ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СОВЕТА МИНИСТРОВ РСФСР
ПО КООРДИНАЦИИ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ РАБОТ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
НАУЧНОЙ И ТЕХНИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ

ОЧИСТКА ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД

(Материалы к семинару)

27592

ГОСИНТИ · МОСКВА · 1964

СОДЕРЖАНИЕ

Родзиллер И. Д. Биохимическая очистка промышленных сточных вод . 3
Иванов В. И. Обезвреживание сточных вод заводов синтетического каучука и исходных продуктов для его синтеза 11
Сахарнов А. В., Зеге И. П., Шендерович С. И. Обесфеноливание воды методом электрохимического окисления 32
Сахарнов А. В., Зеге И. П., Ткаченко Г. А., Шендерович С. И. Комплексный метод очистки сточных вод от формальдегида и фенола . . . 39
Перевалов В. Г. Использование добываемых с нефтью пластовых вод для закачки в нагнетательные скважины 43
Кулаков Е. А. Биохимическая очистка общего стока вод предприятий искусственного волокна 53
Фишман Г. И. Механические и химические методы очистки сточных вод предприятий вискозного волокна 65
Кулаков Е. А., Монгайт И. Л. Очистка сточных вод предприятий целлюлозно-бумажной промышленности 84
Родзиллер И. Д. Очистка сточных вод, содержащих радиоактивные загрязнения 99

Научный редактор *И. Л. Монгайт*
Редактор *Л. И. Левина*
Технический редактор *И. В. Бочарова*

Т-01376 Подп. к печ. 11/III 1954 г. ГОСИНТИ № 4126.
Формат 60×92¹/₁₆. Печ. л. 7,25+1 вкл. Уч.-изд. л. 8,48.
Тираж 1200. Заказ 1671 Цена 1 р. 50 к.

ГОСИНТИ, Москва, Ж-54, Новокузнецкая, д. 39.
Типография ГОСИНТИ, Москва, Б. Полянка, д. 43

БИОХИМИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД

И. Д. РОДЗИЛЛЕР
ВНИИводгео

Аэробные процессы

Промышленные сточные воды часто содержат значительные количества разнообразных органических веществ. Их концентрации нередко составляют несколько граммов, а иногда и десятков граммов на литр сточной жидкости.

Как известно, одним из распространенных приемов очистки сточных вод от растворенных веществ является их перевод в нерастворенное состояние и отделение от воды путем отстаивания, фильтрации, флотации и т. п. методами механической очистки.

Для растворенных органических веществ этот метод очистки неприменим, так как органические вещества практически не образуют нерастворимых соединений. Поэтому механическая очистка применима лишь для таких органических веществ, которые находятся в сточной жидкости в нерастворенном состоянии.

Растворенные органические вещества могут быть удалены из сточной жидкости в процессе физико-химической очистки, например, сорбцией или экстракцией. Однако такие методы чрезвычайно сложны и дороги.

Наиболее распространенным методом очистки сточных вод от растворенных органических веществ является биохимический. Его существенное преимущество перед другими методами состоит в универсальности, которая заключается в возможности применения этого метода практически для очистки от любых органических веществ. Это позволяет широко использовать объединение стоков, содержащих различные органические вещества, для совместной очистки на общих очистных сооружениях.

При биологической очистке протекают химические процессы окисления или восстановления органических веществ, вследствие чего в последнее время биологическая очистка получила также название биохимической.

Биохимические процессы осуществляются живыми агентами — микроорганизмами. Важным свойством микроорганизмов является их способность приспосабливаться (адаптироваться) к условиям существования, когда в воде присутствуют различные органические вещества в разных концентрациях. Исследованиями института Водгео было установлено, что очистка сточных вод, содержащих различные органические вещества, осуществляется практически одним и тем же комплексом микроорганизмов, однако необходимым условием ее осуществления является приспособленность микроорганизмов к данным веществам.

Если неприспособленную микрофлору поместить в достаточно концентрированный раствор органического токсического вещества, например, фенола, то она погибнет. Если же микрофлору сначала поместить в достаточно слабоконцентрированный раствор этого вещества, она, приспособившись к нему, будет нормально развиваться, осуществляя свою жизнедеятельность. Если затем концентрацию вещества постепенно увеличивать до определенного предела, давая каждый раз достаточное время для адаптации микрофлоры к новой, более высокой концентрации, то микроорганизмы будут продолжать свою нормальную жизнедеятельность. Начиная с некоторой концентрации, даже при постепенном ее повышении, в жизнедеятельности микрофлоры наступят отклонения от нормы, выражающиеся в уменьшении прироста ее массы, снижении глубины очистки и т. п. Наконец, начиная с некоторого предела, концентрация токсического органического вещества окажется столь высокой, что даже приспособленная микрофлора погибнет и биологическое сооружение выйдет из строя.

Нередко, особенно при неполадках на технологических установках, в канализацию сливают высококонцентрированные жидкие отходы или даже натуральный продукт. В этом случае концентрация загрязнения в сточной жидкости, поступающей на биологические сооружения, резко возрастает, и микрофлора, осуществляющая процесс очистки, даже будучи приспособленной к данному виду вещества, погибает.

Наладка нормальной работы биологических сооружений требует значительного времени. Поэтому гибель микроорганизмов, осуществляющих биохимическую очистку, может поставить предприятие перед угрозой остановки, особенно при жестких условиях сброса сточных вод в водоем.

Особенно серьезно к защите биологических очистных сооружений следует относиться в зимнее время, потому что в условиях низких температур сточной жидкости наладить снова их работу крайне трудно.

Микроорганизмы обладают способностью приспосабливаться не только к одному токсическому веществу, но и к комплексу таких веществ. Это позволяет организовать очистку общего стока одного или нескольких предприятий, содержащего разнообразные органические загрязнения. Однако микроорганизмы, приспособившиеся к определенному составу общего стока, могут погибнуть

при залповых сбросах сточных вод. Поэтому на предприятиях, где сточные воды в отдельные периоды могут содержать повышенные концентрации токсических органических веществ, должны быть предусмотрены резервные аварийные емкости.

Таким же образом ведут себя микроорганизмы и в присутствии неорганических токсических веществ. При постепенном повышении концентрации последних микроорганизмы способны сохранять нормальную жизнедеятельность и при достаточно высоком содержании этих веществ. Однако в отличие от органических большинство неорганических токсических веществ микроорганизмами не усваивается и не разрушается. Поэтому концентрация неорганических токсических веществ в процессе биологической очистки не снижается, т. е. вода от них не очищается.

При решении схем канализования предприятий следует стремиться к тому, чтобы не сбрасывать в канализацию, отводящую стоки на общие биохимические сооружения, сточные воды, не содержащие органических веществ, но загрязненные неорганическими токсическими веществами. Такой сброс может быть допущен в случае, если неорганическое токсическое вещество не может быть отделено от органических веществ и одновременно с ними выводится из технологического процесса.

Предельно допустимая концентрация токсического вещества, при которой не нарушается нормальная работа сооружений биохимической очистки, зависит от типа очистного сооружения. Значения таких концентраций для ряда наиболее распространенных веществ приведены в СН и П II — Г.6—62.

Данные, приведенные в СН и П, справедливы для тех случаев, когда то или иное токсическое вещество присутствует в сточной жидкости в единственном числе. При содержании в сточных водах нескольких токсических веществ расчет следует вести по наиболее токсичному из них. Литературные источники рекомендуют снижать допустимые концентрации каждого ингредиента в таких случаях примерно на 50%, а при наличии ионов тяжелых металлов — до 70%.

Такая рекомендация носит чисто практический характер и не является исчерпывающей. Совместное влияние на микроорганизмы комплекса нескольких токсических веществ исключительно сложно. Одни токсические вещества взаимно ослабляют токсическое действие, другие, наоборот, усиливают его. В первом случае говорят об антагонизме веществ, во втором — об их синергизме.

Антагонизм и синергизм веществ мало изучены, и выяснение условий их проявления имеет важное значение для правильного решения вопросов биохимической очистки общих стоков со сложным составом.

Как говорилось выше, в процессе биохимической очистки происходит окисление органического вещества. Микроорганизмы, осуществляющие биохимический процесс, подразделяются на аэробов, могущих существовать только при наличии в воде растворен-

ного кислорода, и на анаэробов, могущих существовать только при полном отсутствии растворенного кислорода.

Аэробные организмы, окисляющие органические вещества, используют растворенный в воде кислород для дыхания, представляющего собой совокупность постоянно протекающих в живом организме физиологических процессов, в результате которых организм поглощает из окружающей среды кислород и выделяет углекислый газ и воду. Так, например, процесс окисления микроорганизмами глюкозы может быть представлен следующим выражением:

$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 = 6CO_3 + 6H_2O \ (+674 \text{ калории}).$$

Таким образом, в результате дыхания органические вещества — углеводы, белки, жиры — окисляются, освобождая энергию, обеспечивающую жизнедеятельность микроорганизмов. При этом входящие в молекулу органического вещества элементы минерализуются с образованием углекислоты, воды, нитратов, сульфатов, фосфатов и т. д.

Окисление этих элементов в биохимических очистных сооружениях протекает в две фазы: в первой фазе окисляются углерод и водород до углекислоты и воды; во второй — азот сначала до нитритов, а затем до нитратов. Основной является первая фаза. Вторая фаза на очистных сооружениях обычно не завершается. Считается вполне достаточным, если в очищенной сточной жидкости появится некоторое количество нитритов и нитратов. На ряде биологических станций очистка воды не доводится даже до образования нитритов.

Минерализация азота протекает со значительно меньшими скоростями, чем углерода и водорода, поэтому она требует увеличения объема биологических сооружений и эксплуатационных затрат.

Вместе с тем нитрификация является показателем полноты очистки сточной жидкости от органических загрязнений. Нитриты и нитраты, поступившие в водоем с очищенной сточной жидкостью, являются источником кислорода, препятствующим или замедляющим обескислороживание воды водоема вследствие протекающих в ней биохимических процессов.

Однако такой способ создания запаса кислорода в очищенной воде очень дорог, поэтому полная или даже частичная нитрификация содержащегося в воде азота без особых оснований не может быть признана обязательной.

То количество кислорода, которое потребляется микроорганизмами для полного окисления содержащихся в органических веществах углерода до CO_2 и водорода до H_2O, называется полной биохимической потребностью воды в кислороде; она обозначается $БПК_{полн}$, или L_0. В общем случае БПК пропорционально количеству углерода и водорода, содержащемуся в органическом веществе сточной жидкости, или, иначе, концентрации органического вещества в ней.

БПК является одной из основных характеристик загрязненности сточной жидкости. По величине $БПК_{полн}$ определяется объем биологических очистных сооружений. Кроме того, БПК является универсальным показателем концентрации органического загрязнения сточных вод. Для многих органических веществ нет методик прямого определения их в воде, поэтому БПК является показателем общей загрязненности сточной жидкости суммой органических веществ.

Однако практикой установлено, что $БПК_{полн}$ оказывается меньше того количества кислорода, которое теоретически необходимо для окисления всего количества углерода, водорода, азота, серы и фосфора, входящих в молекулу органического вещества. Так, например, для полного окисления 1 *г* этилового спирта необходимо 2,08 *г* кислорода; полная же БПК сточной жидкости, содержащей 1 *г/л* этилового спирта, равна только 1,82 *г* кислорода.

Из приведенного примера видно, что $БПК_{полн}$ не эквивалентна всему количеству органического вещества, содержащемуся в сточной жидкости. Она эквивалентна тому количеству органического вещества, которое затрачивается микроорганизмами для их энергетических нужд.

Количество кислорода, которое теоретически необходимо для полного окисления органического вещества, называется химическим потреблением кислорода, или, сокращенно, ХПК. Аналитически ХПК определяется величиной иодатной или бихроматной окисленности.

Для некоторых веществ БПК составляет свыше 90% от ХПК (например, изобутилацетат, кротоновый альдегид и др.).

Для других веществ БПК, наоборот, оказывается равной нулю (например, метиленхлорид, метиленбромид и др). БПК нефтепродуктов составляет от ХПК 15—20%. Наибольшая степень очистки сточной жидкости от растворенных органических веществ на биологических сооружениях будет достигнута тогда, когда БПК этих веществ окажется возможно близкой к ХПК. Однако высокая степень очистки воды от органических загрязнений может быть получена и тогда, когда БПК значительно отличается от ХПК, но растворенные в воде вещества создают большой прирост массы микроорганизмов — активного ила в аэротенках или биопленки в биофильтрах.

Очевидно, что исходным материалом, за счет которого будет образовываться масса микроорганизмов, является то же органическое вещество, от которого очищается сточная жидкость, причем то его количество, которое содержится сверх БПК, то есть сверх того количества, которое затрачивается на энергетические нужды. Следовательно, прирост биомассы происходит за счет того количества органического вещества, которое характеризуется разницей между ХПК и БПК исходной и очищенной воды.

В настоящее время нет формул для точного расчета прироста биомассы; она определяется экспериментально в процессе изучения сточных вод и выяснения эффективности методов их очистки

или принимается по данным опыта эксплуатации очистных сооружений для аналогичных сточных вод. Для ориентировочных расчетов можно пользоваться выражением:

$$A = \frac{ХПК_0 - БПК_0 - ХПК_{оч} \cdot БПК_{оч}}{К}$$

где А — прирост активного ила в аэротенках, рассчитанных на полную очистку, *мг/л;*

К — ХПК одного миллиграмма активного ила; величина К обычно может быть принята в пределах 0,8—1,2 *мг;*

$ХПК_0$ — ХПК неочищенной воды;

$БПК_0$ — БПК неочищенной воды;

$ХПК_{оч}$ — ХПК очищенной воды;

$БПК_{оч}$ — БПК очищенной воды.

Полная БПК очищенной воды ($БПК_{оч}$) обычно находится в пределах 10—25 *мг/л*. Получить $БПК_{оч}$ меньше 10 *мг/л* сложно, поскольку для этого необходимо значительно увеличить продолжительность пребывания жидкости в аэротенке или уменьшить нагрузку на биофильтр. Увеличение продолжительности пребывания воды в аэротенке, помимо удорожания строительства очистных сооружений и их эксплуатации, обычно приводит к потере активного ила и выходу сооружения из строя. При передувании сточной жидкости в аэротенке в нем образуется мелкий, плохо оседающий во вторичных отстойниках активный ил. Это приводит к увеличению его выноса из вторичных отстойников, а следовательно, и к снижению его концентрации в аэротенке.

Что касается ХПК очищенной воды, то она зависит от того, насколько легко или трудно окисляется органическое загрязнение сточной жидкости. Если жидкость загрязнена легко окисляющимися веществами, то $ХПК_{оч}$ может быть достаточно малой величиной, вследствие чего прирост активного ила окажется значительным. Для трудно окисляющихся органических веществ $ХПК_{оч}$ оказывается достаточно большой величиной, вследствие чего прирост биомассы становится незначительным. Так, например, при биохимической очистке сточных вод с таким трудно окисляющимся загрязнением, как нефтепродукты, прирост биомассы очень мал. Это весьма затрудняет эксплуатацию аэротенков, поскольку приходится тщательно следить за сохранением в них активного ила. Общие требования к качеству сточных вод, направляемых на биохимическую очистку, сводятся к следующему.

1. Сточные воды должны содержать органические вещества, способные к биохимическому окислению.

2. Концентрация органических веществ, выраженная в $БПК_{полн}$, не должна превышать для сточных вод, очищаемых на биофильтрах или обычных аэротенках, 500 *мг/л*, на аэротенках-смесителях — 1000 *мг/л*.

3. Концентрация ядовитых веществ (органических или минеральных) не должна превышать пределов, исключающих нормальную жизнедеятельность микроорганизмов-минерализаторов.

4. Активная реакция сточных вод (pH) не должна выходить за пределы 6,5—8,5.

5. Сточные воды не должны содержать большого количества (свыше 150 *мг/л*) механических примесей.

6. Сточные воды должны быть обеспечены необходимым количеством биогенных элементов — азотом, фосфором, калием.

7. Общее количество растворенных солей не должно превышать 10 *г/л*.

8. Температура сточных вод должна находиться в пределах $+6 \div +35°$.

9. Сточные воды не должны содержать плавающих масел (нефтепродуктов) и нерастворенных смол.

Выше говорилось, что на биохимическую очистку следует направлять сточные воды, которые загрязнены только органическими веществами. Однако биохимическому окислению могут подвергаться и некоторые минеральные вещества, в частности, сероводород. В этом случае в биологическом сооружении развивается специальная микрофлора — серобактерии, которые окисляют сероводород до элементарной серы, выделяемой затем из воды физико-химическими методами.

Окислительный процесс может быть проведен и более глубоко, до образования сульфитов и сульфатов. В этом случае очищенная вода будет бесцветна и прозрачна, но будет иметь кислую реакцию, так как ее pH понизится до 3—2. Очевидно, что при окислении серы до сульфитов или сульфатов конструкции сооружений должны выполняться из кислотостойких материалов.

Анаэробные процессы

Аэробные микроорганизмы осуществляют процесс окисления органического вещества, концентрация которого должна быть ограничена определенными пределами, равными по $БПК_{полн}$ 500—1000 *мг/л*. Если сточная жидкость более концентрированна, то ее необходимо предварительно разбавить. Однако для промышленных сточных вод нередки случаи, когда $БПК_0$ в них измеряется десятками граммов на 1 *л*, поэтому разбавлять их технически трудно и экономически невыгодно. В таких случаях очистка сточной жидкости может быть осуществлена в других биологических сооружениях, в которых протекает анаэробный, восстановительный процесс сбраживания органического вещества.

Анаэробный процесс успешно протекает при очень высоких концентрациях органического вещества, измеряемых десятками и сотнями граммов на 1 *л*. В канализационной практике анаэробное сбраживание нашло широкое применение при обработке осадков. В результате этого процесса осадок значительно уменьшается в объеме и легче обезвоживается.

Анаэробное сбраживание представляет собой процесс распада органического вещества, идущий путем расщепления сложной частицы на более простые. Типичная последовательность при распаде может быть представлена в виде такого ряда: белок (расти-

тельный или животный) — гидролитическое расщепление с образованием альбумоз и пентонов (растворимых соединений) — полипептиды — амино- и диаминокислоты — их распад на аммиак и органические кислоты жирного ряда — их разложение с выделением углекислого газа и метана. В связи с выделением последнего этот процесс получил также название метанового сбраживания.

Кроме того, при гниении белков выделяется сероводород за счет серы, входящей в состав молекулы белка и легко от него отщепляемой.

Метановое сбраживание может быть выражено следующей формулой:

$$\begin{matrix} CH_3COO \\ \\ CH_3COO \end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup Ca + H_2O = 2CH_4 + CO_2 + CaCO_3 \ (+3 \text{ калории})$$

Из приведенной формулы видно, что химическая реакция восстановления, осуществляемая анаэробными микроорганизмами, имеет экзотермический характер. Однако в силу незначительности термического эффекта анаэробные микроорганизмы для удовлетворения своих потребностей в энергии вынуждены перерабатывать огромное количество исходного материала, т. е. органического вещества сточной жидкости. Следствием этого является медленность роста и размножения анаэробных микроорганизмов. Чем энергетически беднее сбраживаемое ими химическое соединение, чем меньше термохимический эффект реакции, тем медленнее рост и размножение анаэробных микробов. Поэтому для осуществления анаэробного процесса необходимо выдержать следующие требования.

Необходимо, чтобы подаваемая на сбраживание сточная жидкость или осадок были обеспечены большой массой микроорганизмов и достаточным количеством готовых ферментов. Для этого нужно:

а) быстро и тщательно перемешивать свежую порцию сточной жидкости или осадка с уже сброженным содержимым сооружения, имеющим большое количество упомянутых микробов и ферментов;

б) поддерживать необходимую температуру бродильной массы.

Необходимо подчеркнуть роль температуры для анаэробного сбраживания. Вообще говоря, этот процесс может протекать при любых положительных температурах. Однако при температуре 18—20° он протекает с небольшой скоростью, что снижает производительность сооружений. Такой процесс, в частности, протекает в двухъярусных отстойниках, время пребывания осадка в которых исчисляется несколькими месяцами.

Более ускоренный процесс анаэробного сбраживания протекает в метантенке, где сбраживаемая масса подогревается до определенной температуры. В метантенках различают два процесса — мезофильный и термофильный.

Мезофильное сбраживание осуществляется при температуре 33°, термофильное — при 53°. При термофильном процессе до-

стигается более глубокое разрушение органического вещества. Однако для его осуществления требуется затратить больше тепла

Нормально протекающий в метантенке процесс характеризуется следующими показателями: щелочность иловой воды свыше 40—50 *мг-экв/л*, содержание жирных кислот не более 10—12 *мг-экв/л*, аммонийного азота свыше 500 *мг/л*, pH=6,8÷7,5.

Состав газа при мезофильном брожении: CO_2—25—30%, CH_4—60—70%; при термофильном брожении: CO_2 — 30—35%, CH_4 — 60—65%.

Анаэробный распад протекает в две стадии: в I стадии распад протекает до образования жирных кислот (уксусной, масляной и др.); во II стадии жирные кислоты расщепляются до метана и углекислоты. Основным нарушением нормально протекающего анаэробного процесса является так называемое кислое брожение, характеризующееся резким увеличением концентрации летучих кислот — до 50 *мг-экв/л* и выше, снижением щелочности до 50 *мг-экв/л* и ниже, падением pH до 5,0. В газах кислого брожения появляется сероводород, убывает CH_4 и сильно повышается концентрация CO_2.

Причиной кислого брожения обычно является несоответствие дозы загрузки данной температуре или данному наличию зрелого осадка. Для каждой сточной жидкости должна быть установлена своя доза загрузки свежей воды в метантенк. Обычно для мезофильного брожения эта доза составляет 4—8%, что соответствует времени пребывания воды в метантенке соответственно 25—12,5 суток. Для термофильного процесса доза свежей загрузки может быть значительно увеличена.

Анаэробное сбраживание исследовалось на концентрированных стоках от производства синтетических жирных кислот и на сточных водах шерстомойных фабрик. При сбраживании последних были достигнуты следующие результаты: ХПК с 40 *г/л* в поступающей в метантенк воде снизилось до 10 *г/л*, или на 75%: $БПК_{полн}$ с 19 *г/л* снизилось до 1,2 *гл*, или на 93,5%. С такой БПК сточная жидкость, выходящая из метантенка, может быть направлена для дальнейшей полной очистки на сооружение аэробного окисления.

ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ СТОЧНЫХ ВОД ЗАВОДОВ СИНТЕТИЧЕСКОГО КАУЧУКА И ИСХОДНЫХ ПРОДУКТОВ ДЛЯ СИНТЕЗА

В. И. ИВАНОВ

Гипрокаучук

Синтетический каучук с развитием техники приобретает все большее значение для народного хозяйства нашей страны.

Рост промышленного производства, технический прогресс во всех отраслях народного хозяйства обусловливают высокие темпы

развития промышленности синтетического каучука, необходимость улучшения его качества, а следовательно, и совершенствование методов и технологии производства.

Технология производства синтетического каучука неизбежно связана с образованием определенного количества химически загрязненных сточных вод. Они образуются при технологических процессах, в основе которых лежат реакции дегидратации с образованием воды. К таким процессам на заводах синтетического каучука относятся: получение одного из основных мономеров — дивинила — из этилового спирта и из ацетилена; получение нитрила акриловой кислоты дегидратацией этиленциангидрина; получение изопрена из изобутилена и формальдегида; получение силиконовых каучуков на основе гидролиза и последующей поликонденсации хлорсиланов; получение метилвинилпиридина и т. д. Химически загрязненные сточные воды образуются также потому, что многие продукты, участвующие в синтезе каучуков, вводятся в производственные процессы при наличии в них определенного количества воды: этиловый спирт, поступающий в процесс получения дивинила, содержит 18% воды; при синтезе изопрена применяется формалин, представляющий собой 40%-ный водный раствор формальдегида; при получении дивинила из ацетальдегида последний поступает на переработку в виде 18%-ного водного раствора и т. д.

При синтезе таких каучуков, как дивинилстирольный, дивинилнитрильный, хлоропреновый, и ряда других применяются процессы эмульсионной полимеризации с использованием воды в качестве дисперсионной среды. Ряд промышленных процессов, к которым относятся, например, производство дивинила из нефтяных газов (бутана, бутиленов), производство изопрена методом каталитического дегидрирования изопентана, производство стирола и метилстирола алкилированием бензола соответственно этиленом или пропиленом, гидратация ацетилена в ацетальдегид осуществляются в присутствии большого избытка водяного пара. В присутствии водяного пара протекает также процесс пиролиза углеводородов при производстве этилена и пропилена.

В технологии производства синтетического каучука вода находит широкое применение в качестве экстрагента при отмывке перерабатываемых продуктов от водорастворимых веществ. В ряде случаев отработанные промывные воды не могут быть повторно использованы в производстве и тогда они образуют также химически загрязненные сточные воды. Большое количество сточных вод дает отмывка полимеров от вспомогательных ингредиентов — коагулянта, эмульгатора и др.— при выделении каучука.

Количество, состав и свойства химически загрязненных сточных вод зависят от технологического профиля предприятия, который определяется типом выпускаемого каучука и методом его производства.

Количество сточных вод колеблется в широких пределах, достигая 1000—1500 $м^3/ч$. Для крупных комбинатов это количество еще более возрастает.

Широкая номенклатура синтетических каучуков, применение различных методов производства и разных видов сырья обусловливают большое разнообразие состава и свойств сточных вод.

Сточные воды содержат, как правило, комплекс различных органических веществ, чем и определяются их основные свойства и характер влияния на водоемы. В первую очередь это влияние проявляется в поглощении из воды кислорода, который расходуется на окисление органических веществ, в изменении органолептических свойств воды, в образовании донных полимерных отложений, в токсическом воздействии на флору и фауну водоемов.

Органические вещества, присутствующие в сточных водах, различаются по характеру влияния на кислородный режим водоемов. Большая их часть достаточно полно окисляется в условиях биохимических процессов, происходящих в водоемах. Некоторые органические вещества, например, ароматические углеводороды, окисляются лишь частично. Имеются вещества, которые практически не подвергаются биохимической деструкции. Это, например, некаль (натриевая соль моносульфокислоты дибутилнафталина) и СТЭК (смесь сульфонафтеновых кислот), применяемые в качестве эмульгаторов в производстве различных видов синтетического каучука эмульсионным методом; диметилформамид, применяемый в качестве экстрагента в процессе дистилляции углеводородных фракций при получении изопрена методом двухстадийного каталитического дегидрирования изопентана, и др.

Сточные воды содержат также минеральные соли, в ряде случаев в значительном количестве — до 30 *г/л*.

В сточных водах некоторых производств имеются соли тяжелых металлов, токсичные для водных организмов. Так, в процессе дегидрирования бутана, при получении дивинила из нефтяных газов, а также изопрена из изопентана образуются сточные воды, содержащие шестивалентный и трехвалентный хром; сточные воды производства полидивинилового и полиизопренового каучука содержат соли цинка и титана; в сточных водах сополимерного этиленпропиленового каучука содержатся окислы ванадия; при производстве ацетальдегида одним из применяемых методов сточные воды содержат соли ртути; технология производства хлоропренового каучука включает в себя ряд процессов, в которых образуются сточные воды, содержащие соли меди, и т. д.

Среди органических веществ, находящихся в сточных водах, также имеются токсические вещества: некаль, диметилдиоксан, пиридиновые соединения, этиленхлоргидрин и др.

Ряд загрязняющих сточные воды органических веществ — изопрен, этилбензол, стирол, хлоропрен, бутиловый спирт, пиридиновые соединения, кротоновый альдегид и другие обладают резко выраженным действием на органолептические свойства воды.

При проектировании заводов синтетического каучука для обезвреживания сточных вод сочетают технологические мероприятия, направленные на сокращение количества и снижение степени

вредности сточных вод, с санитарно-техническими методами их очистки.

Сокращение количества сточных вод достигается применением оборота и повторного использования воды в тех процессах, где это возможно по условиям технологии производства.

Первичная очистка сточных вод, основанная на применении различных методов химической технологии и предусматривающая, как правило, утилизацию извлекаемых веществ, позволяет резко снизить концентрацию различных ингредиентов в сточных водах.

Так, отгонка диметилдиоксана, формальдегида и других летучих органических веществ в сочетании с экстракцией высококипящих продуктов, примененная в производстве изопренового каучука на 1-й стадии синтеза изопрена, обеспечивает резкое снижение концентрации формальдегида, диоксановых спиртов и других органических веществ: йодатная окисляемость сточных вод при этом снижается с 200 до 15 *г/л* O_2 (рис. 1).

Первичная очистка сточных вод наряду с решением санитарно-гигиенической задачи — ликвидацией сброса вредных примесей со сточными водами в водоемы — позволяет также в ряде случаев значительно снизить материальные потери производства. В результате очистки сточных вод первой стадии синтеза изопрена из изобутилена и формальдегида выход целевого продукта — диметилдиоксана — повысился на 9%.

Так, например, при производстве важнейших исходных мономеров для синтеза каучука — изопрена и дивинила — в процессах мокрого охлаждения и промывки контактных газов дегидрирования в канализацию сбрасывается только балансовый избыток химически загрязненной воды, количество которой обычно не превышает 10% от количества воды, находящейся в обороте (рис. 2). При производстве этилена в процессе пиролиза применяется водооборот при промывке и охлаждении пирогаза. В канализацию из этого процесса сбрасывается только балансовый избыток воды, образующийся за счет конденсации водяного пара, поступающего в печь пиролиза в смеси с углеводородными газами и составляющего лишь 1—2% от количества воды, находящейся в обороте (рис. 3).

По Сумгаитскому заводу синтетического каучука, имеющему в своем составе производство синтетического спирта, применение оборота воды в технологии производства позволяет сократить количество химически загрязненных сточных вод в 2 раза.

Снижение степени вредности сточных вод обеспечивается максимально возможным извлечением из них различных продуктов с целью утилизации, снижения нагрузки на очистные сооружения, а также с целью извлечения веществ, вредных для работы очистных сооружений и для водоемов, в том числе веществ, не поддающихся биохимическому окислению. Завершающей стадией обезвреживания сточных вод обычно является биохимическая очистка.

Предусмотренная в проекте первичная очистка сточных вод одного из заводов синтетического каучука позволяет снизить сум-

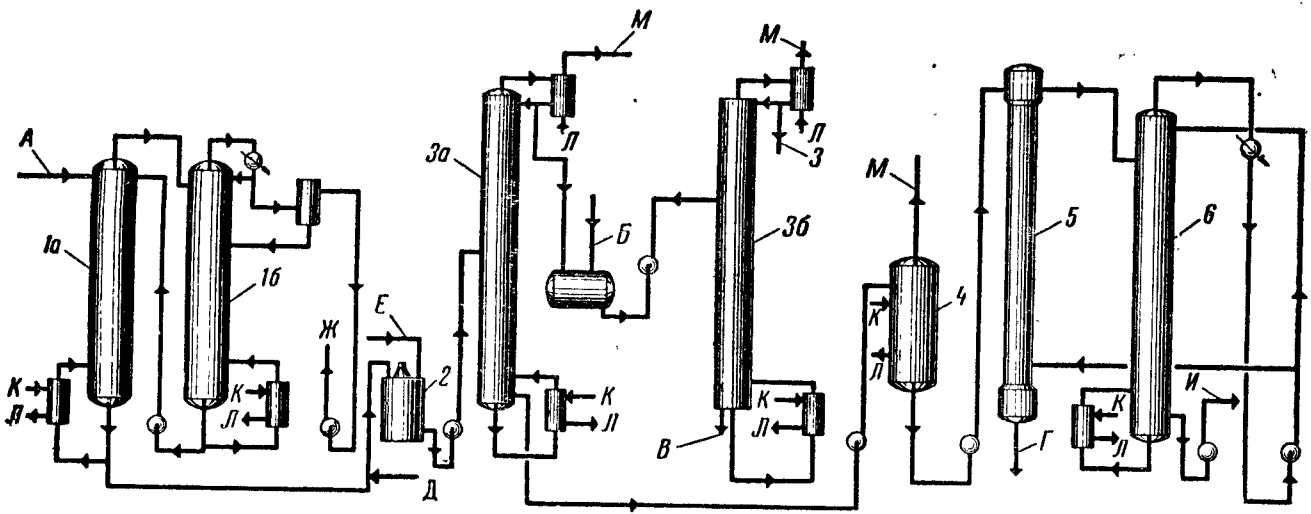


Рис. 1. Схема очистки сточных вод в процессе синтеза изопрена из изобутилена и формальдегида:

1а, 1б — колонны «кислой гонки» (превращение диолов в диметилдиоксан, отгонка диметилдиоксана); *2* — нейтрализатор; *3а, 3б* — колонны отгонки формальдегида; *4* — выпарной аппарат; *5* — экстракционная колонна (очистка сточных вод от высококипящих органических веществ); *6* — колонна отгонки экстрагента

А — сточные воды первой стадии синтеза изопрена — на очистку; *Б* — сточные воды второй стадии синтеза изопрена — на очистку; *В, Г* — очищенные сточные воды — в канализацию; *Д* — натриевая щелочь; *Е* — тринатрийфосфат; *Ж* — диметилдиоксан и другие органические вещества — на склад; *З* — формальдегид — на склад; *И* — высококипящие органические вещества — на склад; *К* — водяной пар; *Л* — паровой конденсат; *М* — вторичный пар — на использование в производстве

марную потребность кислорода на биохимическое окисление органических веществ, загрязняющих сточные воды, с 7000 до 500 *кг/ч*, т. е. в 14 раз, что обеспечивает соответствующее снижение затрат

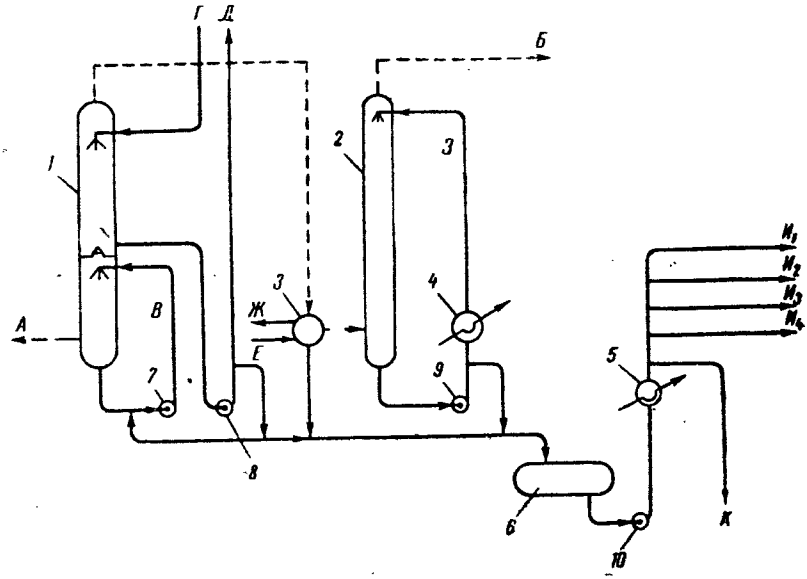


Рис. 2. Схема водооборота и использования загрязненного водного конденсата в процессе охлаждения контактного газа дегидрирования бутана:

1, 2 — скрубберы; *3* — конденсатор; *4, 5* — холодильники; *6* — сборник загрязненного конденсата; *7, 8, 9, 10* — насосы
А — водяной пар в контактном газе — 155 *м³/ч*; *Б* — водяной пар в охлажденном контактном газе — 1 *м³/ч*; *В* — циркулирующая вода в системе испарительного охлаждения контактного газа — 200 *м³/ч*; *Г, Д* — циркулирующая вода в системе использования тепла контактного газа — 1000 *м³/ч*; *Е, Ж* — циркулирующая вода, охлаждаемая на градирнях; *З* — циркулирующая вода на последней ступени охлаждения контактного газа — 300 *м³/ч*; *И*$_1$ — конденсат на закалку контактного газа — 7 *м³/ч*; *И*$_2$ — конденсат на отмывку изопрена от диметилформамида — 10 *м³/ч*; *И*$_3$ — конденсат на пополнение потерь в системе циркуляционного водоснабжения на скрубберах промывки и охлаждения контактного газа дегидрирования бутана — 8 *м³/ч*; *И*$_4$ — конденсат на питание котлов-утилизаторов — 39 *м³/ч*; *К* — загрязненный конденсат в канализацию — 70 *м³/ч*

на строительство и эксплуатацию биологических очистных сооружений.

