гидроокиси бария. Для проверки точности измерения была составлена калибровочная кривая для концентраций от 0 до 4 *мг* углерода (рис. 2).

При измерении были получены величины, приведенные в таблице (начальное сопротивление w_0 было равно 123 *ом*).

Количество углерода в *мг*	Конечное сопротивление w в *ом*	Разница в электропроводности в 1/*мком*
0,5	136	780
1	157	1 760
2	217	3 520
3	354	5 310
4	880	6 990

При определении количества углерода (поглощенного углекислого газа) нет необходимости составлять калибровочную кривую.

Вычисление можно производить по формуле

$$a = k \frac{w_0 - w}{w_0 w},$$

где a — количество поглощенного углекислого газа (углерода) в *мг-экв;*

w_0 — начальное сопротивление поглотительного раствора в *ом;*

w — конечное сопротивление поглотительного раствора в *ом;*

k — постоянная, характеризующая измерительный прибор.

Постоянная k определяется по определенному количеству стандартного раствора измерением величин w_0 и w. Измерение проводится не менее 3 раз. Измеренные величины w_0 и w, известное количество углерода a подставляем в приведенную формулу и вычисляем константу k. Ввиду того что определение производится

вычислением, а не при помощи калибровочной кривой, начальное сопротивление поглотительного раствора w_0 не должно быть всегда одно и то же. Поэтому в одном сосуде можно произвести определение нескольких проб. Все измерения электропроводности должны быть проведены при постоянной температуре. Поглотительный сосуд должен находиться в водяной бане, которую подогревают ультратермостатом или же каким-нибудь другим способом. Температура $25 \pm 0{,}1°$ оказалась наиболее выгодной. Естественно, что и постоянная k должна быть определена при этой же температуре.

Предлагаемая методика дает большую экономию времени и более точные результаты, чем применяемые до сих пор весовые или же объемные методы. Кроме того, при окислении углерода до углекислого газа можно следить за ходом процесса окисления вещества. Если величина сопротивления становится постоянной, то окисление нужно закончить.

Количество взятой для анализа пробы можно изменять в зависимости от концентрации поглотительного раствора, его количества и расстояния между электродами. Кондуктометрическое определение дает, кроме того, экономию реактивов (серной, фосфорной и хромовой кислот), так как для анализа они требуются в очень малых количествах.

В дальнейшем было исследовано окисление персульфатом калия по Гертнеру и Ивековичу [4] и окисление хромовой кислотой в присутствии серной и фосфорной кислот.

Окисление этими методами было проведено на чистых препаратах и на пробах сточных вод в шламе. Показатели окисления чистых препаратов (глюкоза, сахароза, щавелевая кислота, натриевая соль этилендиаментетрауксусной кислоты, фенол, пирокатехин, резорцин, мочевина и аланин) обоими методами были очень хорошие (за исключением аланина) и практически соответствовали теоретически рассчитанным.

При определении органического углерода городских сточных вод и шлама персульфатным методом результат был на 30% ниже, чем с хромовой кислотой. Результаты окисления проб фенольных вод (генераторные сточные воды и воды от производства газа) обоими методами были практически одинаковы, но окисление персульфатом протекало значительно медленнее.

Чтобы снизить объем воды в реакционной смеси, при приготовлении хромовой смеси вместо фосфорной кислоты добавлялся твердый фосфатный ангидрид [1].

В заключение приведем краткое описание хода определения, который является наилучшим. Прибор для окисления состоит из промывалки с 50%-ным раствором едкого калия и колонки, наполненной аскаритом для устранения углекислого газа из воздуха, реакционной колбы емкостью 250 *мл* с насадкой, через которую поступает жидкость, и обратного холодильника. Воздух по удалении углекислого газа пропускают через реакционную колбу, причем он обогащается водяным паром, углекислым газом и загрязнениями. Далее он проходит через три поглотительных сосуда, последова-

тельно соединенных между собой. Первый сосуд наполняют кислым раствором иодистого калия для поглощения хлора, второй — 20%-ным раствором серноватистокислого натрия для поглощения паров иода, увлеченного газами из первого поглотителя, третий поглотитель — серной кислотой для удаления водяных паров. За этими поглотителями следуют одна или две поглотительных колбы для улавливания CO_2.

Вначале через прибор пропускают воздух, очищенный от углекислого газа, в течение примерно 15 мин. со скоростью 2—3 пузырька в 1 сек. Далее измеряют начальное сопротивление w_0 поглотительного раствора до реакционной колбы, затем через воронку вливают анализируемую сточную воду, которая должна содержать приблизительно 4 *мг* углерода, прибавляют 5 *мл* окислительной смеси (340 *г* хромового ангидрида и 100 *г* фосфорного ангидрида растворяют в 400 *мл* дистиллированной воды, не содержащей углекислого газа) и 25 *мл* смеси фосфорной и серной кислот (100 *г* фосфорного ангидрида растворяют в 1 *л* концентрированной серной кислоты). Если объем смеси оказался больше 50 *мл*, то добавляют концентрированную серную кислоту из расчета 2 *мл* на 1 *мл* воды. Затем реакционную смесь нагревают до кипения при постоянном пропускании воздуха. Ход окисления контролируют кондуктометрически.

По окончании окисления еще в течение 10 мин. пропускают воздух и затем измеряют конечное сопротивление w абсорбционного раствора.

Так определяют общее содержание углерода (неорганического и органического). Неорганический углерод может быть определен отдельно обработкой пробы несколькими каплями концентрированной серной кислоты. Определение производят совершенно так же, при помощи того же прибора. Чистоту реактивов следует проверить проведением контрольного определения. При применении указанного метода полное окисление проб газогенераторных сточных вод продолжается 30—40 мин. от начала кипения. При определении углерода протеинов и жиров городских сточных вод смесь нужно кипятить не менее 1 часа.

Работы по применению кондуктометрического определения углерода будут и далее продолжены. Особое внимание будет уделено возможности автоматизации регистрации получаемых результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Effenberger M., Kazdova Г., Cs. hygiena, 3, 235, 1958.
2. Fryxell R. E., Anal. Chem., 30, 273, 1958.
3. Gardner K., Rowland W., J. Thonas H., Analyst, 75, 173, 1950.
4. Gardner A., Ivekovic H., Z. Anal. Chem., 142, 36, 1954.
5. Ivekovic H., Polak V, Montsh, 86, 485, 1955.
6. Noll C. A., Polsky J. W., T. A. P P, I, 39 51, 1956.
7. Sandera K., Konduktometric, CsAv, Praha, 1957.

П. ГОФМАНН

(Водохозяйственный научно-исследовательский институт Прага — Подбаба)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МЫШЬЯКА В ВОДЕ

Мышьяк не принадлежит к обычным элементам, с которыми мы часто встречаемся при анализе воды, но определение его очень важно, поскольку он оказывает большое влияние на жизнедеятельность организма. Соединения мышьяка обладают, с одной стороны, лечебными свойствами (богатые мышьяком минеральные воды), а с другой — токсическими (в больших концентрациях). Поэтому аналитическим методам определения мышьяка уделяется большое внимание, о чем свидетельствует ряд работ, посвященных этому вопросу.

Большинство методов определения мышьяка заключается в восстановлении мышьяковых соединений до мышьяковистого водорода, который и определяется.

Восстановление мышьяка до мышьяковистого водорода производится в серной или соляной кислоте цинком [8, 13, 15, 16, 17, 18] или алюминием [11] при точно определенных условиях: концентрации, температуре и времени проведения восстановления.

Для последующей обработки полученного мышьяковистого водорода существует ряд способов. Одним из наиболее старых способов является разложение мышьяковистого водорода в нагретой трубке. Количественное определение производится по величине возникшего пятна мышьяка [1, 2, 3, 4] или объемным методом—с раствором иодата после растворения мышьякового зеркала в растворе хлористого иода в соляной кислоте [5].

Наиболее широко применяются колориметрические методы, основанные на измерении интенсивности цветных пятен, возникающих при прохождении мышьяковистого водорода через бумагу, пропитанную нитратом серебра [6, 7, 8], хлоридом [9, 10, 11, 12, 13] или бромидом ртути [14, 15, 16]. Эти методы очень чувствительны (чувствительность выражается в микрограммах мышьяка во взятых количествах пробы).

Для колориметрического определения мышьяковистого водорода оказался также применимым метод, в котором мышьяковистый водород поглощается раствором бромата натрия, а затем мышьяк переводят в синий мышьяково-молибденовый комплекс, который и колориметрируется [18]. Этот метод приведен в американских стандартных методах анализа воды [17]. Можно также

поглощать AsH_3 пиридиновым раствором диэтилдитиокарбамата серебра [19], с которым он образует красное комплексное соединение. Этот метод был проверен в нашем институте применительно к анализу воды и дал очень хорошие результаты.

Из остальных методов надо упомянуть нефелометрический, заключающийся в восстановлении мышьяковых соединений гипофосфитом до элементарного мышьяка [20]. Этот метод пригоден для определения мышьяка в пределах 10—80 *мкг*.

Очень чувствительным является количественное определение мышьяка, основанное на измерении радиоактивного излучения изотопа мышьяка, получаемого действием медленных нейтронов [21]. Этот метод был применен в Англии для определения мышьяка в морской воде.

Мы исследовали полярографический метод определения мышьяка.

Полярографически активным является только трехвалентный мышьяк. Его полярографические свойства сложны, и до сих пор не выяснены значения электродных потенциалов, отвечающих отдельным полярографическим волнам.

В кислой среде мышьяк дает три-четыре полярографические волны, которые по своей форме отличаются одна от другой при различных значениях pH и при использовании разных электролитов. Для определения мышьяка применялись следующие среды: соляная [22], серная и азотная кислоты [23], смесь соляной и фосфорной кислот [24], смесь винной и фосфорной кислот [25]. Для определения мышьяка в минеральных водах применяется метод, в котором фоном служит соляная кислота [29].

Для количественного определения мышьяка полярографическим методом хорошо выраженные волны трехвалентного мышьяка получаются в среде сегнетовой соли при $pH = 4 \div 5$ [26].

Анодная волна, соответствующая окислению трехвалентного мышьяка до пятивалентного, также используется для определения [27]. Фоном служит едкий калий.

Полярографические методы определения мышьяка в кислой среде очень чувствительны. Однако плохо выраженные полярографические волны мышьяка не гарантируют достаточной точности определения [28].

Остальные методы, пригодные для анализа продуктов с высоким содержанием мышьяка, не дают требуемой чувствительности.

Мы ставим своей целью отыскать такую полярографическую среду, в которой при максимальной чувствительности метода была бы гарантирована высокая точность. Предварительные опыты показали, что винная кислота, примененная в качестве электролита, хорошо удовлетворяет этим требованиям.

Трехвалентный мышьяк дает в винной кислоте три полярографические волны. Потенциал полуволны первой из этих волн находится в пределах от —0,57 до —0,6 *в* по отношению к насыщенному каломельному электроду (НКЭ), второй волны — в пределах от 0,71 до 0,74 *в* по отношению к НКЭ. Обе эти величины зависят от концентраций электролита и мышьяка в растворе (табл. 1).

Таблица 1

Потенциал полуволн по отношению к НКЭ при концентрации электролита

Молярная концентрация мышьяка	0,5 м. винная кислота		2 м. винная кислота	
	1-я волна	2-я волна	1-я волна	2-я волна
$2 \cdot 10^{-5}$	—0,602	—0,729	—0,576	—0,714
$6 \cdot 10^{-5}$	—0,6	—0,735	—0,574	—0,724
$1,4 \cdot 10^{-4}$	—0,598	—0,741	—0,573	—0,728
$2,4 \cdot 10^{-4}$	—0,595	—0,744	—0,571	—0,735

Малая разность значений полуволновых потенциалов обеих волн приводит к тому, что горизонтальный участок волны диффузионного тока плохо выражен. Поэтому определение высоты первой и второй волн затруднительно, особенно при работе в растворах с малой концентрацией винной кислоты. В более концентрированных растворах электролита (2 м. раствор винной кислоты) условия измерения лучше, но и в этом случае не гарантируется высокая точность измерения высоты волны.

Горизонтальный участок диффузионного тока второй волны хорошо измеряется при низких концентрациях мышьяка, когда диффузионный ток после достижения установленной величины понижается, и на кривой появляется перегиб, похожий на полярографический максимум. Этот ход полярографической кривой может быть вызван комплексным электродным действием, однако до сих пор не получил точного объяснения. Для аналитического его использования очень важно, что это явление полностью воспроизводимо и на нем не отражается присутствие других веществ, находящихся в анализируемой воде.

Высота обеих полярографических волн является линейной функцией концентрации мышьяка только в растворах определенной концентрации электролита. Прямая, выражающая эту зависимость, не проходит, однако, через начало координат (рис. 1 и 2).

Высота первой и второй волн понижается с возрастанием концентрации электролита. Это явление, однако, не мешает количественному определению, если придерживаться всегда одинаковых условий.

Третья полярографическая волна мышьяка отчетливо видна только на кривой, полученной в разбавленном растворе винной кислоты. С повышением концентрации последняя волна подавляется, и в 2 м. растворе винной кислоты у потенциала третьей волны наблюдается незначительное повышение тока в присутствии малого количества мышьяка и растянутая, плохо развитая волна в присутствии больших количеств мышьяка. Поэтому третьей волной пользоваться нельзя.

Из приведенных выше данных можно вывести, что для определения мышьяка следует пользоваться только первыми двумя волнами кривой, т. е. определять сумму высот первой и второй волн.

Хорошо развитое нижнее плато первой волны и верхнее плато второй волны являются гарантией точного измерения суммарной высоты обеих волн при очень низких концентрациях мышьяка. Наилучшую форму имели волны, полученные в 2 м. растворе винной кислоты. В этой среде суммарная высота обеих волн настолько велика, что вполне гарантирует достаточную чувствительность опре-

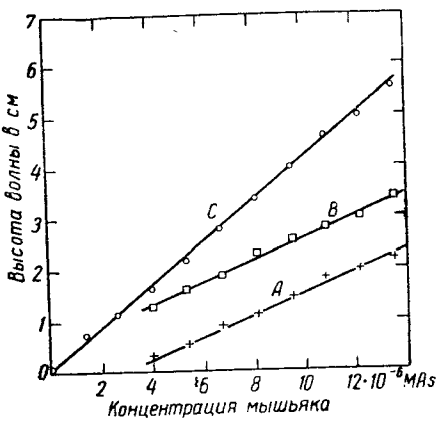


Рис. 1. Зависимость высоты первой волны мышьяка *A*, второй волны *B* и суммарной высоты волны *C* от концентрации мышьяка. Полярографирование в 2 м. растворе виинои кислоты

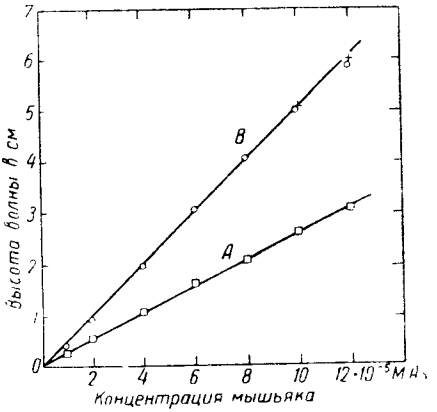


Рис. 2. Зависимость высоты волны *A* и суммарной высоты волны *B* от концентрации мышьяка в 2 м. растворе виниой кислоты

деления. Зависимость высоты обеих волн от концентрации мышьяка является линейной в широком пределе концентрации. Этим методом можно определять мышьяк в концентрациях от $1 \cdot 10^{-6}$ до $1{,}2 \cdot 10^{-4}$ м.

Далее мы исследовали влияние на точность определения мышьяка веществ, присутствующих непосредственно в испытуемой воде либо вводимых при концентрировании мышьяка выпариванием или осаждением совместно с гидроокисью железа.

Прямое определение мышьяка предложенным методом можно проводить в питьевых и минеральных водах, в большинстве поверхностных вод, а также в сточных водах, не содержащих больших количеств органических веществ.

Присутствие органических веществ при малых концентрациях мышьяка отражается на полярографической кривой повышением тока при потенциале суммарной волны мышьяка. При высокой чувствительности гальванометра метод становится неточным. Во всех случаях, когда в сточных водах содержится много органических веществ, их надо предварительно удалять обработкой серной и азотной кислотами. Этим способом следует обрабатывать и осадок гидроокиси железа, который был получен при выделении мышьяка соосаждением с $Fe(OH)_3$ из воды, значительно загрязненной органическими веществами. После этой операции нужно пере-

вести мышьяк в полярографически активную трехвалентную форму восстановлением сернокислым гидразином, а серную кислоту нейтрализовать добавлением карбоната натрия.

Далее определялось влияние железа, которое часто присутствует в испытуемой воде, а также вносится в больших количествах при соосаждении мышьяка с гидроокисью железа. Трехвалентное железо не оказывает влияния на определение, если его содержание не превышает содержание мышьяка более чем в 20 раз. При больших количествах трехвалентного железа определение мышьяка становится невозможным. Чтобы устранить мешающее влияние железа, его восстанавливают гидразинсульфатом. Двухвалентное железо не отражается на определении мышьяка и при большом избытке.

Влиянием сульфата натрия, получаемого от нейтрализации серной кислоты (примененной для разрушения органических веществ), можно пренебречь, если все анализы проводятся в одинаковых условиях.

Для определения влияния некоторых других катионов были измерены потенциалы полуволны этих элементов в 2 м. растворе винной кислоты (табл. 2).

Таблица 2

Элемент	Полуволновой потенциал в *в* по отношению к НКЭ	Элемент	Полуволновой потенциал в *в* по отношению к НКЭ
As^{3+}	— 0,57	Pb^{2+}	—0,4
Sn^{2+} — анодная волна	— 0,72	Ni^{2+}	—1,03
катодная волна	— 0,117	Fe^{3+}	—
	—452	Fe^{2+}	—
Sb^{3+}	— 0,435	Al^{3+}	—
Bi^{3+}	— 0,4	Mn^{2+}	—
Cu^{2+}	— 0,03	Co^{2+}	—
Zn^{2+}	— 1	Cr^{3+}	—
Cb^{2+}	— 0,574		

Было установлено, что из исследованных элементов определению мышьяка мешает только кадмий. В присутствии сурьмы, свинца, олова искажается первая волна мышьяка, но для определения можно использовать вторую волну, правда, с меньшей точностью определения. Трехвалентное железо, висмут и медь мешают определению мышьяка в том случае, если их количество превышает в 20 раз содержание мышьяка. Определению не мешают: двухвалентное железо, цинк, алюминий, марганец, никель, кобальт, хром, натрий, калий, кальций и магний. Большинство обычно присутствующих в воде анионов также не влияет на определение мышьяка.

Для определения мышьяка в виннокислой среде предлагается такой ход анализа: к 25—1 000 *мл* испытуемой воды прибавляют раствор хлористого натрия и пробу выпаривают на водяной бане; остаток обрабатывают 1 *мл* концентрированной серной кислоты.

Если необходимо разрушение органических веществ, то добавляют 0,5 *мл* концентрированной азотной кислоты и выпаривают медленно на песчаной бане до появления белого дыма.

При выделении мышьяка адсорбцией его осадком гидроокиси железа растворяют осадок в малом количестве серной кислоты. Если присутствуют органические вещества, то их разрушают выпариванием с серной и азотной кислотами, как описано выше.

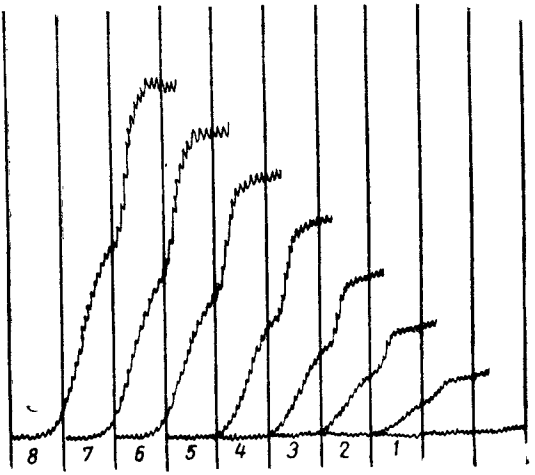


Рис. 3. Калибрационная полярограмма для концентраций от 0—70 *мкг* мышьяка в 10 *мл* полярографического раствора. Электролит — 2 м. раствор винной кислоты

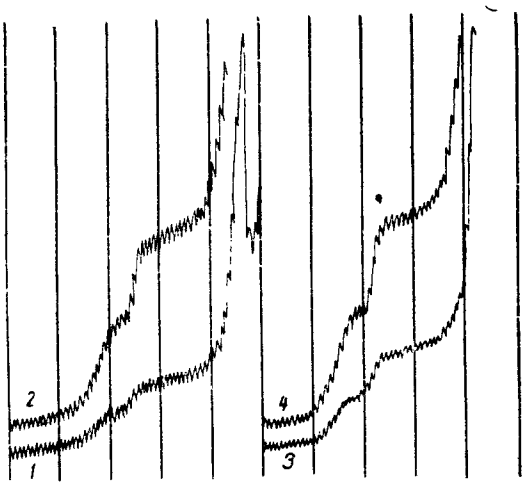


Рис. 4. Определение мышьяка в поверхностной воде методом стандартного добавления
Мышьяк сконцентрирован адсорбцией на гидроокиси железа из 1 *л* пробы и полярографирован в 2 м. растворе винной кислоты. Первая проба содержит 14,4 *мкг/л* AS, вторая проба — 23,8 *мкг/л* AS

К полученному раствору, объем которого должен быть около 1 *мл*, добавляют несколько кристаллов сернокислого гидразина и нагревают до тех пор, пока не начнется выделение газа и раствор не обесцветится. Затем осторожно охлаждают раствор, переводят его в мерную колбу емкостью 25 *мл* и нейтрализуют (при постоянном охлаждении) путем добавления карбоната натрия. Заканчивают нейтрализацию добавлением карбоната натрия в виде его раствора по каплям до появления грязно-зеленого осадка гидрата закиси железа.

После этого добавляют 12,5 *мл* и 4 м. раствора винной кислоты, доводят температуру раствора до 20° и доливают водой до метки.

Отобрав аликвотную порцию раствора, переносят ее в сосуд для электролиза, пропускают азот и получают кривую от — 0,4 *в* Сравнительным электродом служит находящаяся на дне сосуда ртуть.

Подсчет результатов определения можно проводить или по калибровочной кривой, которую строят, анализируя растворы с известными концентрациями мышьяка тем же способом, какой применялся при анализе пробы, или же методом добавки стандартного раствора.

На рис. 3 изображена калибровочная кривая; два примера практического анализа методом добавления стандартного раствора показаны на рис. 4.

Описанный нами полярографический метод позволяет производить непосредственное определение мышьяка в воде при его содержании не менее 0,3 *мг/л*. Метод применим даже при концентрации 3 *мкг/л*, но в этом случае необходимо предварительное концентрирование выпариванием воды или соосаждением с гидроокисью железа.

Ошибки в результатах анализа составляют 3%, если концентрирование мышьяка не производится, и 10% при концентрировании.

Проверка метода на анализах ряда сточных вод дала положительные результаты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Marsh J., Ediab. New. P illos. Journ., 229, 1836.
2. Lockemann G., Angew. Chem., 148, 199, 1935.
3. Splittberger. A., Nolte E., Untersuch d. Wassers, Berlin, 1931.
4. Suckling E. V., The E amin of W. s. W. Suppl., London, 1942.
5. Hegedus A., Hegedus A., Magyar, Kém. Eolyoirat, 56, 226, 1950.
6. Gutzeit M., Pharm. Z'g. 24, 663, 1879.
7. Malát M., Kolorimetrie, Praha, 1956.
8. Klut H., Olszewski W., Untersuch. d. Wassers, Berlin, 1953.
9. Flückiger T. A., Arch. d. Pha m. 27, 1, 1889.
10. Cotthelf A. J., Cos. Chem. Ind. 22, 191, 1902.
11. Schulz A. F., Jedn. me od/ pro chem. rozbor vod, Praha, 1928.
12. Kolektiv autoru, Voda, jedn. anal. metody, Praha, 1953.
13. Reznikov A. A., Mulikovskaja E. P., Met. anal. prirod. vod, Moskva, 1954.
14. Smith, Us Depert. of Agr. Bureau of Chem., № 102.
15. Lurje J. J., Rybnikova A. I., Met. chim. anal. Proizv. vod., Moskva, 1953.

16. Eremenko J. V., Soverm. met. chim. anal. prirod. vod. Moskva, 1955.
17. Stand. Method for the Examin of Wa er and Sewage, New York, 1946.
18. Jacobs N. B., Nagler J., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 14, 442, 1942.
19. Vasák V., Sedivec V., Chem. listy, 46, 351, 1952.
20. Adamovic V. I., Rybnikova A. I., Zav. lab. 13, 487, 1947.
21. Smales A. A., Pate B. D., Anal. chem. 24, 717, 1952.
22. Lingane J. J., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 15, 583, 1943.
23. Kolthoff I. M., Lingane J. J., Polarography, New York, 1952.
24. Krjukova T. A., Zav. Lab. 6, 1385, 1937.
25. Haight D. G., Anal. Chem. 26, 593, 1954.
26 Krjukova T. A., Zav. lab. 7, 273, 1938.
27. Kolthott I. M., Probst R. L., Anal Chem. 21, 753, 1949.
28. Spálenka M., Polar. met. v metalurgii, Praha, 1954.
29. Le Peintre M., Olivier H. R., Compt. rend. 234, 353, 1952, CA, 46, 10496.
30. Lockemann G., Angew. Chem. 18, 416, 1905.
31. Lockemann G., Paucke M., Kolloidchemie 8, 273, 1911.
32. Lockemann G., Lucus F., Z. phys. Chemie 83, 735, 1913.
33. Konopik N., Oesterr. Chem. Ztg. 55, 46, 1954.

О. БОГАТЫРЕВ
(Исследозательский институт водного хозяйства Братислава)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ БИХРОМАТНЫМ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ПОТРЕБЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НЕКОТОРЫМИ ФЕНОЛАМИ

Работы проводились в сотрудничестве с аналитическими секциями фенольных комитетов ЧСР, ГДР и ПНР. Весь ход работ был разделен на два этапа.

В первом этапе были проведены проверка и сравнение чаще всего применяемых аналитических методов для определения ХПК: метода Кубеля и его модификации согласно предложению специалистов из ГДР; 4-часовая проба; метода Фовлера; бихроматного метода согласно стандартным методам США 1955 г. Результаты этих работ были обсуждены на заседании аналитической секции фенольного комитета ЧСР и потом на международной конференции по анализу фенольных вод в Мосте (5—14 июля 1956 г.). На этой конференции был также выработан проект стандартных методов анализа фенольных вод, включая ХПК. Результаты работ, проведенных в первом этапе, показали, что бихроматный метод является во многих отношениях очень выгодным, поэтому в дальнейшем работы были направлены на его детальнейшую разработку*.

Результаты работы первого этапа приведены в табл. 1. Теоретическое окисление отдельных фенолов до CO_2+H_2O принято за 100%.

Таблица 1

Химическое потребление кислорода, определеиное различиыми методами

Исследуемые фенолы	Величина ХПК в % по методу			
	Кубеля	Фовлера[1]	4-часовая проба	бихроматному[2]
Карболовая кислота .	78	60,5	90,5	98
О-крезол	63,6	44,5	67,6	97
Смесь ксиленолов . .	51,2	35,3	58,8	96,5
Пирокатехин	76,8	49,6	88	97,1

* См. «Вода» № 10, 1956.

[1] Вычислено без температурного коэффициента.

[2] При применении в качестве катализатора Ag_2SO_4.

В отношении полученного эффекта по сравнению с теоретическим потреблением кислорода указанные методы располагаются в следующий ряд:

1) бихроматный метод;
2) 4-часовая проба;
3) метод Кубеля;
4) метод Фовлера.

Бихроматный метод дает результаты, наиболее близкие к теоретической величине, а при употреблении катализатора достигается практически 100%-ное окисление. Метод определения является очень точным и разница в потреблении титрованного раствора при отдельных определениях не превышает 0,07 *мл*.

Неудобством данного метода является длительность проведения определения (2-часовое кипячение с обратным холодильником), что затрудняет его применение для серийных анализов и в полевых условиях.

Кроме того, требуется большой расход серной кислоты (75 *мл* концентрированной H_2SO_4 на одно определение). Следует иметь в виду, что при данных условиях полностью окисляются также хлориды, поэтому при вычислении необходимо вводить поправку (в случае применения катализатора величину этой поправки точно определить нельзя).