Первичная очистка предусматривает также выделение из сточных вод токсических веществ: хрома из сточных вод процесса дегидрирования бутиленов, солей цинка и титана из сточных вод производства полидивинилового и полиизопренового каучука, солей ртути из сточных вод производства ацетальдегида, некаля из сточных вод производства дивинилстирольного, дивинилнитрильного синтетического каучука, пиридиновых оснований из сточных вод

26571

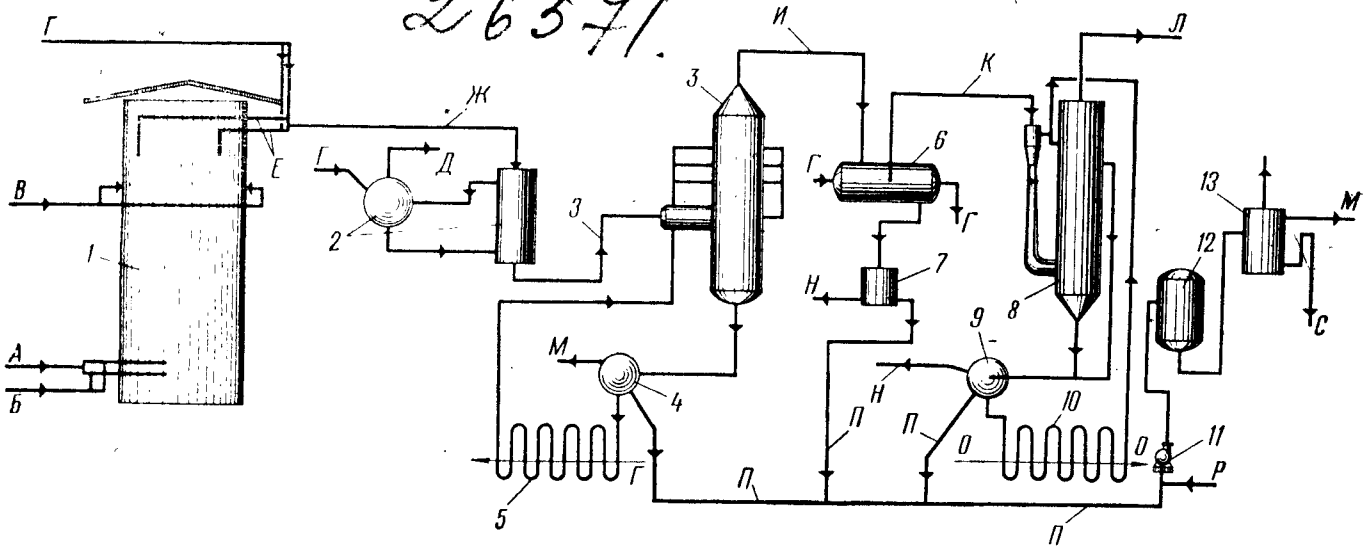


Рис. 3. Водооборот в процессе пиролиза нефтяных газов (производство этилена и пропилена). Очистка сточных вод от ароматических углеводородов и смол:

1 — печь пиролиза; *2* — котел-утилизатор; *3* — пенный аппарат; *4* — отстойник; *5* — холодильник оросительный; *6* — холодильник; *7* — отстойник; *8* — промыватель; *9* — отстойник; *10* — холодильник оросительный; *11* — насос; *12* — напорный резервуар; *13* — отделитель

А — углеводородное сырье; *Б* — водяной пар; *В* — топливный газ; *Г* — вода; *Д* — водяной пар; *Е* — пирогаз 800°; *Ж* — пирогаз 700°; *З* — пирогаз 350°; *И* — пирогаз 60—70°; *К* — пирогаз 40°; *Л* — пирогаз 20° — на выделение этилена и пропилена; *М* — смолы на склад; *Н* — ароматические углеводороды на склад; *О* — рассол; *П* — сточные воды на очистку; *Р* — сжатый воздух; *С* — очищенные сточные воды в канализацию

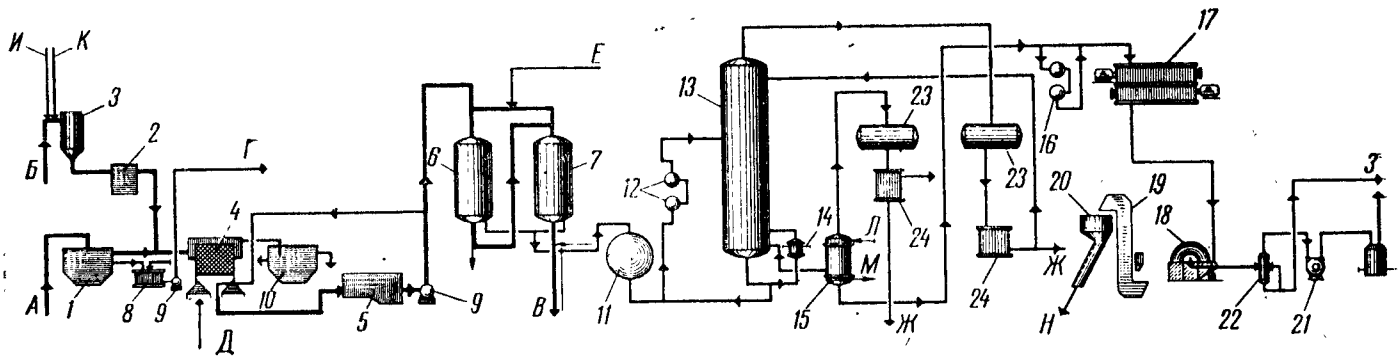


Рис. 4. Схема очистки сточных вод от некаля:

1 — отстойник для сточных вод цеха выделения каучука; *2* — отстойник для сточных вод цеха полимеризации; *3* — камера реакции; *4* — кварцевый фильтр; *5* — резервуар; *6* — ионитовый фильтр I ступени; *7* — ионитовый фильтр II ступени; *8* — резервуар для обводненной крошки каучука; *9* — насос; *10* — отстойник для промывной воды; *11* — резервуар для регенерата; *12* — подогреватель; *13* — колонна для отгонки спирта; *14* — кипятильник; *15* — выпарной аппарат; *16* и *17* — холодильники; *18* — вакуум-фильтр; *19* — элеватор; *20* — бункер; *21* — вакуум-насос; *22* — сборник маточного раствора; *23* — конденсатор; *24* — сборник конденсата

А — сточные воды цеха выделения каучука; *Б* — сточные воды цеха полимеризации; *В* — очищенные сточные воды; *Г* — водная суспензия крошки каучука на переработку; *Д* — сжатый воздух; *Е* — водно-спиртовой раствор поваренной соли; *Ж* — конденсат на приготовление водно-спиртового раствора поваренной соли; *З* — маточник на приготовление водно-спиртового раствора поваренной соли или в резервуар № 5; *И* — раствор сульфата алюминия; *К* — известковое молоко; *Л* — пар; *М* — конденсат; *Н* — некаль для использования в процессе производства каучука

производства дивинилметилвинилпиридинового каучука, сульфидов и сульфитов из сточных вод производства тиокола, диметилдиоксана из сточных вод производства изопрена по формальдегидному методу и т. д.

На стадии первичной очистки сточных вод применяются различные методы химической технологии: очистка углеводородов в токе водяного пара, экстракция различными органическими растворителями, ионный обмен, каталитическое окисление углеводородов, выделение ингредиентов в виде плохо растворимых соединений и др. На рис. 4 в качестве примера приведена схема очистки сточных вод производства дивинилстирольного каучука от некаля.

Применение ионитовой очистки сточных вод производства дивинилстирольного каучука освобождает сточные воды от наиболее вредного в санитарно-гигиеническом отношении и не поддающегося биохимической деструкции компонента — некаля, и снижает потери сырья в производстве. Извлечение некаля обеспечивает резкое увеличение скорости процесса биохимического окисления органических веществ, присутствующих в сточных водах, повышая тем самым производительность и снижая строительную стоимость биологических окислителей.

Первичная обработка, снимая основную часть загрязнений, в большинстве случаев не обеспечивает очистку сточных вод до пределов, при которых они могут быть сброшены в водоем.

Достаточно глубокая очистка сточных вод от растворенных органических веществ достигается методом биохимического окисления.

Исследования сточных вод производств натрий-бутадиенового, дивинилстирольного, хлоропренового, изопренового, дивинилнитрильного, полисульфидного и других синтетических каучуков показали, что биохимическая очистка обеспечивает снижение биохимической потребности сточных вод в кислороде (БПК) на 95% и более. При этом остаточная величина БПК не превышает, как правило, 10—20 *мг/л* O_2, что обычно удовлетворяет требованиям, предъявляемым к сточным водам при сбросе в водоемы.

Ниже приводятся краткие сведения о составе и основных свойствах сточных вод, их очистке и применении оборота воды в производстве основных видов синтетического каучука

Сточные воды производства натрийдивинилового каучука

Эти воды образуются в процессах ректификации спирта и отмывки дивинила при выполнении лабораторных работ, а также при переработке побочных продуктов. Количество* сточных вод на заводе средней мощности без учета производств по переработке побочных продуктов составляет 10—15 *м*^{3}*/ч*. Сточные воды содер-

---

* Количество и состав сточных вод указаны с учетом применения оборота воды и первичной очистки сточных вод перед сбросом в общезаводскую канализацию.

жат этиловый спирт, альдегиды, высшие спирты, эфир и другие углеводороды, катализаторную пыль.

Химическое потребление кислорода (ХПК) этими сточными водами составляет 750 *мг/л*, БПК — 700 *мг/л*.

Исследовательские работы, проведенные ВНИИводгео, показали, что достаточно глубокая степень очистки сточных вод производства натрий-дивинилового каучука от углеводородов может быть достигнута методом биохимического окисления. Этим методом обеспечивается снижение БПК сточных вод на 95% и выше, величина остаточного БПК не превышает 15—20 *мг/л*.

Такая степень очистки в большинстве случаев удовлетворяет условиям сброса сточных вод в водоемы.

Возможность и эффективность применения метода биохимического окисления органических веществ, содержащихся в сточных водах, подтверждается также опытами чехословацкого института синтетического каучука.

Сточные воды производства дивинилстирольного каучука

Синтез дивинилстирольного каучука осуществляется методом совместной эмульсионной полимеризации стирола и дивинила.

При производстве дивинилстирольного каучука с получением дивинила из этилового спирта сточные воды содержат этиловый спирт, альдегиды, высшие спирты, дивинил, бензол, этилбензол (или изопропилбензол), стирол (или метилстирол*), некаль (или канифольное мыло **), соли органических кислот (уксусной, стеариновой, парафиновых), крошку каучука, хлористый кальций (или хлористый натрий***) и относительно небольшое количество других минеральных солей. Данные санитарно-химических анализов сточных вод приведены в табл. 1.

Количество сточных вод на заводе средней мощности составляет 600—800 $м^3/ч$.

Состав сточных вод во многом зависит от типа эмульгатора, применяемого в процессе полимеризации. При использовании некаля последний на стадии выделения каучука практически полностью выводится из процесса со сточными водами. Некаль относится к трудно окисляемым органическим веществам, он не поддается деструкции в процессе биологической очистки сточных вод. При концентрации более 100 *мг/л* он тормозит процессы биохимической очистки сточных вод.

Поступая со сточными водами в водоем, некаль оказывает токсическое действие на водные организмы, отрицательно влияет на гидрохимический и гидробиологический режим водоемов.

Центральной научно-исследовательской лабораторией Воронежского завода синтетического каучука (СК) и Научно-исследовательским институтом синтетического каучука ЧССР разработан

---

* При применении метилстирола в качестве второго мономера.

** При применении модифицированной канифоли в качестве эмульгатора.

*** При применении хлористого натрия в процессе коагуляции латекса.

Таблица I

Санитарно-химические анализы сточных вод производства дивинилстирольного каучука (исходное сырье для получения дивинила — этиловый спирт)

Показатели	Получение и очистка дивинила			Получение и очистка стирола			Выделение и обработка каучука (ленточно-отливочная машина)	
	фузельная вода ректификационной колонны	фузельная вода от колонны по разгонке альдегидной воды	гидратация эфиров и полимеризация углеводородов	выделение и очистка стирола	дегидрирование бутилена	полимеризация	I часть	II часть
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Температура, °С	70—80	45	50	30	29	—	25	10
Цвет	б/ц	Желтоватый	Слабо-зеленоватый	б/ц	б/ц	Серовато-молочный		б/ц
Запах	—	—	—	Специфический			—	—
Активная реакция pH	5,0	12,3	5,5	6,7	8,0	8,85	5,75	6,95
Перманганатная окисляемость, *мг/л*	—	—	—	78,4	—	—	752,0	221,0
ХПК, *мг/л*	1640,0	18015,0	993,0	1115,0	2734,0	2512,3	2844,0	876,0
$БПК_5$, *мг/л*	1248,0	10360,0	487,0	377,0	865,0	750,8	—	275,0
$БПК_{полн.}$, *мг/л*	1588,0	11360,0	792,5	480,0	1560,0	1498,0	200	275,0
Плотный остаток:								
общий, *мг/л*	1024,0	2694,0	98,0	448,0	38,0	726,0	5262,0	1060,0
прокаленный, *мг/л*	422,0	1092,0	31,0	256,0	—	380,0	3700,0	592,0
Жирные кислоты в пересчете на CH_3COOH, *мг/л*	0	413,7	0	11,0	0	—	0	0
Стирол, *мг/л*	0	0	0	180,0	0	397,0	0	0
Спирт, *мг/л*	520,0	7300,0	36,0	0	0	—	0	0
Некаль	—	0	0	0	0	—	—	—
Азот аммонийный, *мг/л*	4,5	7,4	1,4	0,7	45,9	53,7	5.4	3,3
Взвешенные вещества, *мг/л*	16,0	34,0	16,0	11,0	0	0	40,0	13,4

ионитовый метод извлечения некаля из сточных вод производства дивинилстирольного каучука.

По данным лабораторных опытов концентрация некаля в сточных водах цехов выделения каучука при применении ионитового метода снижается на 95% и более, с 1000—1300 *мг/л* — до 30—60 *мг/л*. Применение 2—3-ступенной очистки сточных вод на сильноосновных анионитах может обеспечить практически полное извлечение некаля. При применении канифольного эмульгатора его значительная часть остается в каучуке. Со сточными водами отходит примерно 40% канифольного мыла.

Канифольное мыло, как показали исследования ВНИИводгео, воронежского филиала ВНИИСК и ЦНИЛ Воронежского завода СК, поддается разрушению в процессе биологической очистки сточных вод. Это позволяет обеспечить глубокую очистку сточных вод заводов дивинилстирольного каучука методом биохимического окисления. Вместе с тем, в связи с относительно высокой концентрацией канифольного мыла в сточных водах процесса выделения каучука (более 200 *мг/л*) возникает актуальная задача разработки регенеративного способа очистки сточных вод в целях снижения потерь эмульгатора и затрат на строительство и эксплуатацию очистных сооружений.

Существенное влияние на свойства сточных вод оказывают ароматические углеводороды, содержащиеся в сточных водах производства стирола и в стоках процесса полимеризации. Бензол, этилбензол, стирол оказывают токсическое действие на микрофлору биологических окислителей, на водные организмы и влияют на органолептические свойства воды.

Первичная очистка сточных вод на стадии получения этилбензола — нейтрализация, выделение гидроокиси алюминия с адсорбированными на ее хлопьях высокомолекулярными бензольными углеводородами, азеотропная отгонка летучих углеводородов — обеспечивает практически полное выделение ароматических углеводородов (остаточное содержание 1—5 *мг/л*) (рис. 5).

Сточные воды процессов дегидрирования этилбензола и полимеризации перед сбросом в общезаводскую канализацию подвергаются первичной очистке от стирола. На стадии дегидрирования этилбензола производится отпарка стирола при использовании стирола для охлаждения и промывки контактных газов.

В процессе полимеризации стирол выделяется в конденсаторах смешения установки дегазации полимера, где стирольные сточные воды используются для конденсации водяных паров из отогнанных мономеров. Отпарка стирола из сточных вод в этом случае производится под вакуумом.

Указанная очистка стирольных сточных вод весьма эффективна, содержание стирола в сточных водах снижается на 98—99%. Остаточная концентрация стирола не превышает 100—200 *мг/л*.

Аналогичные методы очистки сточных вод от ароматических углеводородов применяются и в том случае, когда вместо стирола в качестве второго мономера применяется метилстирол.

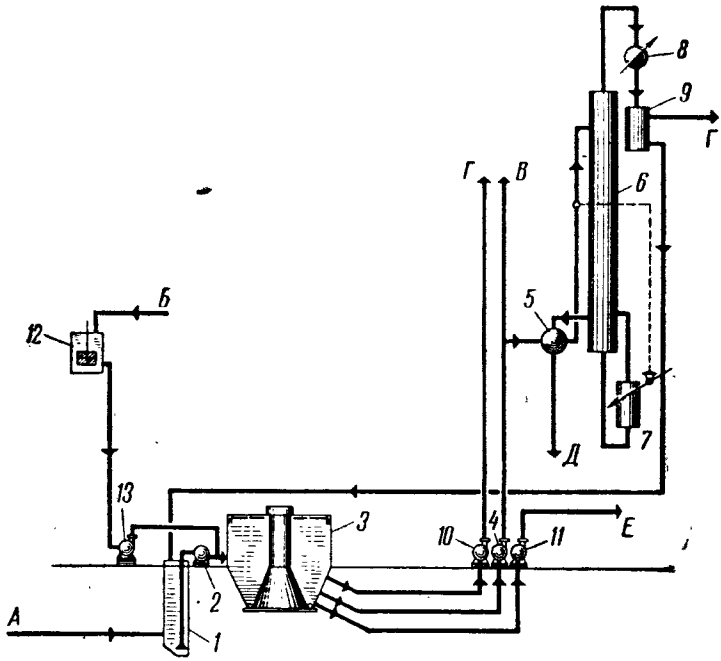


Рис. 5. Схема водооборота и очистки сточных вод в производстве этилбензола:

1 — приемный резервуар; *2, 4, 10, 11, 13* — насосы; *3* — отстойник со взвешенным фильтром; *5* — теплообменник; *6* — насадочная колонна; *7* — кипятильник; *8* — конденсатор; *9* — отстойник; *12* — аппарат с мешалкой для известкового молока

А — сточные воды от разложения катализаторного комплекса, отмывки реакционной массы от продуктов нейтрализации, от промывки неабсорбированного газа и от вакуумной установки; *Б* — известковое молоко; *В* — вода на разложение катализаторного комплекса и на промывку неабсорбированного газа; *Г* — углеводороды на склад; *Д* — очищенные сточные воды в канализацию; *Е* — шлам в отвал

Сточные воды в ряде процессов производства используются в обороте и подвергаются первичной очистке.

В результате применения биохимической очистки на завершающей стадии обезвреживания сточных вод прекращается потребление кислорода в водоеме на окисление органических веществ. При этом разрушаются также ингредиенты, влияющие на органолептические свойства воды.

На основе результатов исследований ВНИИводгео и воронежского филиала ВНИИСК установлена эффективность процесса биохимической очистки сточных вод заводов дивинилстирольного каучука и определены его параметры.

Биохимическая очистка обеспечивает снижение БПК сточных вод до 15—20 *мг/л*, что в большинстве случаев удовлетворяет требованиям, предъявляемым к сточным водам при сбросе в водоем.

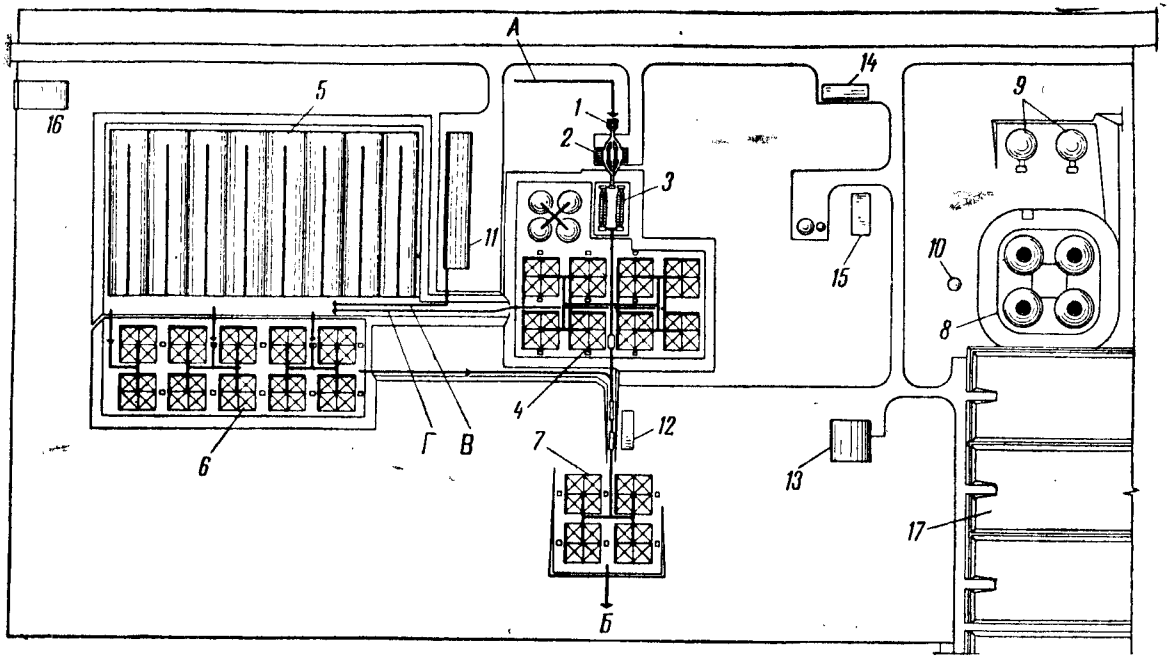


Рис. 6. Сооружения биологической очистки сточных вод (генплан):

1 — приемная камера; *2* — здание решеток; *3* — песколовки; *4* — отстойники первичные; *5* — аэротенки; *6* — отстойники вторичные; *7* — контактные резервуары; *8* — метантенки; *9* — газгольдеры; *10* — илоуплотнитель; *11* — воздуходувная и насосная станция; *12* — хлораторная; *13* — склад; *14* — материальный склад; *15* — котельная; *16* — контора-лаборатория; *17* — иловые площадки

А — сточные воды на очистку; *Б* — очищенные сточные воды; *В* — активный ил в аэротенки; *Г* — сточные воды в аэротенки

На рис. 6 представлена схема генерального плана станции биологической очистки сточных вод производительностью 3000 $м^3/ч$.

При получении дивинила из бутана состав сточных вод несколько изменяется. В них присутствуют следующие ингредиенты: бутан, бутилены, ацетон, дивинил, бензол, этилбензол (или изопропилбензол), стирол (или метилстирол), пекаль (или канифольное мыло), соли органических кислот (уксусной, стеариновой, парафиновых), хлористый кальций (или хлористый натрий), другие минеральные соли в относительно небольшом количестве. Количество сточных вод 750—1000 $м^3/ч$.

Эти сточные воды по своим свойствам не имеют принципиального отличия от сточных вод производства дивинилстирольного каучука из этилового спирта. Они имеют лишь более низкую (на 15—20%) суммарную концентрацию органических веществ вследствие того, что при производстве дивинила из бутана перерабатываются плохо растворимые углеводороды C_4 — бутан, бутилены — с температурой кипения в интервале $+3 \div -6°$.

Сточные воды производства полиизопренового каучука

Количество и состав сточных вод, образующихся в производстве полиизопренового каучука, зависят от метода синтеза изопрена и от способа его полимеризации.

При получении изопрена из изобутилена и формальдегида сточные воды характеризуются высокой концентрацией органических веществ следующего состава: бутан, изобутан, формальдегид (свободный и связанный), диметилдиоксан, изопрен, диолы, диоксановые спирты, метиловый спирт, высшие спирты, триметилкарбонил, формиаты натрия и кальция, фосфаты и хлориды титана, фосфаты и хлориды алюминия и другие соли. Данные санитарно-химических анализов сточных вод приведены ниже.

Санитарно-химические анализы сточных вод производства изопренового каучука*

Цвет	Интенсивно-желтый
Запах	Резкоспецифический
Активная реакция, pH	7,2—8,4
ХПК, *мг/л*	6900—8300
$БПК_5$ »	480—1040
$БПК_{10}$ »	1100—2700
$БПК_{полн.}$, *мг/л*	3000—3700
Азот аммонийный, *мг/л*	3,5
Хлориды, *мг/л*	Следы
Фосфор, *мг/л*	0
Железо, *мг/л*	0,25
Медь, *мг/л*	1,5
Формальдегид (с отгоном), *мг/л*	320—310
Сухой остаток, *г/л*:	
общий	10,8—16,6
прокаленный	8—11,4

* Без сточных вод процесса полимеризации

Количество сточных вод на заводе средней мощности составляет 200—300 *м*^{3}/*ч*.

Наиболее концентрированные сточные воды, образующиеся при синтезе изопрена, проходят первичную очистку для выделения диметилдиоксана, формальдегида и других органических веществ. После первичной очистки они характеризуются еще значительной величиной БПК, превышающей 3 *г/л*.

Исследования ВНИИводгео показали, что дальнейшее снижение БПК сточных вод производства изопрена по формальдегидному методу может быть достигнуто биохимической очисткой; БПК очищенной воды не превышает 20 *мг/л*.

Необходимо отметить, что сточные воды этого производства содержат весьма значительное количество веществ, не поддающихся биохимической деструкции, на что указывает большая разница между показателями ХПК и БПК. Поэтому если по показателю БПК биохимическое окисление обеспечивает высокую степень очистки, то по общей концентрации органических веществ глубокая очистка не достигается.

В связи с высокой ХПК сточных вод, прошедших биохимическую очистку, воронежский филиал ВНИИСК провел санитарно-токсикологические исследования, показавшие, что сточные воды после биохимической очистки не токсичны и не оказывают влияния на органолептические свойства воды, будучи разбавлены в соотношении 1 : 20, 1 : 45.

Сточные воды процессов полимеризации и выделения каучука содержат этиловый спирт, углеводороды C_5, соли цинка, титана и алюминия. Очистка этих сточных вод осуществляется в две стадии.

На первой стадии они очищаются от этилового спирта методом ректификации и от ионов цинка, титана и алюминия обработкой известью. Окончательная очистка этих вод осуществляется биохимическим методом.

При получении изопрена из изопентана сточные воды производства полиизопренового каучука содержат н-пентан, изопентан, н-амилен, изоамилены, амилфенол, гексаны, изопрен диметиламин, диметилформамид, фосфаты и хлориды титана, стеарат цинка.

Присутствующий в сточных водах диметилформамид относится к стабильным органическим веществам. Он не поддается биохимическому окислению и является токсичным по отношению к бактериальной флоре биологических окислителей. Гипрокаучуком на основе результатов исследований НИИМСК разработан эффективный щелочный метод очистки сточных вод от диметилформамида, обеспечивающий его полное извлечение.

По данным исследования НИИМСК, сточные воды стадии дегидрирования изопентана и изопентенов после первичной очистки содержат органические вещества, характеризуемые ХПК — 306 *мг/л* и БПК — 303 *мг/л*.

Сточные воды стадии процесса полимеризации изопрена здесь

такие же, как и в случае производства каучука из изопрена, получаемого методом конденсации изобутилена формальдегидом.

Сточные воды производства полидивинилового каучука

Сточные воды производства полидивинилового каучука содержат углеводороды C_4, соли цинка, титана и алюминия. В зависимости от рецептуры процесса полимеризации они могут содержать также этиловый спирт и некоторые другие компоненты.

Очистка этих сточных вод осуществляется в две стадии, аналогично тому, как это делается в производстве полиизопренового каучука.

Сточные воды производства хлоропренового каучука

Сточные воды производства хлоропренового каучука имеют сложный химический состав. Они содержат следующие ингредиенты: ацетилен, винилацетилен, димеры и полимеры ацетилена, уксусный альдегид, хлоропрен, димеры и полимеры хлоропрена, дихлориды, бензол, ксилол, канифоль, соли сульфонафтеновых кислот, тиурам, хлористый натрий, хлористый кальций, сернокислый кальций, соли меди, соляную и серную кислоты.

Суммарное содержание органических веществ характеризуется показателями ХПК — 1250 *мг/л* и БПК — 400 *мг/л*.

Разница между величинами ХПК и БПК указывает на наличие в сточных водах значительного количества веществ, не поддающихся биохимическому окислению. К ним относятся соли сульфонафтеновых кислот, применяемых в процессе полимеризации хлоропрена в качестве эмульгатора.

Сточные воды характеризуются также значительной величиной плотного и прокаленного остатка, наличием в их составе солей меди и кислой реакцией (табл. 2).

Величина плотного остатка достигает 9300—11000 *мг/л*; прокаленного — 8600—10400 *мг/л*. Прокаленный остаток в основном состоит из хлористого натрия, применяемого в качестве коагулянта в процессе выделения каучука и отходящего из процесса с промывными водами.

Средняя концентрация солей меди в сточных водах составляет 50—100 *мг/л*. Абсолютное количество солей меди, сбрасываемое со сточными водами, на заводе средней мощности составляет 25 *кг/ч*, считая на Cu.

Технология производства хлоропренового каучука предусматривает применение оборота воды в ряде процессов.

1. В процессе водной очистки моновинилацетилена от ацетальдегида отработанная вода после промывки моновинилацетилена подвергается регенеративной двухступенчатой очистке — отгонке моновинилацетилена и ацетальдегида — и снова используется в процессе (рис. 7).

Таблица 2

Санитарно-химические анализы сточных вод производства хлоропренового каучука

Показатели \ Списки	Получение ацетилена*	Полимеризация ацетилена*	Получение моновинилацетилена	Получение хлоропрена,	Полимеризация хлор-прен	Обработка каучука	Общий сток завода	Общий сток грязных вод после нейтрализации
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Запах	Сильный ацетилена	Сильный специфический		Специфический		б/з	Специфический	Неопределенный
Активная реакция, pH	8,55	5,6 5,9	8,5— 7,4	1,14—6,13	8,4	7,4	5,3	8.1
Перманганатная окисляемость *мг/л*	44,0	544,0—3312,0	1360,0— 544,0	4640,0—49,2	240,0	185,6	288,0—988,0	432,0
Иодатная окисляемость ХПК, *мг/л*	148,0	2817,0—	8342,0—1960	10763,0—125,3	1549,0	656,4	515,0—1617,0	1250,0
$БПК_5$, *мг/л*	36,3	1180,0—10560,0	3952,0— 601,0	2960,0— 10,0	40,5	88,8	413,0—570,0	347,0
$БПК_{полн}$, *мг/л*	74,0	1595,0—	4368,1— 696,0	2960,0— 35,3	227,0	103,8	603,0—654,0	435,0
Бромирующиеся вещества (в пересчете на Br), *мг/л*	479,1	1755,0—5039,0	2593,0—1915,0	8858,0—260,1	1037,4	718,2	762,0—3669,0	806,0
Альдегиды (в пересчете на CH_3COH), *мг/л*	0	457,6 —	405,0— 246,0	140,8— 26,4	13,2	0	220—245,0	—
Жирные кислоты (в пересчете на CH_3COOH), *мг/л*	10,5	3,9 —	1,8—0	20,7— 0	0,6	0,9	121,0—184,0	145,0
Азот аммонийный, *мг/л*	189,7	1,5 —	31,9—0	3,9— 5,33	16,1	50,8	21,0—59,0	27,0
Хлориды, *мг/л*	96,2	18,9 147325,0	1287,0—0	— 108,6	216,4	6339,0	4620,0—5114,0	3399
Медь, *мг/л*	0	0,2—0	0 0	0 1,43	0	0	1,2 -1,72	0**
Количество осадка через 2 *ч* отстаивания, *мг/л*	—	— —	—	— —	—	—	—	1,13

* При получении ацетилена из карбида кальция.

** Без концентрированных медесодержащих сточных вод.

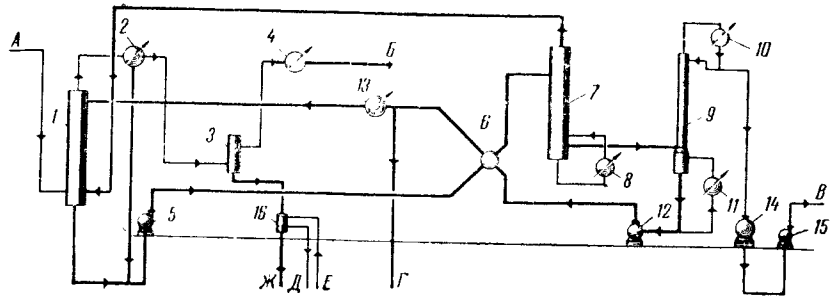


Рис. 7. Схема оборота и очистки воды в процессе очистки моновинилацетилена от ацетальдегида:

1 — колонна водной очистки МВА; *2* — конденсатор; *3* — осушитель; *4* — конденсатор; *5* — насос; *6* — теплообменник; *7* — колонна отгонки МВА из циркулирующей воды; *8* — кипятильник; *9* — колонна отгонки ацетальдегида из циркулирующей воды; *10* — дефлегматор; *11* — кипятильник; *12* — насос; *13* — холодильник; *14* — сборник; *15* — насос; *16* — отпарной аппарат

А — моновинилацетилен на водную очистку; *Б* — моновинилацетилен на ректификацию; *В* — ацетальдегидная фракция на склад; *Г*, *Д* — сточные воды в канализацию; *Е* — пар; *Ж* — конденсат

2. В процессе фракционирования реакционных газов гидрохлорирования моновинилацетилена кисловодный слой, отделяемый от хлоропрена-сырца в количестве, необходимом по технологии производства, возвращается в процесс гидрохлорирования моновинилацетилена, и только избыток его сбрасывается в канализацию.

3. Частичный оборот воды применяется также в процессе выделения каучука. С учетом водооборота количество сточных вод на заводе средней мощности составляет 300—400 *м*^{3}*/ч.*

На основе результатов исследований очистки сточных вод производства хлоропренового каучука ВНИИводгео рекомендовал метод биохимического окисления этих стоков и установил расчетные параметры, необходимые для проектирования.

Эффект очистки сточных вод по снижению БПК достигает 95—99% при остаточной величине БПК ниже 25—15 *мг/л.*

Применение метода биохимической очистки сточных вод предполагает предварительную обработку (первичную очистку) известью с целью нейтрализации кислот, удаления солей меди и полимеров.

После осаждения гидроокиси меди остаточное содержание ионов меди не превышает пределов, допустимых по условиям последующей биохимической очистки,— 0,5 *мг/л.*

Доза извести принимается в соответствии с концентрацией соляной кислоты и солей меди в сточных водах и с учетом проведения процесса осаждения меди в щелочной среде при pH = 11,5 ÷ ÷ 12,0.

Концентрация отдельных ингредиентов в сточных водах подвержена значительным колебаниям. Поэтому в составе общезаводских очистных сооружений должны предусматриваться усреднители. Объем усреднителей принимается равным 30% суточного количества сточных вод.

Сточные воды производства дивинилнитрильного каучука

Сточные воды производства дивинилнитрильного каучука образуются в процессе очистки нитрила акриловой кислоты от гидрохинона, при дегазации латекса и при выделении каучука. Они содержат: нитрил акриловой кислоты, дивинил, гидрохинон, некаль, крошку каучука, поваренную соль.

Количество сточных вод при крупнотоннажном производстве дивинилнитрильного каучука может достигать 200 $м^3/ч$ и более.

По данным исследований ВНИИводгео БПК сточных вод составляет 250 *мг/л*. Сточные воды характеризуются большим содержанием поваренной соли, применяемой в качестве коагулянта в процессе выделения каучука. Сухой остаток — 21460 *мг/л*, прокаленный остаток — 20150 *мг/л*.

При применении рециркуляции сточных вод, образующихся в процессе коагуляции латекса, концентрация поваренной соли в сточных водах может быть уменьшена до 10 *г/л*.

Биохимическая очистка сточных вод возможна при условии регулирования концентрации некаля и поваренной соли, что может быть достигнуто путем смешения этих стоков со сточными водами других производств, с хозяйственно-фекальными сточными водами, а также извлечением некаля.