Согласно инструкции[1] окисление бихроматом в сернокислой среде происходит по реакции

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightleftarrows 2Cr^{2+} + 7H_2O.$$

Не вошедший в реакцию раствор бихромата определяется титрованием солями двухвалентного железа, причем индикатором служит о-фенантролин, который действует как редокс-индикатор:

$$Fe\,(C_{12}H_8N_2)_3^{2+} \rightleftarrows Fe\,(C_{12}H_8N_2)_3^{3+} + e.$$

Из этой инструкции собственно и исходят американские стандартные методы 1955 г. определения химического потребления кислорода бихроматным методом.

Вследствие указанных выше преимуществ бихроматного метода возникло стремление упростить его с тем, чтобы его можно было применять как в полевых условиях, так и для серийных анализов, и чтобы в ближайшее время им можно было заменить все остальные методы определения ХПК.

На международной аналитической конференции по фенольным водам в 1956 г. доктором Беренцом был рекомендован упрощенный бихроматный метод, разработанный как микрометод для потребностей лаборатории Института органической технологии в Лейпциге. Преимуществом предложенного метода было использование реакционного тепла. Но в этом случае реакция должна происходить при еще более высокой концентрации H_2SO_4 (приблизительно 79%), чем в первоначальном методе (64,7%). Кроме

[1] В. А. Мооре, Р. Ц. Кронер, Ц. Ц. Рухгофт, «Анал. хим.» 21, 1949, 953; «Вода» № 10, 1956.

того, в инструкции не были учтены применение катализатора и влияние хлоридов. Поэтому необходимо было выяснить все те факторы, которые влияют на процесс реакции, и на основании полученных результатов обсудить возможность упрощения первоначального бихроматного метода для определения ХПК.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Влияние отдельных факторов наблюдалось на четырех видах фенолов: карболовой кислоте, о-крезоле, смеси ксиленолов и пирокатехине. При этом исследовалось:

1) влияние концентрации серной кислоты на процесс окисления отдельных видов фенолов при использовании реакционного тепла;

2) влияние концентрации серной кислоты на процесс окисления отдельных видов фенолов при 1-минутном и 10-минутном кипячении;

3) влияние катализатора сульфата серебра (Ag_2SO_4) при условиях, приведенных в пп. 1 и 2.

Степень окисления отдельных видов фенолов наблюдалась при следующих концентрациях серной кислоты: 38; 49,6; 55,1; 64,8; 71 и 78,6%.

В колбу Эрленмейера емкостью 100 *мл* вводится пипеткой 10 *мл* пробы или соответствующей части, доведенной до 10 *мл* дистиллированной водой, примерно 0,1 *г* катализатора Ag_2SO_4, прибавляется точно 5 *мл* окислителя — 0,25 н. $K_2Cr_2O_7$ и из бюретки при непрерывном помешивании концентрированная H_2SO_4 в таком количестве, чтобы достигались указанные выше концентрации серной кислоты. В случае 1-минутного или 10-минутного кипячения прибавлялись стеклянные шарики, чтобы предотвратить скрытое кипение. Титрование излишнего бихромата производилось раствором 0,25 н. $FeSO_4(NH_4)_2SO_4$ после предварительного охлаждения пробы, которое необязательно при применении индикаторов ферроина. Поскольку на изменение цвета данного индикатора влияет сильнокислая среда, необходимо при концентрации серной кислоты 64,8% и выше перед титрованием разбавлять пробу дистиллированной водой так, чтобы концентрация H_2SO_4 была ниже 60%. Определение ХПК производилось без употребления обратного холодильника. Разница при обратном титровании у отдельных параллельных определений не превышала 0,03 *мл*. Всегда производилось по 10 параллельных определений.

Результаты определения химического потребления кислорода отдельными видами фенолов при различных условиях окисления бихроматом калия приведены в табл. 2—5 и на рис. 1—4. На графиках показана зависимость химического потребления кислорода отдельными фенолами в *мг* O_2, а также в процентах от концентрации серной кислоты при разных условиях (время кипячения, катализатор). Для более наглядного сравнения полученных результатов в различных условиях с остальными методами, применяемыми в настоящее время для определения ХПК, в графиках показана

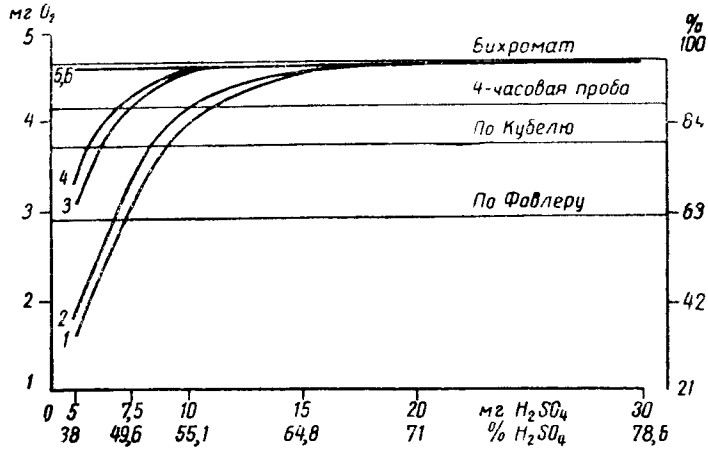


Рис. 1. Сравнение методов определения окисляемости карболовой кислоты

1 — определение в начале опыта без Ag_2SO_4; *2* — то же, с Ag_2SO_4; *3* — определение после 1 мин. кипячения без Ag_2SO_4; *4* — то же, с Ag_2SO_4; *5* — определение после 10 мин. кипячения без Ag_2SO_4; *6* — то же, с Ag_2SO_4.

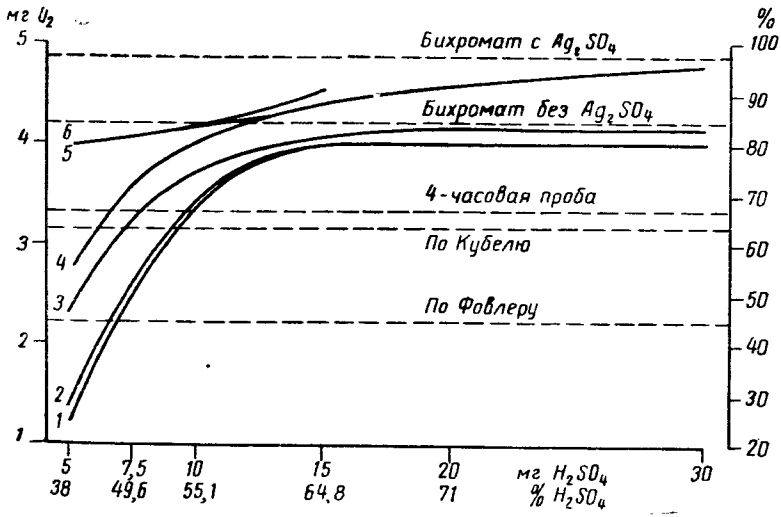


Рис. 2. Сравнение методов определения окисляемости о-крезола

1 — определение в начале опыта без Ag_2SO_4; *2* — то же, с Ag_2SO_4; *3* — определение после 1 мин. кипячения без Ag_2SO_4; *4* — то же, с Ag_2SO_4; *5* — определение после 10 мин. кипячения без Ag_2SO_4; *6* — то же, с Ag_2SO_4.

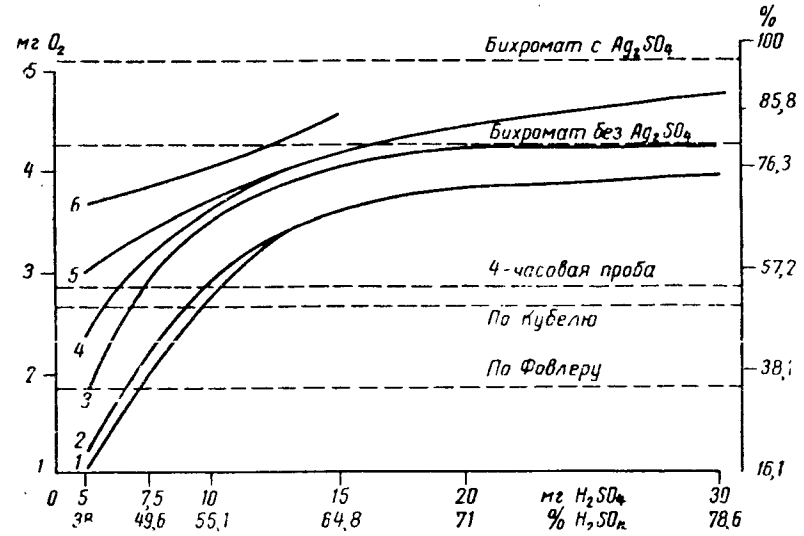


Рис. 3. Сравнение методов определения окисляемости ксиленолов

1 — определение в начале опыта без Ag_2SO_4; *2* — то же, с Ag_2SO_4; *3* — определение после 1 мин. кипячения без Ag_2SO_4; *4* — то же, с Ag_2SO_4; *5* — определение после 10 мин. кипячения без Ag_2SO_4; *6* — то же, с Ag_2SO_4

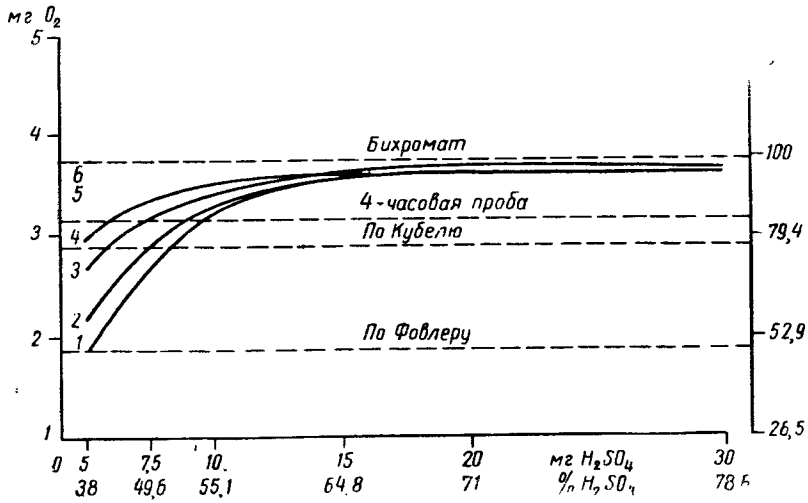


Рис. 4. Сравнение методов определения окисляемости пирокатехина

1 — определение в начале опыта без Ag_2SO_4; *2* — то же, с Ag_2SO_4; *3* — определение после 1 мин. кипячения без Ag_2SO_4; *4* — то же, с $AgSO_4$; *5* — определение после 10 мин. кипячения без Ag_2SO_4; *6* — то же, с Ag_2SO_4

Таблица 2

Карболовая кислота C_6H_5OH. Теоретическое ХПК — 4,76 *мг* O_2/2 *мг* =100%

Концентрация H_2SO_4 в %	Значения ХПК при титровании											
	до кипячения		до кипячения с прибавлением Ag_2SO_4		после 1 мин. кипячения		после 1 мин. кипячения с прибавлением Ag_2SO_4		после 10 мин. кипячения		после 10 мин. кипячения с прибавлением Ag_2SO_4	
	в *мг* O_2	в %	в *мг* O_2	в %	в *мг* O_2	в %	в *мг* O_2	в %	в *мг* O_2	в %	в *мг* O_2	в %
38	1,58	33,2	1,83	38,4	3,03	63,6	3,3	69,3	4,58	96,2	4,59	96,5
49,6	3	63	3,29	69,1	4,16	87,3	4,31	90,5	4,6	96,6	4,62	97
55,1	3,96	83,2	4,15	87,2	4,55	95,5	4,55	95,5	4,62	97	—	—
64,8	4,51	94,7	4,52	94,9	4,62	97	4,62	97	—	—	—	—
71	4,62	97	4,62	97	4,62	97	4,62	97	—	—	—	—
78	4,62	97	4,62	97	4,62	97	4,62	97	—	—	—	—

Таблица 3

О-крезол — $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH$. Теоретическое ХПК — 5,03 *мг* O_2/2 *мг*=100%

Концентрация H_2SO_4 в %	Значение ХПК при титровании											
	до кипячения		до кипячения с прибавлением Ag_2SO_4		после 1 мин. кипячения		после 1 мин. кипячения с прибавлением Ag_2SO_4		после 10 мин. кипячения		после 10 мин. кипячения с прибавлением Ag_2SO_4	
	в *мг* O_2	в %	в *мг* O_2	в %	в *мг* O_2	в %	в *мг* O_2	в %	в *мг* O_2	в %	в *мг* O_2	в %
38	1,2	23,8	1,36	27	2,3	45,7	2,72	54	3,94	78,3	3,95	78,5
49,6	2,62	52	2,66	52,8	3,29	65,4	3,6	71,5	4,03	80,1	4,03	80,1
55,1	3,38	67,1	3,45	68,6	3,72	73,9	3,98	79,1	4,15	82,5	4,21	83,6
64,8	4	79,5	4	79,5	4,1	81,5	4,35	86,4	4,35	86,4	4,47	88,8
71	4,02	79,9	4,02	79,9	4,16	82,7	4,59	91,2	—	—	—	—
78	4,03	80,1	4,03	80,1	4,18	83,1	4,8	95,4	—	—	—	—

также степень окисления, которая достигается по методам Фовлера и Кубеля, при 4-часовой пробе, а также по бихроматному методу, как его предлагают американские стандартные методы 1955 г. (с катализатором и без него).

В общем из приведенных результатов следует, что оптимальной концентрацией серной кислоты для процесса окисления бихроматом калия при всех условиях будет 64,8%. При этой концентрации все отдельные кривые практически выравниваются. Это значит, что дальнейшее повышение концентрации H_2SO_4 не даст более высокого эффекта, а потому нецелесообразно и неэкономично. Ре-

Таблица 4

Смесь ксиленолов $(CH_3)_2 \cdot C_6H_3 \cdot OH$. Теоретическое ХПК—5,24 *мг* O_2/2 *мг*=100%

Концентрация H_2SO_4 в %	Значения ХПК при титровании											
	до кипячения		до кипячения с прибавлением Ag_2SO_4		после 1 мин. кипячения		после 1 мин. кипячения с прибавлением Ag_2SO_4		после 10 мин. кипячения		после 10 мин. кипячения с прибавлением Ag_2SO_4	
	в *мг* O_2	в %	в *мг* O_2	в %	в *мг* O_2	в %	в *мг* O_2	в %	в *мг* O_2	в %	в *мг* O_2	в %
38	1,06	20,2	1,2	22,9	1,85	35,3	2,33	44,4	2,98	56,8	3,62	69,3
49,6	1,99	37,9	2,2	41,9	2,95	56,2	3,19	60,8	3,4	64,9	3,82	72,9
55,1	2,75	52,5	2,93	55,9	3,49	66,6	3,55	67,9	3,67	70	4,01	76,5
64,8	3,6	68,7	3,6	68,7	3,99	76,1	4,14	79	4,14	79	4,53	86,4
71	3,78	72,1	3,78	72,1	4,2	80,1	4,46	85,1	—	—	—	—
78	3,95	75,3	3,95	75,3	4,2	80,1	4,72	90	—	—	—	—

Таблица 5

Пирокатехин — $C_6H_4(OH)_2$. Теоретическая ХПК —3,78 *мг* O_2/2 *мг* =100%

Концентрация H_2SO_4 в %	Значения ХПК при титровании											
	до кипячения		до кипячения с прибавлением Ag_2SO_4		после 1 мин. кипячения		после 1 мин. кипячения с прибавлением Ag_2SO_4		после 10 мин. кипячения		после 10 мин. кипячения с прибавлением Ag_2SO_4	
	в *мг* O_2	в %	в *мг* O_2	в %	в *мг* O_2	в %	в *мг* O_2	в %	в *мг* O_2	в %	в *мг* O_2	в %
38	1,86	49,2	2,14	56,6	2,64	69,8	2,96	78,3	3,46	91,5	3,69	97,6
49,6	2,64	69,8	2,97	78,5	3,2	84,6	3,41	90,2	3,48	92	3,69	97,6
55,1	3,23	85,4	3,28	86,7	3,36	88,8	3,48	92	—	—	—	—
64,8	3,52	93,1	3,56	94,1	3,55	93,9	3,62	95,7	—	—	—	—
71	3,6	95,2	3,6	95,2	3,6	95,2	3,67	97	—	—	—	—
78	3,6	95,2	3,6	95,2	3,6	95,2	3,67	97	—	—	—	—

зультаты, полученные при концентрации 64,8% H_2SO_4, при всех условиях значительно выше, чем результаты, полученные в настоящее время употребляемыми перманганатными методами (Фовлера, Кубеля, 4-часовая проба). Сопоставление результатов приведено в табл. 6.

Необходимо отметить, что величины, приведенные в табл. 6, получены при самых неблагоприятных условиях окисления бихроматом — использовалось только реакционное тепло без катализатора. Достоинствами бихроматного метода являются также простота и скорость определения ХПК.

Таблица 6

Сравнение различных методов определения ХПК

Исследуемые фенолы	Степень окисления в % по методу			
	Фовлера	Кубеля	4-часовая проба	бихроматному (только реакционное тепло и без катализатора)
Карболовая кислота .	60,5	78	90,5	94,7
О-крезол	44,5	63,6	67,6	79,5
Смесь ксиленолов . .	35,3	51,2	58,8	68,7
Пирокатехин	49,6	76,8	88	93,1

ОЦЕНКИ РЕЗУЛЬТАТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ РАЗНЫХ УСЛОВИЯХ ОКИСЛЕНИЯ

При использовании для процесса окисления только реакционного тепла и при оптимальной концентрации H_2SO_4, равной 64,8%, кривые для всех исследуемых фенолов переходят практически в горизонтальную прямую. При этой концентрации H_2SO_4 выравнивается также степень окисления с катализатором и без него. При более низких концентрациях H_2SO_4 с катализатором достигается незначительное повышение результатов (см. табл. 2—5 и графики 1—4). При оптимальной концентрации 64,8% мы достигаем более высокой степени окисления исследуемых фенолов, чем при методах Фовлера, Кубеля и 4-часовой пробе. Эта разница особенно резко выражена в случаях о-крезола и смеси ксиленолов, т. е. у гомологов фенолов с CH_3-группой. В случае карболовой кислоты окисление на 16,7% выше, чем по Кубелю, на 4,2% выше, чем по 4-часовой пробе; у о-крезола на 15,9% выше, чем по Кубелю и на 11,9% выше, чем при 4-часовой пробе; у смеси ксиленолов на 17,5% выше, чем по Кубелю, и на 9,9% выше, чем при 4-часовой пробе; у пирокатехина на 16,3% выше, чем по Кубелю и на 5,1% выше, чем при 4-часовой пробе. При концентрации H_2SO_4 55,1% достигаются во всех случаях (с катализатором и без него) результаты более высокие, чем по методу Кубеля. В сравнении с 4-часовой пробой без катализатора результаты получаются немного ниже, с катализатором они практически выравниваются (табл. 7).

Таблица 7

Сравнение различных методов определения ХПК

Исследуемые фенолы	Степень окисления в % по методу			
	Кубеля	4-часовая проба	бихроматному	
			без катализатора	с катализатором
Карболовая кислота .	78	90,5	83,2	87,2
О-крезол	63,6	67,6	67,1	68,6
Смесь ксиленолов . .	51,2	58,8	52,5	55,9
Пирокатехин	76,8	88	85,4	86,7

Таким образом, при концентрации H_2SO_4, равной 55,1%, с катализатором достигаются практически те же самые результаты, как по 4-часовой пробе, но гораздо более простым и скорым путем. При концентрации 49,6% получаем результаты уже значительно более низкие, чем по 4-часовой пробе и по методу Кубеля, но все еще более высокие, чем по методу Фовлера; при концентрации 38% результаты уже ниже, чем по Фовлеру.

При 1-минутном кипячении концентрация H_2SO_4, равная 68,4%, является оптимальной для процесса окисления. В случае окисления без катализатора кривая во всех случаях практически выравнивается. При окислении о-крезола и смеси ксиленолов, с применением катализатора кривая сохраняет тенденцию умеренно повышаться: так, у о-крезола повысится степень окисления при концентрации H_2SO_4, равной 71% (по отношению к окислению при концентрации 64,8%), на 4,8% и при 78% H_2SO_4 на 9%; у смеси ксиленолов — при 71% H_2SO_4 на 6,1%, а при 78% H_2SO_4 на 11%. Влияние катализатора при 1-минутном кипячении у гомологов фенола проявляется в большей мере, чем при использовании только реакционного тепла, но главным образом эта величина сказывается при более высоких концентрациях H_2SO_4.

У карболовой кислоты и пирокатехина влияние катализатора практически одинаково как при 1-минутном кипячении, так и без кипячения. Кроме того, в случае карболовой кислоты и пирокатехина в процессе окисления при 1-минутном кипячении и при использовании реакционного тепла разница настолько незначительна (для карболовой кислоты 2,3 и для пирокатехина 1,6%), что практически ею можно пренебречь. Большая разница получается в случае о-крезола и особенно смеси ксиленолов при окислении в присутствии катализатора: так, для о-крезола без катализатора эта разница будет равна 81,5% — 79,5% = 2% и с катализатором 86.4% — 79,5% = 6,9%; для смеси ксиленолов без катализатора 76,1% — 68,7% = 7,4% и с катализатором 79% — 68,7% = 10,3%. Степень окисления после 1-минутного кипячения при концентрации H_2SO_4, равной 64,8% (как с катализатором, так и без него), существенно выше, чем при манганометрических методах, и приближается к величинам, полученным по бихроматному методу, приводимому в американских стандартных методах 1955 г. (табл. 8).

Таблица 8

Сравнение различных методов определения ХПК

Исследуемые фенолы	Степень окисления в % по методу			
	стандартному		1-минутное кипячение	
	без катализатора	с катализатором	без катализатора	с катализатором
Карболовая кислота .	97,06	98	97	97
О-крезол	83,9	97	81,5	86,4
Смесь ксиленолов . .	81,65	96,5	76,1	79
Пирокатехин	96,55	97,1	95,2	97

При концентрации H_2SO_4, равной 55,1%, получаем результаты несколько более низкие (главным образом в случае о-крезола и смеси ксиленолов), чем при концентрации 64,8%, но не намного: так, у карболовой кислоты разница как с катализатором, так и без него равна 97—95,5% = 1,5%; у о-крезола без катализатора 81,5%—73,9% = 7,6%, с катализатором 86,4%—79,1% = 7,3%; у смеси ксиленолов без катализатора 76,1%—66,6% = 9,5%, с катализатором 79%—67,9% = 11,1%; у пирокатехина без катализатора 95,2%—88,8% = 6,4%, с катализатором 97%—92% = 5%. При концентрации 55,1% мы всегда достигаем более высокой степени окисления фенолов как с катализатором, так и без него, чем манганометрическими методами (табл. 9).

Таблица 9

Сравнение различных методов определения ХПК

Исследуемые фенолы	Степень окисления в % по методу			
	Кубеля	4-часовая проба	бихроматному	
			без катализатора	с катализатором
Карболовая кислота . .	78	90,5	95,5	95,5
О-крезол	63,6	67,6	73,9	79,1
Смесь ксиленолов . .	51,2	58,8	66,6	67,9
Пирокатехин	76,8	88	88,8	92

При концентрации H_2SO_4, равной 49,6%, мы достигаем более высокой степени окисления, чем по методу Кубеля, а с катализатором незначительно выше, чем при 4-часовой пробе, но гораздо более простым и скорым способом. При концентрации 38% результаты уже ниже, чем по методу Кубеля и 4-часовой пробе, но еще более высокие, чем по методу Фовлера.

При 10-минутном кипячении происходит существенное выкипание воды, в результате чего и при первоначально низкой концентрации H_2SO_4 происходит окисление. В данном случае влияние на результат имеет повышение концентрации H_2SO_4 при кипячении.

При более высоких начальных концентрациях серной кислоты (выше 64,8%) происходит ее разложение, поэтому 10-минутное кипячение нельзя рекомендовать.

На основании приведенной оценки отдельных результатов приходим к очень интересному заключению, что величины, определенные при концентрации H_2SO_4, равной 78%, без кипячения, практически тождественны результатам, определенным при концентрации H_2SO_4 71% с 1-минутным кипячением; величины, определенные при концентрации 71% без кипячения, практически тождественны результатам при 64,8% с 1-минутным кипячением; результаты, определенные при концентрации 64,8% без кипячения, те же, что при 55,1% и 1-минутном кипячении; при концентрациях 55,1% без кипячения и 49,6% с 1-минутным кипячением результаты одинаковы;

величины при концентрации 49,6% без кипячения те же, что при концентрации 38% и 1-минутном кипячении.

Как видно из табл. 10, во всех случаях степень окисления значительно выше, чем при применении манганометрических методов.

Таблица 10

Сравнение различных методов определения ХПК

Исследуемые фенолы	Степень окисления в % по методу					
	Кубеля	4-часовая проба	бихроматному при концентрации H_2SO_4			
			64,8% без кипячения		55,1% при 1-минутном кипячении	
			без катализатора	с катализатором	без катализатора	с катализатором
Карболовая кислота .	78	90,5	94,7	94,9	95,9	95,5
О-крезол	63,6	67,6	79,5	79,5	73,9	79,1
Смесь ксиленолов . .	61,2	58,8	68,7	68,7	66,6	67,9
Пирокатехин	76,8	88	93,1	94,1	88,8	92

ВЛИЯНИЕ ХЛОРИДОВ НА ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХПК БИХРОМАТНЫМ МЕТОДОМ

При окислении бихроматом калия в определенных условиях происходит полное или частичное окисление находящихся в воде хлоридов. Поскольку это оказывает большое влияние на результат определения ХПК, было необходимо установить, при каких условиях и в какой степени наступает окисление хлоридов. Окисляемость хлоридов бихроматом калия определялась при тех же условиях и тем же самым способом, как в случае определения ХПК фенолов. Не исследовалось только окисление хлоридов после 10-минутного кипячения, поскольку, как было уже сказано, им можно пренебречь. Окисление хлоридов наблюдалось при следующих концентрациях: 5; 10; 20; 30; 40; 50; 75; 100; 300; 500 и 1 000 *мг/л* Cl^-.

Результаты, полученные при этих начальных концентрациях хлоридов и разных условиях окисления, приведены в табл. 11—14 (средние значения из пяти определений).

1. Эти результаты приводят к следующим выводам. В случае 1-минутного кипячения без катализатора при концентрации H_2SO_4, равной 78,6 и 71%, происходит частичное окисление хлоридов при всех их начальных концентрациях. При концентрации 64,8% степень окисления хлоридов значительно ниже, чем при концентрации 71 и 78,6%. Частичное окисление хлоридов происходит вплоть до их концентрации 20 *мг/л*, когда окисляется 8/86 *мг* Cl^- (44,3%), что соответствует 2 *мг* O_2. При концентрации H_2SO_4, равной 55,1%, окисляемость хлоридов сильно снижается: при начальной концентрации 300 *мг/л* Cl^- окисляется уже только 35,4 *мг* Cl^- (11,8%),

Таблица 11

Окисляемость Cl^- при одноминутном кипячении без катализатора

Первоначальное содержание Cl^- в *мг/л*	Окисление Cl^- в *мг/л* при концентрации H_2SO_4 в %					
	78,6	71	64,8	55,1	49,6	38
1 000	939,2	903,7	761,9	163,9	75,3	13,4
500	490,5	469,5	389,8	79,7	31	4,4
300	283,5	274,6	212,6	35,4	0	0
100	88,6	79,7	62	0	0	0
75	60	57,6	39,8	0	0	0
50	39	35,4	35,4	0	0	0
40	26,5	26,5	26,5	0	0	0
30	17,7	17,7	17,7	0	0	0
20	—	—	8,86	0	0	0
10	—	—	0	0	0	0

Таблица 12

Окисляемость Cl^- при использовании только реакционного тепла без катализатора

Первоначальное содержание Cl^- в *мг/л*	Окисление Cl^- в *мг/л* при концентрации H_2SO_4 в %					
	78,6	71	64,8	55,1	49,6	38
1 000	819,5	595	354,4	17,7	0	0
500	403,1	261,4	168,3	4,43	0	0
300	230,3	132,9	88,6	0	0	0
100	71,9	25,6	17,7	0	0	0
75	57,6	8,86	4,43	0	0	0
50	31	0	0	0	0	0

Таблица 13

Окисляемость Cl^- при 1-минутном кипячении с катализатором

Первоначальное содержание Cl^- в *мг/л*	Окисление Cl^- в *мг/л* при концентрации H_2SO_4 в %			
	64,8	55,1	49,6	38
1 000	181,6	31	13,3	8,86
500	44,3	15,5	0	0
300	35,4	0	0	0
100	26,6	0	0	0
75	13,3	0	0	0
50	0	0	0	0

Таблица 14

Окисляемость Cl^- при использовании только реакционного тепла

Первоначальное содержание Cl^- в *мг/л*	Окисление Cl^- в *мг/л* при концентрации H_2SO_4 в %			
	64,8	55,1	49,6	38
1 000	26,6	11,1	0	0
500	13,3	0	0	0
300	8,86	0	0	0
100	0	0	0	0

что соответствует 8 *мг* O_2; при 100 *мг/л* Cl^- окисление уже не происходит. Еще более низкая степень окисления наступает при концентрациях H_2SO_4, равных 49,6 и 38%. В этих случаях частичное окисление хлоридов наступает только при их начальной концентрации 500 *мг/л*, а именно 31 *мг* Cl^- (6,2%) и 4,4 *мг* Cl^- (0,88%). При начальной концентрации 300 *мг/л* Cl^- окисление уже не происходит (табл. 11).