В связи с тем, что некаль обладает токсическими свойствами и не поддается биохимическому окислению, для заводов с крупнотоннажным производством дивинилнитрильного каучука извлечение некаля является обязательным.

ВНИИСКом разработан способ извлечения некаля из сточных вод дивинилнитрильного каучука, основанный на применении ионообмена и адсорбции. Применение в данном случае ионитового метода извлечения некаля встретило затруднения вследствие высокой концентрации поваренной соли в сточных водах.

Низкие концентрации некаля в водно-спиртовом растворе поваренной соли, применяемом для регенерации ионитовых фильтров, обусловили чрезмерно большие энергетические затраты на переработку регенерата.

В результате проектной разработки процесса очистки сточных вод от некаля ионитовым методом получены следующие технико-экономические показатели:

Производительность цеха по количеству сточных вод — 120 $м^3/ч$, по количеству извлекаемого некаля — 80 *кг/ч*.

Расходы основных материальных и энергетических средств

Спирт этиловый, *кг/ч*	25,0
Анионит АВ-16	9,1
Пар 5 *ата*, *т/ч*	32,25
Вода промышленная + 25°, $м^3/ч$	1000
Электроэнергия, *квт-ч*	205,5
Холод + 7°, млн. *ккал/ч*	0,3
Строительная стоимость цеха очистки, млн. руб.	1,9

Приведенные данные указывают на экономическую нерентабельность ионитового метода очистки сточных вод производства дивинилнитрильного каучука от некаля. При этом способе стоимость очистки составляет 1,0 *руб/м*^{3}, расходы по эксплуатации, отнесенные к 1 *т* извлекаемого некаля, составляют 1500 руб., что в несколько раз превышает стоимость товарного некаля.

В настоящее время ВНИИСКом проведена работа по снижению концентрации поваренной соли в сточных водах на основе применения рециркуляции стоков от коагуляции латекса и двухступенной очистки сточных вод от некаля. По этому методу основное количество некаля (до 90%) извлекается с применением сильноосновного анионита АВ-16; остаточное количество некаля задерживается на активированном угле. Регенерация ионитовых фильтров осуществляется водноспиртовым раствором поваренной соли. Отработанный уголь подлежит сжиганию. Работа ионитовых фильтров со значительным проскоком некаля позволяет повысить емкость поглощения ионитовых фильтров и увеличить концентрацию некаля в регенерате.

Таким образом, имеется возможность снизить эксплуатационные расходы, а также и строительную стоимость цеха очистки. В частности, расход пара по сравнению с первоначальным вариантом сократился более чем в 6 раз.

Технология производства дивинилнитрильного каучука предусматривает применение оборота воды в процессе дегазации латекса с выделением, регенерацией и возвратом в производство нитрила акриловой кислоты и дивинила.

Имеется еще большая группа синтетических каучуков специального назначения: бутилкаучук, бутилакрилатный каучук, карбоксилатный каучук, дивинилметилвинилпиридиновый каучук, полисилоксановый каучук, полиэфируретановый каучук, полисульфидный каучук и другие.

Сточные воды, образующиеся при производстве этих видов синтетического каучука, имеют свои специфические свойства. Их очистка также осуществляется, как правило, в 2 стадии — первичная с применением различных методов химической технологии и биохимическая в общезаводском потоке сточных вод.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сборник трудов Воронежского медицинского института и Воронежского завода СК. Воронеж, 1958.

2. Калабина М. М., Роговская Ц. И., Конобеев С. И. Сточные воды от производства СК из дивинила, получаемого путем разложения этилового спирта. М., Медгиз, 1962.

3. Калабина М. М., Роговская Ц. И., Конобеев С. И. Сточные воды от производства СК из дивинила, получаемого из ацетилена. М., Медгиз, 1952.

4. Калабина М. М., Шнейерсон Л. И. Биохимическая очистка сточных вод производства СК (дивинильного, дивинилстирольного, хлоропренового). М., Госстройиздат. 1960.

5. Шнейерсон Л. И. Биохимическая очистка сточных вод производства

изопренового каучука. Сборник «Биохимическая очистка сточных вод предприятий химической промышленности». М., Госстройиздат, 1962.
6. Климкина Н В. Доклад на Всесоюзной научной конференции по санитарной охране водоемов. М., 1960
7. Strong, E. R. Hatfield, K. Ind. Eng Chem. 46, N 2, 308 (1954).
8. Harkneis N., Jeneins C. K. I. Proc. Inst Sewage Purifie N 2 (1958).
9. Валашек Г. Л., Ногл Б. К. Доклад на конференции по синтетическому каучуку стран — участниц СЭВ Май, 1958.
10 Ногл Б. К., Валашек Г. Л. Доклад на совещании специалистов стран — членов СЭВ по очистке сточных вод химических производств. Ноябрь, 1960.
11. Иванов В. И., Калабина М. М. Журнал Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева. Том VI, М., 1961, 2 стр. 130.
12. Иванов В. И. Очистка сточных вод производства синтетического каучука, синтетического спирта и исходных продуктов органического синтеза. Материалы научно-технического совещания СЭВ по очистке сточных вод химических производств. М., Госхимиздат, 1962.
13. Иванов В. И. Научно-техническое совещание СЭВ по вопросам очистки сточных вод химических производств. «Вестник технической и экономической информации НИИТЭхима», 1961, № 7.
14. Иванов В. И. Очистка сточных вод производства этилбензола и изопропилбензола. «Вестник технической и экономической информации НИИТЭхима». М., Госхимиздат, 1962.
15. Иванов В. И. Очистка сточных вод производства полисульфидных каучуков «Вестник технической и экономической информации НИИТЭхима», 1963. № 2. М., Госхимиздат
16. Иванов В. И. Применение водооборота в процессе очистки реакционных газов производства карбида кальция. «Вестник технической и экономической информации», № 6—7. М., Госхимиздат, 1961.

ОБЕСФЕНОЛИВАНИЕ ВОДЫ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ

А. В. САХАРНОВ, И. П. ЗЕГЕ, С. И. ШЕНДЕРОВИЧ

ГИПИ-4

Чаще всего промышленные стоки бывают загрязнены фенолом. Его концентрация в сточных водах производства синтетических лаковых смол и их полупродуктов, получение которых связано с применением фенола, достигает весьма значительных величин.

В табл. 1 приводятся сведения о количестве сточных вод и содержащихся в них основных загрязнений при производстве некоторых лакокрасочных материалов.

Таблица 1

Количество сточных вод от производства лакокрасочных продуктов и содержащиеся в них основные загрязнения

Наименование продукта	Количество сточной воды на 1 т продукта, м³	Количество загрязнений в сточной воде на 1 т продукта, кг			
		фенол	метанол	формальдегид	низкомолекулярные продукты конденсации
Смола „Резол ФК"	1	17,3	112	8,7	
Смола 241	0,75	33	85	57,5	1,0
Смола К-212-01	0,7	26,7	70	24	—
Смола 101щ	18,75	6,8	92,3	10,2	6,7
Смола 101А	13,9	7,5	84,3	10	6,2
Смола 101 для клеев	9	39,8	70	25	29,1

В настоящее время для глубокой очистки воды от фенола (до концентрации порядка 1,0 *мг/л*) чаще всего применяют биохимическое окисление. Этот процесс требует строительства громоздких и дорогостоящих сооружений, причем практика показывает, что затраты окупаются лишь при обработке достаточно больших количеств воды. Для глубокой же очистки небольших количеств сточной жидкости от фенолов еще не найдено экономически целесообразного метода.

При глубоком обесфеноливании сточных вод применяют химические окислители. Использование готовых окислителей, получаемых, как правило, электрохимическими методами, связано со значительным расходом электроэнергии и с большими затратами труда на упаковку, транспортировку, хранение, растворение и дозировку. Поэтому возникла необходимость выяснить возможность обесфеноливания воды методом прямого электрохимического окисления при минимальных затратах электроэнергии и электролита. Применение прямого электрохимического окисления упрощает технологическую схему обезвреживания воды, сокращает аппаратуру и снижает эксплуатационные затраты. Кроме того, процессы деструкции фенола протекают более энергично, так как окислители в этих условиях обладают повышенной химической активностью.

Глубокая очистка сточных вод от фенола методом электрохимического окисления может быть осуществлена в электролизерах — прямоугольных ваннах, в которых расположены параллельно друг другу электроды: аноды — графитированные пластины и катоды — стальные пластины. К электродам подводится регулируемый постоянный ток. Для обесфеноливания воды могут быть использованы и обычные электролизеры, применяемые для получения хлора из поваренной соли.

Размеры рабочей площади электродов определяются главным образом количеством очищаемой сточной воды в единицу времени,

концентрацией фенола в воде, плотностью тока, а также конструктивными особенностями электролизера.

Чтобы установить оптимальные условия применения прямого электрохимического окисления для обесфеноливания воды, было проведено исследование механизма процесса электрохимического окисления фенола в водных растворах и определение энергетических затрат на единицу объема очищаемой жидкости в зависимости от применяемого вида электролита и его концентрации, плотности тока, концентрации фенола в воде, температуры процесса и расстояния между электродами. В результате проведенных экспериментов была составлена принципиальная схема процесса обесфеноливания воды методом электрохимического окисления.

В ходе исследований были рассмотрены условия анодной поляризации и определены составы продуктов, образующихся при электрохимическом окислении фенола в водных растворах. Показано, что под влиянием электрического тока происходит разложение содержащегося в воде в качестве электролита хлористого натрия с образованием хлорноватистой кислоты. Выделяющийся из последней атомарный кислород, взаимодействуя с фенолом, окисляет его до углекислоты, воды и малеиновой кислоты. В результате вода освобождается от фенола и не имеет темной окраски, получающейся при биохимическом окислении фенола. Кроме того, установлено, что процесс окисления фенола в бездиафрагменном электролизере имеет преимущества перед обесфеноливанием воды в электролизере с диафрагмой.

Было также показано, что электрохимическое окисление фенола сопровождается образованием различных продуктов, обладающих сильно агрессивными свойствами по отношению к металлам.

Искусственный магнетит, отвечающий составу Fe_3O_4, является достаточно стойким материалом к действию агрессивных веществ. Но технологический процесс получения нерастрескивающихся анодов из этого сплава отличается некоторой сложностью. Электропроводность магнетита не особенно высока и несколько уступает графиту. Поэтому наиболее подходящим и доступным материалом для изготовления анодов является искусственный графит. Он обладает сравнительно хорошей электропроводностью и высокой химической устойчивостью, легко поддается механической обработке. При электролизе графитовые аноды постепенно срабатываются, но почти до конца службы сохраняют свою первоначальную форму. К недостаткам графита как материала для изготовления анодов следует отнести его значительную пористость. Вследствие этого электролит, проникая в поры электрода, создает условия для возникновения электрохимических процессов, сопровождающихся выделением газообразных продуктов, способствующих разрушению электрода. Кроме того, впитавшийся в графит раствор хлористого натрия достигает головки анода, на котором устанавливается металлическое крепление контакта с электрокабелем, и, покрыв ее тонким слоем, образует переходящее сопротивление. Однако эти недостатки могут быть значительно уменьшены обработ-

кой графитовых анодов соответствующими пропитками — высыхающим маслом, парафином, хлорированным парафином, синтетическими смолами и т. д.

Наряду с анодами из графита испытанию подверглись также и электроды, изготовленные из листовой меди и свинца. Но только графитовые электроды сохранялись без заметных изменений в течение продолжительного периода работы при различных плотностях тока и концентрациях электролита.

На основании полученных экспериментальных данных материалом для изготовления анодов электролизеров, предназначаемых для обесфеноливания воды электрохимическим окислением, был принят графит равномерной структуры, а в качестве материала для изготовления катодов — сталь марки Ст. 3.

Установлено, что значительное влияние на расход электроэнергии при обесфеноливании воды электрохимическим окислением оказывает расстояние между электродами (рис. 1).

При работе электролизеров с высокой плотностью тока (2000—4000 *а/м*²) увеличение межэлектродного расстояния на 1 *мм* вызывает прирост напряжения на 0,05—0,1 *в*.

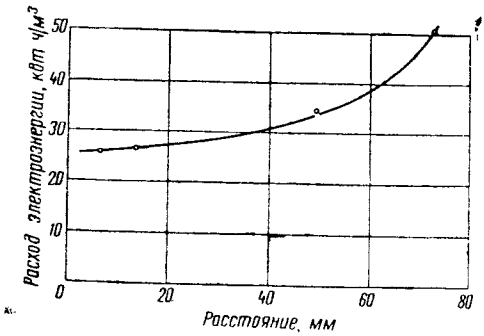


Рис. 1. Расход электроэнергии в зависимости от расстояния между электродами
Плотность тока 100 *а/м*², концентрация NaCl 20 *мг/л*, концентрация фенола 608 *мг/л*

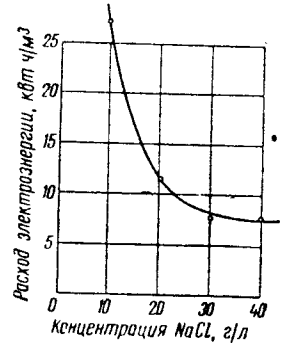


Рис. 2. Расход электроэнергии в зависимости от концентрации электролита
Плотность тока 75 *а/м*², концентрация фенола 230 *мг/л*

При выборе рационального расстояния между электродами учитывалось, что электрохимические процессы обычно сопровождаются образованием газообразных продуктов, ухудшающих электропроводность воды и, следовательно, вызывающих увеличение расхода электроэнергии. Исходя из этого наименьшее расстояние между электродами было выбрано равным 5 *мм*.

Исследования показали, что температура также оказывает влияние на процесс электрохимического окисления фенола. С повышением температуры уменьшается перенапряжение при выде-

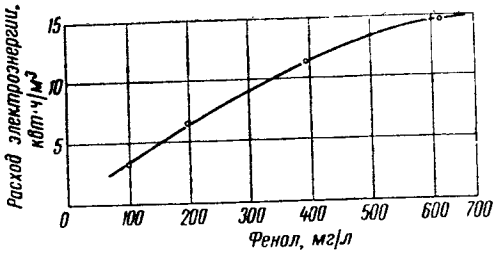


Рис. 3. Расход электроэнергии в зависимости от концентрации фенола (в статических условиях)
Плотность тока 50 *а/м²*, концентрация NaCl 20 *г/л*

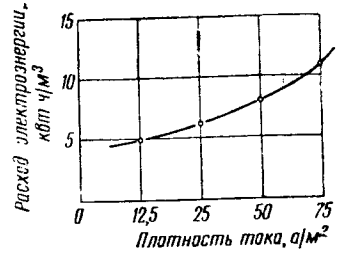


Рис. 4. Расход электроэнергии в зависимости от плотности тока
Концентрация NaCl 20 *г/л*, фенола 230 *мг/л*

лении хлора, снижается омическое сопротивление обрабатываемой воды, облегчается выход газовой фазы из межэлектродного пространства, повышается скорость химических реакций. Вследствие этих факторов снижается и расход электроэнергии на обесфеноливание воды.

Экспериментально установлено, что лучшим электролитом по сравнению с серной кислотой и едким натром является хлористый натрий. Процесс обесфеноливания воды в случае применения последнего протекает с большей скоростью и с меньшим расходом электроэнергии. Концентрация хлористого натрия в воде оказывает большое влияние на расход электроэнергии (рис. 2). С повы-

Таблица 2

Результаты обесфеноливания воды при различной плотности тока (концентрация электролита 20 *г л*)

Плотность тока, *а/м²*	Содержание фенола в воде, *мг/л*		Состав газа, образующегося при электролизе, %				Содержание „активного хлора", *мг/л*	pH	Производительность электролизера, *л·ч/м²*	Расход электричества на окисление 1 *г* фенола	
	до окисления	после окисления	C_2	CO_2	O_2	H_2				*а · ч*	% от теоретически необходимого
150	254	1,0	0,25	0,20	3,25	94,10	—	6,09	1552	5,25	115,1
300	254	0,8	0,55	0,30	3,55	94,12	—	6,80	2483	6,80	149,1
600	254	0,8	0,10	1,05	5,65	93,20	0,5	7,10	2900	8,18	179,3
150	603	1,5	0,05	0,45	3,30	96,20	77,5	6,05	654	5,15	112,9
300	603	4,3	0,10	0,35	5,90	94,40	1,5	6,25	1243	5,76	126,3
600	603	1,6	0,05	1,0	5,95	93,0	1,6	6,45	2071	6,90	151,3
600	230	0,7	0,85	1,55	5,95	91,15	—	6,82	250	12,55	273,0

Примечание: В последней строке приведены данные, полученные в динамических условиях.

шением содержания хлористого натрия снижаются затраты электроэнергии на обесфеноливание воды. Оптимальная концентрация хлористого натрия равна 20 *г/л*.

Исследования показали, что расход электроэнергии приблизительно прямо пропорционален концентрации фенола (рис. 3) и в значительной мере зависит от плотности тока (рис. 4). С повышением последней увеличиваются и затраты электроэнергии на единицу очищаемой воды. Лучшие результаты были получены при окислении фенола в воде при плотности тока на аноде, равной 150 *а/м*^{2} (табл. 2). В этом случае расход электричества весьма близок к теоретически рассчитанному по реакциям, представленным ниже.

$$16NaCl + 16H_2O + 16F \rightarrow 8H_2 + 16NaOH + 8Cl_2$$

$$8Cl_2 + 8H_2O \rightleftarrows 8HCl + 8HClO$$

$$8HClO \quad 8HCl + 4O_2$$

$$C_6H_5OH + 4O_2 \rightarrow \begin{matrix} CHCOOH \\ \| \\ CHCOOH \end{matrix} + 2CO_2 + H_2O$$

Или в общем виде:

$$C_6H_5OH + 16NaCl + 24H_2O + 16F \rightarrow$$

$$\rightarrow \begin{matrix} CHCOOH \\ \| \\ CHCOOH \end{matrix} + 16NaCl + 17H_2O + 2CO_2 + 8H_2$$

Указанная схема разрушения фенола предусматривает наиболее рациональный процесс его электрохимического окисления, сопровождающийся получением малеиновой кислоты и углекислого газа. В данном случае расход электроэнергии на обесфеноливание воды будет ниже, чем при получении конечного продукта окисления фенола — углекислого газа.

Механизм деструкции фенола по представленной схеме показывает не только главное направление процесса с получением основных промежуточных и конечных продуктов, которые были определены аналитически, но позволяет также, хотя и ориентировочно, подсчитать энергетические затраты, необходимые для окисления фенола, содержащегося в воде, и установить, насколько рационально и в каком количестве расходуется электроэнергия по прямому назначению.

Данные табл. 2 показывают, что в случае обесфеноливания воды при плотности тока 150 *а/м*^{2}, по-видимому, создаются условия для протекания электрохимического процесса преимущественно в направлении окисления фенола с наименьшим расходом электричества на нагревание воды и побочные реакции.

При обесфеноливании воды в динамических условиях расход электричества значительно превышает теоретически рассчитанное количество. Это объясняется тем, что из-за неравномерности распределения воды по межэлектродному пространству происходит

проскок струи воды. В результате частички воды, не имея достаточного времени на пребывание в зоне действия электрохимического окисления, не успевают обесфенолиться. Для достижения полной очистки воды от фенола должна быть уменьшена нагрузка на электролизер или увеличена плотность тока, что в том и другом случае вызовет увеличение расхода электроэнергии.

Несмотря на то что лучшие результаты по окислению фенола были получены в статических условиях, в промышленности следует работать только в динамических условиях из-за большей производительности электролизеров.

На опытной установке по обесфеноливанию воды электрохимическим окислением в динамических условиях применялся электролизер, снабженный анодами, изготовленными из искусственного графита (размеры плиты: длина 700, ширина 250, толщина 50 *мм*). Рабочая поверхность анода устанавливалась равной 0,5 $м^2$.

В качестве катода использовался корпус электролизера, изготовленный из листовой стали марки Ст. 3. Расстояние между электродами равнялось 5 *мм*.

Питание электролизера постоянным током осуществлялось от сети через выпрямители типа ВКГ-101А и регулятор напряжения (в некоторых опытах непосредственно от генератора). Очищенная

Таблица 3

Результаты обесфеноливания воды на опытной установке (концентрация NaCl 20 *г/л*, катод стальной) в динамических условиях

Происхождение воды	Концентрация фенола в воде, *мг/л*		Плотность тока на аноде, $а/м^2$	Нагрузка воды на аноде, $л/ч/м^2$	Расход электроэнергии на обесфеноливание 1 $м^3$ воды, *квт-ч*
	до окисления	после окисления			
Искусственный раствор	230	0,0	800	320	12,5
	230	2,3	800	340	11,8
Сточная вода производства фенолформальдегидных смол	314	0,0	600	45	30,5
	314	4,8	600	60	23,0
Сточная вода производства эпоксидных смол	118	0,0	550	120	3,9
	118	1,8	550	120	2,9
Сточная вода производства дифенилолпропана	263	0,0	600	270	19,2
	263	2,2	600	360	14,4

вода непрерывно поступала в электролизер из напорного бака через гидравлический затвор и заполняла все межэлектродное пространство до уровня верхнего края анода.

Расход электроэнергии определялся контрольно-измерительными приборами, установленными на щите управления.

Обесфеноливанию были подвергнуты искусственные водные растворы фенола и производственные сточные воды. Результаты опытов приведены в табл. 3.

Данные, приведенные в табл. 3, показывают, что затраты электроэнергии на обесфеноливание производственных сточных вод значительно больше, чем на очистку искусственных водных растворов фенола. Повышение удельного расхода электроэнергии на окисление фенола в сточных водах производства дифенилолпропана и фенолформальдегидных смол объясняется тем, что часть электроэнергии расходуется на окисление других органических веществ, содержащихся в сточных водах, например, низкомолекулярных фракций водорастворимой смолы, побочных продуктов конденсации и прочих веществ.

Материалы исследований могут быть положены в основу проектирования производственных установок по глубокой доочистке сточных вод от фенола.

ЛИТЕРАТУРА

1. Изгарышев Н. А., Горбачев С. В. Курс теоретической электрохимии. М., Госхимиздат, 1951.

2. Биллитер Ж. Промышленный электролиз водных растворов. М., Гос. н.-техн. изд. хим. литературы, 1959.

3. Стендер В. В. Прикладная электрохимия. Изд. Харьковского университета, 1961

4. Мильтон Дж. Аллен. Электродные процессы в органической химии. М., Госхимиздат, 1961

5. Брокман К. Электрохимия органических соединений. М., ОНТИхимтеорет, 1937.

6. Кульский Л. А. Химия и технология обработки воды М., Изд. АН УССР, 1960.

КОМПЛЕКСНЫЙ МЕТОД ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ФОРМАЛЬДЕГИДА И ФЕНОЛА

А. В. САХАРНОВ, И. П. ЗЕГЕ,
Г. А. ТКАЧЕНКО, С. И. ШЕНДЕРОВИЧ

ГИПИ-4

Очистка от формальдегида и фенола сточных вод производства фенольно-формальдегидных смол

Очистка сточных вод от формальдегида и фенола в производстве фенольно-формальдегидных смол имеет большое значение, так как наличие этих вредных загрязнений препятствует не только спуску сточных вод в водоемы общественного пользования, но и очистке на биохимических станциях.

Опыты, проведенные в лабораторных условиях и на опытной установке завода, показали, что сточные воды, содержащие фенол и формальдегид, после предварительного обесфеноливания методом конденсации могут быть затем очищены и от формальдегида

путем обработки негашеной известью и окончательно доочищены электрохимическим окислением. Опытами установлено также, что другие побочные продукты (сульфаты, хлориды, карбонаты и др.) не мешают очистке воды от формальдегида.

По-видимому, этот процесс представляет собой преимущественно альдольную конденсацию формальдегида по схеме:

$$6CH_2O \xrightarrow{CaO} C_6H_{12}O_6$$

Сточная вода по указанной выше схеме обрабатывается следующим образом. Вода, содержащая фенол и формальдегид в соотношении молей 1 : 3 (если формальдегида меньше, его добавляют), загружается в реактор, снабженный механической мешалкой и источником нагревания. Туда же подается серная кислота из расчета 3% от веса очищаемой воды. Содержимое реактора нагревают до 97—98° и выдерживают при этой температуре 4—5 *ч*. Затем вода направляется на фильтр и по отделении сконденсировавшейся смолы поступает в другой реактор, где содержащаяся в воде серная кислота нейтрализуется гашеной известью и среда доводится до pH=9÷11.

Вода обрабатывается известью при температуре 97—98° с одновременным перемешиванием механической мешалкой в течение 15—30 *мин*. Затем вода поступает на фильтр для отделения сернокислого кальция и далее направляется в смеситель, где смешивается с поваренной солью, добавляемой в количестве 2% от веса воды. Из смесителя вода подается самотеком в электролизер, где производится электрохимическое окисление фенолов. Обесфененная вода после проведения соответствующих анализов сливается в канализацию.

Таблица 1

Результаты опытов по очистке сточных вод от фенола и формальдегида методом конденсации и обработки известью

Происхождение воды	Концентрация загрязнений, *мг/л*				Содержание формальдегида в воде после обработки негашеной известью, *мг/л*
	в исходной воде		после конденсации		
	фенол	формальдегид	фенол	формальдегид	
Искусственный раствор	1840	3200	272	1875	0
То же	1840	3200	315	2400	0
»	1840	3200	308	2425	0
»	1840	3200	264	975	0
Производственная сточная вода от смол	3800	3600	950	1900	0
То же	3800	3600	795	1940	0

Таблица 2

Результаты опытов по доочистке сточных вод от фенолов электрохимическим окислением

Происхождение воды	Содержание загрязнений, *мг/л*				Плотность тока на аноде, $a/м^2$	Нагрузка воды на 1 $м^2$ рабочей площади анода, *л/ч*	Удельный расход энергии на дообесфеноливание 1 $м^3$ сточной воды, *квт-ч*
	в исходной воде		после очистки электрохимическим окислением				
	фенол	формальдегид	фенол	формальдегид			
...очная вода после конденсации и обработки окисью ...альция	320	60,5*	6,55	54,5	300	100,5	15,0
...же	320	60,5	0,0	68,5	300	78,5	19,3
	320	60,5	1,84	69,5	300	100,5	22,7
	320	60,5	1,6	68,7	350	78,5	27,0
	320	60,5	2,2	—	400	100,5	26,0
	320	60,5	0,0	—	500	100,5	35,0

* Повышенное содержание формальдегида объясняется недостаточной чистотой коммуникаций, что явилось источником загрязнения воды после обработки известью.

Результаты опытов по очистке и доочистке воды от фенолов формальдегида приводятся в табл. 1 и 2.

Данные табл. 1 показывают, что конденсация фенола с формальдегидом, проведенная в кислой среде, позволяет резко снить концентрацию фенола как в искусственных растворах, так и производственных сточных водах. Обработка окисью кальция зволяет полностью обезвредить сточные воды от формальдеги-

В результате проведенных опытов предложена принципиальная хнологическая схема процесса комплексной очистки сточных вод фенола и формальдегида (см. рисунок).

Сточная вода, содержащая фенолы и формальдегид, закачивается насосом *12* в мерник *15*, откуда самотеком сливается в реактор *1*. Туда же добавляются серная кислота и формалин. Вся масса перемешивается и нагревается паром, подающимся в рубашку, до 97—98°. При этой температуре она выдерживается 4—5 *ч* (до достижения концентрации фенола не более 400 *мг/л*). Перемешивание массы продолжается с момента заполнения реактора водой до ее удаления из аппарата. Затем в рубашку аппарата подается холодная вода и смесь, охлажденная до 60—80°, сливается в нейтрализатор *2*.

Одновременно с водой в нейтрализатор *2* при работающей мешалке засыпается гашеная известь (или заливается известковое молоко) до создания щелочной среды pH=9÷11.

После добавления извести реакционная масса выдерживается при температуре 97—99° в течение 15—20 *мин* до снижения концентрации формальдегида ниже 5 *мг/л*. Во время всего процесса конденсации производится непрерывное перемешивание. В случае необходимости реакторы подогревают паром, подаваемым в рубашку.

По окончании конденсации формальдегида в рубашку аппарата подается холодная вода, и реакционная масса охлаждается до 70—80°. Затем, не прекращая перемешивания, в аппарат засыпают поваренную соль из расчета 2% от веса обрабатываемой воды, и охлаждение продолжается до 50—60°.

Охлажденная сточная вода со взвешенными в ней твердыми частицами (смола, гипс, избыток извести, механические примеси, содержащиеся в соли, и т. п.) сливается из нейтрализатора *2* на вакуумный нутчфильтр *5*, содержащий последовательно: слой ткани, слой песка 3—4 *см*, слой ткани. Производительность такого фильтра не превышает 30 *л/ч/м*^{2}. Фильтрат насосов *13* закачивается в напорные баки *7*.

Из напорных баков *7* через бачок постоянного уровня *8* сточная вода подается в электролизер *9*. Расход воды регулируется по ротаметру в зависимости от содержания фенола и анодной плотности тока. Стальной корпус электролизера служит катодом. Анод изготовлен из графита с рабочей поверхностью около 1 *м*^{2}. Расстояние между электродами 5 *мм*.

Фенольная вода, проходя по межэлектродному пространству, емкость которого составляет 6,5 *л*, подвергается электрохимическому окислению. Вода в электролизере с помощью верхнего сливного патрубка поддерживается на уровне, равном высоте анода. Из электролизера вода самотеком поступает на фильтр *10*, где она очищается от механических загрязнений фильтрующей тканью «бельтинг» *11*. Обезвреженная таким способом вода после соответствующих анализов сбрасывается в канализацию.

Очистка от формальдегида сточных вод производства меламиномочевиноформальдегидных смол

Сточная вода производства меламиномочевиноформальдегидных смол представляет собой бесцветную прозрачную жидкость с сильным запахом бутанола и содержит 9600 *мг/л* формальдегида и 100 *г/л* бутанола; pH среды 4,19.

После предварительных лабораторных исследований обезвреживание сточных вод от формальдегида проводилось на опытной установке.

Технологическая схема процесса представлена на рисунке.

Сточная вода закачивается насосом *12* из емкости *3* в бак *7*, где нейтрализуется гашеной известью при постоянном барботировании сжатым воздухом. После нейтрализации добавляется избыток гашеной извести в количестве 0,2%, необходимом для создания среды pH = 9 ÷ 11. Крупные частицы извести задерживаются на металлической сетке фильтра, помещенной на дно бака. Обра-

Таблица 3

Результаты опытов по обесформалиниванию воды

Скорость подачи воды в колонну, *л/ч*	Температура, °С	Содержание формальдегида в воде, *мг/л*		pH обработанной воды
		до конденсации	после конденсации	
60	85	9600	25	9
80	85	9600	21	8,4
80	96—98	9600	185	8,3
100	96—98	9600	13	9,8
120	85	9600	14	9,6
150	85	9600	10	9,6
150	96—98	9600	21	8,3
200	96—98	9600	30	8,8

ботанная известью вода поступает самотеком в бачок постоянного уровня *8* и далее через ротаметр в конденсационную колонну *6*, куда подается острый пар для подогрева воды до температуры 85° или 96—98°, необходимой для конденсации формальдегида в безвредные сахароподобные вещества. Из колонны обесформалиненная вода поступает через фильтр *17* в сборник, где вода охлаждается до температуры, допускающей слив в канализацию.

При температуре процесса конденсации 85° бутанол оставался в обрабатываемой воде и сливался в канализационную сеть, а при температуре 96—98° отгонялся и собирался после холодильника *18*.

Поскольку в данном процессе происходит грубое разделение водной и спиртовой частей сточной воды, полученный конденсат спиртов нуждается в дополнительной ректификации. Обработанная вода должна иметь pH не ниже 9, при меньшем значении pH количество добавляемой извести в бак-смеситель должно быть увеличено. Наиболее точное регулирование подачи извести может быть осуществлено при ее автоматическом дозировании в зависимости от реакции среды обработанной в колонне воды. Но более полная конденсация формальдегида достигается при температуре 85°. Результаты опытов приведены в табл. 3.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДОБЫВАЕМЫХ С НЕФТЬЮ ПЛАСТОВЫХ ВОД ДЛЯ ЗАКАЧКИ В НАГНЕТАТЕЛЬНЫЕ СКВАЖИНЫ

В. Г. ПЕРЕВАЛОВ

ВНИИ

Контрольными цифрами развития народного хозяйства СССР на 1959—1965 гг. предусмотрено дальнейшее увеличение числа действующих систем законтурного и внутриконтурного заводнений. Количество воды, закачиваемой в нефтяные пласты к 1970 г., бу-

дет доведено до 670 млн. $м^3$ против 190 млн. $м^3$, достигнутых в 1960 г. Это неразрывно связано с увеличением количества сточных вод. Если в 1960 г. с нефтью добыто около 122 млн. $м^3$ пластовых вод, а в 1965 г. их количество составит 187 млн. $м^3$, то к 1970 г. с нефтью будет добыто 315 млн. $м^3$. Эти цифры показывают важ-

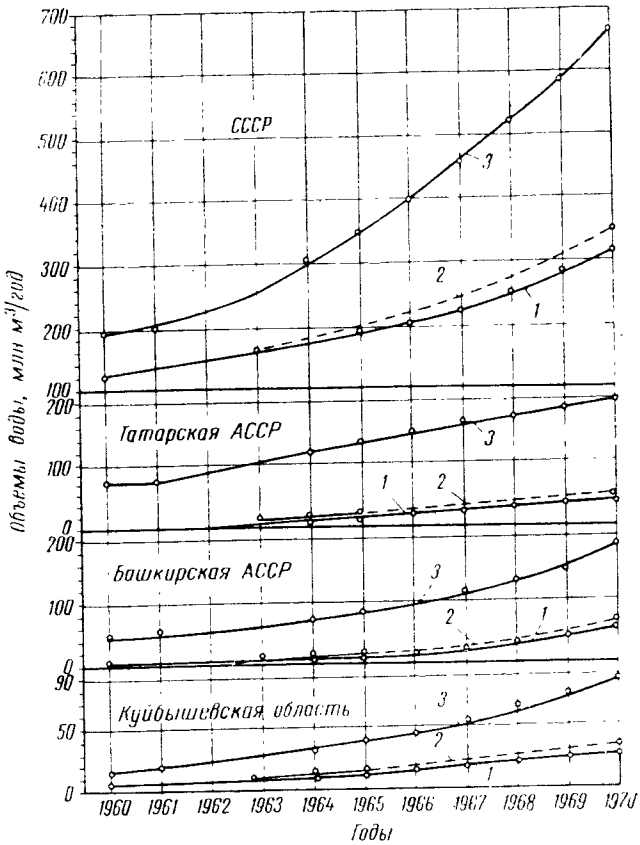


Рис. 1. Количество пластовых вод, добываемых с нефтью, количество сточных вод, подлежащих использованию, и объемы закачки воды в нефтяные пласты в целом по Союзу и по наиболее крупным нефтяным районам:

1 — количество добываемых пластовых вод; *2* — количество сточных вод; *3* — объемы закачки воды

ность народнохозяйственной проблемы удаления сточной воды нефтепромыслов в настоящее время и особенно при осуществлении намеченных планов развития добычи нефти.

Единственным экономически оправданным способом ликвидации все увеличивающегося объема сточной воды на нефтепромыслах должно быть ее использование в системах заводнения нефтяных пластов наравне с применяемыми пресной и морской водами.

Это позволит наиболее надежно и экономично решить проблему защиты водоемов от загрязнения минерализованной сточной водой нефтепромыслов и иметь дополнительный источник воды для заводнения, что особенно важно для маловодных районов, таких, как Татария и Башкирия.

Из графиков (рис. 1) видно, что примерно 20% потребности воды для заводнения нефтяных пластов основных нефтедобывающих районов может быть удовлетворено при использовании очищенной сточной воды нефтепромыслов.

Вопросы очистки сточной воды нефтепромыслов и использования ее в заводнении нефтяных пластов должны решаться комплексно с вопросами разработки нефтяных месторождений. Только в этом случае могут быть приняты наиболее технически правильные и экономически рациональные технологические схемы и проекты очистки и использования сточных вод.

Закачиваемая в нефтяные пласты вода не должна содержать веществ, приводящих к загрязнению нагнетательных скважин. Это особенно важно на нефтяных месторождениях востока страны, продуктивные пласты которых представлены плотно сцементированными песчаниками. Причины, вызывающие снижение приемистости нагнетательных скважин, зависящие от качества закачиваемой воды, следующие:

содержание в воде веществ, приводящих к закупорке пор призабойной зоны нагнетательных скважин;

содержание в воде химических компонентов, образующих в пластовых условиях осадки нерастворимых солей или приводящих к образованию их в результате взаимодействия между закачиваемой и пластовой водами или породой нефтяного пласта;

содержание в воде продуктов коррозии металлических трубопроводов и оборудования.

Наиболее полное устранение этих причин позволит заводнять нефтяные пласты с наименьшим количеством неполадок и с минимальными эксплуатационными затратами.

Согласно временным правилам технической эксплуатации нефтяных и газовых месторождений в закачиваемой воде допускается содержание нефти не более 1 *мг/л,* взвешенных частиц — 1 *мг/л* и железа в окисной форме — 0,5 *мг/л.* Кроме того, вода не должна вызывать коррозии трубопроводов. Дополнительным требованием при внутриконтурном и площадном заводнении является подбор воды с высокой нефтевымывающей способностью.

В результате анализа систем заводнения нефтяных пластов на различных месторождениях СССР установлено, что при оценке пригодности воды для нагнетания основное значение имеют: физические свойства нефтяного пласта (пористость, проницаемость, трещиноватость); совершенство вскрытия пласта; химический состав пород, составляющих нефтяной пласт; химический состав пластовых вод; наличие пластовых глин; состав нагнетаемой в пласт воды и характер примесей, присутствующих в воде. Рекомендуемая к использованию при заводнении минерализованная сточ-

ная вода нефтяных месторождений должна подвергаться очистке от нефти, взвешенных частиц и железа. Степень очистки закачиваемой воды в первый опытно-эксплуатационный период должна соответствовать приведенным показателям. В дальнейшем по мере накопления практических результатов и изучения всех факторов, влияющих на приемистость скважин, на данном месторождении возможно установление индивидуальных требований к очищенной воде и к очистным сооружениям.

Многочисленные исследования показывают, что практически полная очистка сточной воды и подготовка ее для использования при заводнении могут быть достигнуты только при применении химической обработки, основанной на добавлении к воде коагулянта. Однако химическая очистка может быть эффективной при содержании в сточной воде нефти и нефтепродуктов не более 100 *мг/л*.

Существующие в настоящее время на нефтепромыслах нефтеловушки и пруды нередко работают неудовлетворительно. Одна из причин этого заключается в том, что неразложившаяся нефтяная эмульсия с электрообессоливающих установок (ЭЛОУ) поступает на сооружения очистки сточной воды и скапливается в них, уменьшая полезный объем и затрудняя сбор нефти с поверхности. Чтобы предотвратить попадание в канализацию неразложившейся нефтяной эмульсии, необходимо:

1) устроить самостоятельную, не связанную с канализацией и очисткой сточной воды, систему сбора в накопителе неразложившейся нефтяной эмульсии. Накопитель должен быть рассчитан на длительное хранение в нем продукта и оборудован устройствами для отведения отделившихся нефти и воды;

2) оборудовать сбросные трубопроводы ЭЛОУ приборами для автоматического выпуска воды и предупреждения попадания неразложившейся нефтяной эмульсии, тяжелых нефтяных остатков и нефти в канализацию и в сооружения очистки сточной воды;

3) использовать нефтяную эмульсию химической промышленностью или, как временное мероприятие, в качестве топлива.

Для изучения процесса отделения нефти от воды и выявления его эффективности целесообразно применять седиментационный анализ нефти, содержащейся в сточной воде. Такой анализ позволяет определять относительное содержание в сточной воде шариков нефти различного размера и оценивать эффективность работы существующих и проектируемых сооружений очистки сточных вод.

Седиментационный анализ показал, что степень дисперсности эмульгированной нефти в сточной воде колеблется в широких пределах. Она зависит от состояния технологического оборудования, условий обезвоживания и обессоливания нефти, степени открытия задвижки при сбросе сточной воды, перекачки центробежными насосами, состояния канализационной сети и наличия в ней перепадов, состава сточной воды и попадания в трубы нефти, взвешенных частиц, НЧК и других веществ. Результаты седиментационного анализа сточных вод нефтепромысловых управлений «Туйма-

занефть» и «Черноморнефть» показывают, что в сточной воде «Туймазанефть» 68% эмульгированной нефти содержится в виде шариков размером менее 100 *мк* и в сточной воде «Черноморнефть» — 78% (рис. 2). Наименьший всплывающий шарик нефти имеет размер около 30 *мк*. При этом продолжительность отстаивания воды составляет 5—10 *ч*. Из этих цифр видно, что существующие нефтеловушки, рассчитанные на всплывание шариков эмульгированной нефти размером 100 *мк* и более, могут улавливать только основную массу нефти, содержащейся в сточной воде. Для отделения от воды нефти с размером шариков менее 100 *мк* необходимо применять пруды или флотационные установки.

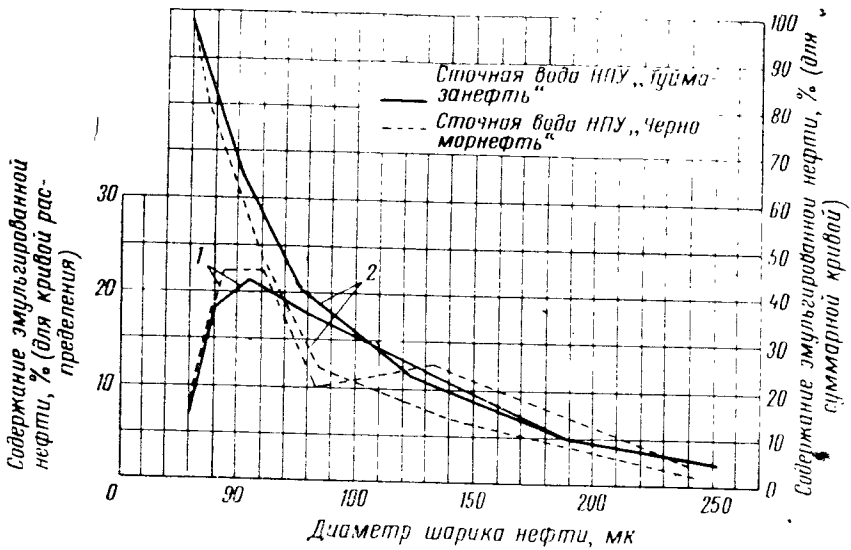


Рис. 2. Данные седиментационного анализа сточной воды «Туймазанефть» и «Черноморнефть»:

1 — кривая распределения; *2* — суммарная кривая

В связи с конкретной задачей подготовки сточной воды восточных нефтепромыслов для использования при заводнении нефтяных пластов лабораторными исследованиями было установлено, что известь является наиболее рациональным реагентом при подготовке вод, извлекаемых из девонского нефтяного пласта. Известь взаимодействует с железом, содержащимся в сточной воде, образуя гидраты закиси и окиси железа. Для завершения процесса необходим контакт в течение 2 *ч*. Хлопья гидратов закиси и окиси железа адсорбируют нефть и взвешенные вещества и при отделении хлопьев достигается наиболее полная очистка сточной воды.

На основании лабораторных исследований в нефтепромысловом управлении «Бавлынефть» была построена опытно-промышленная

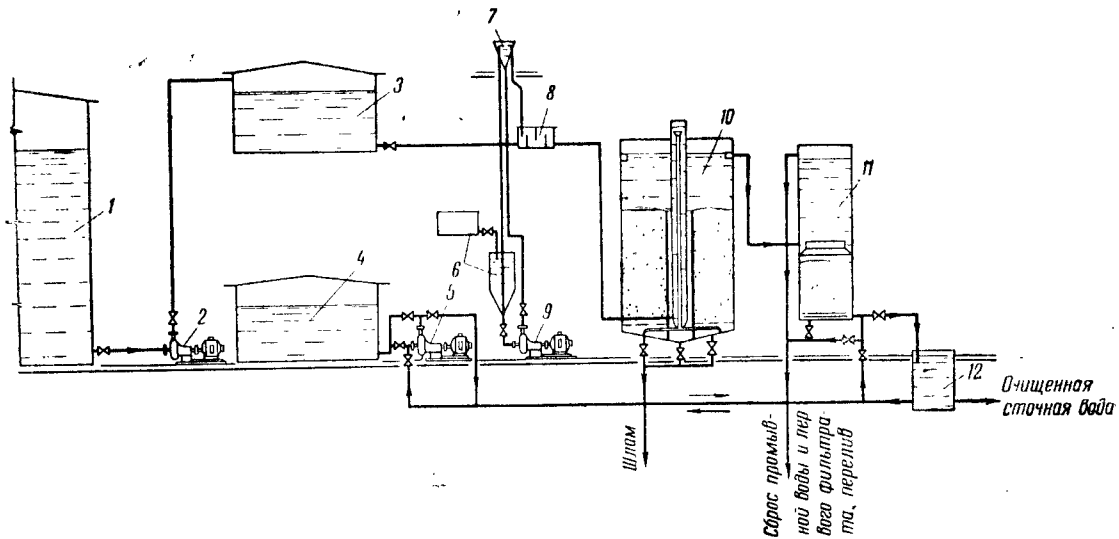


Рис. 3 Схема опытно-промышленной станции очистки и подготовки воды в НПУ «Бавлынефть»:

1 — промысловый резервуар-отстойник; *2* — насос для перекачки пластовой сточной воды; *3* — промежуточный регулирующий резервуар; *4* — резервуар для промывной воды; *5* — насос для промывки фильтра и подачи очищенной воды в резервуар для промывной воды; *6* — оборудование для приготовления известкового молока; *7* — дозатор для известкового молока; *8* — смеситель; *9* — насос для циркуляции известкового молока; *10* — осветлитель; *11* — песчаный фильтр; *12* — резервуар для очищенной промысловой сточной воды

Таблица 1

Средние результаты очистки сточной воды на опытно-промышленной станции в НПУ «Бавлынефть»

Производительность установки, $м^3/сутки$	Скорость движения воды		pH		Содержание в воде нефти, $мг/л$			Общее содержание в воде железа, $мг/л$			Содержание в воде взвешенных частиц, $мг/л$	
	в осветлителе, $мм/сек$	в фильтре, $м/ч$	до доочистки	после доочистки	до доочистки	после осветлителя	после фильтра	до доочистки	после осветлителя	после фильтра	до доочистки	после фильтра
19,9	0,28	3,96	6,0	8,8	51	8	0,8	36,7	2,3	0,3	32,2	0,5
25,2	0,35	5,02	6,2	8,9	49	9	0,7	31,8	2,7	0,3	35,4	0,5
30,2	0,42	6,00	6,6	8,8	55	8	1,8	34,8	3,3	0,43	41,7	0,4
35,2	0,49	6,99	6,3	8,8	52	8	3,0	34,9	3,6	0,7	44,2	0,5
25,1	0,69	4,99	6,2	9,1	48	14	5,4	35,6	9,1	1,4	33,2	0,4

очистная станция производительностью 25—40 $м^3/сутки$, схема которой приведена на рис. 3.

Осветлитель имел высоту слоя взвешенного осадка 2,5 *м*, защитного слоя воды — 0,5 *м*. Вертикальная скорость движения воды в зависимости от нагрузки могла изменяться в пределах от 0,2 до 1 *мм/сек*.

Песчаный фильтр имел общую высоту 2,5 *м*. Высота рабочего слоя песка 0,5 *м*; крупность загрузки 0,5—1,0 *мм*. Фильтрация производилась сверху вниз. Скорость фильтрации 5—7 *м/ч*. Для промывки фильтра вода подогревалась до температуры 70—90° в газовом водоподогревателе.

В качестве коагулянта применялась известь в виде известкового молока из расчета 0,8—1 *мг*, считая на CaO, на 1 *мг* содержащегося в воде железа.

Результаты исследований, выполненных на опытно-промышленной очистной станции, приведены в табл. 1. Они показывают, что при применении химического способа сточная вода может быть практически полностью очищена от всех примесей. Содержание нефти в очищенной сточной воде 0,7 *мг/л*, железа — 0,3 *мг/л* и взвешенных частиц — 0,5 *мг/л*.

При проведении исследований установлено, что скорость движения воды в осветлителе не должна превышать 0,5 *мм/сек*. При этой скорости не происходит выноса взвешенного слоя и отмечено наименьшее содержание в воде, прошедшей осветлитель, нефти и особенно железа. Существенное влияние на эффект работы осветлителя оказывает высота защитного слоя. Высоту его следует принимать — 1,5—2 *м*.

В период накопления и формирования в осветлителе взвешенного слоя изменение температуры поступающей воды и находящейся в осветлителе не должно превышать 0,5—1° в час. При разнице, большей 1°, происходит вынос хлопьев, и взвешенный слой не образуется.

Скорость фильтрации воды, прошедшей осветлитель, через песчаный фильтр следует принимать 5—6 *м/ч*. При фильтрации воды на поверхности фильтра образуется пленка, наиболее полное удаление которой достигается промывкой водой, подогретой до температуры 80—90°. Продолжительность работы фильтра между промывками 17—20 *ч*.

Исследованная технологическая схема подготовки сточной воды и полученные результаты положены в основу проекта подготовки сточной воды нефтепромыслового управления «Туймазанефть», разработанного институтом «Гипроспецгаз». В апреле 1962 г. очистная станция сдана в промышленную эксплуатацию. Эта станция является первой в Советском Союзе, на которой очищается девонская хлоркальциевого типа жесткая вода от ЭЛОУ с последующим использованием ее для заводнения нефтяного пласта. Производительность станции 5000 *м*^{3}*/сутки*. Сточная вода поступает на станцию с промысла № 2 «Туймазанефть». Средняя характеристика сточной воды приведена в табл. 2.

Сточная вода после предварительной очистки на промысле в нефтеловушках и прудах поступает на очистную станцию. В состав очистной станции входят: приемный резервуар емкостью 500 *м*^{3},

Таблица 2

Средняя характеристика сточной воды промысла № 2 НПУ «Туймазанефть»

Показатели, *мг/л*	Концентрация воды, *мг/л*	
	неочищенной	очищенной
pH	5—6	—
Катионы:		
Ca^{2+}	15030—17034	—
Mg^{2+}	2432—3404	—
$K^+ + Na^+$	4140—5060*	—
Анионы:		
Cl^-	106500—124250	—
SO_4^{2-}	340—451	—
HCO_3^-	3 8	—
Железо (общее)	60—90	до 0,2
Взвешенные частицы	40—75	Следы
НЧК	700—1700	—
Эмульгированная нефть	50—300	Следы
Температура, °С	35—45	—
Цвет воды	Светло-желтый	Б/ц
Запах	Нефти	—

* В пересчете на Na^+.

резервуар чистой воды объемом 1700 $м^3$, реагентное хозяйство, четыре вихревых камеры хлопьеобразования, шесть осветлителей, четыре фильтра, три водогазоподогревателя системы АКХ, шламовая насосная станция и шламовые площадки.

Расчетная нагрузка в камерах хлопьеобразования составляет 56 $м^3/ч$; время пребывания 25 *мин.* Нагрузка на осветлитель — 28 $м^3/ч$, что обеспечивает равномерное распределение сточной воды в осветлителе при скорости восходящего движения воды 0,5 *мм/сек.* Вода из осветлителей поступает на фильтры, загруженные кварцевым песком. Высота слоя загрузки 1 *м*, размер зерен 0,5—1 *мм.* Скорость фильтрации 5 *м/ч.* Продолжительность работы фильтров между промывками 15—18 *ч.* Промывка фильтров осуществляется водой, подогретой до температуры 70—80°. Шлам из осветлителей периодически сбрасывается на шламовые площадки, откуда вывозится в отвал.

Очищенная сточная вода кустовой насосной станцией подается в нагнетательные скважины разрезающего ряда системы заводнения нефтяного пласта. Регулярная закачка очищенной воды начата с 18 ноября 1962 г. На 1 мая 1963 г. в нефтяной пласт закачано 265880 $м^3$ очищенной сточной воды. В среднем в сутки в каждую скважину закачивается 600—700 $м^3$ воды.

Очищенная сточная вода практически не содержит нефти и взвешенных частиц, а содержание железа не превышает 0,2 *мг/л.* Вода бесцветна и прозрачна.

Чтобы установить пригодность очищенной сточной воды для заводнения, проведены исследования по фильтрации воды через керны, извлеченные из нагнетательных скважин, в которые закачивается вода. Эти исследования показали, что фильтрация очищенной сточной воды проходит не хуже, а в ряде случаев лучше, чем пресной воды. При фильтрации через керны очищенной сточной воды после пластовой установлено, что проницаемость кернов на десятые сутки составляет в среднем 81,5%, а пресной воды — 6,6% по отношению к начальной проницаемости.

Эти данные показывают, что применение очищенной сточной воды в заводнении нефтяного пласта позволит увеличить межпромывочный период работы нагнетательных скважин.

Когда нефтяной пласт содержит глину, способную разбухать в пресной воде, применение для заводнения минерализованной сточной воды практически и экономически наиболее целесообразно. Проведенные ВНИИводгео эксперименты показывают, что в минерализованной воде пластовые глины не разбухают или разбухают настолько, что заводнение оказывается возможным.

Очищенная хлоркальциевая сточная вода при взаимодействии с породой пласта и пластовой водой не приводит к образованию осадков. Смешение этой воды с пресной также не приводит к образованию осадка.

Сточная вода Туймазинского нефтяного месторождения не обладает повышенной коррозийной активностью по отношению к металлу труб и оборудования. Скорость коррозии стали (Ст. 3) в

минерализованной сточной воде не превышает 0,07—0,09 *г/ч · м²*. Скорость же коррозии стали в пресной воде составляет 0,14—0,20 *г/ч · м²*. Эти данные получены при исследовании стальных образцов, помещенных непосредственно в действующем оборудовании системы канализации.

Коррозионная активность сточной воды возрастает при разбавлении пресной водой. Наибольшая скорость коррозии имеет место при разбавлении в 18—20 раз.

Для предотвращения коррозии оборудования не следует допускать разбавление более чем 1 : 1 очищенной минерализованной сточной воды пресной при транспортировке ее по трубопроводам. Кроме того, целесообразно применение замедлителей коррозии стали.

При использовании сточной воды в заводнении практически ликвидируется необходимость борьбы с микроорганизмами и предотвращения коррозии, являющейся результатом жизнедеятельности сульфатвосстанавливающих бактерий. Согласно исследованиям, проведенным институтом микробиологии АН СССР, сульфатвосстанавливающие бактерии не развиваются в минерализованных сточных водах нефтепромыслов и добавка этих вод в пресные в количестве не менее 10% резко подавляет жизнедеятельность бактерий, содержащихся в пресных водах.

Сточная вода обладает высокими нефтевымывающими свойствами вследствие содержания в ней солей органических сульфокислот, имеющих поверхностно-активные свойства, концентрация которых достигает 0,07—0,17%. При применении на ЭЛОУ ОП-10 или дисольвана содержание их в сточной воде составит не менее 0,05%.

Согласно технико-экономическому расчету, произведенному ЦЭНИИ, при использовании в системе заводнения «Туймазанефть» очищенной сточной воды уменьшаются капитальные затраты на строительство основных сооружений — инфильтрационных скважин, водозаборных сооружений, водоводов и т. д. Сокращаются расходы на электроэнергию. Кроме того, в связи с уменьшением штата обслуживающего персонала будет достигнута экономия на заработной плате. Она еще больше возрастет при автоматизации работы очистных сооружений. Поэтому сумма реальной экономии при применении очищенной сточной воды может составить 150—170 тыс. руб. в год. Стоимость же закачки 1 *м³* сточной воды в нефтяной пласт составит 14,3 коп. вместо 17,5 коп. при использовании пресной воды реки Ик на Туймазинском месторождении и 21—26 коп. на месторождениях «Лениногорскнефть».

Исходя из этих данных и производительности очистной станции «Туймазанефть» 5000 *м³/сутки*, экономия эксплуатационных расходов составит 102 тыс. руб. в год. В последующие годы с увеличением производительности очистной станции до 10000 *м³/сутки*, экономия эксплуатационных расходов возрастет до 200 тыс руб. в год. Срок окупаемости дополнительных капитальных вложений составит около 5 лет.

По технико-экономическому подсчету стоимость полной очистки 1 $м^3$ сточной воды на очистной станции НПУ «Туймазанефть» производительностью 5000 $м^3$/*сутки* составляет 3,7 коп.

Таким образом, применение сточной воды нефтепромыслов в системах заводнения нефтяного пласта дает следующие технико-экономические преимущества по сравнению с применением пресной воды:

1) более высокие нефтевымывающие свойства, вследствие содержания в очищенной сточной воде поверхностно-активных веществ;

2) увеличение межремонтного периода работы нагнетательных скважин из-за меньшего снижения проницаемости нефтяного пласта;

3) уменьшение давления нагнетания, так как удельный вес минерализованной сточной воды больше пресной;

4) отсутствие сульфатвосстанавливающих бактерий и предотвращение появления сероводорода в нефтяном пласте;

5) уменьшение коррозии трубопроводов и оборудования и снижение загрязненности воды, поступающей к забою скважин, продуктами коррозии;

6) постоянный источник воды, для получения которой не требуется строительства водозабора;

7) снижение стоимости закачки 1 $м^3$ воды в нефтяные пласты на 15—20%;

8) надежное предотвращение загрязнения водоемов нефтью и сточной водой.

БИОХИМИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ОБЩЕГО СТОКА ВОД ПРЕДПРИЯТИЙ ИСКУССТВЕННОГО ВОЛОКНА

Е. А. КУЛАКОВ

ВНИИводгео

Выпуск производственных сточных вод предприятий вискозного волокна оказывает крайне неблагоприятное влияние на флору и фауну водоемов. Наиболее неблагоприятно на качество воды в водоемах влияют свободная серная кислота, цинк, сероводород, сероуглерод, растворенные минеральные и органические вещества.

Существующие методы очистки сточных вод этих предприятий предусматривают в основном устранение кислотности, уменьшение концентрации цинка, сероводорода, сероуглерода и незначительное снижение биохимического потребления кислорода в стоках.

Однако при малой мощности водоемов такая степень очистки является явно недостаточной. В этом случае сточные воды, попадая в водоем, вызывают значительное нарушение в кислородном балансе последнего, что при наличии больших количеств сульфатов, сбрасываемых с этими стоками, может привести также к

развитию сульфатредуцирующих бактерий, возникновению восстановительных процессов и появлению сульфидов в воде водоема.

Все это говорит о том, что в ряде случаев для сточных вод предприятий вискозного волокна необходима более глубокая — биохимическая очистка.

ВНИИводгео совместно с сотрудниками Клинского комбината искусственного и синтетического волокна (применительно к усло-

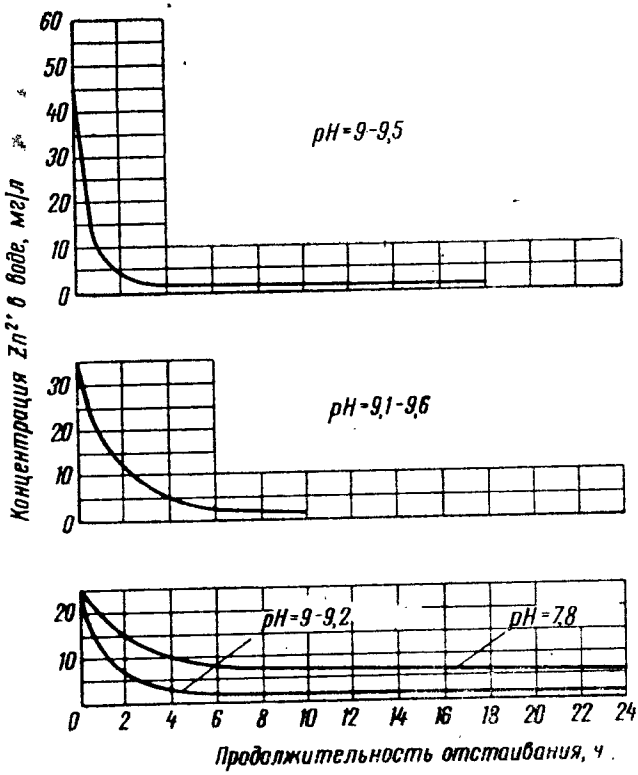


Рис. 1. Изменение концентрации цинка в известковой воде

виям этого комбината) были начаты исследования по реагентной и биохимической очистке производственных сточных вод.

Основной продукцией, вырабатываемой этим комбинатом, являются вискозный шелк и целлофан, капроновый шелк и штапель из лактама.

Исследования по биохимической очистке общего производственного стока Клинского комбината искусственного волокна осуществлялись на лабораторных моделях аэротенка — смесителя и биофильтра. Предварительная подготовка сточных вод перед их загрузкой в аэротенк состояла в нейтрализации, отстаивании и до-

бавке биогенных элементов. Нейтрализация производилась 5—10%-ным раствором известкового молока.

При обработке сточных вод предприятий вискозного волокна известковым молоком наряду с их нейтрализацией происходит выделение цинка в форме его малорастворимой гидроокиси (растворимость гидроокиси цинка $2{,}2 \cdot 10^{-6}$ *г·моль/л*). Полнота образования и осаждения гидроокиси цинка зависит от значений pH сточных вод.

Наиболее полное осаждение гидроокиси цинка достигается при активной реакции раствора pH, равной 9—10. При этих значениях pH уже после 6 *ч* отстаивания остаточная концентрация цинка в воде составляет 1,2—3,2 *мг/л*, а с увеличением продолжительности отстаивания до 24 *ч* она снижается до 0,1 *мг/л*.

На графиках, представленных на рис. 1, показаны изменения концентрации цинка в воде после ее известкования до pH = 9 ÷ 10 в зависимости от различной продолжительности отстаивания. Из графиков видно, что наибольшее осаждение гидрата окиси цинка происходит в течение 2—4 *ч* отстаивания сточных вод, а дальнейшее отстаивание способствует лишь осаждению незначительного количества мельчайшей труднооседаемой взвеси гидроокиси цинка.

После 2 *ч* отстаивания при применении для известкования доз извести (по CaO), равных от 175 до 225 *мг/л*, объем выпавшего осадка составит в среднем около 4,5% от объема обрабатываемых стоков.

При обработке общего производственного стока известковым молоком помимо ликвидации кислотности и уменьшения концентрации цинка бихроматная окисляемость снижается на 32—38%, а перманганатная окисляемость — на 23—29%. Процент снижения содержания сероуглерода и сероводорода незначителен и составляет 2—18% от концентрации этих компонентов в исходной воде.

Были также проведены лабораторные опыты по осаждению цинка с помощью сульфида натрия в статических условиях. Исходной водой для обработки служил предварительно известкованный и отстоенный общий производственный сток комбината.

Необходимые концентрации сульфида натрия и цинка искусственно вводились в обрабатываемую воду. Опыты проводились при концентрациях цинка в исходной воде от 5 до 30 *мг/л* и дозе сульфида натрия 15 и 20 *мг/л*.

Первая серия опытов была проведена при концентрациях цинка в исходной воде от 6 до 16 *мг/л* и дозе сульфида натрия 15 *мг/л*. В этих опытах остаточная концентрация цинка в воде после восьмичасового отстаивания соответственно составляла от 0.25 до 2 *мг/л*. В фильтрованной воде было полное отсутствие цинка уже после двухчасового отстаивания.

Вторая серия опытов была проведена при концентрациях цинка в обрабатываемой воде от 10 до 30 *мг/л*. Опыты осуществлялись как без добавления сульфида натрия, так и с добавлением в

количестве 20 *мг/л*. Наиболее полное осаждение цинка в воде, обработанной указанным количеством сульфида натрия, происходило при pH = 8,7 ÷ 9 и продолжительности отстаивания 8 *ч*; в нефильтрованной пробе воды цинк полностью отсутствовал. При тех же условиях в воде без добавления сульфида натрия концентрация цинка снижалась до 4 *мг/л*.

При добавлении сульфида натрия в предварительно известкованную и отстоенную сточную воду осаждение остаточных концентраций цинка происходит в форме его сульфида и гидроокиси.

Проведенные лабораторные опыты по реагентной обработке общего производственного стока Клинского комбината искусственного волокна позволили сделать следующие выводы.

1. Наиболее полное осаждение цинка из общего производственного стока при его обработке известковым молоком происходит при pH = 9 ÷ 10.

2. Продолжительность отстаивания общего стока после его известкования до pH = 9 ÷ 10 рекомендуется принять равной 8 *ч*. При этом остаточная концентрация цинка в воде составит 1,5—2 *мг/л*.

3. Дополнительное снижение остаточной концентрации цинка до 0,5—1 *мг/л* может быть достигнуто за счет введения сульфида натрия в сточную воду, прошедшую известкование и отстаивание.

4. Учитывая, что после известкования и отстаивания общего производственного стока на реальных очистных сооружениях возможно увеличение остаточной концентрации цинка, дозу добавляемого сульфида натрия рекомендуется принять равной 20 *мг/л*, а последующую продолжительность отстаивания — не менее 6 *ч*.

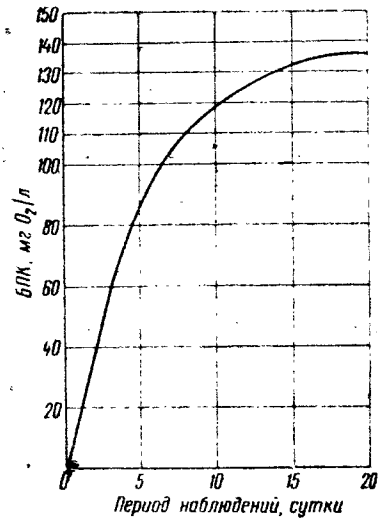


Рис. 2. Ход биохимического потребления кислорода общим производственным стоком после его обработки известью и отстаивания

5. Стабильное и более полное уменьшение остаточных концентраций цинка в воде может быть достигнуто путем добавки сульфида натрия и последующей фильтрации сточных вод.

6. Приведенные рекомендации по применению сульфида натрия следует рассматривать в качестве предварительных и подлежащих уточнению на опытно-промышленных очистных сооружениях.

При проведении опытов по биохимической очистке предварительная обработка общего производственного стока известковым молоком осуществлялась до получения активной реакции pH, равной 8—9. При этом за весь период исследований средняя доза извести, считая по CaO, составила около 500 *мг/л*.

После известкования обрабаты-

ваемые сточные воды отстаивались, освобождались от осадка и поступали на биологическую очистку в биоокислитель.

Вследствие наличия в общем производственном стоке комбината достаточного количества азота, в качестве биогенного элемента использовался только фосфор в виде фосфорнокислой соли калия с расчетной дозой по фосфору, равной 5 *мг/л*.

В подготовительный период получения активного ила, необходимого для биохимической очистки сточных вод, производилось путем контактной аэрации обрабатываемой воды, в которую предварительно был добавлен фосфор. Искусственно активный ил в обрабатываемую воду не вводили.

После 10 суток контактной аэрации вода была залита в аэротенк, где происходило дальнейшее наращивание концентрации активного ила при непрерывном поступлении обрабатываемой сточной жидкости.

С целью приспособления микрофлоры активного ила к специфическим загрязнителям, присутствующим в сточных водах, опыты по биохимической очистке начинались очисткой стоков с небольшой концентрацией органических веществ. В зависимости от получаемых результатов нагрузки на сооружения постепенно увеличивались.

На графике (рис. 2) представлен ход биохимического потребления кислорода общим производственным стоком комбината, прошедшим предварительную обработку известковым молоком и отстаивание. Из этого графика видно, что наиболее интенсивное биохимическое потребление кислорода в данных сточных водах происходит в течение первых 10 суток и заканчивается на 15—20-е сутки.

При средней $БПК_{полн}$ общего производственного стока, поступающего на биохимическую очистку, равной 134 *мг/л*, и бихроматной окисляемости 165 *мг/л* отношение $БПК_{полн}$ к бихроматной окисляемости составило 81%.

В процессе исследований по биохимической очистке в аэротенке-смесителе общего производственного стока Клинского комбината была достигнута нагрузка, равная 6 объемам предварительно нейтрализованного и отстоенного стока на один рабочий объем аэротенка в сутки.

Аэротенк работал при средней нагрузке по $БПК_{полн}$ около 130 *мг/л*, периоде аэрации 4 *ч*, средней концентрации активного ила 2,2 *г/л* и количестве подаваемого воздуха 10 $м^3/м^3$ очищаемой сточной воды.

Результаты работы аэротенка-смесителя представлены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что вода, прошедшая биологическую очистку, имела среднюю $БПК_{полн}$, равную 7,3 *мг/л*. При всех контрольных определениях в очищенной воде наблюдалось полное отсутствие сероводорода и сероуглерода. Ил был хорошего качества, хорошо оседал, иловой индекс составлял в среднем 103, а зольность ила — 26,7%.

Таблица 1

Результаты биохимической очистки общего производственного стока Клинского комбината искусственного волокна в аэротенках-смесителях

Показатели	Жидкость (*ил*)	
	неочищенная	очищенная
Бихроматная окисляемость, *мг/л*	170,2	44,7
$БПК_{полн.}$, *мг/л*	131,1	7,3
$БПК_5$, *мг/л*	88,4	—
Растворенный O_2, *мг/л*	—	5,7
pH	8,7	7,6
Сухой остаток, *мг/л*	4263	4653
Прокаленный остаток, *мг/л*	3806	4296
Сера общая, *мг/л*	—	—
Сульфаты (S), *мг/л*	—	—
Цинк Zn^{2+}, *мг/л*	2,2	1,3
Взвешенные вещества, *мг/л*	—	4.7
Азот общий, *мг/л*	15,8	11,5
Азот органический, *мг/л*	5,2	0,8
Азот аммонийный, *мг/л*	10,6	8.5
Азот нитритов, *мг/л*	—	0,15
Азот нитратов, *мг/л*	—	1,5
Объем ила через 30 *мин* отстаивания, *мл/л*	—	200
Объем ила через 60 *мин* отстаивания, *мл/л*	—	200
Концентрация ила, *г/л*	—	2,2
Зольность ила, %	—	26,7
Иловой индекс	—	103,0
Период аэрации, *ч*	—	4
Расход воздуха, $м^3/м^3$	—	10
Окислительная мощность, $гO_2/м^3/сутки$	—	743

Микроскопические наблюдения за илом показали, что он содержит хорошие зооглеи, различные виды коловраток и инфузорий. Средний прирост активного ила составлял около 25 *мг/л* очищенной воды, а его влажность была равной 99,1%.

Следует отметить, что как в этих, так и предыдущих опытах, при других нагрузках на сооружение устойчивого прироста активного ила получить не удалось. Это объясняется прежде всего широким диапазоном колебания состава производственных сточных вод, поступающих на биохимическую очистку. Однако это колебание состава существенных изменений в эффекте биохимической очистки не вызывало.

Средний показатель окислительной мощности аэротенка-смесителя при нагрузке, равной 6 объемам общего производственного стока комбината, составил 743 *г* $O_2/м^3$ в сутки, а эффект очистки по $БПК_{полн}$ — 94,4%.

Исследования по биохимической очистке общего производственного стока комбината на лабораторной модели биофильтра осуществлялись при естественной вентиляции загрузки биофильтра и средней температуре воздуха 30°.

В процессе проведения исследований была достигнута нагрузка, равная трем объемам очищаемого стока на один объем соору-

Таблица 2

Результаты биохимической очистки общего производственного стока Клинского комбината искусственного волокна на биофильтрах

Показатели	Жидкость	
	неочищенная	очищенная
Бихроматная окисляемость, *мг/л*	177	50,9
$БПК_{полн.}$, *мг/л*	117,5	13,7
$БПК_5$, *мг/л*	89,5	—
pH	8,4	7,7
Сухой остаток, *мг/л*	3290	3616
Прокаленный остаток, *мг/л*	2780	3200
Сера общая, *мг/л*	623	788
Сульфаты (S), *мг/л*	586	757
Цинк Zn^{2+}, *мг/л*	2,0	1,3
Взвешенные вещества *мг/л*,	—	4,4
Азот общий, *мг/л*	20,9	17,5
Азот органический, *мг/л*	12,4	6,4
Азот аммонийный, *мг/л*	9,5	5,2
Азот нитритов, *мг/л*	—	0,1
Азот нитратов, *мг/л*	—	5,8
Нагрузка	—	3:1
Окислительная мощность, *г* $O_2/м^3$/*сутки*	—	310

жения в сутки. Результаты окислительной работы биофильтра приведены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, работа биофильтра характеризовалась вполне удовлетворительным эффектом очистки сточных вод. Очищенная вода имела среднюю $БПК_{полн}$, равную 13,7 *мг/л*, не содержала сульфидов, а эффект очистки по $БПК_{полн}$ составил 88,4%.