2. В случае использования для окисления только реакционного тепла без катализатора, степень окисления хлоридов существенно ниже, чем при 1-минутном кипячении: так, при концентрации H_2SO_4, равной 78,6%, происходит частичное окисление хлоридов только до их начальной концентрации 50 *мг/л* Cl^-, когда еще окисляется 31 *мг* Cl^- (62%). При концентрации 71% наступает дальнейшее понижение окисления: при начальной концентрации 75 *мг/л* Cl^- окисляется 8,86 *мг* Cl^- (11,8%) и при концентрации 50 *мг/л* Cl^- окисление не наступает. При концентрации H_2SO_4, равной 64,8%, и начальной концентрации 75 *мг/л* Cl^- окисляется уже только 4,43 *мг* Cl^- (5,9%). Дальнейшее понижение окисления наступает при 55,1% H_2SO_4, когда даже при начальной концентрации хлоридов 500 *мг/л* окисляется только 4,43 *мг* Cl^- (0,88%). При концентрациях 49,6 и 38% окисления вообще не происходит (см. табл. 12).

3. В случае 1-минутного кипячения с катализатором окисление хлоридов происходит в меньшей степени, чем при тех же условиях без катализатора, что объясняется образовавшимся AgCl, которое поддается окислению меньше, чем диссоциированные Cl^--ионы. При концентрации H_2SO_4 64,8% наступает частичное окисление хлоридов при их первоначальном содержании 75 *мг/л*, когда окисляется 13,3 *мг* Cl^- (17,7%). При понижении концентрации H_2SO_4 до 55,1% существенно снижается также окисление хлоридов: так, при первоначальном содержании 500 *мг/л* Cl^- окисляется только 15,5 *мг* Cl^- (3,1%) и при содержании 300 *мг/л* Cl^- окисление уже не наступает. При дальнейшем понижении концентрации H_2SO_4 до 49,6 и 38% частичное окисление происходит только при первоначальном содержании 1 000 *мг/л* Cl^-. При более низ-

ких начальных концентрациях хлоридов окисление не наступает (см. табл. 13).

4. Если реакция окисления происходит только при возникшем реакционном тепле с катализатором, то хлориды окисляются еще в меньшей степени, чем в предыдущих случаях. Так, при концентрации H_2SO_4, равной 64,8%, и начальной концентрации хлоридов 300 *мг/л* Cl^- окисляется только 8,86 *мг* Cl^- (2,9%). При начальной концентрации 200 *мг/л* Cl^- окисления нет. При концентрации H_2SO_4, равной 55,1%, частичное незначительное окисление наступает при начальной концентрации хлоридов 1 000 *мг/л*. При концентрациях 49,6 и 38% окисление хлоридов не происходило (см. табл. 14).

Приведенные результаты указывают нам пределы применимости бихроматного метода для определения ХПК в водах в зависимости от содержания хлоридов. Пределы применения метода значительно расширяются при применении катализатора. Например, при концентрации H_2SO_4, равной 64,8, при 1-минутном кипячении без катализатора можно применять бихроматный метод для концентрации хлоридов в воде до 20 *мг/л*, а с катализатором — до 50 *мг/л*; при концентрации 55,1% H_2SO_4 без катализатора — до 100 *мг/л* Cl^-, а с катализатором — до 300 *мг/л* Cl^-; в случае использования только реакционного тепла для процесса окисления при 64,8% H_2SO_4 без катализатора — до 50 *мг/л* Cl^-, с катализатором — до 200 *мг/л* и при концентрации H_2SO_4 53,1% без катализатора — до 300 *мг/л* Cl^-, с катализатором — до 500 *мг/л* Cl^-. В случае, если при определении ХПК необходимо разбавлять пробу, предел применимости бихроматного метода с точки зрения присутствия хлоридов значительно расширяется.

Определение ХПК бихроматным методом с катализатором выгодно потому, что в его присутствии наступает более полное окисление неразветвленных алифатических соединений, ароматических углеводородов и пиридина, которые без катализатора окисляются в незначительной степени, а перманганатом — еще меньше.

Ход анализа. В колбу Эрленмеиера емкостью 100 *мл* пипеткой вливают 10 *мл* пробы или соответствующей ее части, доведенной до 10 *мл* дистиллированной водой, прибавляют приблизительно 0,1 *г* катализатора—Ag_2SO_4, вливают пипеткой точно 5 *мл* 0,25 н. $K_2Cr_2O_7$, а из бюретки при непрерывном помешивании—15 *мл* концентрированной H_2SO_4 (10 *мл* при концентрации H_2SO_4, равной 55,1%) и при одноминутном кипячении помещают капилляры или стеклянные шарики. Прибавляют приблизительно 20 *мл* дистиллированной воды. Не вошедший в реакцию бихромат титруют 0,25 н. $FeSO_4(NH_4)_2SO_4$ из бюретки с делениями (на 0,02 *мл*) с индикатором ферроином (1 капля). Точно так же проводят и слепой опыт (без пробы). 1 *мл* 0,25 н. $K_2Cr_2O_7$ соответствует 2 *мг* O_2.

Недостатком данного метода по сравнению с остальными является большое потребление серной кислоты, что, однако, возмещается всеми остальными его преимуществами (простота и ско-

рость проведения анализа, воспроизводимость результатов, возможность применения как в лаборатории, так и в полевых условиях, более высокая степень окисления, точность).

ЛИТЕРАТУРА

1. Fähnrich, Chemický rozbor prumyslových vod, 1955

2. Shulz, Jednotnè metódy pre chemický rozbor vod uritkových a odpadich, 1928

3. Кульский Л. А., Обезвреживание и очистка воды хлором, Изд. Министерства коммунального хозяйства, 1947.

4. Tench, Som obsewations on the analyses of sewage and trade effluentes, J. and Proc. Inst. Sewage Purific., c. 2, 1954.

5. Moore, Kroner, Dichromate Reflux Method fod Determination of Oxygen Ruchhoft, Consumed. Anal. Chem., 21, 1949.

6. А. В. Евланова и Л. А. Штуковская, Технический и санитарный анализ воды в условиях экспедаций, Госстройиздат, 1952.

7. Ю. Ю. Лурье, А. И. Рыбникова, Химический анализ производственных сточных вод, Госстройиздат, 1953.

8. Tomicek, Kvantitativni analysa, 1950.

9. Kolthof, Stenher, Objemnyj analiz, 1952 (Prekladz anglictiny), Stenher.

10. Cuta, Odmerna analýza, 1949 (vysokoskolskè skripta).

11. V. S Standard Methods, 1955.

12. Materialy litvinovskej medzinarodnej konferncie o analytike fenolových vod, 1956.

13. Casopis Voda c. 10, 1956.

14. Tanajev, Dtobnyj analiz, 1950.

Ю. Ю. ЛУРЬЕ, А. И. РЫБНИКОВА
(ВНИИ Водгео)

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА СТОЧНЫХ ВОД ОБОГАТИТЕЛЬНЫХ ФАБРИК И ЗАВОДОВ ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ НА ВРЕДНЫЕ КОМПОНЕНТЫ

Постановления о запрещении спуска неочищенных сточных вод промышленных предприятий в общественные водоемы и установление Государственной санитарной инспекцией предельно-допустимых концентраций вредных веществ в воде водоемов потребовали разработки простых и точных методов анализа сточных вод. В настоящее время при анализе промышленных сточных вод нельзя ограничиваться такими общими показателями, как окисляемость, $БПК_5$ и т. п., перенесенными механически из анализа природных вод; требуется также определение отдельных компонентов, что делает этот анализ очень сложным. Поэтому, приступая к количественному анализу промышленных сточных вод, аналитик должен обязательно ознакомиться с технологией производства и учесть все возможности влияния отдельных компонентов сточных вод друг на друга при их химическом взаимодействии.

Сложность анализа промышленных сточных вод усугубляется тем, что все определяемые вещества присутствуют в этих водах обычно в очень малых концентрациях. Поэтому требуются предварительное их выделение и концентрирование при помощи различного рода коллекторов, а также выбор наиболее чувствительных методов определения.

Отличительной особенностью почти всех промышленных сточных вод является нестабильность их состава, что также очень осложняет их анализ и заставляет зачастую проводить через известные промежутки времени повторные анализы. Нестабильность состава промышленных сточных вод объясняется в основном тем, что присутствующие в отдельных стоках вещества при соединении этих стоков вступают в химическое взаимодействие. Так как концентрации всех веществ очень малы, реакция между ними идет медленно, и состав сточной воды непрерывно изменяется.

При анализе сточных вод предприятий цветной металлургии приходится иметь дело как с неорганическими, так и органически-

ми веществами. При анализе неорганических веществ относительно благоприятно обстоит дело с катионами. В растворе сточных вод могут встречаться всевозможные металлы, методы определения которых и для больших, и для предельно малых концентраций в большинстве случаев хорошо разработаны. Многие металлы (медь, ртуть, свинец и др.) в водном растворе очень токсичны и определение их необходимо производить с большой точностью. К металлам, наиболее часто встречающимся в сточных водах предприятий цветной металлургии, относятся медь, свинец, цинк, кобальт, никель, ртуть и хром.

Определение меди. Медь встречается в сточных водах рудообогатительных фабрик, заводов, производящих электролитную медь, гальванических цехов различных предприятий, фабрик искусственного волокна, в шахтных водах и др.

В сточных водах медь может присутствовать в виде ионов Cu^{2+}, ионов $Cu(NH_3)_4^{2+}$ и в виде комплексных соединений с цианидами, например в виде анионов $Cu(CN)_2^-$ и $Cu(CN)_3^{2-}$. Предельно допустимая концентрация меди в воде водоемов равна 0,1 *мг/л*.

В зависимости от концентрации меди в сточных водах ее определяют различными методами. При этом часто встречается необходимость предварительного отделения меди от других металлов и веществ, мешающих определению. Выделение меди рекомендуется производить с помощью внутреннего электролиза, применяя в качестве катода платиновую сетку (электрод Фишера), а в качестве анода — алюминиевую пластинку. Электролиз проводят в химическом стакане при нагреве до 90° в течение 40—50 мин. После выделения меди, если выделенное ее количество превышает 5 *мг*, определение можно закончить весовым способом, при меньшем же количестве выделенной меди ее растворяют в азотной кислоте и определяют тем или иным колориметрическим методом. В тех случаях, когда сточная вода содержит цианиды и, следовательно, медь в ней находится в виде цианистого комплекса, последний надо предварительно разрушить, обрабатывая сточную воду раствором хлорной извести.

При относительно больших концентрациях меди в сточной воде ее можно определять иодометрическим методом. Предварительно пробу сточной воды обрабатывают смесью концентрированных серной и азотной кислот, выпаривают на водяной бане до появления паров серной кислоты и растворяют остаток при нагревании в разбавленной серной кислоте. Заканчивают определение иодометрическим методом. Из колориметрических методов для определения малых концентраций меди наиболее приемлемы пиридинродановый и с диэтилдитиокарбаматом.

Пиридинродановый метод основан на том, что при добавлении к раствору соли меди роданистого аммония и пиридина образуется комплексное соединение $Cu(C_5H_5N)_2(CNS)_2$, которое при взбалтывании раствора с хлороформом переходит в хлороформный слой, окрашивая его в зеленый цвет. Определение заканчивают колориметрическим титрованием, для чего прибавляют к дистилли-

рованной воде все реактивы, какие были добавлены в анализируемый раствор, титруют стандартным раствором соли меди до сравнения окрасок с испытуемым раствором.

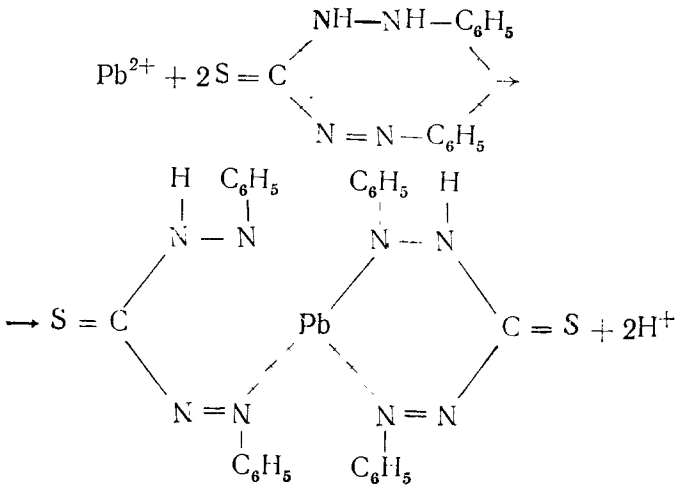
Второй из предлагаемых нами методов — метод с диэтилдитиокарбаматом — основан также на образовании комплексного соединения, выпадающего в осадок, или (при малых концентрациях) образующего коллоидный раствор коричневого цвета. Окраску этого раствора сравнивают с окрасками шкалы стандартов, приготовленной одновременно такой же обработкой различных количеств раствора соли меди определенной концентрации. Образующееся окрашенное соединение хорошо растворимо в органических растворителях.

Поэтому можно добавить несколько миллилитров хлороформа или четыреххлористого углерода и после энергичного взбалтывания произвести сравнение полученной в слое органического растворителя окраски со шкалой стандартов.

Определение свинца. Свинец встречается в сточных водах рудообогатительных фабрик, крекинг-заводов и т. п. Предельно допустимая концентрация свинца в воде водоема равна 0,1 *мг/л*. Свинец очень опасен вследствие его способности аккумулироваться в организме при постоянном употреблении воды, содержащей свинец. Поэтому точное определение его в сточных водах имеет большое значение.

Для определения свинца мы рекомендуем два метода: дитизоновый и хроматный с последующим колориметрическим определением при помощи дифенилкарбазида.

Дитизоновый метод очень чувствителен, его можно применять для определения самых малых концентраций свинца без предварительного его выделения или концентрирования. Метод основан на образовании окрашенного в красный цвет соединения, растворимого в хлороформе или четыреххлористом углероде:



Поскольку многие реактивы содержат незначительные количества свинца, а метод очень чувствителен, реактивы надо предварительно очищать. Определение свинца этим методом требует некоторого навыка, но зато производится быстро, а когда для анализа имеется лишь очень малый объем анализируемой воды, этот метод незаменим. Мы рекомендуем объемно-колориметрический вариант метода, при котором свинец извлекается последовательным добавлением порций по 1 *мл* сильно разбавленного титрованного раствора дитизона в хлороформе до тех пор, пока вновь прибавленная порция окрасится не в красный, а в зеленый цвет. Каждую порцию собирают в отдельной пробирке. По числу пробирок, содержащих красный раствор дитизоната свинца, подсчитывают, сколько миллилитров титрованного раствора израсходовано. Для устранения мешающего влияния солей цинка обычно добавляют раствор цианистого калия. В химической лаборатории института Водгео разработан метод, в котором этот раствор с успехом заменен раствором желтой кровяной соли той же концентрации.

Второй из предлагаемых нами метод определения свинца — хроматный — основан на выделении свинца в виде $PbCrO_4$ или $K_2Pb(CrO_4)_2$ с дальнейшим определением хромат-иона дифенилкарбазидом. Этот метод менее чувствителен, чем предыдущий, и требует большего времени, но если для определения можно взять достаточно большой объем анализируемой воды, он дает такие же точные результаты.

Определение цинка. Цинк встречается в сточных водах рудообогатительных фабрик, цинковых заводов, гальванических цехов различных предприятий, при производстве минеральных красок, пергаментной бумаги и др. Диапазон концентраций солей цинка может быть от нескольких сотен миллиграммов до десятых и сотых долей миллиграмма на 1 *л*. Предельно допустимая концентрация цинка в воде водоемов равна 1 *мг/л*.

В сточных водах обогатительных фабрик и гальванических цехов цинк может встречаться в виде комплексного соединения с цианом. В таких случаях перед определением цинка комплексное соединение необходимо разрушить обработкой сточной воды хлорной известью и кипячением в сернокислотной среде до удаления избытка хлора. Определению цинка мешает присутствие меди, которую надо или предварительно удалить внутренним электролизом, или определить совместно цинк и медь, потом отдельно определить тем или иным способом медь и вычислить содержание цинка по разнице между полученными результатами.

Определению цинка мешает также присутствие железа. Его надо предварительно отделить аммиаком либо связать лимонной или винной кислотой.

Для определения цинка мы предлагаем три метода. Метод с оксихинолином в двух вариантах: один — для относительно больших количеств цинка, другой — для малых количеств и третий метод с родамином С или В для определения малых количеств.

Для определения больших и средних количеств цинка нами ре-

комендуется оксихинолиновый метод с последующим объемным определением. Цинк сначала осаждают раствором о-оксихинолина; образующийся осадок оксихинолята цинка

$$Zn^{2+} + 2C_9H_7ON + 2OH^- = Zn(C_9H_6ON)_2\downarrow + 2H_2O$$

отфильтровывается и растворяется в сульфаниловой кислоте:

$$Zn(C_9H_6ON)_2 + 2H^+ = Zn^{2+} + C_9H_7ON.$$

Выделившийся свободный оксихилин в количестве, эквивалентном содержанию цинка, обрабатывают бромидброматной смесью в кислой среде:

$$BrO_3^- + 5Br^- + 6H = 3Br_2 + 3H_2O;$$

$$C_9H_7ON + 2Br_2 = C_9H_5Br_2ON + 2H^+ + 2Br^-.$$

При добавлении иодида калия выделяется эквивалентное цинку количество иода, который титруют раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала.

Второй вариант этого метода с колориметрическим окончанием пригоден для определения малых количеств цинка. В этом случае свободный оксихинолин, выделившийся после растворения осадка оксихинолята цинка, обрабатывают диазотированной сульфаниловой кислотой в присутствии аммиака. Получается азокраситель, окрашенный в красно-желтый цвет. Окраску раствора сравнивают со шкалой стандартов, полученной одновременно из растворов чистой соли цинка при такой же обработке, как и испытуемой воды.

Метод определения цинка с родамином С или В основан на образовании цветной реакции между цинком, роданидом и родамином С или В. Продукт реакции выделяется в виде коллоидного раствора, различно окрашенного в проходящем и в отраженном свете. Определение необходимо проводить на фотоколориметре с красными светофильтрами в присутствии ацетатного буфера (pH раствора равен 5) в кювете с толщиной слоя жидкости 1—2 *см*. Мешающее определению трехвалентное железо восстанавливают гидроксиламином, медь связывают тиомочевиной, а при концентрациях, превышающих 10 *г/л*, выделяют тиосульфатом.

Определение кобальта. Кобальт встречается в сточных водах рудообогатительных фабрик, при гидрометаллургическом производстве никеля и кобальта и др.

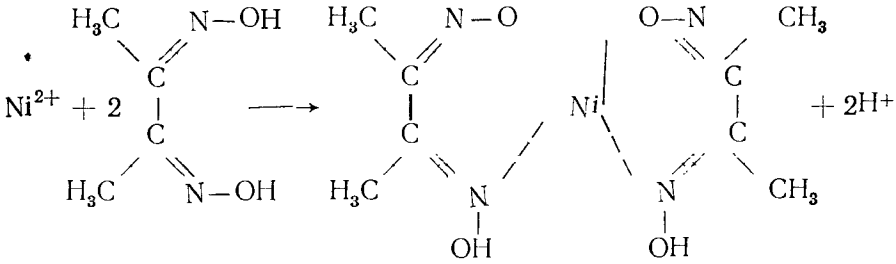
Предельно допустимая концентрация кобальта в воде водоемов равна 1 *мг/л*.

Метод определения кобальта основан на реакции образования окрашенного в красный цвет растворимого комплекса с нитрозо-R-солью состава $Co[C_{10}H_4ONO(NaSO_3)_2]$.

Реакция проводится при нагревании в присутствии 50% ацетата натрия с pH среды, близкой к 5,5. После образования окраски добавлением азотной кислоты разрушают окрашенные комплексы других тяжелых металлов и определяют светопогашение

на фотоколориметре с зеленым светофильтром или визуально путем сравнения со шкалой стандартов, приготовленной из растворов соли кобальта ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$) при тех же условиях. Присутствие восстановителей недопустимо и их предварительно окисляют перманганатом.

Определение никеля. Для определения никеля применяют реактив, открытый Л. А. Чугаевым, — диметилглиоксим, который образует с никелем осадок розово-красного цвета, не растворимый



в воде и слабых кислотах. Реакция идет по уравнению с выделением ионов водорода. Для того чтобы реакция шла количественно в желаемом направлении, ее надо производить в присутствии аммиака или ацетата аммония. В этих условиях железо и алюминий могут выпасть в осадок. Поэтому их предварительно выделяют либо связывают в комплексные соединения лимонной или винной кислотой, пирофосфатом натрия и т. п. Кремнекислоту также следует выделять, так как ее присутствие может дать повышенные результаты. Если присутствуют цианиды, то их перед определением никеля необходимо разрушать кипячением с небольшим количеством гипохлорита или хлорной извести.

Этим весовым методом можно определять относительно большие количества никеля. Малые количества никеля определяют колориметрическим методом с тем же реактивом — диметилглиоксимом, который дает с солями никеля в щелочном растворе в присутствии окислителя (например, брома) красное окрашивание. А. К. Бабко и А. Т. Пилипенко [6] предполагают, что при этом образуется диметилглиоксимин четырехвалентного никеля. Сравнение производят со шкалой стандартов, приготовленной из солей никеля ($NiSO_4 \cdot 7H_2O$ или $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) одновременно с испытуемой водой в одинаковых условиях. Шкала может быть приготовлена в цилиндрах Геннера. Светопогашение можно определять и на фотоколориметре с зеленым светофильтром по предварительно приготовленной калибровочной кривой. Предельно допустимая концентрация никеля в воде водоема равна 0,1 *мг/л*.

Определение ртути. Ртуть встречается в сточных водах рудообогатительных фабрик, предприятий, производящих измерительные приборы, и т. д. Ртуть, как и свинец, способна накопляться в организме человека. Предельно допустимая концентрация ртути в воде водоема равна 0,005 *мг/л*. Для определения ртути мы рекомендуем дитизоновый метод с добавлением комплексона III,

который в уксуснокислой среде связывает все другие металлы образующие окрашенные дитизонаты. Дитизон с ионами ртути образует комплексное соединение, растворимое в хлороформе или четыреххлористом углероде, окрашенное в желто-оранжевый цвет. Для определения малых количеств ртути (порядка 0,005 *мг/л*) применяют 0,0002%-ный раствор дитизона в хлороформе. Этот метод, как и метод определения свинца, мы даем в объемно-колориметрическом варианте, в котором извлечение ртути производится добавлением отдельных равных порций титрованного раствора дитизона. По количеству полученных таким образом окрашенных порций судят о количестве ртути в испытуемой сточной воде.

Определение хрома. Ряд производств выпускает сточные воды, содержащие соли трехвалентного хрома или хромовой кислоты: гальванические цехи различных заводов, красильные цехи, кожевенные заводы, химические заводы, выпускающие хромпик, и др.

В сточных водах хром может быть и в больших концентрациях и в очень малых. Предельно допустимая концентрация хрома в воде водоема равна 0,1 *мг/л* (для шестивалентного хрома). Воды, содержащие большие количества хрома, имеют обычно кислую реакцию. Определение в них хрома можно производить титрованием двух порций анализируемой воды: в одной непосредственно титруют шестивалентный хром, в другой предварительно окисляют трехвалентный хром до шестивалентного персульфатом аммония и титрованием определяют суммарное содержание обеих форм. По разности результатов этих двух титрований вычисляют содержание трехвалентного хрома. Рекомендуется обратное титрование: прибавляют в избытке соль двухвалентного железа ($FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$) и оттитровывают этот избыток после реакции восстановления хрома титрованным раствором перманганата калия до неисчезающей розовой окраски.

Малые количества хрома определяют колориметрически с дифенилкарбазидом по фиолетовому окрашиванию, которое образуется при взаимодействии дифенилкарбазида с шестивалентным хромом. Воды, содержащие малые количества хрома, часто бывают щелочными, и в них кроме обеих форм хрома, присутствуют восстановители [соли Fe (II), сульфиты и т. п.]. Поэтому подкисление этих волн невозможно, так как произойдет реакция между хромат-ионами и восстановителем, и соотношение между содержаниями Cr(VI) и Cr(III) изменится.

В этих случаях предлагается следующий ход анализа. В одной пробе определяют содержание трехвалентного хрома, для чего его осаждают окисью магния (при pH = 10,5 ÷ 11):

$$2Cr^{3+} + 3MgO + 3H_2O = 2Cr(OH)_3 \downarrow + 3Mg^{2+}.$$

Осадок гидроокиси хрома сорбируется на поверхности окиси магния. Последнюю отфильтровывают, растворяют в серной кислоте и окисляют Cr(III) до Cr(VI) персульфатом аммония. Можно также отфильтрованный осадок окиси магния с сорбированной гидроокисью хрома перенести в тигель вместе с фильтром и после

сжигания фильтра прокалить со смесью соды и окиси магния. В обоих случаях хром окисляется до шестивалентного, после чего его определяют колориметрически с дифенилкарбазидом.

В другой пробе анализируемой воды определяют суммарное содержание трехвалентного и шестивалентного хрома. Для этого сначала восстанавливают Cr(VI) до Cr(III) сернистой кислотой, затем осаждают трехвалентный хром окисью магния и продолжают анализ, как в первой пробе.

Определив суммарное содержание трех- и шестивалентного хрома и зная содержание трехвалентного, по разности находят содержание шестивалентного хрома.

Для некоторых сточных вод, происхождение которых известно, можно внести соответственные упрощения в ходе анализа.

Часто приходится определять хром в осадке. В этом случае осадок отфильтровывают, хорошо промывают, сжигают в платиновом тигле и в нем же спекают с содовомагнезиальной смесью или сплавляют со смесью соды и небольшим количеством селитры. После выщелачивания плава водой определяют тем или иным методом шестивалентный хром.

Из анионов в сточных водах цветной металлургии наиболее часто встречаются следующие: цианид-ионы, простые и комплексные (в соединении с медью и цинком), роданид-ионы, фторид-ионы, мышьяк (в виде $HAsO_4^{2-}$) и сульфит-ионы (HS^- и $S^=$).

Определение цианидов. Цианидистые соединения встречаются в самых различных сточных водах цветной металлургии как в виде простых цианидов (CN^-), так и в виде комплексных ионов с медью и цинком $Cu(CN)_2^-$; $Cu(CN)_3^{2-}$ и $Zn(CN)_4^{2-}$, не менее токсичных, чем ион CN^-. Наряду с этими очень токсичными цианидами, в сточных водах встречаются неядовитые в малых концентрациях цианоферраты $Fe(CN)_6^{4-}$ и $Fe(CN)_6^{3-}$. Цианиды обнаруживаются в сточных водах гальванических цехов и в водах обогатительных фабрик, где их применяют в качестве флотореагентов. В этих сточных водах постоянно находятся вещества, в той или иной мере мешающие определению цианидов: сульфиды, роданиды, цианаты, цианоферраты, ксантогенаты и др.