При нагрузке 3 : 1 и полной биохимической очистке общего производственного стока окислительная мощность биофильтра составила 310 *г* $O_2/м^3$ в сутки.

Вследствие того, что сточная жидкость, поступающая на биохимическую очистку в биофильтр, имела сравнительно низкое содержание органических веществ (средние $БПК_{полн} = 117 \div 138$ *мг/л* и бихроматная окисляемость, равная 177—184 *мг/л*), вынос биопленки при работе биофильтра был незначителен и составлял в среднем 0,5 *мл/л*.

В течение 9 месяцев исследований заиливания биофильтра не наблюдалось.

Учитывая возможное применение сульфида натрия в качестве реагента при очистке производственных сточных вод предприятий вискозного волокна от цинка, а также неблагоприятное влияние сульфидов на процессы биохимической очистки и недопустимость их сброса в водоемы, были проведены опыты по биохимической очистке в аэротенке-смесителе общего производственного стока Клинского комбината с искусственным добавлением различных количеств сульфида натрия.

При биохимической очистке сточных вод, содержащих сульфиды, сульфиты и тиосульфаты, в активном иле и биопленке биофильтров развиваются специфические серные бактерии, которые в процессе своей жизнедеятельности окисляют сероводород и неокисленные серные соединения до серной кислоты. Эта группа серных бактерий отличается низким оптимальным значением pH= =3÷4 и большой устойчивостью к кислотам. При биохимической же очистке сточных вод, содержащих различные органические загрязнители, жизнедеятельность сапрофитных бактерий, минерализующих эти вещества, протекает при активной реакции воды в пределах pH=6,5÷9.

По-видимому, при биохимической очистке сточных вод, содержащих неокисленные серные соединения и органические вещества, наряду с токсичным влиянием сероводорода на развитие микроорганизмов активного ила торможение процесса может быть обусловлено также неблагоприятным влиянием активной реакции (pH) среды, причем оптимальные условия протекания процесса биохимической очистки будут также зависеть от количества и состава неокисленных серных соединений и органических веществ в сточных водах, поступающих на очистку.

До настоящего времени не существует единого мнения о предельно допустимой концентрации сульфидов в сточных водах, поступающих на биохимическую очистку, поэтому задачей исследований являлось установление допустимых концентраций сульфида натрия, которые бы не мешали нормальному биохимическому процессу при очистке производственных сточных вод предприятий вискозного волокна. Опыты проводились при непрерывном поступлении обрабатываемой сточной жидкости на очистку на той же лабораторной модели аэротенка-смесителя, которая применялась для исследований по биохимической очистке общего производственного стока.

В качестве исследуемой воды использовался общий производственный сток Клинского комбината искусственного волокна.

Предварительная подготовка производственных сточных вод перед биохимической очисткой заключалась в их нейтрализации раствором известкового молока, отстаивания, добавке биогенного элемента — фосфорнокислой соли калия — расчетной дозой по фосфору, равной 5 *мг/л*, и сульфида натрия.

При проведении опытов нагрузка на сооружение изменялась за счет дозирования сточных вод с постепенно увеличивающейся концентрацией сульфидов, а продолжительность пребывания обрабатываемой воды в аэротенке была принята постоянной и равной 8 *ч*.

Результаты опытов по биохимической очистке в аэротенке-смесителе общего производственного стока комбината, содержащего различные количества искусственно добавленного сульфида натрия, представлены в табл. 3.

Как показали исследования, увеличение начальной концентрации сульфидов в очищаемой воде в среднем до 54,7 *мг/л* (в пере-

Таблица 3

Результаты биохимической очистки в аэротенке-смесителе общего производственного стока Клинского комбината с искусственным добавлением сульфидов

Показатели	Жидкость	
	неочищенная	очищенная
Бихроматная окисляемость, *мг/л*	497	110
$БПК_{полн.}$, *мг/л*	358	8,3
$БПК_5$, *мг/л*	248	—
Растворенный O_2, *мг/л*	—	3,6
pH	11,2	6,6
Сухой остаток, *мг/л*	5570	5480
Прокаленный остаток, *мг/л*	4855	4940
Сульфиды (H_2S), *мг/л*	127,1	0
Цинк Zn^{2+}, *мг/л*	0	0
Взвешенные вещества, *мг/л*	—	6
Фосфор, *мг/л*	2,8	0,7
Азот общий, *мг/л*	24,1	17,5
Азот органический, *мг/л*	14,4	6,8
Азот аммонийный, *мг/л*	9,7	10,1
Азот нитритов, *мг/л*	—	0,16
Азот нитратов, *мг/л*	—	1,6
Объем ила через 30 *мин* отстаивания, *мл/л*	—	130
Объем ила через 60 *мин* отстаивания, *мл/л*	—	126
Концентрация ила, *г/л*	—	1,9
Зольность ила, %	—	7,9
Иловой индекс	—	75
Период аэрации, *ч*	—	8
Расход воздуха, $м^3/м^3$	—	18
Окислительная мощность *г* $O_2/м^3/сутки$	—	1049

счете на H_2S) не отразилось на эффекте ее биохимической очистки.

Очищенные сточные воды имели среднюю $БПК_{полн}$, равную 5,8 *мг/л*, и не содержали сульфидов. Эффект очистки сточных вод по $БПК_{полн}$ был равен 97,9% и по бихроматной окисляемости — 86,4%.

Следует отметить, что в очищенной жидкости, как и при очистке стоков без добавления сульфидов, наблюдалось до 10 *мг/л* аммонийного азота, а процессы нитрификации были слабо выражены: концентрация азота нитритов составляла в среднем 0,12 *мг/л* и азота нитратов — 2,4 *мг/л*.

Ил был хорошего качества; хорошо оседал, иловой индекс был равен в среднем 66 при зольности ила 12,5%. Однако прирост ила был очень незначителен.

В процессе биохимической очистки активная реакция сточных вод по средним показателям снижалась от pH=10,3 до pH=6,9.

За весь период исследований при средней концентрации сульфидов в поступающем на биохимическую очистку общем производственном стоке 54,7 *мг/л*, нагрузке три объема неочищенного стока на один объем сооружения в сутки, расходе воздуха 18 $м^3/м^3$, очищаемой воды и концентрации активного ила 1,8 *г/л* по

сухому веществу средний показатель окислительной мощности аэротенка-смесителя составил около 670 *г* $O_2/м^3$ в сутки.

При увеличении нагрузки на аэротенк-смеситель по сульфидам (в пересчете на H_2S) в среднем до 127 *мг/л* в воде, прошедшей биохимическую очистку, наблюдалось возрастание остаточной бихроматной окисляемости в среднем до 110 *мг/л* и повышение остаточной концентрации органического азота до 6,8 *мг/л*, а эффект очистки по бихроматной окисляемости снизился до 78%. В то же время средний показатель эффекта очистки по $БПК_{полн}$ при окислительной мощности аэротенка-смесителя, равной 1050 *г* $O_2/м^3$ в сутки, составил 97,7%.

Для установления скорости окисления сульфидов, а также влияния некоторого уменьшения концентрации активного ила на процесс биохимического окисления сульфидов, нами были поставлены опыты по контактной аэрации с активным илом общего производственного стока, концентрация сульфидов в котором была искусственно доведена до 51—56 *мг/л* (в пересчете на H_2S).

Предварительная подготовка производственных сточных вод перед контактной аэрацией заключалась в их обработке известковым молоком, отстаивании и искусственном добавлении раствора сульфида натрия с расчетом получения в усредненном стоке вышеуказанных концентраций сульфидов.

При проведении опытов с целью выявления влияния уменьшения концентрации активного ила на процесс биохимического окисления сульфидов количество активного ила добавлялось с таким расчетом, чтобы получить его усредненную концентрацию в смеси с производственными стоками, поступающими на контактную аэрацию, равную около 1 *г/л* по сухому веществу.

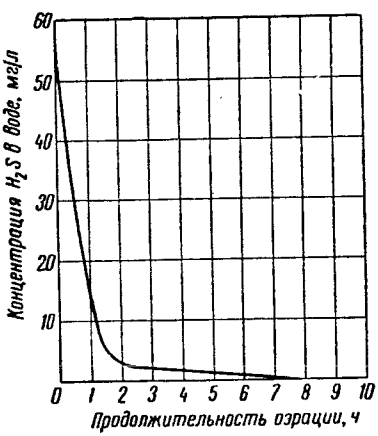


Рис. 3. Ход окисления сульфидов при контактной аэрации общего производственного стока с активным илом

Контактное биохимическое окисление сульфидов, содержащихся в обрабатываемых сточных водах, осуществлялось в аэротенке при интенсивности аэрации, равной 3,6 $м^3/м^2$ в час.

Результаты опытов по контактному биохимическому окислению сульфидов представлены на графике (рис. 3). Из этого графика видно, что при начальной концентрации сульфидов в воде, поступившей на контактную очистку, равной 51—56 *мг/л* (в пересчете на H_2S), окисление основного количества сульфидов происходило в течение первых 2 *ч* аэрации, при этом остаточная концентрация сульфидов в сточных водах составляла 2,4—3,5 *мг/л*.

Полное биохимическое окисле-

ние сульфидов достигалось после 6—8 *ч* контактной аэрации сточных вод. В процессе контактной биохимической очистки активная реакция сточных вод снижалась от начальных показателей pH = =9,7÷10,6 в воде, поступившей на очистку, до pH = 7,2÷8,3 после 6—8 *ч* аэрации этой воды.

Следует отметить, что при контактной биохимической очистке данных сточных вод влияние сульфидов на микрофлору активного ила должно было бы сказаться в более значительной степени, чем при очистке сточных вод в аэротенке-смесителе с непрерывным поступлением очищаемой воды, так как при очистке в аэротенке-смесителе стока, поступающего малыми порциями, происходит его смешение со всем объемом очищаемой воды, вследствие чего концентрация сульфидов сразу же значительно снижается, в то время как при контактной очистке, особенно в начальный момент, концентрации сульфидов во всем объеме обрабатываемой воды отвечают их начальному содержанию в сточных водах, поступающих на очистку. Однако, как это видно из графика (рис. 3), биохимическое окисление сульфидов даже при низких концентрациях активного ила, равных около 1 *г/л* по сухому веществу, происходило достаточно полно за относительно короткий период аэрации.

При проведении исследований по биохимической очистке в аэротенке-смесителе общего производственного стока Клинского комбината с искусственным добавлением сульфида натрия были проведены контрольные определения по балансу сернистых соединений в воде до и после ее очистки. Результаты этих определений показали, что при биохимической очистке указанных сточных вод происходит полное биохимическое окисление неокисленных сернистых соединений (сульфидов, сульфитов и тиосульфатов) до сульфатов, о чем свидетельствовало отсутствие этих неокисленных сернистых соединений, а также пропорциональное возрастание концентрации сульфатов в очищенной воде.

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы.

1. На биохимическую очистку должны поступать сточные воды, прошедшие нейтрализацию и освобожденные от солей цинка. Предельная концентрация цинка в воде, поступающей на очистку в биоокислитель, должна быть не более 10—11 *мг/л*, а pH сточных вод не выше 8,5÷9.

2. Биохимическую очистку общего производственного стока рекомендуется производить в смеси с хозяйственно-фекальными сточными водами, а при их отсутствии с добавлением биогенных элементов в виде растворимых фосфорнокислых и аммонийных солей в расчете: по фосфору — 3—4 *мг/л* и по азоту — 10 *мг/л*.

При добавлении азота и фосфора следует учитывать их наличие в общем производственном стоке. Добавление биогенных элементов рекомендуется осуществлять перед поступлением сточных вод на очистку в биоокислитель.

3. Для устранения влияния неравномерности состава загрязне-

ний сточных вод, а также улучшения процесса биохимическую очистку общего производственного стока рекомендуется осуществлять в аэротенках-смесителях.

4. В процессе проведения исследований по биохимической очистке общего производственого стока комбината:

а) оптимальная окислительная мощность аэротенка-смесителя составила 740 *г* $O_2/м^3$ в сутки, при нагрузке по $БПК_{полн}$ 130 *г*/$м^3$, периоде аэрации 4 *ч*, количестве воздуха 10 $м^3/м^3$ очищаемой жидкости, концентрации ила 2,2 *г*/*л* по сухому веществу при зольности ила 26,7%.

Средний прирост активного ила составил 25 *мг*/*л* очищенной воды, а влажность ила была равной 99,1%;

б) окислительная мощность биофильтра составила 310 *г* $O_2/м^3$ в сутки при $БПК_{полн}$ 117,5 *г*/$м^3$ и нагрузке на сооружение 3 : 1, при этом вынос биопленки был незначителен и составлял в среднем 0,5 *мг*/*л*.

5. Очищенные сточные воды не содержали сероуглерода и сульфидов, а их $БПК_{полн}$ не превышала 15 *мг*/*л*.

6. Исследованиями по биохимической очистке общего производственного стока комбината, содержащего искусственно добавленный сульфид натрия, установлено, что:

а) очистка указанного стока в аэротенке-смесителе протекает в достаточной степени при начальной концентрации сульфидов (в пересчете на H_2S) до 51—56 *мг*/*л*, нагрузке, равной трем объемам очищаемого стока на один объем сооружения в сутки, расходе воздуха 18 $м^3/м^3$ очищаемой воды и концентрации активного ила 1,8 *г*/*л* по сухому веществу. При этом окислительная мощность сооружения составила 670 *г* $O_2/м^3$ в сутки, а производительность по сульфидам была равной 168 *г*/$м^3$ в сутки (в пересчете на H_2S). Сточные воды, прошедшие очистку, не содержали сульфидов, имели среднюю $БПК_{полн}$ 5,8 *мг*/*л*, а их эффект очистки по $БПК_{полн}$ был равен 97,9% и по бихроматной окисляемости — 86,4%;

б) при работе аэротенка-смесителя на указанном выше режиме, но с увеличением начальной концентрации сульфидов в очищаемой воде в среднем до 127 *мг*/*л*, был также получен достаточно удовлетворительный эффект очистки по $БПК_{полн}$ 97,7%, однако в очищенной воде наблюдалось возрастание остаточной бихроматной окисляемости в среднем до 110 *мг*/*л*, а эффект очистки по бихроматной окисляемости снизился до 78%.

7. Учитывая, что при реагентной очистке общего производственного стока предприятий вискозного волокна концентрация сульфидов в очищаемой воде не будет превышать 20—30 *мг*/*л*, следует считать возможным направлять на биохимическую очистку общий сток без проведения дополнительных мероприятий по снижению концентрации сульфидов.

МЕХАНИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ПРЕДПРИЯТИЙ ВИСКОЗНОГО ВОЛОКНА

Г. И. ФИШМАН

ВНИИводгео

Сточные воды предприятий вискозного волокна относятся к числу наиболее загрязненных и вредных для водоемов промышленных стоков. Бурные темпы роста промышленности вискозного волокна и возросшие требования к охране водоемов выдвинули вопрос очистки этих сточных вод в ряд особо важных и актуальных проблем.

Основными видами продукции промышленности вискозного волокна являются корд, штапель, шелк и целлофан. Большинство существующих предприятий представляют собой комбинаты, выпускающие несколько видов волокна. В настоящее время строятся также специализированные предприятия по производству одного из названных видов волокна, преимущественно корда и штапеля.

Производство вискозного волокна состоит в приготовлении вискозного раствора и последующем получении из него целлюлозной нити.

Исходное сырье — древесную сульфитную целлюлозу — обрабатывают раствором едкого натра (мерсеризация) и сероуглеродом (ксантогенирование) с образованием ксантогената целлюлозы. При растворении последнего в слабом растворе едкого натра получается вязкий тягучий раствор — вискоза, которая проходит несколько последовательных фильтраций, обезвоздушивается и поступает на прядильные машины, где продавливается через мелкие отверстия фильер в прядильный раствор — осадительную ванну, состоящую из серной кислоты, сульфатов цинка и натрия. В результате взаимодействия с серной кислотой из вискозы регенерирует альфа-целлюлоза в виде тончайших нитей вискозного волокна. При производстве корда и штапеля применяют пластификацию свежесформованного волокна для придания ему надлежащей прочности. В дальнейшем полученное волокно проходит ряд отделочных операций для удаления с его поверхности посторонних примесей. Отделка — это чередующиеся промывки волокна и обработка его различными растворами, после чего волокно высушивают, упаковывают и направляют на склад готовой продукции.

Большинство операций технологического процесса производства вискозного волокна связано с расходованием значительных количеств воды, которая после использования сбрасывается в канализацию. В канализацию же поступают переливы производственных растворов, стоки от промывки аппаратуры, мойки полов и т. п.

Основными участками образования сточных вод являются: диа-

лизное отделение содовых станций, где в канализацию поступает сток, сильно загрязненный гемицеллюлозой и едким натром; отделение приготовления раствора щелочи, сбросные воды которого загрязнены едким натром; вискозные погреба, из которых в канализацию поступают значительные количества вискозы при перезарядке фильтрпрессов и мойке фильтрполотен; прядильные машины, при работе которых образуются стоки от грязевых корыт, загрязненные вискозой, и от мойки машин; аппараты для пластификации и промывки волокна, от которых отводятся воды, загрязненные продуктами осадительной ванны; промывка волокна после десульфурации со сбросом воды, загрязненной преимущественно сульфидами и полисульфидами; кислотные станции, на которых образуются сточные воды, загрязненные компонентами осадительной ванны.

Количество и состав сточных вод колеблется в значительных пределах в зависимости от вида волокна, технологии производства, типа оборудования, режима водопотребления, полноты утилизации ценных веществ и других условий.

Количество сточных вод ориентировочно можно принимать: от производства корда — 290—1000 $м^3$, штапеля — 420—1130 $м^3$, шелка — 620—1350 $м^3$, целлофана — 500—1200 $м^3$ на 1 $т$ готовой продукции.

Основными загрязнениями отдельных стоков являются: серная кислота, едкий натр, сернокислый натрий, сернокислый цинк, сернистокислый натрий, гипосульфит, сероуглерод, сероводород, сульфиды, полисульфиды, сера элементарная, продукты замасливающих и авиважных препаратов, красители. В состав крупных комбинатов вискозного волокна зачастую входят сероуглеродные заводы, сточные воды которых загрязнены преимущественно сероуглеродом.

По своему составу сточные воды от производства различных видов волокна в основном идентичны. Они отличаются только количеством и концентрациями основных загрязнений.

Все сточные воды предприятий вискозного волокна по характеру загрязнений могут быть разделены на две основные категории: кислые и щелочные. Последние подразделяются на собственно щелочные, вискозные и сульфидные. Самостоятельные группы составляют сероуглеродсодержащие, условно чистые и хозяйственно-фекальные сточные воды.

Как щелочные, так и кислые воды можно разделить на концентрированные и малозагрязненные.

Приведенная таблица иллюстрирует наличие резких колебаний в концентрациях загрязнений общезаводских стоков некоторых предприятий вискозного волокна.

В ряде случаев от одного и того же технологического процесса на разных производствах образуются различные по концентрации загрязнений сточные воды. Это позволяет сделать вывод, что имеется реальная возможность за счет правильной организации процесса и упорядочения потребления воды достигнуть минималь-

Характеристика загрязненности общезаводских стоков некоторых действующих предприятий вискозного волокна

Показатели загрязнений / Комбинаты	Калининский	Клинский	Каменский	Киевский	Ленинградский
Кислотность, *мг-экв/л*	4—15	6—14	—	—	—
pH	2—2,6	2,2—2,7	2,5	—	2,8
Сероуглерод, *мг/л*	35—70	15—22	10	25	30
Сероводород, *мг/л*	5—15	2—6	—	—	—
Цинк, *мг/л*	37—75	20—25	85	60	45
Взвешенные вещества, *мг/л*	300—700	160—230	120	260	200
Сухой остаток, *мг/л*	2700—6500	2700—3200	—	—	—
Прокаленный остаток, *мг/л*	2200—3500	—	—	—	
ХПК, *мг/л* O_2	250—750	—	—	—	
БПК, *мг/л* O_2	120—180	70	120	150	130

ного поступления в канализацию сточных вод и загрязняющих их веществ. Такой путь в разрешении проблемы обезвреживания сточных вод следует считать наиболее целесообразным как с санитарно-гигиенической, так и с экономической точек зрения.

В практике очистки сточных вод предприятий вискозного волокна наметились две тенденции: 1) совместная очистка всех категорий стоков; 2) раздельная очистка отдельных видов или групп сточных вод с их последующей совместной доочисткой. При этом применяются механические, механико-химические и биологические методы. Механические методы заключаются в усреднении стоков, удержании грубых примесей на решетках и песколовках, осаждении взвешенных веществ и фильтрации. Механико-химическая очистка — удаление вискозы из сточных вод, что достигается ее разложением и коагуляцией при смешении с кислыми водами, нейтрализация избыточной кислоты известью и осаждении взвешенных веществ. Обычно эти процессы осуществляются в отстойниках и прудах, что обеспечивает одновременно десорбцию сероуглерода и сероводорода, а также частичное окисление растворенных органических веществ кислородом воздуха. Кроме того, при нейтрализации сточных вод известью снижается концентрация цинка. Биологические методы могут применяться как для очистки отдельных групп сточных вод, так и для доочистки общего стока предприятия. В последнем случае биологической очистке должна предшествовать механико-химическая очистка.

При очистке общего стока предприятий вискозного волокна, как правило, сочетаются механические и химические методы. На рис. 1 представлены принципиальные схемы очистки, применяемые на большинстве действующих отечественных предприятий вискозного волокна.

По схеме 1 загрязненные производственные сточные воды разделены на три самостоятельных потока: вискозных, щелочных и

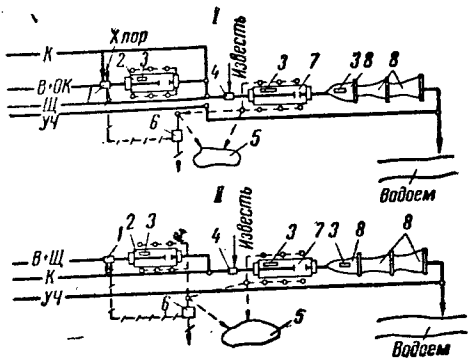


Рис. 1. Схемы очистки сточных вод предприятий вискозного волокна:

1, 4 — смесители; *2* — вискозные отстойники; *3* — плавучая насосная станция для удаления шлама из отстойников; *5* — шламонакопитель; *6* — установка для обезвоживания шлама; *7* — отстойники-нейтрализаторы; *8* — отстойные пруды

кислых вод. Вискозные воды направляются в смеситель *1*, куда добавляется часть кислых стоков в количестве, обеспечивающем pH смеси в пределах 2—3 для коагуляции вискозы. Образующиеся при этом хлопья целлюлозы и другие механические примеси осаждаются в вискозных отстойниках *2*. Здесь же происходит выделение в атмосферу с открытой поверхности жидкости сероуглерода и сероводорода, частичное окисление гемицеллюлозы и сульфидов кислородом воздуха. Если необходимо обесцветить сточные воды, в смеситель вводится хлор, который одновременно способствует окислению сероуглерода и сероводорода. Однако большие количества остаточного хлора в воде при высоких дозах затрудняют сброс сточных вод в водоемы, особенно маломощные, что ограничивает применение хлора для очистки. В вискозных отстойниках, рассчитанных на 18—24-часовое пребывание сточной воды, выпадает до 90—95% хлопьев альфа-целлюлозы и 15—20% гемицеллюлозы. Осветленные стоки направляются в смеситель *4*, куда подаются щелочные воды, оставшаяся часть кислых стоков и вводится известковое молоко для нейтрализации. Нейтрализованные сточные воды направляются в отстойники-нейтрализаторы *7*, рассчитанные на 12—18-часовое отстаивание. Обработка стоков известью снижает в них концентрации солей цинка.

В результате химической очистки БПК сточных вод снижается всего лишь на 20—30%. Доочистка всех стоков производится в отстойных прудах с длительным (3—5 и больше суток) пребыванием в них сточной жидкости. В прудах происходит дальнейшее освобождение стоков от взвешенных веществ, а также удаление в атмосферу сероуглерода и сероводорода, насыщение жидкости кислородом воздуха и частичное окисление за счет этого остатков органических веществ и сульфидов.

Выпавший в отстойниках и прудах шлам удаляется при помощи плавучих илососов *3* и направляется в шламонакопители *5* или на установки по обезвоживанию *6*. Емкость шламонакопителей рассчитывается на 15—20-летнее хранение шлама.

В схеме II на очистные сооружения поступает объединенный вискозно-щелочной сток. Процесс очистки по этой схеме аналогичен рассмотренному в схеме I.

В приведенных схемах отстойники обычно делают земляными, с дном и откосами, укрепленными кислотостойкими материалами.

В большинстве случаев эффективность работы очистных сооружений, построенных по описанным схемам, не обеспечивает необходимую степень очистки сточных вод от основных загрязнений. Особенно неудовлетворительна очистка от солей цинка. Описанные схемы обладают и другими недостатками: трудно удалять и обрабатывать большое количество шлама, окружающая атмосфера загрязняется вредными испарениями с обширной водной поверхности; в зимнее время тормозится аэрация; невозможно утилизировать содержащиеся в сточных водах ценные вещества.

Из зарубежных схем очистки сточных вод предприятий вискозного волокна следует отметить как наиболее характерные схемы, применяемые на предприятиях ФРГ, США и Англии.

На рис. 2 показана схема очистных сооружений, применяемая на ряде предприятий ФРГ. Общезаводской сток *1* поступает в распределительную камеру *2*, откуда направляется на решетки *3* для удержания крупных механических примесей. Далее в сточную воду для нейтрализации вводится известковое молоко *9*, после чего

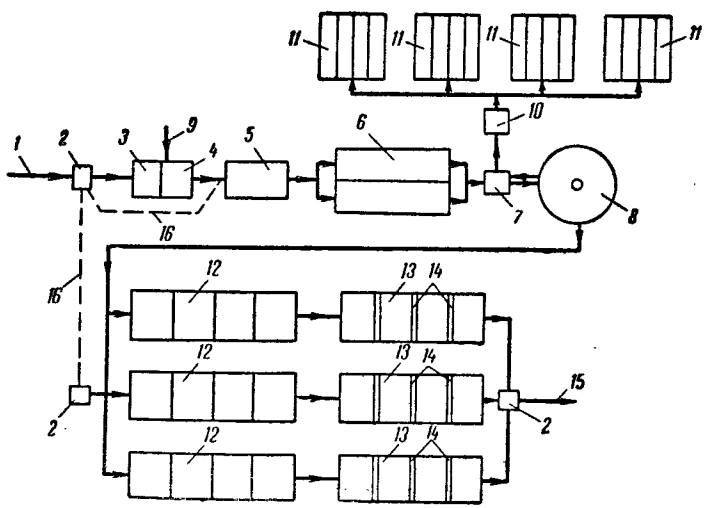


Рис. 2. Схема очистки сточных вод некоторых предприятий вискозного волокна в ФРГ:

1 — общезаводской сток; *2* — распределители; *3* — грубая решетка; *4* — смесительная камера; *5* — песколовка; *6* — горизонтальный отстойник; *7* — насосная станция для перекачки воды и ила; *8* — радиальный отстойник; *9* — известковое молоко; *10* — приемник шлама; *11* — шламовые площадки; *12* — пруды-осветлители; *13* — фильтровальные бассейны; *14* — фильтрующие перегородки; *15* — выпуск очищенных стоков; *16* — обводные коммуникации

стоки проходят песколовку *5*, где удерживается песок и другие тяжелые минеральные частицы. Затем сточная вода поступает в предварительный горизонтальный отстойник, разделенный на два попеременно работающих отсека, снабженных дренажными устройствами.

После отключения одного отсека шлам освобождается от воды при помощи дренажа, а затем иловыми насосами *7* перекачивается в приемник *10*, откуда поступает на шламовые площадки *11*. Последующее осветление стока происходит в радиальном отстойнике *8*, рассчитанном на 3—4-часовое пребывание сточной воды. За это время осаждается до 90% взвешенных веществ. Осветленный сток имеет кислую активную реакцию (pH=5) и содержит взвешенных веществ 25 *мг/л*, сульфатов — 1 *г/л*. Удержанный в отстойниках осадок перекачивается на иловые площадки. В ряде случаев после радиального отстойника сточная вода сбрасывается в водоем. Если необходимо получить более высокий и устойчивый эффект очистки, устраиваются пруды-осветлители *12* и фильтровальные бассейны *13*, разделенные фильтрующими перегородками, заполненными смесью кокса и древесной мелочи. На схеме показаны 3 группы таких сооружений, две из них работающие, одна — резервная. Все сооружения выполнены из кислотостойких материалов с асфальтовой изоляцией. Полный комплекс сооружений может обеспечить достаточно высокий эффект очистки даже при сбросе сточных вод в водоем малой мощности. Данные по удалению сероуглерода, сероводорода и цинка отсутствуют. Можно предположить, что при принятых значениях pH эффект очистки от цинка невысок.

Принцип раздельной очистки некоторых категорий сточных вод с последующей совместной доочисткой используется в схемах, применяемых на ряде предприятий США. Одна из таких схем очистки для предприятия производительностью 30 *т* волокна в сутки приведена на рис. 3.

На очистную станцию поступает четыре потока сточных вод: хозяйственно-фекальные, сульфидные (после десульфурации волокна) кислые и щелочные. Хозяйственно-фекальные воды *1* проходят усреднитель *5*, решетки *6*, отстойники *7*, после чего очищаются на биофильтрах *8*. Сульфидный сток *2* усредняется в резервуаре *5* и через дозировочную камеру поступает на биофильтр. После биофильтра сточная жидкость поступает в сборник *11*, из которого примерно 20% ее насосами *12* перекачивается для рециркуляции в дозировочную камеру, а остальная часть смешивается с очищенными хозяйственно-фекальными водами в сборном резервуаре *13*.

На биофильтре сульфиды и полисульфиды сульфидного стока окисляются бактериями до сульфатов. Кислый сток *3* поступает в усреднитель, проходит решетку и направляется в приемную камеру *14* нейтрализатора, где он смешивается со щелочными *4* и предварительно очищенными хозяйственно-фекальными и сульфидными стоками.

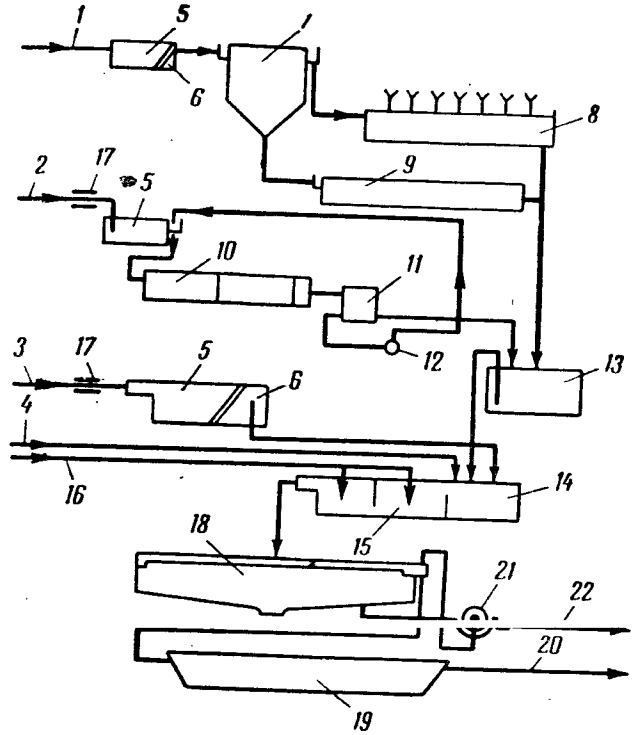


Рис. 3. Схема очистки сточных вод некоторых предприятий искусственного волокна в США:

1 — хозяйственно-фекальные стоки; *2* — сульфидный сток; *3* — кислый сток; *4* — щелочной сток; *5* — предварительные отстойники, усреднители; *6* — решетка; *7* — отстойник; *8* — биофильтр; *9* — шламовые площадки; *10* — биофильтр; *11* — сборник; *12* — насос рециркуляции; *13* — сборный резервуар; *14, 15* — камеры нейтрализатора; *16* — раствор извести; *17* — измерительные лотки; *18* — радиальный отстойник; *19* — конечный отстойник; *20* — очищенные стоки; *21* — вакуум-фильтр; *22* — осадок на шламовые площадки

Для нейтрализации избыточной кислоты в нейтрализатор *15* вводится известковое молоко *16*, расход которого автоматически регулируется по показаниям pH-метра. Сточная вода перемешивается с известковым молоком механическими мешалками. Нейтрализованная сточная вода поступает в радиальный отстойник, продолжительность отстаивания в котором 2,5 *ч*. Удержанный в отстойнике шлам при помощи шламовых насосов подается на барабанный вакуум-фильтр *21*, где он обезвоживается до влажности 85%, после чего направляется на шламовые площадки. Из радиального отстойника сточная жидкость направляется в земляной пруд *19* и после 12-часового отстаивания сбрасывается в реку.

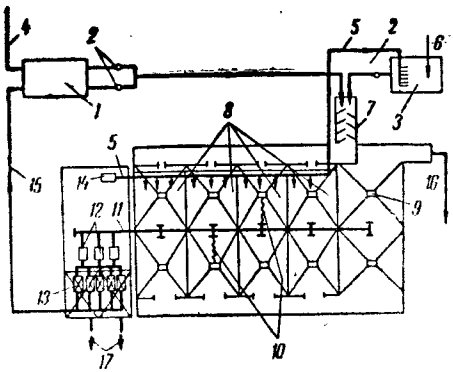


Рис. 4. Принципиальная схема очистки сточных вод от цинка, применяемая в Англии:

1 — приемный резервуар — предварительный отстойник неочищенных кислых сточных вод; *2* — центробежные насосы; *3* — резервуар для растворения извести, *4* — кислые сточные воды; *5* — воздухопровод; *6* — сухая известь; *7* — смеситель; *8* — горизонтальные отстойники; *9* — вторичный отстойник; *10* — плавающий рукав для засасывания ила; *11* — всасывающий трубопровод для жидкого ила; *12* — паровые поршневые насосы; *13* — фильтрпрессы; *14* — воздуходувка, *15* — трубопровод фильтрата; *16* — коллектор очищенных стоков; *17* — устройство для подачи отжатого ила на автомашину

В приводимых данных о работе американской схемы имеются только сведения о санитарном эффекте очистки. Раздельная биологическая очистка хозяйственно-фекального и сульфидного стоков обеспечивает снижение в два раза БПК общезаводского стока. Степень очистки от других загрязнений, в частности, от цинка, не указывается.

На рис. 4 представлена схема очистки от цинка кислых сточных вод, применяемая в Англии на некоторых предприятиях фирмы «Куртольдс». Остальные категории стоков проходят самостоятельную очистку, после которой смешиваются с очищенным кислым стоком, доочищаются и сбрасываются в водоем.

После усреднения и предварительного отстаивания в приемном резервуаре *1* сточные воды насосом *2* подаются в ершовый смеситель *7*, куда одновременно поступает 5%-ное известковое молоко из резервуара для растворения извести. Известь подается в количестве, обеспечивающем pH среды 9,5—10,5. Осаждение образующейся взвеси происходит в горизонтальных первичных *8* и вторичных *9* отстойниках. Продолжительность отстаивания в первичных отстойниках 12—13 *ч*, во вторичном — 4—5 *ч*. В начале отстойников по дну уложены дырчатые трубы для перемешивания стоков сжатым воздухом, что предохраняет отстойники от скопления и цементации осадка сульфата кальция и гидроокиси цинка. Перед удалением ила отключают секцию отстойника и спускают избыток воды через дренажное устройство, которым снабжена каждая секция. Ил самотеком стекает к приямкам, из которых он забирается подвижными всасывающими рукавами *10* и поршневыми паровыми насосами *12* перекачивается к фильтрпрессам *13*. Получающиеся брикеты с влажностью 70% отвозятся в отвал. Для обработки стоков применяется очищенная известь, содержащая 97,5—99% CaO. Считается, что применение лучших сортов извести, несмотря на ее высокую стоимость, выгоднее, так как при этом, кро-

ме улучшения условий растворения и дозировки, образуется значительно меньше шлама. Все сооружения в рассмотренной схеме выполняются из обычного бетона. По данным фирмы «Куртольдс» установка обеспечивает очистку от цинка до содержания его 4—5 *мг/л*.