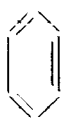
При наличии такого большого числа разнообразных веществ, мешающих определению цианидов, наиболее точные результаты дает метод, предложенный Ю. Ю. Лурье и З. В. Николаевой [7]. В этом методе к испытуемой сточной воде добавляют небольшое количество хлорида натрия и раствор азотнокислого серебра в щелочной среде. Происходит выпадение осадка, содержащего: AgCl; AgCN; CuCN; $Ag_4Fe(CN)_6$; AgCNS; AgCNO; Ag_2S; Ag_2SO_3; Ag_2SO_4; $Ag_2S_2O_3$ и Ag_2O.

Выпавший осадок отфильтровывают и промывают водой (если присутствует много органических веществ, то промывают водой — ацетоном — водой). Фильтр с осадком помещают в перегонную колбу, прибавляют воду и серную кислоту до сильнокислой реакции и отгоняют CN^- в приемник, содержащий 1%-ный раствор щелочи.

В этих условиях AgCN количественно выделяет HCN, поглощаемый щелочью, сульфид железа не разлагается, а остальные перечисленные ионы, разлагаясь, образуют вещества, не мешающие определению HCN в дистилляте. Затем цианид-ионы в дистилляте определяют иодометрическим титрованием в присутствии хлороформа или четыреххлористого углерода (окрашивание слоя в розовый цвет).

Этим методом определяется весьма точно общее количество цианидов вместе с очень мало токсичными цианоферратами. Для нахождения содержания последних определяют железо в остатке после отгонки цианистого водорода, рассчитывают количество CN, которое было с железом связано (1Fe : 6CN) и вычитают из найденного общего содержания циана. Разность показывает содержание токсичных цианидов (простых и связанных в комплексы с медью и цинком).

В 1954 г. Ю. Ю. Лурье и В. А. Пановой [8] был разработан более чувствительный и быстрый метод определения цианидов, основанный на реакции, предложенной Олдриджем. Это колориметрический метод, основанный на реакции образования окрашенного соединения между бромистым цианом (который получается при действии бромной воды на сточную воду, содержащую циан), пиридином и солянокислым бензидином:



$$+ \mathrm{Br(CN} + 2\mathrm{RNH_2} \rightarrow \mathrm{NH_2CN} + \mathrm{R-NH-CH=CH-CH=}$$

$$= \mathrm{CH-CH-NR \cdot HBr}.$$

Метод достаточно специфичен и настолько чувствителен, что позволяет определять цианиды в сточных водах без предварительного концентрирования из очень малых объемов сточной воды (1—2 *мл*). Определение производят или на фотоколориметре по калибровочной кривой или визуально по шкале стандартов. Некоторым недостатком метода является то, что роданиды, которые обычно присутствуют в таких водах в количествах, нередко превышающих содержание цианидов, определяются вместе с последними. В этих случаях сначала определяют суммарное содержание цианидов и роданидов, а затем удаляют цианиды в виде синильной кислоты нагреванием в кислой среде, определяют тем же способом оставшиеся роданиды и вычисляют цианиды по разности. Этим методом определяются только токсичные цианиды, простые и комплексные с медью и цинком. Цианоферраты этим методом не определяются и не мешают определению цианидов, даже когда присутствуют в больших количествах по сравнению с содержанием цианидов.

Определение роданидов ($\mathbf{CNS^-}$). В промышленных сточных водах роданиды встречаются обычно вместе с цианидами и могут быть определены описанным выше пиридинбензидиновым методом. Кроме этого, рекомендуется метод, разработанный Ю. Ю. Лурье [9]. Метод основан на том, что при действии нитрата серебра роданиды

выделяются вместе с цианидами в виде осадка AgCNS. Осадок промывают водой, затем ацетоном и опять водой, после чего нагревают с сероводородной водой на водяной бане. Все соединения серебра превращаются в сульфид серебра и выпадают в осадок. В растворе остается роданистоводородная кислота, которая при действии пиридина превращается в дипиридинкуприроданид, переходящий в хлороформный слой с зеленым окрашиванием. Определение заканчивают колориметрическим титрованием: к чистой воде добавляют все реагенты, применяемые для получения окрашенного слоя в пробе, и титруют стандартным раствором роданида калия или роданида натрия до уравнивания зеленой окраски с окраской, полученной при добавлении реактивов к анализируемой воде.

Определение фторидов (F^-). Фтор определяют колориметрическими методами. В сточных водах колориметрическому определению часто мешают окраска и мутность; поэтому, если анализируемая вода окрашена, фториды предварительно отгоняют в виде летучей кремнефтористоводородной кислоты. Для этого к отобранной порции сточной воды добавляют серной кислоты пл. 1,84, химически чистой или предварительно прокипяченной в течение 1 часа, ферросилиций или кварцевый песок и сернокислое серебро (для связывания хлоридов). Отгонку ведут с паром. Если концентрация фторидов мала (0,1—0,2 *мг/л*), то предварительно упаривают большой объем сточной воды из сильнощелочной среды.

Для самого определение фтора мы рекомендуем два колориметрических метода:

1) при помощи комплексного соединения титана с перекисью водорода;

2) при помощи ализарин-циркониевого реактива.

В том и другом случае фтор дает более прочный комплекс с титаном $(TiF_6)^2$ или с цирконием $(ZrF_6)^{2-}$ и происходит обесцвечивание полученных окрасок (в первом случае желтой, во втором оранжевой).

Определение можно проводить визуально в цилиндрах Геннера по предварительно приготовленной калибровочной кривой или с помощью стандартной жидкой шкалы, или же на фотоколориметре.

Определение мышьяка ($HAsO_4^{-2}$). Мышьяк встречается в сточных водах цветной металлургии обычно в очень малых концентрациях. Поэтому рекомендуется предварительное выделение мышьяка с осадком гидроокиси железа, для чего в сточную воду добавляют небольшое количество раствора железоаммонийных квасцов и постепенно нейтрализуют раствор аммиаком. Выпавшую гидроокись железа, содержащую весь мышьяк, отфильтровывают и затем растворяют осадок в горячей разбавленной соляной кислоте. После этого восстанавливают при нагревании мышьяк гипофосфитом натрия в солянокислой среде до элементарного состояния и сравнивают полученные окраски (желто-коричневые) с окраской шкалы стандартов, приготовленной одновременно в тех же условиях из раствора арсенита натрия определенной концентрации [10].

Второй метод определения мышьяка основан на восстановлении солей мышьяка до AsH_3 водородом в момент выделения. Определение проводят в особом приборчике с насадкой. В насадку вставляют бумажные диски, пропитанные спиртовым раствором бромида ртути или сулемы для улавливания мышьяковистого водорода. По окончании реакции, примерно через один час, полученные пятна на дисках сравнивают со шкалой таких же пятен, приготовленной предварительно из стандартных растворов мышьяка.

Определение сульфидов (S^{2-}). Сульфиды попадают в сточные воды обогатительных фабрик в качестве флотореагентов, а также могут образовываться в ходе технологического процесса. Очень часто сульфиды встречаются в сточных водах в виде осадка.

Определение растворимых сульфидов в сточных водах основано на образовании осадка сульфида кадмия по реакции

$$Cd^{2+} + S^{2-} = CdS\downarrow.$$

Осадок сульфида кадмия растворяют в избытке титрованного раствора иода, который затем оттитровывают тиосульфатом натрия в присутствии крахмала.

В зависимости от содержания сульфидов употребляют 0,1 или 0,01 н. титрованные растворы.

Определению не мешают роданиды в концентрации до 120 *мг/л*, цианиды в концентрации до 50 *мг/л*. Меркаптаны не осаждаются ацетатом кадмия.

В качестве флотореагентов часто употребляются такие органические вещества, как фенол или крезол, ксантогенаты, дитиофосфаты и нефтепродукты (керосин, окисленный уайт-спирит), а также сосновое масло, терпинеол, флотомасло и др. Последние три вещества определяются вместе с нефтепродуктами (нефелометрическим и весовым методами).

Определение органических веществ в сточных водах разработано еще довольно слабо; для многих компонентов совсем не имеется методов определения и об их присутствии судят по общим показателям загрязнения (по ХПК, БПК, потере при прокаливании плотного остатка, бромирующимся веществам, а часто по запаху).

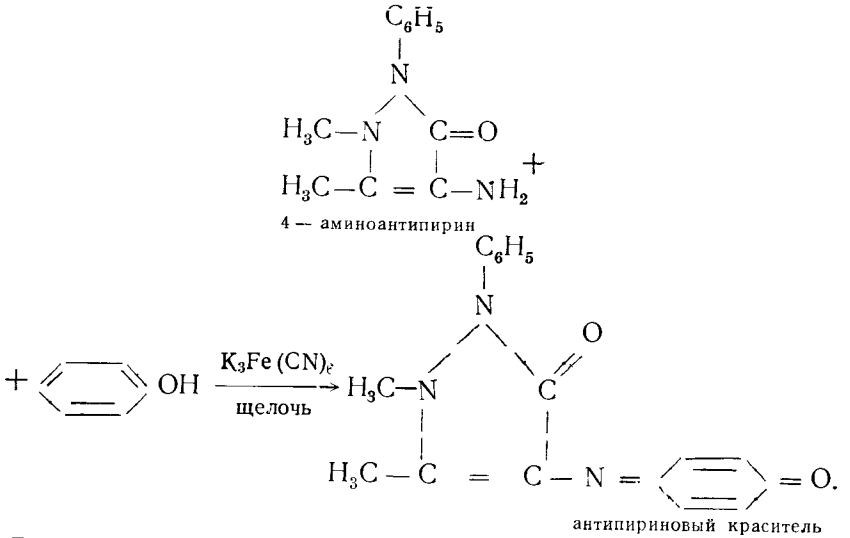
Определение фенолов и крезолов. Фенолы и крезолы в сточных водах цветной металлургии встречаются обычно в малых концентрациях только как флотореагенты и определяются методами, предложенными для летучих фенолов. Большие количества фенолов и крезолов (больше 30 *мг/л*) определяют иодометрическим методом, который состоит в бромировании фенолов бромид-броматной смесью в кислой среде после предварительной отгонки их с водяным паром. После того как смесь простоит в течение 30 мин., к ней добавляют иодид калия и по количеству выделившегося иода вычисляют количество брома, вступившего в реакцию с фенолом.

Выделившийся иод оттитровывают тиосульфатом натрия в присутствии крахмала. Каждая молекула фенола связывает 6 эквивалентов брома. В результате иодометрического титрования опре-

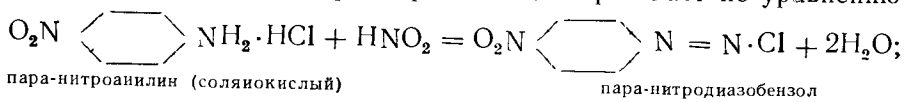
деляется сумма всех фенолов. Расчет ведут обычно на одноатомный фенол, вводя в расчетную формулу коэффициент 0,784 для 0,05 н. раствора тиосульфата. При пересчете на крезол коэффициент соответственно будет равен 0,9005 для 0,05 н. раствора тиосульфата.

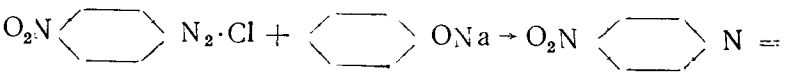
Для определения малых количеств фенолов (от 0,001 до 30 *мг/л*) мы рекомендуем два колориметрических метода: метод с 4-амино-антипирином и с п-нитроанилином. Первый метод основан на образовании красной окраски, которая сравнивается визуально или на электрофотоколориметре по предварительно построенной калибровочной кривой со шкалой таких же окрасок, полученных со стандартными растворами.

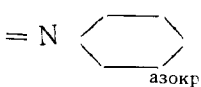
Реакция протекает по уравнению



Второй метод колориметрического определения фенолов основан на образовании азокраски при взаимодействии фенолов с диазотированным п-нитроанилином. Определение можно проводить также визуально, сравнивая со шкалой стандартов в цилиндрах Геннера или на электрофотоколориметре. Реакция протекает по уравнению







Колориметрическими методами можно определять фенолы непосредственно в сточной воде или в конденсате после отгонки фе-

нолов с паром в пределах 0,05—2 *мг/л*. При больших концентрациях фенолов определение их колориметрическими методами можно производить после разбавления растворов дистиллированной водой в мерных колбах.

Чувствительность методов может быть увеличена путем экстракции окрашенных продуктов реакции органическими растворителями (четыреххлористым углеродом или хлороформом) и колориметрирования неводного слоя сравнением с приготовленными таким же образом стандартными растворами.

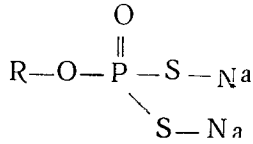
Чувствительность методов определения фенолов (как и всех органических веществ) может быть увеличена также за счет концентрирования на сорбентах, в данном случае фильтрованием определенного объема сточной воды, содержащей фенол, через колонку с активным углем со скоростью примерно 2—3 *м/час*. Затем через активный уголь пропускают несколько раз небольшое количество 2,5 н. раствора щелочи и определяют фенол уже в полученном небольшом объеме этого раствора. Таким методом можно определить 0,001 *мг/л* фенола, что является предельно допустимой концентрацией, установленной Государственной санитарной инспекцией.

Определение ксантогенатов. Определение малых количеств ксантогенатов, присутствующих в сточных водах обогатительных фабрик и переходящих с этими водами в водоемы, необходимо. Эти воды приобретают очень неприятный запах и вкус, ощутимые даже при концентрации ксантогенатов порядка 0,05—0,1 *мг/л*.

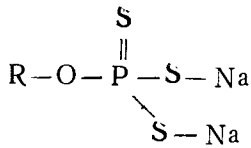
Метод определения ксантогенатов предложен Ю. Ю. Лурье и З. В. Николаевой [11] и основан на образовании окрашенного раствора ксантогената никеля, который экстрагируется четыреххлористым углеродом или толуолом и окрашивает слой растворителя в желто-зеленый цвет при соблюдении определенной реакции среды (pH в пределах 4,8—5,2), что достигается добавкой ацетатного буферного раствора. Колориметрическое определение проводится путем сравнения со стандартной шкалой визуально или с помощью фотоколориметра с синими светофильтрами. Выявлено, что в присутствии меди получаются результаты, пониженные прямо пропорционально количеству меди (1 *мг* меди соответствует 5,9 *мг* ксантогената). Поэтому, зная содержание меди в испытуемой пробе, вводят соответствующую поправку. Так же поступают в присутствии комплексных цианидов меди. Определению не мешают тиофосфаты даже в количестве 1 *г/л*, цинк, простые цианиды (в 40-кратном избытке), комплексные цианиды цинка. Присутствие цианидов в очень большом количестве может связать в комплекс добавляемый сульфат никеля; в этих случаях количество прибавленной соли никеля увеличивают. Свинец образует с ксантогенатом бесцветное соединение и в его присутствии результаты определения получаются пониженные. Чтобы избежать этого, свинец предварительно связывают добавлением небольшого количества карбоната кальция. После добавления карбоната кальция жидкость фильтруют и в фильтрате определяют ксантогенат. Результа-

ты проверки метода на сточных водах с добавкой заранее известных количеств ксантогената получены вполне удовлетворительные. Метод пригоден в интервалах 0,025—90 *мг/л* ксантогената.

Определение дитиофосфатов. Дитиофосфат крезоловый («аэрофлот») применяется так же, как ксантогенат, в качестве «коллектора» при флотации многих руд цветных металлов. Дитиофосфат мы рекомендуем определять по имеющемуся в составе его молекулы фосфору. Общая формула дитиофосфата:



или



Разрушение молекулы производят окислением 0,4 н. раствором перманганата калия в сернокислой среде (5 н. H_2SO_4) при кипячении в течение 10 мин. Затем фосфаты определяют колориметрически с молибдатом аммония по синей окраске, как описано в руководствах по анализу питьевых вод.

Определение нефтепродуктов. Нефтепродукты (мазут, керосин, сосновое масло, окисленный уайт-спирит) попадают в сточные воды цветной металлургии как флотореагенты, а также при смазке агрегатов и т. п.

В зависимости от концентрации нефтепродуктов в сточной воде применяют весовой или нефелометрический метод. Весовой метод пригоден только для определения значительных концентраций эмульгированных и растворенных нефтепродуктов. Сущность этого метода заключается в том, что определенный объем сточной воды в присутствии некоторого количества хлористого или сернокислого натрия (высаливание) подвергается экстракции этиловым или петролейным эфиром (или каким-либо другим органическим растворителем) до получения почти бесцветного раствора. Экстракт сушат сернокислым натрием, переносят во взвешенную колбу и отгоняют растворитель. Остаток экстрагента удаляют высушиванием и по охлаждении колбу с оставшимися нефтепродуктами взвешивают.

Для определения малых количеств нефтепродуктов Ю. Ю. Лурье и В. А. Щербаковым [12] был разработан нефелометрический метод. Метод основан на способности эфироспиртового раствора нефтепродуктов образовывать эмульсию с водным раствором желатина. Первоначальное извлечение нефтепродуктов из определенного объема сточных вод производят этиловым эфиром, затем добавляют некоторое количество этилового спирта и раствора жела-

4. Ю. Ю. Лурье и Л. Б. Гинзбург, Экспрессный метод определения меди в очень бедных рудах и флотационных хвостах, «Заводская лаборатория», т. VIII, 1939, стр. 271.

5. Ю. Ю. Лурье и З. В. Николаева, Определение малых концентраций свинца, «Заводская лаборатория» № 6, 1957, стр. 652.

6. А. К. Бабко и А. Г. Пилипенко, Колориметрический анализ, Госхимиздат, 1951.

7. Ю. Ю. Лурье и З. В. Николаева, Определение малых количеств цианидов в присутствии мешающих веществ, «Заводская лаборатория» № 8, 1948, стр. 925.

8. Ю. Ю. Лурье и В. А. Панова, Определение цианидов и роданидов в очень малых концентрациях, «Заводская лаборатория» № 6, 1955, стр. 672.

9. Ю. Ю. Лурье, Определение роданидов в сточных водах и других разбавленных растворах, «Заводская лаборатория», т. XI, № 4, 1945, стр. 273.

10. В. И. Адамович и А. И. Рыбникова, Определение малых количеств мышьяка в воде, «Заводская лаборатория», т. XIII, № 4, 1947, стр. 487.

11. Ю. Ю. Лурье и З. В. Николаева, Определение малых концентраций ксантогенатов в промышленных сточных водах, «Заводская лаборатория» № 1, 1956, стр. 32.

12. Ю. Ю. Лурье и В. А. Щербаков, Определение содержания нефтепродуктов в природных и сточных водах, «Заводская лаборатория», т. XI, № 5, 1945, стр. 395.

тина. Образовавшуюся муть сравнивают с мутью, полученной в результате одновременной и идентичной обработки серии стандартных растворов.

Нефелометрический метод позволяет определять нефтепродукты в сточной воде в количествах от 1 до 150 *мг/л* с применением предварительного разбавления. Сравнение производят по шкале стандартов или в цилиндрах Геннера.

Чувствительность этого метода можно повысить до 0,2 *мг/л* путем сорбирования растворенных нефтепродуктов силикагелем. Для этого определенный объем сточной воды (1—2 *л*) пропускают через колонку, наполненную силикагелем (силикагель должен быть предварительно отмыт раствором соляной кислоты, затем дистиллированной водой, высушен и прокален при 300°). После насыщения селикагеля его вынимают из колонки, сушат, помещают в патрон из стеклянного полотна, опускают в аппарат Сокслета и экстрагируют горячим сухим этиловым эфиром в течение 1—2 час. Затем эфир отгоняют и определяют нефтепродукты нефелометрическим методом. Таким же методом можно определить в сточных водах и сосновое масло, предварительно отогнав его из определенного объема сточной воды и уже отгон экстрагируя эфиром. В качестве стандартного раствора в последнем случае применяют спиртовой раствор технического соснового масла, которое употребляется на производстве, где исследуются содержащие его сточные воды.

Предложенными методами определяют сумму всех извлекаемых эфиром веществ, в том числе терпинеол, сосновое масло, окисленный уайт-спирит, талловое мыло и др. Раздельных методов определения всех этих веществ в настоящее время не существует. Например, определение уайт-спирита можно производить только органолептически — по запаху. При этом сточную воду разводят водой, лишенной запаха (можно пропустить водопроводную воду через колонку с активным углем), до получения едва уловимого запаха (порог) и, учитывая разбавление, найти достаточно точно содержание уайт-спирита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Ю. Лурье и А. И. Рыбникова, Методы химического анализа производственных сточных вод, Госстройиздат, Москва, 1953 и Госхимиздат, 1958.

2. Ю. Ю. Лурье и М. И. Троицкая, Определение меди и кадмия в металлическом цинке методом внутреннего электролиза, «Заводская лаборатория», т. VII, 1938, стр. 675.

3. Ю. Ю. Лурье и Л. Б. Гинзбург, Определение меди и висмута в свинцовых рудах методом внутреннего электролиза «Заводская лаборатория», т. VII, 1938, стр. 11.

Стр.

Л. В. Милованов, Методы очистки сточных вод предприятий цветной металлургии 203

А. И. Гутман, Н. И. Плотников, Б. И. Коган, Очистка сточных вод ртутного завода 212

А. Н. Белякова и Т. Л. Брук-Левинсон, Регенерация отработанных травильных растворов 218

Л. А. Кульский, А. М. Когановский, Адсорбционная очистка сточных вод анилино-красочных комбинатов 224

М. С. Агаларов, Очистка нефтепромысловых сточных вод при использовании их для заводнения нефтяных залежей 234

К. В. Щеголев, Ю. А. Хайлович, А. С. Козюра, Накопитель загрязненных промышленных стоков как средство защиты водоемов . . 237

М. Эффенбергер, Кондуктометрическое микроопределение органического углерода в сточных водах 241

П. Гофманн, Определение содержания мышьяка в воде 246

О. Богатырев, Определение бихроматным методом химического потребления кислорода некоторыми фенолами 254

Ю. Ю. Лурье, А. И. Рыбникова, Современные методы анализа сточных вод обогатительных фабрик и заводов цветной металлургии на вредные компоненты 269

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Предисловие 3

Проф. А. И. Жуков, Промышлеиные сточные воды и их очистка . 4

Ярослав Буличек, Влияние сточных вод химической промышленности на качество воды реки Эльбы 17

А. Г. Гусев, Предельно допустимые концентрации вредных веществ в рыбохозяйственных водоемах 22

Вл. Сладечек, К экологии инфузорий активного ила 29

Ц. И. Роговская, М. Ф. Лазарева, Результаты исследования микрофлоры активных илов, очищающих различные сточные воды . . 38

Ю. Ю. Лурье и В. Е. Генкин, Применение методов анодного окисления и катодного восстановления для очистки промышленных сточных вод 61

Ю. Валашек, Б. Погл, С. Зедек, О. Ружичка, Очистка сточных вод от производства дивинилстирольного каучука 72

И. В. Филиппов, С. М. Карпачева, Ю. И. Турский, Обесфеноливание сточных вод 83

М. М. Калабина, Л. И. Шнеерсон, Биохимическая очистка сточных вод от производства синтетических каучуков 95

Н. А. Базякина, Очистка концентрированных промышленных сточных вод 125

М. М. Калабина, Ц. И. Роговская, Л. И. Шнеерсон, Биохимическая очистка фенольных сточных вод, получающихся при термической переработке бурого угля и сланцев 131

Ю. И. Турский, Очистка сточных вод нефтеперерабатывающих заводов от фенолов 144

О. Богатырев, Очистка сточных вод от производства искусственных волокон вискозным способом 150

Зденек Гала, Очистка на опытной установке смеси сточных вод производств искусственного волокна, клея и желатина 160

Л. А. Мазинг, Н. М. Митюшова, З. Г. Туричева и Е. В. Клешевич, Очистка сточных вод целлюлозно-бумажной промышленности 169

М. Антонич, Сточные воды от холодноводной мочки конопли и их очистка 173

Г. В. Васильев, Очистка сточных вод предприятий текстильной промышленности 188

285

АСиА СССР ВНИИ ВОДГЕО

ОЧИСТКА ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД

* * *

Госстройиздат
Москва, Третьяковский проезд, д. 1

* * *

Редактор издательства А. П. Смирнова
Технический редактор Л. М. Осенко
Корректор Г. А. Лебедева

Сдано в набор 26/VIII-1960 г.
Подписано к печати 1/XII-1960 г.
Т-14100 Бумага $60\times92^{1}/_{16}=9{,}0$ бум. л.—18,0 печ. л. (20,04 уч.-изд. л.)
Тираж 3500 экз. Изд. № VI-4834
Зак. № 648. Цена 90 коп. + Переплет № 5 10 коп.

Типография № 4, Госстройиздата,
г. Подольск, Рабочая ул., 17/2.

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО ЛИТЕРАТУРЫ ПО СТРОИТЕЛЬСТВУ, АРХИТЕКТУРЕ И СТРОИТЕЛЬНЫМ МАТЕРИАЛАМ

ВЫШЛИ ИЗ ПЕЧАТИ И ПОСТУПИЛИ В ПРОДАЖУ

ВНИИ Водгео АСиА СССР, Гидравлический расчет трубчатых распределительных систем очистных сооружений, 124 стр., цена 4 р. 90 к.

Кострюков В. А. Сборник примеров и задач по отоплению и вентиляции, ч. I Отопление, 192 стр., цена 66 коп.

НИИСТ АСиА СССР, Труды IV Международного конгресса по водоснабжению, стр. 114, цена 38 коп.

НИИСТ АСиА СССР, Пластмассовые трубопроводы, сб. № 5, стр. 164, цена 76 коп.

НИИСТ АСиА СССР, Кондиционирование воздуха, сб. № 6, стр. 255, цена 1 р. 30 к.

Орлов А. И, Отопление, вентиляция, ч. I Отопление, стр. 224, цена 65 коп.

Семенов Л. А., Печное отопление, стр. 195, цена 65 коп.

Книги продаются в магазинах и киосках республиканских, краевых и областных книготоргов и выписываются по почте наложенным платежом «Книга — почтой».

В случае отсутствия указанных книг в магазинах и киосках на местах, следует направлять заказы по адресу: Москва, Столешников пер., 14, магазин № 77 Москнига.

ОПЕЧАТКИ

Страница	Строка	Напечатано	Следует читать
20	1 снизу	SO^{2-}	SO_4^{2-}
26	Таблица, колонка 5, строка 4 сверху	То же	—
	» 5 »	»	Токсикологический
28	1 снизу	27	46
31	Таблнца, колонка 6, строка 6 снизу	—	-,-
48	Табл. 2, колонка 2, строка 1 снизу	—т	+т
51	Рис. 14, условные обозначения	Сахар	Сахароза
66	10 сверху	вредных	водных
121	Табл. 13, 4 снизу	CH_3COOH	CH_3COH
124	6 сверху	1000 *г/см*³	1000 *г/м*³
128	21 снизу	БПК	$БПК_{полн}$
133	15 снизу	[11]	[1]
134	Табл. 3, заголовок	Пороговые концентрации	Пороговые концентрации запаха
134	Табл. 3, колонка 1, строка 4 сверху	П-крезол	О-крезол
	» 5 »	О-крезол	П-крезол
	колонка 2, строка 11 сверху	0,1—0,05	0,01—0,05
134	Табл. 3, колонка 1, строка 1 снизу	-нафтол	β-нафтол
138	Табл. 6, колонка 4, строка 6 сверху,	10	0
	колонка 5, строка 4 сверху,	46	27,3
	колонка 5, строка 5 сверху	84,8	25,1
140	Табл. 8, колонка 3, строка 7 снизу	1,0	0,1
179	4 и 3 снизу	от очищаемого v	от pH очищаемого v
187	5 снизу	skousky	Zkousky
250	Табл. 2, колонка 2, строка 2 сверху,	—0,72	—0,117
	колонка 2, строки 3 и 4	—0,117 — 452	—0,452
	колонка 2, строка 4 снизу,	—0,4	—0,04
	колонка 1, строка 1 снизу	Cb^{2+}	Cd^{2+}
253	2 снизу	Lucus	Lucius
255	25 сверху	Cr^{2+}	Cr^{3+}
267	17 сверху	64,8	64,8 %
267	6 снизу	$FeSO_4(NH_4)_2SO_4$	$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$
277	23 сверху		
277	24 сверху	CH—NR·HBr.	CH = NR·HBr.
278	19 снизу	$(TiF_6)^2$	$(TiF_6)^{2-}$