Из рассмотрения основных зарубежных схем видно, что методы очистки сточных вод предприятий вискозного волокна, применяемые за рубежом, по существу не разрешают всех задач, связанных с необходимостью коренного оздоровления водоемов. Они не лишены также ряда недостатков, присущих схемам очистки, применяемым на отечественных предприятиях. В частности, ни одна из этих схем не обеспечивает требуемую нашими нормами очистку сточных вод от солей цинка.

За последние годы научно-исследовательские институты СССР в содружестве с предприятиями исследовали и разработали новые методы очистки отдельных групп сточных вод и общезаводских стоков от основных загрязнений. Некоторые методы позволяют извлечь из сточных вод ценные вещества, регенерировать их и вновь использовать в производстве. Большинство методов основано на сочетании химических и механических процессов очистки.

При очистке общезаводского стока одним из основных этапов является смешение вискозных сточных вод с кислыми, обеспечивающее коагуляцию вискозы и выпадение в осадок хлопьев целлюлозы. При этом существенным является тот факт, что в общем балансе заводского стока количество свободной серной кислоты превышает количество свободной щелочи. При смешении кислых стоков с вискозными и щелочными наряду с нейтрализацией свободных щелочей происходит коагуляция осаждаемых частиц.

Для создания оптимальных условий коагуляции вискозы целесообразно подвергать обработке более концентрированные сточные воды по вискозе, кислоте и сульфату натрия, а также обеспечить их усреднение. При смешении вискозных и кислых стоков pH смеси следует поддерживать в пределах 2—2,5. Продувка воздухом в течение 5—7 *мин* обеспечивает интенсивное осаждение взвеси. С помощью продувки достигается также удаление из сточной жидкости сероуглерода и сероводорода.

За последние годы разработан ряд методов очистки сточных вод от цинка. Одни методы применяются при очистке локальных цинксодержащих стоков, другие — при очистке общезаводского стока. В последнем случае очистка от цинка сочетается с очисткой от взвешенных веществ.

Ленинградским филиалом ВНИИВ исследован в лабораторных условиях метод очистки сточных вод от цинка и взвешенных веществ путем обработки известью с последующим осаждением образующейся взвеси в осветлителях со взвешенным осадком. Этим методом обрабатывается общезаводской сток, так как обязательным условием высокого эффекта очистки является наличие гидратцеллюлозных компонентов, выпадающих в осадок в результате коагуляции вискозы при смешении вискозных сточных вод с

кислыми. Известковое молоко добавляется в количествах, обеспечивающих pH стоков в пределах 9—10. По данным ВНИИВ при начальных концентрациях цинка до 100 *мг/л* указанный метод обеспечивает практически полную очистку сточных вод от цинка; очистка от взвешенных веществ достигает 98%.

Высокий эффект очистки от цинка объясняется явлениями сорбции в слое взвешенного осадка.

Авторы метода рекомендуют следующие технологические параметры: высота слоя взвешенного осадка — не менее 1 *м*, скорость движения стоков через слой взвешенного осадка — 1,5 *мм/сек;* стоки перед обработкой должны быть освобождены от грубых примесей и усреднены. Количество образующегося осадка составляет 1—3% от объема сточных вод при влажности 99,2—99.4%.

На Ленинградском заводе искусственного волокна ВНИИВ исследует очистку сточных вод в осветлителях со взвешенным осадком на полупроизводственной установке. Результаты этих исследований дадут возможность сделать окончательные выводы об эффективности этого метода очистки и целесообразности его применения в промышленности.

Новочеркасский политехнический институт разработал флотационный метод очистки сточных вод. Метод основан на способности регенерированной целлюлозы при определенных условиях всплывать на поверхность воды. Если сточная вода, содержащая гидратцеллюлозу, обрабатывается известью, то всплывает основная масса всей взвеси, в том числе гидроокись цинка.

Полупроизводственные исследования флотационного метода проводились на опытной установке (рис. 5).

Исследуемый сток, полученный после смешения кислых и щелочных вод, по лотку *1* поступает в камеру реакции *2*, время пребывания в которой обеспечивает полную коагуляцию вискозы. Из камеры реакции сточная вода поступает в камеру нейтрализации *4*, куда подается известковое молоко. Затем нейтрализованный сток забирается из камеры насосом *7*, обогащается воздухом за счет его подсоса через патрубок *6* и направляется в приемную часть *А* флотационной камеры *10* через дырчатый распределитель *9*. Здесь растворенный в сточной жидкости воздух в результате снижения давления выделяется в виде микропузырьков, которые, прилипая к хлопьям гидратцеллюлозы, способствуют их всплыванию. Одновременно флотируются также и другие содержащиеся в сточных водах грязевые частицы органического и минерального происхождения. В отстойной части *Б* флотационной камеры происходит разделение твердой и жидкой фаз, осветленная вода отводится из нижней части отстойника. Сброс шлама осуществляется периодически путем перелива его через борт.

Проведенные на опытной установке исследования показали, что при флотации вискозного стока наиболее полная очистка достигается при продолжительности пребывания сточных вод во флотационной камере не менее 20 *мин*. При этом содержание взвешенных веществ снижается на 98,6%, сероуглерода — на 34,3%.

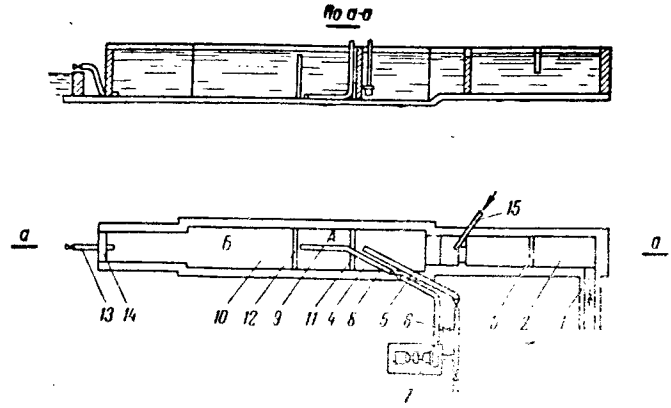


Рис. 5. Опытная установка для исследования флотационного метода очистки сточных вод:

1 — подводящий лоток сточных вод; *2* — камера реакции; *3* — перегородка для более полного использования камеры реакции; *4* — камера нейтрализации; *5* — всасывающая труба насоса; *6* — патрубок для заливки насоса и подсоса воздуха; *7* — насос 4НФ; *8* — подающая труба насоса; *9* — дырчатая распределительная труба; *10* — флотационная камера; *11* — переливная кромка; *12* — перегородка-гаситель; *13* — выпуск осветленной воды; *14* — борт для сброса шлама, *15* — подача извести
А — приемная часть, *Б* — отстойная часть

сероводорода — на 19%, гемицеллюлозы — на 44%, окисляемость — на 49%. Эффективность флотационной очистки общего смешанного стока при той же продолжительности отстаивания составляет: по взвешенным веществам—96,6%; сероуглероду — 33%, сероводороду — 17,5%, гемицеллюлозе — 43%, окисляемости — 47%.

Некоторое снижение эффекта очистки общего стока по сравнению с вискозным объясняется уменьшением концентрации гидратцеллюлозных компонентов и увеличением количества минеральных загрязнений.

При флотации общего стока, обработанного известью с доведением pH до 9—10 для максимального осаждения цинка, достигается эффект очистки в среднем: по взвешенным веществам — от 416 до 13 *мг/л* (на 97%), цинку — от 75 до 7 *мг/л* (91%), сероуглероду — от 131 до 88 *мг/л* (33%), сульфидам — от 79 до 63 *мг/л* (21%), окисляемости — от 487 до 242 *мг/л* (50%).

Оптимальная продолжительность отстаивания флотируемых стоков установлена равной 20—25 *мин*, время пребывания смешанных стоков в камере реакции — 10—20 *мин* в зависимости от концентрации кислоты, вискозы и других условий, время пребывания стоков в камере нейтрализации — 8—10 *мин*.

Объем и влажность шлама уменьшаются по мере накопления его на поверхности отстойной части флотационной камеры. После

часового периода работы установки влажность шлама составляет 98%, через 6 *ч* она снижается до 94%. Объем осадка, зависящий от содержания взвешенных веществ, уменьшается за это время почти в 3 раза. При влажности менее 95% флотационный шлам теряет свою текучесть, поэтому, если необходимо перекачивать шлам, его следует удалять при влажности 95—96%, что может быть достигнуто при накоплении в течение 2—4 *ч*.

Флотационный метод очистки, несмотря на его безусловные достоинства (небольшой объем сооружений, малая влажность осадка), не обеспечивает требуемую степень очистки сточных вод от цинка. С этой точки зрения, его применение, возможно, будет целесообразно в сочетании с сульфидной доочисткой. Этот вопрос в настоящее время исследуется.

В связи со сбросом в канализацию больших количеств цинка, достигающих на крупных предприятиях десятков тонн в сутки, наряду с необходимостью глубокой очистки сточных вод от цинка возникла задача его утилизации.

При очистке сточных вод от цинка известью практически исключается возможность его регенерации, так как образующийся осадок загрязняется кальцием, железом и другими веществами. При обработке осадка серной кислотой для растворения соединений цинка в раствор вместе с цинком будут поступать и эти вещества, вследствие чего регенерационный раствор станет непригодным для укрепления им осадительной ванны.

Вследствие большого объема сточных вод, загрязненности их рядом других веществ, кроме цинка, и относительно невысокой концентрации цинка устройство регенеративной очистки на общем стоке предприятия нецелесообразно. Для регенерации цинка более приемлема локальная очистка концентрированных сточных вод.

Концентрация цинка в сточных водах и его абсолютное количество зависят от вида вырабатываемого волокна. Наибольшее количество цинка при высоких концентрациях поступает в канализацию со сбросами пластификационных ванн производства корда, меньшее — от производств штапельного волокна и шелка.

При исследовании реагентных методов очистки сточных вод от цинка изучалось его осаждение едким натром, кальцинированной содой, сернистым натрием и комбинацией этих реагентов.

При обработке кислых стоков едким натром вначале нейтрализуется серная кислота, а затем начинается осаждение гидроокиси цинка. Последняя является амфотерным соединением, т. е. растворимым в кислой и щелочной среде. Максимальное осаждение цинка при обработке сточных вод едким натром достигается в интервале pH=8,5÷11,5. Остаточные концентрации цинка находятся в пределах 0,5—5 *мг/л*. Теоретически при pH=9÷9,2 цинк может быть осажден в виде гидроокиси полностью. Однако содержащиеся в сточных водах растворенные органические вещества отчасти взаимодействуют с цинком, образуя комплексные соединения, вследствие чего полного осаждения цинка не достигается.

Доза едкого натра зависит от концентрации в сточной воде

серной кислоты, цинка и побочных загрязнений. Для исследовавшихся категорий сточных вод она составила: кислый сток производства корда — 4—4,2 *г/л*, штапельного волокна—2,6—2,8 *г/л*, шелка — 1,2—1,4 *г/л*. Дозу едкого натра для очистки сточных вод от цинка можно определить по формуле:

$$Q_{NaOH} = 0{,}82 \cdot C_{H_2SO_4} + 1{,}22 C_{Zn^{2+}} + 0{,}2 \div 0{,}3,$$

где Q_{NaOH} — расход едкого натра на обработку 1 *л* сточной воды, *г*;

0,82 — коэффициент, определяющий расход едкого натра для нейтрализации серной кислоты;

1,22 — коэффициент, определяющий расход едкого натра для осаждения цинка;

$C_{H_2SO_4}$ и $C_{Zn^{2+}}$ — концентрация в сточной воде соответственно серной кислоты и цинка, *г/л*;

0,2—0,3 — дополнительное количество едкого натра, *г/л*, расходуемое на взаимодействие с примесями сточных вод; оно определено экспериментально и назначается в зависимости от категории сточных вод.

При обработке цинксодержащих сточных вод содой цинк осаждается в виде основного карбоната. При этом вначале нейтрализуется серная кислота с образованием угольной кислоты, распадающейся на воду и углекислоту. В дальнейшем сода частично расходуется на нейтрализацию углекислоты до образования бикарбонатов. Если удалить образовавшуюся в результате нейтрализации серной кислоты углекислоту, то общий расход соды соответственно уменьшится. Удаление углекислоты следует производить после нейтрализации серной кислоты, т. е. после достижения pH = 4 ÷ 4,5. Теоретически осаждение цинка кальцинированной содой до остаточных концентраций 0,01 *мг/л* достигается при pH в пределах 9,2—9,7. Однако при исследовании на реальных стоках остаточные концентрации цинка составили от 0,8 до 12 *мг/л* в зависимости от категории сточных вод в интервале pH = 8,5 ÷ 10. При более высоких значениях pH начинается растворение основного карбоната цинка. Дозы соды для создания оптимальных условий осаждения составили: при обработке без удаления углекислоты — для стока производства корда — 11—13 *г/л*, штапельного волокна — 5,5—7,5 *г/л*, шелка — 3,2—5,3 *г/л*; при промежуточной отдувке углекислоты, соответственно — 7 — 9; 4—4,5; 1,7—2,5. Следовательно, отдувка углекислоты обеспечивает сокращение дозы соды до 50%. Доза кальцинированной соды для максимального осаждения цинка из сточных вод может быть определена по формуле:

$$Q_{Na_2CO_3} = 1{,}08 \cdot C_{H_2SO_4} + 2{,}71 \cdot C_{Zn^{2+}} + 2{,}41 \cdot C_{CO_2} + A_д + 0{,}5 \div 1,$$

где $Q_{Na_2CO_3}$ — расход кальцинированной соды на обработку 1 *л* сточной воды, *г*;

1,08, 2,71, 2,41 — коэффициенты, определяющие расход соды, соответственно для нейтрализации серной кислоты, осаждения цинка, нейтрализации углекислоты;

$C_{H_2SO_4}$, $C_{Zn^{2+}}$, C_{CO_2} — концентрации в сточной воде серной кислоты, цинка, углекислоты, *г/л;*

$A_д$ — дополнительное количество соды, *г/л,* необходимое для обеспечения оптимальных условий осаждения цинка. $A_д$ определяется расчетом. Для исследовавшихся категорий сточных вод $A_д$ составило: при обработке без отдувки углекислоты — сток производства корда — 3,6 *г/л,* штапельного волокна — 2,74 *г/л,* шелка — 0,6 *г/л;* при промежуточной отдувке углекислоты — сток производства корда — 0,8 *г/л,* штапельного волокна — 0,2 *г/л,* шелка — 0,1 *г/л;*

0,5÷1 — дополнительное количество соды, *г/л,* расходуемое на взаимодействие с примесями сточных вод. Оно назначается в зависимости от категории сточных вод.

Для достижения оптимальных условий осаждения цинка кальцинированной содой расходуется значительное количество реагента. При осаждении же едким натром основной расход последнего приходится на нейтрализацию серной кислоты, а для осаждения цинка потребность в едком натре относительно невелика. Поэтому по экономическим соображениям представляется целесообразной двухступенчатая обработка сточной воды с применением соды для нейтрализации и затем едкого натра для осаждения цинка. Для сокращения расхода едкого натра следует производить отдувку углекислоты после нейтрализации сточной воды содой. Установленные экспериментально дозы соды составляют: сток производства корда — 4—4,2 *г/л,* штапельного волокна — 3,5 *г/л,* шелка — 1,25 *г/л.* Расход едкого натра равен: при обработке без удаления углекислоты — сток производства корда — 2,5—3,5 *г/л,* штапельного волокна — 0,25—0,5 *г/л,* шелка — 0,25—0,4 *г/л;* при промежуточной отдувке углекислоты соответственно — 1—1,3, 0,2—0,4, 0,15—0,2 *г/л.* Дозы кальцинированной соды и едкого натра могут быть определены по формулам:

$$Q_{Na_2CO_3} = 1{,}08 \cdot C_{H_2SO_4};$$

$$Q_{NaOH} = 0{,}91 \cdot C_{CO_2} + 1{,}22 \cdot C_{Zn^{2+}} + 0{,}2 \div 0{,}3.$$

Наиболее полно цинк можно осадить в виде сульфида, который начинает осаждаться из кислого раствора при pH=1,5, а при pH=2,3÷2,5 извлечение цинка может быть практически полным. Существенным является то обстоятельство, что при обработке сернистым натрием до pH=3,5÷4 содержащееся в сточных водах железо не осаждается и, следовательно, осадок сульфида цинка

им не загрязняется. Для осаждения цинка в виде сульфида при pH=2,5÷3,5 необходимо обеспечить избыток реагента против стехиометрического количества в пределах 30—40% при очистке стоков от производства корда и до 80% для стоков производств штапельного волокна и шелка.

Полная очистка от цинка может быть также достигнута двухступенчатой обработкой сточной воды — осаждением основной массы цинка едким натром или содой и последующей доочисткой сернистым натрием. При этом дозу сернистого натрия следует принимать на 20% выше стехиометрического количества для осаждения остаточного цинка.

Гидроокись и основной карбонат цинка образуются практически мгновенно. Для этих осадков характерна аморфная структура, в условиях покоя они представляют сплошную студнеобразную массу. Формирование хлопьев сульфида цинка завершается через 2—3 *мин* после смешения сточной воды с реагентом.

Изучение осаждаемости гидроокиси и основного карбоната цинка в лабораторных условиях показало, что при температуре 20—30° объем осадка после 2-часового отстаивания составляет: для стока производства корда — 10—15% от объема сточной воды, для стоков производств штапельного волокна и шелка — от 1 до 2%. Средняя скорость осаждения этих взвесей 0,8—1 *мм/сек*. Влажность свежевыпавшего осадка гидроокиси цинка 99,1—99,3%, основного карбоната 98,9—99,2%. Сульфид цинка, полученный при pH=3÷3,5, имеет кристаллическую структуру. После 2-часового отстаивания осадок занимает объем, равный 1,5—2% (сток производства корда) и 0,3—0,5% (сток производства штапельного волокна и шелка) от объема сточной воды. Влажность свежевыпавшего осадка 98%. Как показали лабораторные опыты, до 83% взвеси сульфида цинка осаждается из стока производства корда со скоростью 0,3—0,5 *мм/сек*. Период наиболее интенсивного уплотнения исследовавшихся осадков составляет в среднем 16—20 *ч*, причем наиболее интенсивно уплотняется сульфид цинка. После уплотнения в течение указанной продолжительности концентрации осадков по сухому веществу составляют: гидроокиси — 1.1 — 1,2%, основного карбоната — 1,25—1,4%; сульфида — 3,0—3,2%.

Возврат цинка в производство для укрепления осадительной ванны возможен путем растворения образующихся при очистке сточных вод нерастворимых осадков в серной кислоте с переводом их в сульфат цинка. Так как объем осадительной ванны поддерживается постоянным, то осадки перед растворением следует обезводить. Регенерационный раствор должен быть освобожден от посторонних примесей, в частности, от железа. Для обезвоживания гидроокиси и основного карбоната цинка могут применяться вакуум-фильтры. Проведенными ВНИИВом опытами установлены основные параметры обезвоживания этих осадков до влажности 87% (гидроокись) и 83% (основной карбонат). Сульфид цинка, полученный при pH=2,5÷3,5, целесообразно обезвоживать

при помощи центрифуг. На лабораторной центрифуге обезвоживание сульфида цинка до влажности 64% достигалось при скорости 1500 *об/мин* и продолжительности фугования 10 *мин*.

Гидроокись и основной карбонат цинка можно растворять в растворе осадительной ванны. При наличии в осадке железа растворение следует вести при pH=5÷5,5 с перемешиванием раствора воздухом. В этих условиях железо переходит в 3-валентную форму и остается в виде нерастворимой гидроокиси, а гидроокись и основной карбонат цинка растворяются на 94—97%. Количество серной кислоты следует принимать из расчета 1,55—1,6 *г* на 1 *г* Zn^{2+} в осадке. При растворении в осадительной ванне осадка влажностью 83% концентрация цинка в растворе увеличивается на 125 *г/л*.

Сульфид цинка растворяется очень медленно при небольшой концентрации серной кислоты. Лучше растворение идет в концентрированной серной кислоте при подогреве до 90—95°. При этом доза кислоты составляет 7,6 *г* на 1 *г* Zn^{2+} в осадке. При влажности сульфида цинка 64% получена концентрация сульфата цинка в регенерационном растворе 270 *г/л*. Для перевода сульфида цинка в сульфат может быть применен метод сульфатизирующего обжига, обеспечивающий получение более концентрированного продукта.

Исследованиями на опытной установке определены основные технологические параметры реагентных методов очистки сточных вод от цинка. Гидроокись и основной карбонат цинка могут быть удержаны как в вертикальном отстойнике, так и в осветлителе со взвешенным осадком. Исследование осаждения гидроокиси и основного карбоната цинка в модели вертикального отстойника при очистке стока производства корда показало, что удовлетворительный эффект очистки может быть достигнут при скорости восходящего движения жидкости до 1 *мм/сек* и продолжительности отстаивания 1 *ч*. При этом остаточная концентрация взвеси (в расчете на цинк) в выходящей из отстойника воде составляет: для гидроокиси — 10—20 *мг/л*, для основного карбоната цинка — 20—40 *мг/л*, т. е. эффект очистки достигает 95—99%. Оптимальная скорость восходящего движения воды в вертикальном отстойнике для осаждения сульфида цинка при pH=2,5÷3,5 равна 0,5 *мм/сек*.

Эффект очистки составляет 92—95%, остаточная концентрация взвеси в расчете на цинк составляет 30—50 *мг/л*.

Сульфид цинка при pH=2,5÷3,5 имеет мелкокристаллическую структуру и очень слабо агломерируется. Это препятствует получению устойчивого взвешенного слоя, эффект очистки невысок и поэтому применение осветлителей для осаждения сульфида цинка нецелесообразно. Условия удержания в осветлителе гидроокиси и основного карбоната цинка примерно идентичны. Опытами установлены: расчетная скорость движения воды в зоне осветления 1,3 *мм/сек*, концентрация взвеси во взвешенном слое при расчетной скорости 2,8 *г/л*, величина принудительного отсоса осадка 50%.

содержание цинка в осветленном стоке при обработке едким натром 6—12 *мг/л*, при обработке содой — 15—22 *мг/л*.

При фильтровании стока, освобожденного от основной массы сульфида цинка (остаточная концентрация — 45—75 *мг/л*), оптимальная скорость фильтрования получена равной 5 *м/ч* (загрузка фильтра кварцевым песком крупностью 0,5—1 *мм*, слоем 1 *м*), продолжительность фильтроцикла 21 *ч*.

При доочистке сточных вод от цинка сернистым натрием также целесообразна фильтрация. Оптимальная скорость фильтрования при этом составляет 7 *м/ч*. Продолжительность фильтроцикла зависит от остаточной концентрации цинка в сточной воде и составляет: при концентрации 10 *мг/л* — 18 *ч*, 50 *мг/л* — 9 *ч*, 70 *мг/л* — 7 *ч*. Промывка фильтров может осуществляться обратным током воды интенсивностью 15—18 *л/м²сек* при продолжительности 6 *мин*.

Сопоставление рассмотренных реагентных методов очистки сточных вод от цинка приводит к следующим основным выводам. Практически полная очистка достижима при сульфидном и комбинированном содово-сульфидном методах. Остальными методами полная очистка не достигается. Поэтому щелочной, содовый или содово-щелочной методы локальной очистки могут применяться в тех случаях, когда на общезаводских сооружениях устраивается доочистка от цинка или сточные воды сбрасываются в водоем, не имеющий рыбохозяйственного значения. Экономическая характеристика исследовавшихся методов очистки от цинка установлена по затратам реагентов, так как стоимость строительства и эксплуатации очистных установок будет незначительно отличаться при различных методах. Для стока производства корда наиболее рентабелен сульфидный метод очистки, который за счет утилизации цинка обеспечивает прибыль, равную 13 коп. на 1 *м³* сточной воды. Для сточных вод производств штапельного волокна и шелка по экономическим показателям целесообразны содовый, содово-щелочной и содово-сульфидный методы. Эти методы приемлемы также для очистки кордного стока. Таким образом, при необходимости полной очистки сточных вод от цинка можно рекомендовать: для стока производства корда — сульфидный и содово-сульфидный методы, для остальных категорий — содово-сульфидный метод очистки. Если же допустима неполная очистка, то возможно применение содового или содово-щелочного методов с промежуточной отдувкой углекислоты.

На рис. 6 представлена принципиальная схема локальной очистки концентрированных сточных вод от цинка по сульфидному методу в слабокислой среде, а на рис. 7 — комбинированным содово-сульфидным методом.

Для сокращения расхода реагентов при очистке сточных вод от цинка целесообразно использовать щелочные стоки предприятия. Исходя из этого, для специализированных заводов кордного или штапельного волокна можно рекомендовать очистку всех сточных вод предприятия, совмещенную с утилизацией цинка.

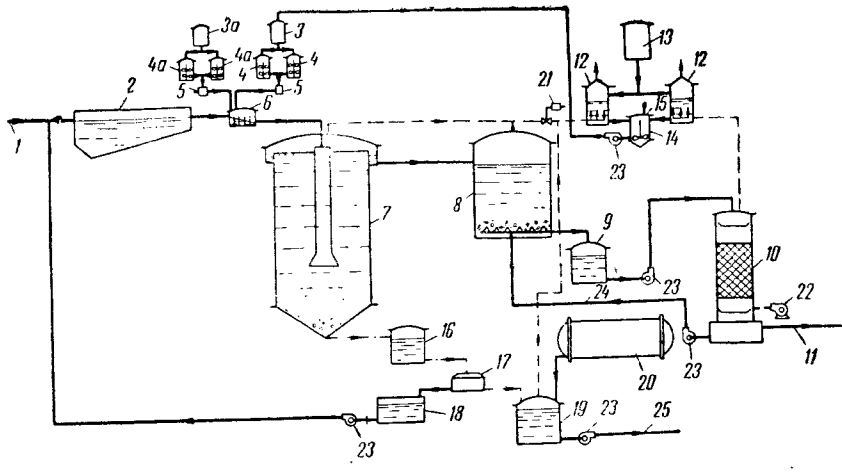


Рис. 6. Схема очистки от цинка концентрированных сточных вод производства вискозного корда сернистым натрием:

1 — очищаемый сток; *2* — усреднитель; *3* — бак крепкого раствора сернистого натрия; *3а* — бак крепкого раствора едкого натра или соды; *4* — рабочие растворные баки сернистого натрия; *4а* — рабочие растворные баки едкого натра или соды; *5* — дозировочные бачки; *6* — смеситель; *7* — вертикальный отстойник; *8* — фильтр; *9* — сборный бак; *10* — колонна для отгонки сероводорода; *11* — очищенный сток; *12* — щелочные поглотители; *13* — бак едкого натра; *14* — приемник-смеситель сернистого натрия; *15* — подача свежего сернистого натрия; *16* — приемник осадка сульфида цинка; *17* — центрифуга; *18* — бак отжатой воды; *19* — регенератор осадка; *20* — емкость серной кислоты; *21* — редуцируемый предохранительный клапан; *22* — вентилятор; *23* — насосы; *24* — подача воды на промывку фильтра; *25* — раствор сульфата цинка на производство

Основными источниками загрязнения сточных вод сероуглеродом и сероводородом являются сбросы пластификационных ванн производств штапельного волокна и корда, первых операций отделки шелка и в значительной мере — стоки от производства сероуглерода. Кроме того, дополнительное насыщение этими веществами происходит в результате разложения вискозы при смешении вискозных вод с кислыми.

Наиболее рациональной явилась бы такая очистка от сероуглерода, при которой его можно было бы извлечь из сточных вод, регенерировать и вернуть в производство. Исследования, проведенные ИОНХом АН УССР совместно с Киевским комбинатом искусственного волокна, показали, что такая очистка возможна для концентрированных сточных вод сероуглеродных производств. Предложенный метод состоит в сорбции сероуглерода активированным углем марки КАД-йодный с последующей его регенерацией паром и утилизацией извлеченного сероуглерода. Этот метод внедрен на Киевском комбинате, где сооружена промышленная установка и проведены ее испытания.

Сорбционная емкость активированного угля по сероуглероду колеблется от 10 до 30% от веса угля. Количество пара для реге-

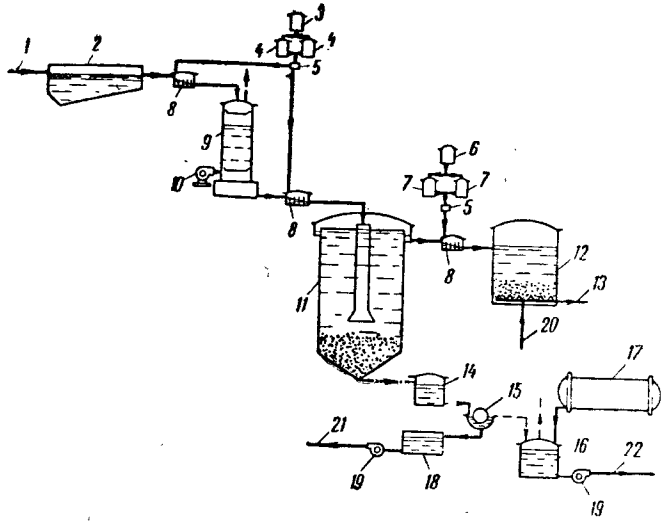


Рис. 7. Принципиальная схема очистки от цинка концентрированных сточных вод содово-сульфидным методом:

1 — очищаемый сток; *2* — усреднитель; *3* — бак крепкого раствора соды; *4* — рабочие растворные баки соды; *5* — дозировочные бачки; *6* — бак крепкого раствора сернистого натрия; *7* — рабочие растворные баки сернистого натрия; *8* — смесители; *9* — дегазатор; *10* — вентилятор; *11* — вертикальный отстойник; *12* — фильтр; *13* — очищенный сток; *14* — приемник осадка основного карбоната цинка; *15* — вакуум-фильтр; *16* — регенератор осадка; *17* — емкость для серной кислоты или осадительной ванны; *18* — сборный бак фильтрата; *19* — насосы; *20* — подача воды на промывку фильтра; *21* — подача фильтрата на установку; *22* — раствор сульфата цинка на производство

нерации составляет от 2 до 5 *кг* на 1 *кг* сорбированного сероуглерода. Этот метод обеспечивает достаточно высокий эффект очистки. Однако его применение ограничено случаями, когда сточные воды загрязнены только сероуглеродом и сероводородом. Поэтому сорбционный метод может быть использован исключительно для очистки сточных вод от производства сероуглерода.

Возможным методом, обеспечивающим очистку сточных вод от сероуглерода и сероводорода, содержащихся в связанном виде в вискозе, является разрабатываемый ВНИИВом термолиз вискозных стоков, основанный на способности тиокарбоновых солей разлагаться при температуре около 120° и давлении 3—4 *атм*. При обработке вискозной сточной воды в течение 2—3 *мин* вискоза разлагается с образованием нерастворимого осадка целлюлозы и растворимых соединений: соды, сернистого натрия и некоторых других. Экономические расчеты показывают, что в связи с большими затратами тепла использование термолизного метода нерентабельно для очистки больших количеств сточных вод. Он может найти применение при небольшом объеме высококонцентрированных стоков.

Во ВНИИводгео ведутся исследования по очистке сточных вод от сероуглерода и сероводорода аэрационным и вакуумным методами.

При обезвреживании сточных вод промышленности вискозного волокна значительное место занимают механико-химические методы очистки. Наиболее целесообразным принципом организации очистки сточных вод предприятий вискозного волокна следует считать сочетание локальной очистки концентрированных стоков с утилизацией ценных веществ и последующей совместной доочистки всех сточных вод предприятия. Наряду с этим серьезное внимание должно уделяться технологическим мероприятиям, обеспечивающим сокращение сброса сточных вод и загрязняющих их веществ.

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ПРЕДПРИЯТИЙ ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Е. А. КУЛАКОВ, И. Л. МОНГАЙТ

ВНИИводгео

Сырьем для целлюлозно-бумажной промышленности служат древесины хвойных и некоторых лиственных пород, солома, тряпье и макулатура.

Количество и состав сточных вод

Корообдирка. На окорку 1 *т* древесины — баланса — расходуется от 2,5 до 5 $м^3$ воды. На некоторых предприятиях расход сточных вод достигает 20 $м^3$.

Количество уносимой сточными водами коры при прямоточной системе водоснабжения составляет 12—14% по весу от количества неокоренной древесины; при обороте воды количество уносимой коры составляет 2%.

Состав сточных вод (без учета коры) по основным ингредиентам характеризуется следующими показателями: взвешенные вещества — 600—700 *мг/л*, сухой остаток — 300—450 *мг/л*, $БПК_5$ — 100—150 *мг/л*.

Древесномассные заводы. На древесномассных заводах вырабатываются белая и бурая массы.

В процессе производства белой массы расход сточных вод при прямоточной системе водоснабжения достигает 350—450 $м^3$ на 1 *т* воздушно-сухой массы. При применении повторного использования сточных вод суммарное количество стоков, сбрасываемых в канализацию, возможно сократить до 8—10 $м^3$ на 1 *т* древесной

массы. Кроме указанного стока, сточные воды образуются от промывки дефибреров, охлаждения их подшипников и турбинного масла; количество этих сточных вод составляет около 10 $м^3$ на 1 $т$ древесной массы.

Количество сточных вод, получающихся при производстве бурой массы, составляет 30—100 $м^3$ на 1 $т$ массы при обороте воды; в случаях прямоточного водоснабжения это количество достигает 450 $м^3$.

Сточные воды древесномассных заводов имеют мутно-желтый цвет и смолистый запах. Основными их загрязнителями являются волокно и экстрагированные из древесины органические вещества.

Ориентировочный состав сточных вод древесномассных заводов при оборотных системах водоснабжения характеризуется следующими показателями: взвешенные вещества 500—1150 *мг/л* (в том числе летучая часть 300—600 *мг/л*), сухой остаток 350—800 *мг/л*, $БПК_5$ — 100—300 *мг/л*, pH=6,5.

Картонные фабрики. Картон изготовляется главным образом из древесной массы, сгущаемой на сукне папочной машины. Количество сточных вод на картонных фабриках составляет до 450 $м^3$ на 1 $т$ готовой продукции при отсутствии оборота воды и 25—100 $м^3$ на 1 $т$ при частичном обороте (при полном обороте расход воды уменьшается примерно в 2 раза). Сточные воды имеют мутно-желтый цвет, уксусный запах и нейтральную активную реакцию (pH=7). Ориентировочный состав сточных вод с учетом оборота воды характеризуется следующими показателями: взвешенные вещества 150—500 *мг/л* (в том числе летучая часть 130—300 *мг/л*), сухой остаток 200 *мг/л*, $БПК_5$ — 30—100 *мг/л*.

Сульфитцеллюлозные заводы. Сульфитная целлюлоза получается в результате варки древесной щепы с раствором сернистого газа и бисульфита кальция.

Основными производственными цехами сульфитцеллюлозного завода являются: древесный, кислотный, варочный, очистной и отбельный.

Средние данные о расходе воды по цехам сульфитцеллюлозных заводов приведены в табл. 1.

Состав сточных вод общих стоков сульфитцеллюлозных заводов (табл. 2) определяется видом исходного сырья и работой варочных цехов, а также наличием утилизационных установок.

При варке целлюлозы образуются около 10 $м^3$ на 1 $т$ целлюлозы так называемых сульфитных щелоков; они содержат 10—12% сухого вещества, из которых около 7% падает на долю лигносульфоновой кислоты и 2—2,5% — на долю сахаров. Кроме того, в щелоке имеются остатки сернистой и некоторое количество серной кислоты.

Обработанный сульфитный щелок имеет темно-бурый цвет, запах сернистой кислоты и резко кислую реакцию (pH=2÷2,5).

Ориентировочный состав сульфитных щелоков приведен в табл. 3.

Таблица 1

Удельное количество сточных вод по цехам сульфитцеллюлозных заводов

Наименование цеха	Удельное количество сточных вод, $м^3/т$	Коэффициент неравномерности водоотведения
Кислотный и турмы	15—30	1,3—1,6
Варочный	5—10	1,8—2,4
Промывной и очистной	100—200	1,1—1,4
Отбельные	200—300	1,0—1,3

Примечание. Удельный расход воды зависит от сорта целлюлозы.

Таблица 2

Характеристика общих стоков сульфитцеллюлозных заводов

Показатели	Концентрация*, $г/л$ при работе	
	на древесине	на соломе
Взвешенные вещества	0,05—0,5**	0,4—2,5
Сухой остаток	3—5	1,4—30
$БПК_5$***	0,8—2,5	—
pH	6—7,8	—

* При обороте воды концентрации стока увеличиваются примерно в два раза.

** При неудовлетворительной работе внутрицеховых уловителей.

*** На 1 $т$ целлюлозы $БПК_5$ составляет от 10 до 25 $кг$.

Таблица 3

Показатели	Концентрация, $г/л$
Сухой остаток:	
общее количество	90—120
летучая часть	80—100
Сернистая кислота	0,5—1
Общее содержание сахаров	20—25
Сбраживаемые сахары	до 15
$БПК_{полн.}$	20—40
pH	до 2,5

Сульфатцеллюлозные заводы. Сульфатную целлюлозу получают в результате варки древесины с раствором едкого натра и сернистого натрия. Удельный расход сточных вод зависит

от вида выпускаемой продукции. Так, при производстве сульфатной целлюлозы для тарного картона и мешочной бумаги удельный расход сточных вод составляет 160—165 $м^3/т$, а при производстве вискозной облагороженной целлюлозы — 715—720 $м^3/т$. В случае прямоточной системы водоснабжения все это количество сточных вод сбрасывается в канализацию. Состав сточных вод зависит в основном от удельного расхода воды на технологические нужды.

Ориентировочные средние данные о составе общего стока при обороте воды приведены в табл. 4.

Таблица 4

Характеристика сточных вод сульфатцеллюлозных заводов

Показатели	Концентрация, г/л	
	общего стока	щелока
Взвешенные вещества	0,1—0,4	1,4—2
Сухой остаток:		
общее количество	4—5,3	130—170
летучая часть	2,2—3,2	70—100
$БПК_5$*	0,1—0,25	до 40

* На 1 *т* целлюлозы $БПК_5$ составляет от 5 до 15 *кг*.

Производство бумажной массы и целлюлозы из соломы. Соломенная целлюлоза готовится по щелочному или сульфатному методу.

Суммарное количество сточных вод на 1 *т* соломенной целлюлозы составляет 200—400 $м^3$, а при производстве 1 *т* соломенного картона — 30—50 $м^3$.

Регенерация щелочи и повторное использование сточных вод позволяют резко сократить их общее количество. Концентрация и состав сточных вод крайне непостоянны. Основными их загрязнителями являются извлекаемые из соломы при ее варке органические вещества, мелкие частицы соломы и извести. Количество органических веществ, содержащихся в сточной воде, колеблется от 3,5 до 12 *г/л*, из них 75% находится в растворенном состоянии.

Сточные воды от производства соломенной целлюлозы содержат 0,5—2,5 *г/л* взвешенных веществ, 14—30 *г/л* сухого остатка и 0,3—2,5 *г/л* хлоридов.

Производство бумажной массы из макулатуры. Удельное количество сточных вод на бумажных фабриках, перерабатывающих макулатурное сырье, составляет при прямоточном водоснабжении 50—250 $м^3$ на 1 *т* бумаги. Повторное использование отработанных сточных вод позволяет сократить расход свежей воды на производственные нужды и значительно уменьшить количество сточных вод.

Основными загрязнителями сточных вод являются применяемые при химической обработке реагенты, а также тонкое волокно,

казеин, каолин, чернила, типографская краска и т. п. Концентрация их колеблется в широких пределах.

Ориентировочный состав общего стока характеризуется следующими показателями: взвешенные вещества — до 1 *г/л*, сухой остаток — 0,2—0,5 *г/л* (в том числе летучая часть 0,05—0,2 *г/л*), $БПК_5$ — 0,15—0,3 *г/л*, pH — 7,5.

Производство волокнистой массы из тряпья. Количество сточных вод на 1 *т* готовой массы достигает 650 $м^3$, из них: варочные щелоки — около 2 $м^3$, воды от промывки тряпья — 250—500 $м^3$ и воды от промывки беленой полумассы — около 100—150 $м^3$.

Щелоки представляют собой мутную темно-бурую жидкость. В зависимости от сорта тряпья и состава щелочи они содержат 150—500 *мг/л* взвешенных веществ и 20—75 *г* сухого остатка. Вследствие большой загрязненности варочных щелоков они повторно не используются.

Промывные воды могут быть использованы повторно, что приводит к значительному уменьшению общего количества сбрасываемых сточных вод.

Бумажные фабрики. При выработке 1 *т* бумаги расходуются значительные количества воды, составляющие: для бумаги из древесины 50—300 $м^3$, для бумаги из тряпья 400—500 $м^3$ и для бумаги из макулатуры 50—250 $м^3$.

Количество сточных вод зависит от полноты их повторного использования в производственных процессах. Как показывает опыт, сброс в канализацию может не превышать 10—20%.

Основными загрязнителями сточных вод бумажных фабрик являются волокно, составляющее 5—8% от готовой продукции, и применяемые в производстве добавки (глинозем, гарпиус, каолин и др.).

Концентрация и состав общих стоков бумажных фабрик зависит от исходного сырья и качества вырабатываемой готовой продукции, а также от степени оборота воды. Средние данные по концентрации при обороте воды приведены в табл. 5.

Таблица 5

Характеристика общего стока бумажных фабрик

Показатели	Концентрация, *г/л*, при работе		
	на древесной массе	на тряпье	на массе из макулатуры
Взвешенные вещества	0,3—1,2*	0,2—0,3	0,6—1
Сухой остаток:			
общее количество	0,2—0,4	0,3—0,5	0,3—1
летучая часть	0,1—0,3	—	0,1—0,5
$БПК_5$	0,2—0,6	—	0,2—0,6

* Меньшие количества относятся к низким сортам бумаги.

Крупные современные предприятия бумажной промышленности представляют собой сложные комбинаты, включающие комплекс отдельных производств. Количественные показатели расхода воды и состава сточных вод на этих комбинатах зависят от наличия и соотношения входящих в комбинаты отдельных производств и от полноты повторного использования отработанной воды, а также от степени утилизации ценных веществ.

Большое разнообразие возможных комбинаций по ассортименту и качеству выпускаемой продукции исключает возможность надежных обобщений по характеристике сточных вод и требует специальных подсчетов для каждого частного случая.

Существующие методы очистки и краткая характеристика эффективности работы действующих очистных сооружений

В связи с характером загрязнений, содержащихся в сточных водах предприятий целлюлозно-бумажной промышленности эти воды, как правило, нецелесообразно сбрасывать в городскую канализацию. Лишь в редких случаях, например, при расположении в крупных населенных пунктах небольших по производительности макулатурных фабрик, такое присоединение может оказаться возможным и целесообразным.

При любых количественных соотношениях совместно очищаемых городских и производственных сточных вод последние требуют предварительной обработки. Ее целью является не только устранение из производственных вод основной массы трудно разлагающихся механических примесей (волокон), но и доведение активной реакции до пределов, обеспечивающих нормальный ход биохимических процессов окисления, а также общее снижение начальной концентрации производственных вод до пределов, допускаемых видом городских очистных сооружений.

Одним из основных мероприятий по уменьшению общего количества загрязнений сточных вод является борьба с потерями в производстве и, в первую очередь, борьба с потерями волокна. Это может быть достигнуто путем рационализации водного хозяйства и широкого применения в производстве оборота воды, а также путем использования ценных отходов производства (волокна, щелоков).

В технологической схеме производства на новых предприятиях предусматривается:

максимальная регенерация сульфатного щелока;

максимальное использование сульфитного щелока для переработки на спирт, дрожжи и концентраты;

направление дурно пахнущих конденсатов варочного цеха на переработку с получением побочных продуктов;

выпаривание отсепарированной бражки гидролизно-дрожжевого производства;

улавливание из сточных вод волокна и коры на цеховых установках, входящих в общую технологическую схему производства.

В комплексе санитарно-технических средств за основу принято устройство раздельной системы канализации с локальными очистными и обезвреживающими системами, а также буферными очистными сооружениями перед выпуском стоков в водоем.

Состав внеплощадочных и внецеховых мероприятий по очистке и доочистке сточных вод для каждого предприятия решается индивидуально, в зависимости от мощности водоема и конкретных местных условий.

Сточные воды целлюлозно-бумажной промышленности по характеру остаточных загрязнений разделяются на потоки сточных вод: коросодержащих, волокносодержащих, дурно пахнущих и кислотосодержащих, шламосодержащих, хозяйственно-фекальных.

При очистке коросодержащих сточных вод в настоящее время проектируются и осуществляются на ряде крупных предприятий следующие схемы очистки этих вод.

Вода, содержащая мелкую кору, проходит барабаны с отверстиями 6 *мм* или две ступени барабанов последовательно с отверстиями 6 *мм* и 3 *мм*, после чего она подвергается более тонкой очистке на сетчатых корьевых фильтрах с 150—160 отверстиями на 1 $см^2$. После такой очистки осветленная вода возвращается в оборот, а ее избыток сбрасывается в водоем.

В особо ответственных случаях, при сбросе сточных вод в водоемы рыбохозяйственного значения, сточные воды дополнительно проходят через радиальные отстойники, в которых производится дополнительное осветление стоков от мелкой коры.

Кора, задержанная фильтрами, направляется в общий поток коры, отжимается в прессах и сжигается в специально оборудованных топках котлов.

Отжатые от коры на короотжимных прессах сточные воды выделяются из потока и передаются вместе с другими водами, имеющими повышенную концентрацию органических веществ, на биологическую очистку.

Считается целесообразной установка дренажных конвейеров для задержания коры из сточной воды бассейнов древесины распиловочно-окорочных цехов, что позволит резко улучшить работу канализационной сети, насосов и буферных радиальных отстойников.

В зависимости от вида выпускаемой продукции, мощности водоема и местных условий очистка волокносодержащих сточных вод осуществляется на различного рода волокноуловителях, работающих по принципу отстаивания или фильтрации. Задачей механической обработки сточных вод является удаление содержащихся в них взвешенных веществ и прежде всего волокна, представляющего определенную сырьевую ценность.

Для очистки сточных вод от нерастворенных примесей (волокно, каолин) применяют:

сетчатые барабанные фильтры с волокнистым подслоем (Вакофильтры, фильтры Кинцле);

отстойники (горизонтальные или радиальные) со скребковыми механизмами при количестве сточных вод более 1000 *м³/ч;*

отстойники вертикального типа при количестве сточных вод до 100 *м³/ч.*

Сетчатые барабанные фильтры с волокнистым подслоем применяют для очистки сточных вод общего стока и волокносодержащих избыточных оборотных вод, не содержащих каолина. Очищенные в цеховых сетчатых фильтрах с волокнистым подслоем волокносодержащие сточные воды объединяются со сточными канавными водами и стоками утилизационных цехов и направляются на дополнительную очистку в буферные отстойники или на Вакофильтры.

При необходимости в последующей биологической очистке общего стока волокносодержащих вод канавные сточные воды также подвергаются очистке на локальных фильтровальных установках, сблокированных с соответствующими цеховыми установками оборотных вод или размещаемых вне цеха в специальной станции осветления.

Пропуск общего стока через буферные отстойники в этом случае не предусматривается, так как содержание волокна не будет превышать допустимую для станции аэрации величину, равную 50—75 *мг/л.*

При очистке волокносодержащих сточных вод плотность фильтрующего подслоя на сетчатых фильтрах принимается в пределах 25—65 *г/м²*. Для образования подслоя может быть использована целлюлоза или ее отходы при сортировании, а также бумажная масса (если она не содержит древесной массы).

При очистке на фильтрах сточных вод от производства высокозольных бумаг применяют предварительную коагуляцию сточной жидкости сернокислым глиноземом дозой в пределах 50—100 *мг/л* $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$.

Производительность фильтра с волокнистым подслоем принимается:

для сточных вод от производства высокозольных сортов бумаг (типографской, для глубокой печати и др.) без коагуляции 6,5 *м³/ч* на 1 *м²* фильтрующей поверхности с эффектом осветления общим 75—80% и по волокну — 90%, с коагуляцией 15 *м³/ч* с эффектом осветления общим 85% и по волокну — 90%;

для сточных вод от производства малозольных сортов бумаги без коагуляции 16 *м³/ч* на 1 *м²* фильтрующей поверхности с эффектом осветления общим 80—85% и по волокну — 90%;

для сточных вод целлюлозных заводов без коагуляции 60 *м³/ч* на 1 *м²* фильтрующей поверхности с общим эффектом осветления 90% и по волокну — 90%.

Концентрация скопа, снимаемого с фильтра, принимается в пределах 3—6%.

Для механической очистки производственных стоков, содержащих кроме волокна также и каолин, применяются горизонтальные и радиальные отстойники со скребковыми механизмами. При этом

предусматривается возможность предварительной коагуляции стока или же коагуляция и вакуумизация.

Горизонтальные отстойники применяются:

для очистки сточных вод от производства малозольных бумаг. Отстойники рассчитываются на продолжительность отстаивания 5—6 *ч*. Эффект очистки от взвешенных веществ без предварительной коагуляции сточных вод и начальной концентрации взвешенных веществ в стоках свыше 1000 *мг/л* принимается равным 80—90%, а при начальной концентрации взвешенных веществ до 400 *мг/л* — 50—60%;

для очистки сточных вод от производства высокозольных бумаг. Отстойники рассчитываются на продолжительность отстаивания 4—6 *ч*, а при коагуляции и вакуумизации сточных вод — 2—2,5 *ч*. Без предварительной коагуляции сточных вод и начальной концентрации взвешенных веществ в стоках 400—800 *мг/л* эффект очистки от взвешенных веществ принимается равным 85—90%, а при начальной концентрации взвешенных веществ 150—200 *мг/л* — 50—60%. Эффект очистки от взвешенных веществ в случае применения реагентной обработки и вакуумизации сточных вод при начальной концентрации взвешенных веществ в стоках 400—800 *мг/л* принимается равным 85—90%, а при начальной концентрации взвешенных веществ 150—200 *мг/л* — 85—90%.

В процессе осветления избыточных оборотных сточных вод с высоким содержанием взвешенных веществ влажность образующегося осадка составляет 99,5—97,5%, а при осветлении сточных вод с низким содержанием взвешенных веществ — 98,5—97%.

Для очистки волокно-каолинсодержащих сточных вод могут применяться вертикальные конусные отстойники без механизированного удаления осадка, вертикальные цилиндрические отстойники с механизированным удалением осадка и вертикальные отстойники (осветлители) с взвешенным фильтром. Применение осветлителей допускается при предварительной коагуляции сточных вод.

Для предупреждения всплывания волокна в вертикальных отстойниках рекомендуется предусматривать вакуумные воздухоотделители и непрерывное или периодическое (с перерывом до 1 *ч*) удаление осадка.

При предварительной реагентной обработке и вакуумизации сточных вод вертикальные отстойники рассчитываются на продолжительность отстаивания 2 *ч* или же по скорости восходящего движения потока в плоскости верхнего сечения отстойника, равной 0,2—0,4 *мм/сек*, при этом эффект задержания взвешенных веществ принимается равным 95%.

Радиальные отстойники со скребковыми механизмами рекомендуется применять как опытно-производственные:

для очистки сточных вод целлюлозно-бумажных предприятий при расходах воды, превышающих 1500 $м^3/ч$;

для реагентной доочистки общего стока волокно-каолинсодержащих сточных вод, в том числе прошедших внутрицеховую очистку на фильтрах с подслоем или в отстойниках;

для доочистки сточных вод целлюлозных заводов, избыточные оборотные и канавные сточные воды которых прошли внутрицеховую очистку.

Радиальные отстойники при осветлении волокносодержащих сточных вод общего стока, прошедшего предварительно цеховые волокноулавливающие установки, рекомендуется рассчитывать на продолжительность отстаивания 3—4 *ч*. При предварительной коагуляции общего волокно-каолинсодержащего стока продолжительность отстаивания принимается равной 1,5—2,0 *ч*, а без реагентной обработки этих стоков — 4—6 *ч*.

В случае необходимости глубокого осветления волокно-каолинсодержащих сточных вод допускается строительство опытно-производственных песчаных фильтров (типа контактных осветлителей) с фильтрацией воды в направлении снизу вверх. При этом сточные воды бумажного и картонного производства, поступающие на фильтрацию, не должны содержать более 150 *мг/л* взвешенных веществ, в том числе каолина — до 60%. При содержании взвешенных веществ (мелкого волокна и каолина) от 100 до 150 *мг/л* продолжительность фильтроцикла принимается от 8 до 16 *ч*.

Промывка загрузки фильтра осуществляется осветленной в отстойнике водой при интенсивности промывки 14—16 *л/сек* на 1 $м^2$ площади фильтра и продолжительности промывки 10—15 *мин*. Промывную воду от промывки фильтра следует подвергать отстаиванию в течение 1—1,5 *ч*. после чего направлять для доочистки на контактные осветлители.

В качестве коагулянтов при очистке сточных вод применяются сернокислый глинозем, известь или их комбинации. Для ускорения процесса осаждения и уплотнения осадка могут добавляться активированная кремниевая кислота или полиакриламид.

Оптимальная доза реагентов устанавливается экспериментальным путем. При расчетах принимаются следующие ориентировочные дозы сернокислого алюминия (по $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$):

для сточных вод бумажных фабрик высокозольных бумаг — 50—100 *мг/л;*

для сточных вод бумажных фабрик малозольных бумаг — 150—200 *мг/л;*

для волокносодержащих сточных вод сульфатной варки — 300—400 *мг/л*.

Коагуляция известью целесообразна для стоков очистных отделов производства сульфитной целлюлозы высокого выхода и для сильно разбавленных щелоков сульфит-целлюлозных заводов, а также при низкой величине pH сточной воды.

В результате механической очистки производственных сточных вод целлюлозно-бумажной промышленности в отстойниках образуется волокнистый грязевый осадок, а иногда и слизеобразный осадок. Осадок, в зависимости от местных условий, либо обезвоживается на папочных машинах, центрифугах или фильтрпрессах и вывозится в сухие отвалы, либо перекачивается в осадконакопители, рассчитываемые на период захоронения 3—5 лет. Шламона-

копители для технологического шлама (от спиртовых и дрожжевых заводов, цехов каустизации и регенерации извести) проектируются на период хранения шлама в течение 5—10 лет.

Биологическая очистка сточных вод целлюлозно-бумажной промышленности проектируется в порядке опытно-эксплуатационного строительства перед спуском сточных вод в водоемы, имеющие особо важное рыбохозяйственное или санитарно-гигиеническое значение.

Для биологической очистки щелокосодержащих сточных вод сульфит- и сульфатцеллюлозных производств, включая отсепарированную бражку гидролизно-дрожжевых заводов, сточные воды отбельных отделов и стоки от короотжимных прессов, применяются аэротенки с регенераторами.

Сточные воды, направляемые на очистку в аэротенки, не должны содержать взвешенных веществ более 50 *мг/л*, при этом допускается периодическое в течение нескольких суток повышение содержания волокна до 75—100 *мг/л*. $БПК_5$ сточных вод, поступающих на биологическую очистку, не должна превышать 200—250 *мг/л*.

Перед подачей на аэротенки рекомендуется предусматривать предварительную аэрацию сточных вод в течение 30—50 *мин* с интенсивностью продувки воздухом 2—3 $м^3/м^2$, а также нейтрализацию сточных вод. Если в сточной воде отсутствуют в достаточном количестве биогенные элементы (азот, фосфор), то рекомендуется их искусственная добавка в количествах: по азоту до 15 *мг/л*, по фосфору до 5 *мг/л*. Для борьбы с пеной, возникающей в процессе очистки, проектируется гидравлическая система пеногашения. Концентрацию активного ила в аэротенке рекомендуется принимать:

при очистке сточных вод сульфит-целлюлозного производства 3 *г/л* и суточный прирост активного ила (при $БПК_5 = 250$ *мг/л*) — 60 *мг/л;*

при очистке сточных вод сульфат-целлюлозного производства 2 *г/л* и суточный прирост активного ила 40 *мг/л* (при $БПК_5 = 250$ *мг/л*).

Окислительную мощность аэротенка следует принимать равной 700—800 *г* $O_2/м^3$ в сутки при эффекте очистки 90—95%. Удельный расход воздуха на аэрацию составляет 45—60 $м^3/кг$ снятой $БПК_5$ (при 4-метровой глубине аэротенка и дырчатой системе распределения воздуха).

Влажность активного ила после вторичного отстойника составляет 99,2—99,5%, а объем циркулирующего активного ила принимается равным 25—50% от объема очищаемых сточных вод. В качестве илоуплотнителей применяются вертикальные и радиальные отстойники. Расчетная нагрузка на илоуплотнители составляет 0,2—0,3 $м^3/м^2$ в час, а продолжительность уплотнения ила — 10—16 *ч*. Для обезвоживания избыточного ила могут применяться илонакопители. При большом количестве активный ил подвергается термической сушке.

Биологически очищенные воды, по согласованию с органами

санитарной инспекции, могут быть использованы в качестве оборотных вод для производственных нужд (лесной биржи, на окорку древесины и т. п.).

Для сокращения количества дурно пахнущих стоков в отличие от смешивающих систем на действующих предприятиях внедряются системы с поверхностным охлаждением, а для превращения летучих дурно пахнущих веществ в стойкие соединения предусматривается окисление черных щелоков кислородом воздуха перед их выпаркой. При этом методе резко уменьшается количество дурно пахнущих выделений из стоков выпарных цехов.

Обезвреживание остаточного количества дурно пахнущих веществ осуществляется хлорированием с последующим направлением стоков в буферные пруды-аэраторы или же на доочистку в биологические очистные сооружения.

Хозяйственно-фекальные сточные воды целлюлозно-бумажных предприятий подвергаются очистке на самостоятельных очистных сооружениях.

Методы очистки сточных вод целлюлозно-бумажных предприятий, применяемые за рубежом, в основном аналогичны методам, применяемым в нашей стране.

В течение последних лет в США построен ряд сооружений по искусственной биологической очистке сточных вод целлюлозного производства. Очистку осуществляют главным образом в аэротенках. Применяют обычные аэротенки с регенераторами и аэротенки-смесители; широко используют блокировку различных сооружений. В странах Европы исследования по биологической очистке этих сточных вод не вышли за рамки лабораторного и полупроизводственного эксперимента.

В процессе проведения основных научно-исследовательских работ, законченных в СССР к 1963 г., получены следующие результаты.

Механическая очистка сточных вод целлюлозно-бумажного производства на Вако-фильтрах и осветлителях. В результате исследования работы Вако-фильтров, проведенного ВНИИБом, выяснено, что при очистке сточных вод бумажного и целлюлозного производства общий эффект осветления составляет 85% (эффект осветления по волокну — 90%).

Плотность волокнистого подслоя 35—40 *г/м*^{2}. В случае очистки сточных вод бумажного производства производительность Вако-фильтра составляет 15—16 *м*^{3}*/ч* с 1 *м*^{2}, а при очистке стоков целлюлозного производства — 45—55 *м*^{3}*/ч* с 1 *м*^{2} поверхности фильтра.

Исследование работы фильтра Кинцле на стоках бумажного производства показало, что общий эффект осветления составляет 70% (эффект осветления по волокну — 80%). Плотность волокнистого подслоя 60 *г/м*^{2}. Общая производительность фильтра Кинцле составила 35—40 *м*^{3}*/ч*. Фильтр сложен в эксплуатации — наличие 6—9 отсасывающих ящиков усложняет конструкцию фильтра и его эксплуатацию, вызывает повышенный износ сеток. Фильтрующий слой образуется на недоступном для контроля участке фильтра, в

связи с этим наблюдаются резкие колебания слоя по ширине сетки.

Вако-фильтры компактны, высокопроизводительны и дают значительный эффект осветления. Эти фильтры рекомендуются для осветления сточных вод целлюлозного и бумажного производства как первая ступень очистки. При содержании в сточной воде, поступающей на Вако-фильтры, 350—400 *мг/л* взвешенных веществ количество взвешенных веществ в осветленной воде составляет 35—60 *мг/л*. В том случае, когда водоем не сможет принять указанное выше количество взвешенных веществ, оставшихся в осветленной воде после первой ступени очистки, необходима вторая ступень очистки. Вако-фильтры второй ступени, установленные последовательно с первой, позволяют снизить содержание взвешенных веществ до 2—5 *мг/л*. При этом скорость движения сетки на фильтрах второй ступени составляет 0,5—1 *м/мин*, а плотность фильтрующего слоя 75—100 *г/м*^{2}.

Для глубокой очистки сточных вод целлюлозно-бумажного производства могут быть применены песчаные фильтры (типа контактных осветлителей) с фильтрацией воды снизу вверх.

Результаты исследований, проведенных ВНИИБом на сточных водах бумажного производства, подтверждают целесообразность применения контактных осветлителей для обеспечения глубокой очистки сточных вод от волокна и каолина. Количество взвешенных веществ в поступающей на контактный осветлитель сточной воде не должно превышать 200 *мг/л*. Скорость фильтрации принимается равной 5 *м/ч*. Продолжительность фильтроцикла зависит от содержания взвешенных веществ в осветляемой воде и в среднем составляет 18 *ч*.

Количество взвешенных веществ в осветленной на контактном осветлителе воде составляет до 4 *мг/л*. При pH сточной воды 6—7 перед осветлением в сточные воды добавляется сернокислый глинозем дозой 4 *мг/л* по Al_2O_3. При pH=5 и ниже добавки коагулянта не требуется.

Промывка контактных осветлителей должна осуществляться с интенсивностью 14—16 *л/сек* на 1 *м*^{2} площади фильтра в течение 6—8 *мин*. Расход промывной воды составляет 8—10% от всей осветленной воды. Для целлюлозных заводов глубокая очистка сточных вод от взвешенных веществ не требуется. При наличии на производстве биологической очистки сточная вода должна проходить только первую ступень очистки.

Химическая очистка сточных вод сульфат-целлюлозного производства. При современном технологическом оборудовании и отборе щелоков после сульфатной варки целлюлозы на 95% сточные воды характеризуются темно-коричневым цветом, щелочной реакцией (pH=9÷10) и $БПК_5$=200÷250 *мг/л*.

Обезвреживание сточных вод может достигаться биологическим или химическим методами. В случае необходимости глубокой очистки сточных вод приходится прибегать к комбинированной биологической и химической очистке.

При химической очистке растворенные органические вещества выделяются в виде осадка (шлама). Одновременно достигается обесцвечивание сточных вод.

Исследования, проведенные ВНИИБом, по химической очистке указанных сточных вод с применением в качестве реагентов извести, хлорного железа, серной кислоты, сульфата алюминия и других показали, что лучшие результаты получаются при применении сульфата алюминия и полиакриламида.

При химической очистке сточных вод расход сульфата алюминия составляет 80 *мг/л* по Al_2O_3 и полиакриламида — 20 *мг/л*. Очищенная вода получается бесцветной с pH=5÷6, а остаточная величина $БПК_5$=35÷40 *мг/л*. Количество осадка (шлама) составляет 500—600 *мл/л*. Эффект очистки по $БПК_5$ достигает 80%.

При химической очистке сточных вод после их биологической очистки расход сульфата алюминия составляет 40 *мг/л* (по Al_2O_3) и полиакриламида — 10 *мг/л*. Очищенная вода получается бесцветной, имеет pH=4,5÷5,5 и остаточную величину $БПК_5$= =4÷6 *мг/л*. Общий эффект очистки сточных вод по $БПК_5$ достигает 97—98%. Количество осадка (шлама) составляет 200—300 *мл/л*.

Преимуществом химической очистки сточных вод является снижение содержания растворенных органических веществ и обесцвечивание воды.

Недостатком химических методов очистки указанных сточных вод является образование в процессе очистки большого количества осадка (шлама), который необходимо обезвоживать и подвергать термической сушке.

По данным Лесотехнической академии имени Кирова шлам может быть рационально использован в народном хозяйстве, в частности, в клеях, применяемых в фанерной промышленности взамен фенолформальдегидной смолы.

Биологическая очистка сточных вод целлюлозного производства. ВНИИБом разработана технологическая схема биологической очистки сточных вод целлюлозного производства в аэротенках и установлены параметры для расчета сооружений.

Основные положения этой схемы сводятся к следующему. Сточные воды целлюлозного производства до поступления на биологическую очистку должны подвергаться механической очистке, обеспечивающей остаточное содержание волокна не более 75 *мг/л*.

До поступления в аэротенки необходима дегазация сточных вод (для удаления биологически токсичных газов), нейтрализация их и подпитка питательными солями азота 10 *мг/л* и фосфора 5 *мг/л* из расчета на $БПК_5$=250 *мг/л*.

При соответствующих продолжительности и интенсивности аэрации окислительная мощность аэротенка может быть доведена до 1200—1500 *г/м*^{3} в сутки по O_2 при эффекте очистки 90—95%. Удельный расход воздуха на аэрацию составляет 45—60 *м*^{3}*/кг* снятой величины $БПК_5$ (при 4-метровой глубине аэротенка и дырчатой системе распределения воздуха).

При сосредоточенной подаче сточной воды в аэротенк необходима регенерация активного ила; при очистке в аэротенках-смесителях регенерации не требуется. Снижение температуры сточной воды до 10° не вызывает ухудшения качества очистки, увеличения расхода воздуха и продолжительности аэрации (при нагрузках на ил по $БПК_5 = 120 \div 240$ *мг/г*).

Продолжительность отстаивания во вторичных отстойниках 1,5 *ч*.

Количество избыточного активного ила составляет 40—60 *мг/л* поступающих сточных вод с $БПК_5 = 250$ *мг/л*. По исследованиям Ленинградского инженерно-строительного института сбраживание избыточного активного ила неэффективно.

По данным Ленинградского государственного университета активный ил является ценным удобрением для подзолистых почв.

Стоимость очистки 1 $м^3$ сточных вод с $БПК_5 = 250 \div 300$ *мг/л* составляет около 1,5 коп.

Проведенные исследования показали стабильность и высокую эффективность принятого метода очистки.

По данным ВНИОРХ биологически очищенные сточные воды при разбавлении в 10—20 раз не токсичны для рыб.

ВНИИводгео были экспериментально изучены основные закономерности пенообразования сточных вод сульфат-целлюлозного производства, выбран и проверен в полупроизводственных условиях оптимальный вариант механического разрушения пены водой при ее разбрызгивании через насадки центробежного типа, предложены схема и метод расчета брызгальных установок для разрушения пены в аэротенках.

Дезодорация дурно пахнущих сточных вод сульфат-целлюлозного производства. Дезодорация дурно пахнущих сточных вод сульфат-целлюлозного производства осуществляется методом хлорирования. Расход хлора составляет 17,0—27,5 *кг/т* целлюлозы, достигая в отдельные периоды работы 49,3 и даже 73,5 *кг/т* целлюлозы (на Соломбальском ЦБК по данным Г. М. Павлиновой).

Проведенными ВНИИводгео исследованиями было установлено, что чрезвычайно неприятный запах дурно пахнущих сточных вод выпарного отдела обусловливается присутствием в стоках сероводорода и метилмеркаптана, причем содержание сероводорода находится в прямой зависимости от сульфидности белого щелока.

Запах дурно пахнущих сточных вод варочного отдела обусловливается присутствием в стоках диметилсульфида, причем его содержание находится в прямой зависимости от содержания в воде скипидара.

Для дезодорации сточной воды выпарной станции может быть использован метод хлорирования, при этом расход хлора составит 9—12 *кг/т* целлюлозы.

Водный слой конденсата сдувок или флорентинная сточная вода помимо диметилсульфида содержит целый ряд соединений, которые окисляются хлором значительно легче, чем диметилсульфид. Поэтому использование метода хлорирования для целей де-

зодорации этой сточной воды нельзя признать целесообразным.

Дезодорация флорентинной сточной воды может быть осуществлена экстракцией скипидаром или ректификацией. Скипидар извлекает из сточной воды диметилсульфид и диметилдисульфид. Суммарный коэффициент распределения диметилсульфида и диметилдисульфида между скипидаром и водой составляет 27,5. Для экстракции используется сульфатный скипидар, а отработанный скипидар совместно со скипидаром-сырцом направляется на переработку.

При использовании метода ректификации отгоняется метанольно-сульфидная фракция, и сточная вода очищается от диметилсульфида, диметилдисульфида, метанола, сульфида и меркаптида.

Дезодорация сточной воды выпарной станции может быть осуществлена двухступенчатым методом с аэрацией воды в первой ступени и хлорированием — во второй. Расход воздуха в процессе аэрации составляет 5 $м^3/м^3$ сточной воды, расход хлора 0,7—1,0 *кг/т* целлюлозы.

В целях сокращения количества дурно пахнущих сточных вод выпарной станции и уменьшения их загрязнения дурно пахнущими соединениями целесообразно установить перед барометрическим конденсатором поверхностный конденсатор и скруббер.

Методы очистки сточных вод целлюлозно-бумажных предприятий, разработанные научно-исследовательскими организациями, внедряются на существующих и строящихся целлюлозных предприятиях страны.

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД, СОДЕРЖАЩИХ РАДИОАКТИВНЫЕ ЗАГРЯЗНЕНИЯ

И. Д. РОДЗИЛЛЕР

ВНИИводгео

Как известно, в последнее время расширилось применение радиоактивных изотопов. Радиоактивные вещества применяются в медицине, в научных исследованиях, в различных отраслях народного хозяйства (например, в дефектоскопии, для контроля качества продукции).

При всех видах использования радиоактивных изотопов образуются сточные воды, загрязненные радиоактивными веществами. Поскольку последние в определенных количествах могут представлять большую опасность для здоровья людей, к сбросу таких сточных вод предъявляются строгие требования. Так, например, существующие санитарные правила запрещают сброс радиоактивных стоков в непроточные озера, пруды и водохранилища. В общественные проточные водоемы радиоактивные сточные воды раз-

решается сбрасывать в том случае, если их активность не превышает предельно допустимых концентраций (ПДК) для открытых водоемов.

Согласно тем же правилам, сброс в бытовую канализацию разрешается для стоков (от душевых, спецпрачечных, мытья полов, стен и т. д.), активность которых не более, чем в 100 раз превышает ПДК при периоде полураспада радиоактивного вещества до 60 дней или не более чем в 10 раз при периоде полураспада свыше 60 дней при условии, что в коллекторе данного учреждения обеспечивается их десятикратное разбавление неактивной сточной жидкостью. В противном случае необходимо строить специальную канализацию для отвода и очистки радиоактивных сточных вод.

Как правило, указанные условия для приема радиоактивных стоков в городские канализации отсутствуют, поэтому потребителям изотопов приходится самим решать вопросы очистки сточных вод.

Ниже излагаются, согласно литературным источникам, методы очистки радиоактивных сточных вод, наиболее распространенные в настоящее время.

Радиоактивные вещества

Изотопами называются атомы одного и того же химического элемента, ядра которого имеют одинаковое количество протонов, но различное количество нейтронов. Изотопы одного и того же химического элемента имеют одинаковый заряд и одинаковое строение электронных оболочек, поэтому во всех химических реакциях они ведут себя совершенно одинаково.

Изотопы могут быть стабильными, нерадиоактивными, и нестабильными, радиоактивными. Радиоактивный распад сопровождается выделением лучей, получивших название по первым буквам греческого алфавита,— α, β и γ-лучей.

Одной из важнейших характеристик радиоактивных изотопов является скорость их распада, которая представляет собой число распавшихся ядер в единицу времени. Установлено, что число распавшихся радиоактивных ядер в единицу времени пропорционально общему числу нераспавшихся радиоактивных ядер. В равные промежутки времени распадаются одинаковые части (доли) от общего количества нераспавшихся ядер. Поскольку общее количество нераспавшихся ядер непрерывно уменьшается, количество распадающихся ядер в единицу времени (при равной их доле) также уменьшается. Отсюда следует, что скорость радиоактивного распада непрерывно уменьшается.

Пропорциональность количества распавшихся атомов общему количеству нераспавшихся радиоактивных ядер характеризуется коэффициентом пропорциональности, называемым постоянной радиоактивного распада и обозначаемым буквой λ.

Одной из основных характеристик скорости радиоактивного

распада является так называемый период полураспада T, которым называется такой промежуток времени, в течение которого распадается половина наличного количества атомов. Связь между периодом полураспада T и постоянной распада λ выражается зависимостью:

$$\lambda = \frac{0{,}693}{T}. \qquad (1)$$

Абсолютное значение скорости радиоактивного распада, представляющее собой число распадов ядер атомов в единицу времени, называется активностью. Единицей измерения активности является кюри, представляющее собой $3{,}7 \cdot 10^{10}$ распадов в 1 *сек.* Такое количество распадов ядер атомов протекает в 1 *г* радия за 1 *сек.* Кюри обозначается буквой *С* или пишется «кюри». Производными от кюри являются милликюри и микрокюри, которые обозначаются «*мкюри*» и «*мккюри*».

1 *мкюри* $= 10^{-3}$ *кюри;*

1 *мккюри* $= 10^{-6}$ *кюри* $= 10^{-3}$ *мкюри.*

Для определения активности служат формулы:

$$a = a_0 e^{-\lambda t} \qquad (2)$$

$$a = a_0 e^{\frac{-0.693}{T} t}, \qquad (3)$$

где a — активность по прошествии времени t, *кюри/л;*

a_0 — начальная активность, *кюри/л;*

t — время распада, измеряемое в тех же единицах, что и T.

Необходимо отметить, что активность, хотя и является мерой концентрации радиоактивного вещества и связана с его массой, тем не менее соответствует не весу вещества, а определенному числу распадов ядер в 1 *сек.* Одно и то же весовое количество различных радиоактивных веществ, имеющих различную скорость распада (различные периоды полураспада), будет давать различные активности в *кюри/л.* Наоборот, одинаковые активности, обусловленные присутствием в воде различных радиоактивных веществ, имеющих различные периоды полураспада, будут соответствовать различным весовым количествам этих веществ.

Связь между весовым количеством радиоактивного вещества и активностью выражается формулой:

$$a = 1{,}13 \cdot 10^{13} \cdot \frac{м}{TA} \text{ кюри/л}, \qquad (4)$$

где $м$ — масса изотопа в *г/л* (весовая концентрация вещества);

T — период полураспада в секундах;

A — атомный вес элемента.

Из формулы (4) следует, что, при прочих равных условиях, чем меньше период полураспада изотопа T, тем выше его активность. Обратный пересчет активности в весовое количество осуществляется по формуле:

$$м = 8{,}9 \cdot 10^{-14} \cdot aTA \text{ г/л}. \qquad (5)$$

Однако необходимо отметить, что пересчет активности в весовое количество вещества возможен лишь в том случае, когда в воде присутствует один изотоп или известен изотопный состав сточной жидкости. В противном случае расчет по формуле (5) невозможен. В сточной жидкости может содержаться несколько радиоактивных изотопов. Если известна начальная активность, сообщаемая сточной жидкости каждым из них, то активность ее по прошествии времени t определяется по формуле:

$$a_{об} = a_1 e^{-\frac{0{,}693}{T}t} + a_2 e^{-\frac{0{,}693}{T_2}t} + \ldots + a_n e^{-\frac{0{,}693}{T_n}t}, \quad (6)$$

где $a_{об}$ — общая активность сточной жидкости по прошествии времени t;

$a_1, a_2 \ldots a_n$ — начальные активности 1-го, 2-го . . . n-го изотопов;

$T_1, T_2 \ldots T_n$ — периоды полураспада соответствующих изотопов

t и T должны быть выражены в одинаковых единицах.

Наибольшую вредность имеют γ-лучи, обладающие большой проникающей способностью. Проникая в тело человека, γ-лучи ионизируют молекулы и нарушают химические связи между атомами в молекулах, вызывая специфическое заболевание, получившее название лучевой болезни. Поэтому в качестве единицы ПДД (предельно допустимой дозы облучения) именно и принята величина γ- или рентгеновского излучения.

Дозой γ-излучения в 1 рентген называется такое излучение, которое приводит к поглощению в 1 *г* «средней» ткани организма энергии, равной 93 *эргам*. Рентген обозначается «*р*».

За единицу дозы какого-либо другого излучения принимают 1 физический эквивалент рентгена (обозначается «*фэр*»). Под дозой в 1 *фэр* понимается такая доза излучения, которая приводит к поглощению 1 *г* ткани такой же энергии, что и при дозе в 1 *р*. 1 *фэр*=84 *эр/г*=$1 \cdot 61 \cdot 10^{12}$ пар *ионов/г*=$5 \cdot 3 \cdot 10^7$ *Мэв/г* (миллионов электрон-вольт).

В дозиметрии радиоизлучение измеряется не дозой излучения, а мощностью дозы, под которой подразумевается количество рентгенов в единицу времени — в минуту, час, день и т. д.

В настоящее время допустимой дозой γ-излучения, не приносящей вреда организму при систематическом облучении всего тела, считается доза 0,1 *р* за одну рабочую неделю или 0,0028 *р/ч* при 36-часовой рабочей неделе (2,8 миллирентгена в час, *мр/ч*). В эти величины не входит естественный фон, представляющий собой мощность дозы радиоактивных излучений для данной местности, создаваемую космическими излучениями и радиоактивными излучениями почвы, сооружений и живых объектов при отсутствии посторонних источников радиоактивных излучений. На земной поверхности мощность дозы, создаваемая естественным фоном, изменяется в пределах от 0,003 до 0,025 *мр/ч*, а в отдельных мест-

ностях и больше. При расчетах естественный фон принимается равным 0,1 *мр/ч*.

Необходимо отметить, что упомянутая мощность дозы 0,1 *р* в неделю установлена для людей, постоянно работающих с излучателями. Для работающих в смежных помещениях и находящихся в пределах санитарно-защитной зоны установлена мощность дозы в 10 раз меньшая (0,01 *р* в неделю), а для остального населения — в 100 раз меньшая (0,001 *р* в неделю).

Мощность дозы связана с радиоактивностью источника γ-излучения на основании экспериментальных данных следующим образом: γ-излучение радиевого источника активностью в 1 *кюри* создает на расстоянии в 1 *м* мощность дозы, равную приблизительно 1 рентгену в час.

Радиоактивные изотопы обладают неодинаковой радиотоксичностью. Так например, ПДК для фтора составляет $1 \cdot 10^{-4}$ *кюри/л*, а для полония — $5 \cdot 10^{-11}$ *кюри/л*. Такое различие обусловлено тем, что различные изотопы обладают способностью создавать различные мощности дозы и оказывают различное физиологическое действие на организм (характер накапливания в организме, интенсивность выделения из организма и т. п.).

По своей радиотоксичности радиоактивные вещества разделяются на четыре группы. Принадлежность к той или иной группе токсичности определяется в зависимости от ПДК радиоактивных веществ в воздухе рабочих помещений.

Одной из характеристик сточной жидкости может быть число предельно допустимых доз содержащегося в ней радиоактивного изотопа, которое определяется выражением

$$Z = \frac{a_0}{a_{\text{п.д}}}, \qquad (7)$$

где Z — число доз радиоактивного изотопа;

a_0 — активность сточной жидкости, *С/л*;

$a_{\text{пд}}$ — ПДК, *С/л*.

Если в сточной жидкости содержится несколько изотопов, состав которых известен, число предельно допустимых доз определяется по формуле:

$$Z = a_0 \left(\frac{P_1}{a_{\text{пд1}}} + \frac{P_2}{a_{\text{пд2}}} \ldots + \frac{P_n}{a_{\text{пд}\cdot n}} \right) = a_0 \sum_{i=1}^{n} \frac{P_i}{a_{\text{пд}\cdot i}}, \qquad (8)$$

где P_1, P_2 . . . P_n — относительная доля от общей активности 1-го, 2-го и т. д. изотопа в смеси;

$a_{\text{пд.1}}$ $a_{\text{пд.2}}$ . . . $a_{\text{пд.п}}$ — предельно допустимые концентрации соответствующих изотопов, *С/л*.

Требование радиоактивной безопасности сводится к тому, чтобы число предельно допустимых доз не превышало единицы, т. е. $Z \leqslant 1$.

Очистка и обезвреживание радиоактивных стоков

Одно из основных свойств радиоактивных веществ состоит в том, что никакие внешние воздействия (нагревание, давление, химические реакции и т. п.) не могут изменить характера радиоактивного распада,— ни ускорить его, ни замедлить, ни прекратить. Только время, в течение которого ядра радиоактивного элемента полностью распадутся, может обезвредить радиоактивное вещество, превратив его в стабильное, безвредное.

Обезвреживание радиоактивных сточных вод выдержкой в течение необходимого времени может быть применено тогда, когда они загрязнены коротко живущими изотопами; в противном случае продолжительность выдержки окажется чрезвычайно длительной.

Обезвреживание радиоактивной сточной жидкости может быть достигнуто разведением ее до предельно допустимых концентраций по активности. Однако такой метод может быть применен к небольшим количествам сточных вод с достаточно низкой активностью.

В большинстве случаев обезвреживание радиоактивных сточных вод может быть достигнуто только очисткой их от радиоактивных загрязнений. Поскольку радиоактивное вещество не изменяется и не разрушается под влиянием внешних воздействий, очистка сточной жидкости от него — это извлечение радиоактивного вещества из большого количества относительно слабоконцентрированной жидкости и концентрации его в неизменном виде (как радиоактивного вещества) в небольшом количестве высококонцентрированного отхода.

Современная техника обезвреживания и очистки радиоактивных сточных вод использует следующие методы: разбавление, выдержка, соосаждание, адсорбция, ионный обмен и выпаривание.

Из других методов, упоминаемых в литературных источниках, могут быть названы: закачка в поглощающие грунтовые пласты (так называемый метод инфильтрации), выпуск в море, электрохимическое разделение и некоторые другие.

Как правило, радиоактивные сточные воды, кроме радиоактивных веществ, содержат также неактивные сопутствующие загрязнения, состоящие из взвешенных, коллоидных и растворенных органических и минеральных частиц. Для очистки сточных вод от таких веществ применяются обычные в водоподготовке и очистке сточных вод методы: коагуляция, фильтрация, биохимическое окисление и др. Поскольку радиоактивные вещества частично могут находиться в сорбированном состоянии на взвешенных и коллоидных частицах, очистка воды от них является в той или иной степени очисткой и от радиоактивных загрязнений.

Как указывалось выше, радиоактивная сточная жидкость должна очищаться до предельно допустимых концентраций. Отношение активности сточной жидкости к предельно допустимой кон-

центрации называется коэффициентом очистки или дезактивации.

$$K = \frac{a_0}{a_{пд}}, \qquad (9)$$

где K — коэффициент дезактивации;

a_0 — начальная активность сточной жидкости, *Ci/л;*

$a_{пд}$ — ПДК, *Ci/л.*

Если в радиоактивной сточной жидкости содержится несколько радиоактивных изотопов, то связь между предельно допустимой концентрацией очищенной сточной жидкости, предельно допустимой активностью каждого отдельного радиоизотопа и его относительной долей в смеси устанавливается следующей формулой:

$$a_{п.д} = \frac{1}{\frac{P_1}{a_{пд.1}} + \frac{P_2}{a_{пд.2}} + \frac{P_n}{a_{пд.n}}} = \frac{1}{\sum_{i=1}^{n} \frac{P_i}{a_{пд.i}}}, \qquad (10)$$

где $a_{пд}$ — предельно допустимая концентрация сточной жидкости, содержащей радиоактивные изотопы, *Ci/л;*

$a_{пд.i}$ — предельно допустимая концентрация для каждого радиоактивного изотопа, *Ci/л;*

P_i — доля каждого отдельного элемента по активности.

Разбавление. Для разбавления может быть использована любая вода, не содержащая радиоактивных веществ или загрязненная ими в незначительных количествах, меньших, чем соответствующая ПДК. В общем случае, когда разбавляющая вода также имеет радиоактивность, количество ее, необходимое для разбавления сточной жидкости до предельно допустимой концентрации, определяется по формуле:

$$Q_р = q \cdot \frac{a_{ст} - a_{пд}}{a_{пд} - a_р}, \qquad (11)$$

где $Q_р$ — количество разбавляющей воды, *м³/сутки;*

q — количество сточной жидкости, *м³/сутки;*

$a_{ст}$ — активность сточной жидкости, *Ci/л;*

$a_{пд}$ — предельно допустимая активность, с которой может быть сброшена сточная жидкость, *Ci/л;*

$a_р$ — активность разбавляющей воды, *Ci/л;* в частности, может быть $a_р = 0$.

Для снижения активности на один порядок (увеличить показатель степени при 10 на единицу) сточную жидкость необходимо разбавить в десять раз при условии, что активность разбавляющей воды равна нулю. Поэтому такой метод обезвреживания радиоактивной жидкости может быть применен лишь для небольших количеств сточных вод, имеющих достаточно низкую активность.

При небольших количествах сточной жидкости все операции по разбавлению можно осуществлять в одном резервуаре. Для этого суточное количество сточной воды собирают в этом резервуаре. Перед разбавлением определяют ее активность $a_{ст}$ и затем по

формуле (11) находят необходимое количество разбавляющей воды, которую и подают в тот же резервуар. Затем для контроля определяют активность уже разбавленной воды и, если она удовлетворяет требованиям, сбрасывают ее в водоем. На установке должно быть не менее двух разбавляющих резервуаров; пока в одном резервуаре выполняют все операции по разбавлению, в другой поступает сточная вода.

Объем резервуара для разбавления должен быть равен:

$$W = Q + q. \tag{12}$$

В тех случаях, когда разбавлению подлежит не суточное количество воды, а какое-то другое, объем резервуара для разбавления определяется по формуле:

$$W = (Q_р + q) \cdot t, \tag{13}$$

где q — среднечасовое количество сточной жидкости, $м^3$;

$Q_р$ — количество разбавляющей воды, $м^3/ч$, определенное по формуле (11);

t — время, необходимое для осуществления всех операций, связанных с разбавлением.

Чтобы обеспечить надежную герметичность резервуаров для разбавления, их следует изготовлять из нержавеющей стали или из обыкновенной, но с антикоррозийным покрытием.

Для экономии металла, особенно при относительно больших расходах сточных вод, разбавление может быть отделено от накапливания. В этом случае жесткие требования могут быть отнесены только к накопительным резервуарам, рассчитанным на расход сточных вод. Разбавление же сточной жидкости осуществляется в отдельном резервуаре, сооружаемом без предъявления особых требований.

Чтобы при ремонте, чистке и т. п. резервуар для разбавления можно было отключать, установка должна быть оборудована резервным смесительным устройством (например, ершовым смесителем), в котором сточная жидкость будет смешиваться с разбавляющей водой. Поскольку в этом случае разбавленная вода временно будет сбрасываться без контрольного определения активности, разбавление следует осуществлять с некоторым запасом.

Выдержка. Выдержка является наиболее радикальным способом обезвреживания радиоактивных сточных вод. Если при других способах их очистки радиоактивные загрязнения удаляются из сточной жидкости и концентрируются в другом месте, то выдержка является единственным процессом, при котором достигается полное уничтожение радиоактивного изотопа и превращение его в конечном счете в стабильный безвредный элемент.

Однако способ выдержки применим только для коротко живущих изотопов и для относительно небольших количеств сточных вод; в противном случае объемы бассейнов для выдержки получаются очень большими.

Выдержка может быть применена либо как самостоятельный

метод обезвреживания сточных вод, если в них содержатся только коротко живущие изотопы, либо как предварительная очистка воды, если в ней присутствуют в смеси коротко и долго живущие изотопы.

Продолжительность выдержки определяется по формуле:

$$t = 3{,}32T \lg K, \tag{14}$$

где T — период полураспада изотопа, уничтожаемого в процессе выдержки;

t — продолжительность выдержки, измеряемая в тех же единицах, что и период полураспада T;

K — коэффициент дезактивации, определяемой по формуле (9).

Объем резервуара для выдержки определяется по формуле:

$$W = qt, \tag{15}$$

где q — расход сточных вод, $м^3$, за единицу времени, в которой выражены t и T.

Объем резервуара для выдержки может быть определен и по числу периодов полураспада

$$W = q_T n, \tag{16}$$

где q_T — расход сточных вод, $м^3$, за период полураспада T;

n — число периодов полураспада, обеспечивающее необходимый коэффициент дезактивации K.

Число периодов полураспада определяется по формуле

$$n = 3{,}32 \lg K. \tag{17}$$

Число периодов полураспада может быть определено также по таблице.

Значение числа периодов полураспада в зависимости от степени (коэффициента К) дезактивации

Показатели	При степени очистки, %			
	90,0	99,0	99,90	99,99
Коэффициент дезактивации (K) . .	10	100	1000	10000
Число периодов полураспада (n)	3,32	6,64	9,96	13,28

Выдержка может осуществляться в проточных и непроточных резервуарах. Наиболее надежными являются непроточные резервуары, позволяющие гарантировать необходимую глубину дезактивации сточной жидкости. Недостатком выдержки в непроточных резервуарах является громоздкость установки, так как число резервуаров m должно равняться числу периодов полураспада плюс еще один: $m = n + 1$. Это необходимо для того, чтобы к началу выпуска воды из первого резервуара, совпадающему с концом заполнения последнего резервуара, была бы свободная емкость для приема сточной жидкости, пока она будет выпускаться из первого резервуара.

Более прост в осуществлении и эксплуатации проточный бассейн выдержки. Однако в таком бассейне необходимо осуществить мероприятия, гарантирующие равномерное движение жидкости по всему сечению с тем, чтобы фактическое время пребывания воды в бассейне было равно расчетному. В противном случае сбрасываемая из бассейна выдержки вода окажется дезактивированной неполностью.

Полное использование объема бассейна может быть обеспечено либо путем тщательного распределения воды по ширине и глубине бассейна, либо путем устройства в нем коридоров. Более полному использованию объема бассейна способствует устройство его длинным, узким и неглубоким.

В процессе распада радиоактивных веществ при выдержке выделяется тепло. При выдержке слабоактивных или в крайнем случае среднеактивных сточных вод выделяется относительно небольшое количество тепла, отводить которое не требуется. При выдержке же высокоактивных жидкостей необходимо предусматривать мероприятия по отводу выделяющегося тепла для того, чтобы предотвратить самоупаривание, способствующее повышению скорости коррозии. Для этой цели в бассейне выдержки устанавливаются змеевики, по которым циркулирует холодная вода, отводящая выделяющееся при радиоактивном распаде тепло.

При устройстве бассейнов выдержки должны быть предусмотрены мероприятия по нейтрализации сточной жидкости в случае ее кислого характера, защиты от излучений и т. п.

Бассейны выдержки должны строиться из материалов, гарантирующих их герметичность. Наиболее надежными в этом отношении будут бассейны из нержавеющей стали с бетонной оболочкой.

Соосаждение. При очистке сточных вод от растворенных, особенно минеральных, веществ широко используется метод их перевода в нерастворимые соединения с последующим осаждением этих соединений. Этот метод не применим к радиоактивным изотопам, несмотря на то, что многие из них образуют ряд малорастворимых соединений. Объясняется это тем, что радиоактивные изотопы содержатся в воде в очень малых количествах, при которых образуемые ими малорастворимые соединения имеют концентрации значительно меньшие, чем их растворимость.

Эффект выделения из раствора радиоактивного изотопа можно резко повысить, если этот процесс осуществлять совместно с неактивным изотопом того же элемента. Совместное осаждение активного и неактивного изотопа одного и того же элемента и называется соосаждением. Этот метод основан на том, что радиоактивный и стабильный изотопы, будучи в химическом отношении совершенно одинаковыми, вместе переводятся осаждающим ионом в малорастворимое соединение, при этом отношение количеств микро- и макрокомпонента в растворе к количествам их соответственно в осадке является одинаковым.

Концентрация радиоактивного соединения, остающегося в растворе после соосаждения, определяется по формуле

$$X = \frac{aP}{a+b}, \qquad (18)$$

где X — концентрация радиоактивного соединения в растворе после соосаждения, *мг/л;*

a — концентрация радиоактивного соединения, образовавшегося в растворе после обработки воды осаждающим ионом, *мг/л;*

b — концентрация стабильного соединения, образовавшегося в воде после обработки ее осаждающим ионом, *мг/л;*

P — растворимость образовавшегося химического соединения, *мг/л.*

Однако практика свидетельствует о том, что однократное соосаждение не позволяет добиться необходимого коэффициента дезактивации. Это может быть достигнуто при повторном многократном соосаждении. В этом случае активность очищенной сточной жидкости будет равна

$$a_n = \left(\frac{P}{b}\right)^n \cdot a, \qquad (19)$$

где a_n — активность воды после n-кратного соосаждения;

n — число осаждений.

Вышеизложенное относится к соосаждению с носителем, представляющим собой неактивный изотоп того же элемента. Нередко он может быть дорог или дефицитен, вследствие чего очистка воды окажется дорогостоящей. Однако для осуществления соосаждения нет необходимости применять в качестве носителя стабильный изотоп того же элемента, поскольку носителем может служить другой — дешевый недефицитный элемент, являющийся изоморфным с радиоактивным микрокомпонентом.

Соосаждение достаточно широко используется для очистки сточных вод от радиоактивных изотопов. Так, например, при обработке сточных вод исследовательского центра в Карлсруе были применены следующие приемы соосаждения.

При наличии в воде радиоактивной серы в виде сульфатов соосаждение осуществлялось с носителем — неактивным сульфат-ионом, дозируемым в виде сульфата натрия. Осаждение осуществлялось ионами бария.

Радиоактивный йод с носителем в виде стабильного йода практически полностью можно удалить ионами серебра. Носитель дозируется в виде KJ, а серебро в виде $AgNO_3$. Однако этот способ очень дорог. Значительно дешевле вести осаждение сульфатом меди в присутствии тиосульфата натрия. В процессе реакции образуется иодид меди Cu_2J_2. Для достижения достаточного коэффициента дезактивации соосаждение требует нескольких повторных операций.

В связи с тем, что фосфаты многовалентных металлов малорастворимы, P^{32} может быть удален из воды в процессе коагуля-

ции ее обычными коагулянтами. Точно так же P^{32} эффективно удаляется из воды в виде фосфата кальция при pH порядка 11—12. Однако наиболее энергичное их выделение может быть достигнуто многократным соосаждением известью с носителем в виде стабильных фосфатов.

Много работ посвящено очистке воды от радиоактивного стронция. При этом в качестве носителя используются стабильный стронций или кальций. Так, например, удаление стронция возможно соосаждением его с карбонатом кальция путем многократных добавок хлористого кальция и рециркуляцией осадка. Однократное прохождение воды через известково-содовый умягчитель снижает концентрацию радиостронция на 50%. Повторное осаждение $CaCO_3$ удаляет более 90% радиостронция.

Однако значительно больший эффект очистки воды от радиостронция достигается на многоступенчатой установке. Так, например, при десятиступенчатом соосаждении степень очистки достигает 99,9%; каждая ступень удаляет около 50% стронция.

В лаборатории Ок Ридж методом соосаждения осуществляется очистка воды от радиоактивных стронция, бария, скандия, циркония-ниобия; эффект очистки составляет 95—99% и даже выше. Однако для удаления Sr необходим избыток Na_2CO_3 и $Ca(OH)_2$, если применяется одноступенчатое соосаждение. Для этого случая эффект соосаждения характеризуется зависимостью степени очистки от количества реагентов. Так, при стехиометрическом количестве реагентов степень очистки составит 75%, при избытке их в 20 *мг/л* — 77%; в 50 — 80,1; в 100—85,3; в 150—97,3; в 200—99,4 и в 300 *мг/л* — 99,7%.

Необходимо отметить, что недостатком метода соосаждения является образование большого количества осадка, обработка которого сложна и трудоемка.

Адсорбция. Адсорбция является одним из основных методов очистки сточных вод от радиоактивных загрязнений. В качестве сорбентов применяются: активный уголь, кристаллические порошки (сернокислый барий, йодистое серебро и др.), природные минеральные вещества (пемза, туф, вермикулит, различные глинистые материалы — монтморилонит, каолинит, иллит и др.), коллоидные и аморфные осадки, образующиеся при коагуляции воды алюминием, железом, кремнекислотой и т. п.; бумажно-целлюлозное волокно, ионообменные материалы.

Радиоактивные загрязнения сточных вод могут находиться в ионной, молекулярной и коллоидной форме. В практике очистки сточных вод от нерадиоактивных веществ методом адсорбции главным образом и рассматривается адсорбция загрязнений, находящихся в молекулярной форме (поскольку коллоидные вещества достаточно легко удаляются из воды в процессе коагуляции). Однако многие радиоактивные загрязнения присутствуют в воде в ионной форме. Извлечение из воды этих загрязнений обусловлено как химической природой сорбента, так и обменом ионов.

Ионы хорошо адсорбируются такими сорбентами, которые в

своем составе имеют противоионы, образующие с сорбируемыми ионами нерастворимые соединения, и заряд поверхности которых по знаку противоположен заряду сорбируемого иона. (Противоионами для катионов являются анионы, для анионов — катионы.)

На адсорбцию ионов сильно влияет pH раствора. Избыток ионов водорода (кислая вода) препятствует сорбции катионов и способствует сорбции анионов, а избыток ионов гидроксила (щелочная вода) препятствует сорбции анионов и способствует сорбции катионов.

Это обстоятельство необходимо иметь в виду, в частности, при определении загрязненности поверхности стенок трубопроводов и очистных сооружений. Если вода имеет кислый характер, то стенки труб и сооружений будут загрязняться радиоактивными анионами и дезактивироваться при промывке щелочной водой. При щелочном характере сточной жидкости стенки будут загрязняться радиоактивными катионами, а дезактивация их может быть достигнута при промывке кислой водой.

Как говорилось выше, в качестве сорбентов могут быть использованы такие природные материалы, как супесчаные почвы, содержащие в своем составе монтморилонит, иллит, каолинит и другие глинистые материалы. Все эти сорбенты обладают ионообменной способностью. При фильтрации воды через колонки, загруженные такими почвами, установлено, что вода может успешно очищаться от цезия и стронция, при этом обменная емкость по этим катионам оказалась равной 27,1 *мг-экв* на 100 *г* загрузки.

Хорошие адсорбционные свойства оказались у таких материалов, как цеолит, каолин, пемза, туф. При очистке сточных вод лаборатории в Лос-Аламосе от плутония было установлено, что при внесении в воду каждого сорбента по 3 *г/л* и перемешивании в течение 18 *ч* эффект очистки оказался равным: для цеолита 92,6%, для каолина 96,6%, для туфа 99,9%, для пемзы 91,4%. Было также установлено, что для глубокой очистки воды этими сорбентами от плутония необходима многоступенчатая сорбционная установка.

Для очистки воды от плутония в качестве сорбента может быть использован активный уголь: при дозе 0,3 *г/л* и перемешивании 1,5 *ч* эффект адсорбции составлял 97,1%. При повышении концентрации сорбента до 1 *г/л* и том же времени перемешивания эффект очистки возрос до 99,4%.

Опыты с применением в качестве сорбента глины в количестве 100—1000 *мг/л* показали высокий эффект по очистке воды от следующих изотопов: иттрия-91 — на 98,8%, циркония-95 — на 98,5%, ниобия-97 — на 98,5%, рутения-97 — на 89,6%, цезия-137 — на 99,3%, церия-141 — на 99,2%, плутония-239 — на 94,2%.

В качестве сорбента использовалась металлическая пыль. С ее помощью удалось очистить воду от циркония-95 на 99,4%, рутения-97 — на 96%, ниобия-97 — на 98,7%, теллура-127 — на 98,3%, церия-141 — на 97,1%.

В качестве сорбента может быть использовано бумажноцеллю-

лозное волокно, способное к ионообменной адсорбции вследствие обмена H^+ в группах HCOO — на радиоактивные катионы.

Довольно широкое применение в качестве сорбентов нашли коагулянты. Однако здесь следует обратить внимание на разноречивость данных об эффекте очистки, колеблющемся по сведениям различных литературных источников, от 50% до 95% и даже выше.

Эта разноречивость объясняется следующим обстоятельством. К адсорбции радиоактивных ионов способны не только искусственно вносимые в воду материалы, но и естественно содержащиеся в сточной жидкости взвешенные вещества и коллоиды. Поэтому в сточной жидкости радиоактивные изотопы содержатся в воде как в истинно растворенном состоянии так и в виде ионов, молекул или коллоидных частиц, адсорбированных на взвешенных и коллоидных частицах, содержащихся в сточной жидкости. При коагуляции такой воды наиболее эффективно удаляются из нее взвешенные и коллоидные вещества, а вместе с ними и адсорбированные ими радиоактивные загрязнения.

Кроме того, сами радиоактивные загрязнения могут находиться в воде в коллоидной или молекулярной форме, а адсорбция коллоидов или молекул на коагулянтах протекает более энергично, чем адсорбция ионов.

Из сказанного следует, что при преобладании ионной формы радиоактивного загрязнения ожидать высокого эффекта очистки воды в результате только одной коагуляции нельзя. Ее следует рассматривать главным образом как подготовительную операцию к другим, более эффективным методам дезактивации. Во всяком случае, при использовании коагулянтов в качестве сорбентов необходимая степень очистки воды, по-видимому, может быть достигнута только путем многостепенной ее обработки.

Ионный обмен. Ионный обмен является наиболее радикальным методом очистки сточных вод от радиоактивных загрязнений, поскольку только при нем можно достичь гарантированной степени дезактивации.

Ионный обмен целесообразно применять для очистки маломинерализованных сточных вод, общее солесодержание которых не превышает 1000 *мг/л*. В противном случае ионообменные фильтры придется очень часто регенерировать, что приведет к образованию большого количества радиоактивных отходов с повышенной активностью.

В качестве катионитов в Советском Союзе главным образом применяются сульфоуголь и синтетические смолы КУ-2 и КУ-1, в качестве анионитов — синтетические смолы АН-2Ф, ЭДЭ-10П, АВ-16, АВ-17.

Механизм ионного обмена состоит в следующем. Вокруг зерна ионита образуется так называемая ионная атмосфера, состоящая из ионов, которыми заряжен ионит (для катионита, например, из ионов водорода, для анионита — ионов гидроксила). Ионы, содержащиеся в растворе, обмениваются на ионы одинакового знака,

содержащиеся в ионной атмосфере зерна ионита (например, катионы на H^+, анионы на OH^-).

Ионы, содержащиеся в растворе, носят название вытесняющих ионов, а в ионной атмосфере — вытесняемых ионов. Содержащиеся в растворе ионы не одинаково извлекаются ионитами, что связано с величиной их электрохимической подвижности.

Если вытесняющий ион обладает большей подвижностью, чем вытесняемый, то обмен ионов протекает полнее и ионит характеризуется заметной величиной обменной емкости по вытесняющему иону. Напротив, если в растворе присутствует менее подвижный ион, чем в ионите, процесс обмена ионов замедляется и обменная емкость ионита по этому иону снижается.

При содержании в исходном растворе ионов с различными величинами подвижности, как правило, в фильтрат проскакивает первым тот, который обладает меньшей величиной подвижности.

Если в сточной жидкости содержатся ионы с резко различными величинами подвижности, то к моменту проскока в фильтрат иона с большей величиной подвижности ион с меньшей подвижностью оказывается практически полностью вытесненным из ионита. Следовательно, если в воде присутствует радиоактивный ион, имеющий большую подвижность и неактивный другой ион с малой величиной подвижности, то ионообменный фильтр после проскока в фильтрат стабильного иона в течение некоторого времени можно еще не ставить на регенерацию; если неактивный ион содержится в макроколичествах, фильтр может работать еще длительное время до проскока радиоактивного иона.

При содержании в воде ионов с близкими величинами подвижности разрыв во времени между проскоками обоих ионов оказывается незначительным, причем чем меньше различие в величинах подвижности ионов, тем меньше разрыв во времени проскока. Таким образом, если между подвижностями радиоактивного и стабильного ионов различие невелико, то даже в случае большей подвижности радиоактивного иона фильтр следует ставить на регенерацию сразу же после проскока в фильтрат стабильного иона.

Для очистки жидкости от радиоактивных загрязнений катионит обычно используется в Н-форме, а анионит в ОН-форме. Применение катионита в Н-форме объясняется тем, что некоторые изотопы находятся в ионной форме только при пониженных pH (не выше 2,5). Вода, проходя через Н-катионит, подкисляется верхними его слоями до pH 2—3, вследствие чего практически все радиоизотопы (за исключением циркония и ниобия) переходят в ионное состояние и достаточно успешно извлекаются из воды нижними слоями загрузки. Кроме этого, подкисление воды необходимо также и потому, что аниониты (даже сильнощелочные) извлекают из нее анионы, особенно слабых кислот, только тогда, когда они присутствуют в растворе в виде кислот, а не солей.

Необходимо подчеркнуть, что радиоактивные загрязнения обычно успешно извлекаются из воды, освобожденной от макрокомпонентов. Поэтому для достижения глубокой дезактивации может

потребоваться, чтобы установка состояла из двух и даже больше ступеней ионообменных фильтров. На первой ступени в основном вода освобождается от макрокомпонентов; на второй и, в случае необходимости, на последующих ступенях происходит основная дезактивация сточной жидкости. По данным зарубежных литературных источников, на двухступенчатой ионообменной установке может быть достигнут коэффициент дезактивации, равный 10^3.

Величина обменной способности ионитов зависит от ряда факторов и, прежде всего, таких, как вид вытесняющего иона (его сродства к иониту), скорость фильтрации, удельный расход регенерирующих веществ и их концентрация, pH очищаемой воды, концентрация извлекаемого из воды иона.

Для регенерации Н-катионитовых фильтров, предназначенных для очистки воды от радиоактивных загрязнений, рекомендуется применять азотную кислоту крепостью 4—6 н. (или 25,2—37,8%) в количестве 0,7 *м*^{3} раствора кислоты на 1 *м*^{3} катионита.

Для регенерации ОН-ионитовых фильтров используется едкий натр, удельный расход которого обычно составляет около 2 *г-экв* на 1 *г-экв* извлекаемых из воды анионов; крепость раствора едкого натра 3—4%.

На величину рабочей обменной емкости влияет концентрация извлекаемых из воды радиоактивных ионов. Ионный обмен является разновидностью сорбции. Для сильно разбавленных (слабоконцентрированных) растворов справедлив закон распределения вещества между сорбентом и раствором, вследствие чего из таких растворов ионит может извлечь меньше вещества, чем из сильноконцентрированных. Поэтому для второй и последующих ступеней ионообменной установки рабочая обменная емкость ионитов должна быть уменьшена. Конкретно степень снижения емкости ионитов для этих ступеней должна устанавливаться опытным путем; для ориентировочных расчетов она может быть принята в 3—5 раз меньше рабочей обменной емкости фильтров первой ступени.

Рабочая обменная емкость фильтров первой ступени может быть принята: для катионита КУ-2 — 1200—1300 *г-экв/м*^{3}; для анионита АН-2Ф — 700—800 *г-экв/м*^{3} загрузки.

Регенерационные растворы ионитовых фильтров, достаточно концентрированные по активности, обычно направляются на выпаривание — операцию сложную и дорогостоящую. Вследствие этого при эксплуатации ионитовых установок следует стремиться к максимальному уменьшению объема отходов, идущих на выпаривание. Для этой цели на выпаривание следует направлять первые порции регенерационных отходов ионитовых фильтров, содержащие наибольшую концентрацию радиоактивных веществ. Последующие же порции регенерационных отходов и отмывочная вода должны направляться на повторное использование.

Выпаривание. Выпаривание как самостоятельный способ обезвреживания радиоактивных стоков применяется для сточных вод с большим солесодержанием, когда метод ионного обмена оказы-

вается неприменимым, либо для сточных вод с высокой активностью. Здесь такие сточные воды не рассматриваются.

Выпаривание применяется также для уменьшения объема регенерационных отходов ионитовых фильтров, поскольку стоимость захоронения таких отходов очень велика.

Расчет выпарных установок производится по методам, изложенным в литературе по химической технологии.

Биологическая очистка

Радиоактивные сточные воды, кроме основного, радиоактивного загрязнения, могут также содержать органические вещества. Последние содержатся, например, в сточных водах от виварием — помещений с подопытными животными.

При дезактивации лабораторных помещений, оборудования, посуды, мебели, спецодежды (халатов, шапочек) в сточные воды также поступает значительное количество органических веществ, поскольку многие дезактивирующие растворы приготовляются с применением контакта Петрова, лимонной или щавелевой кислот, препарата «Новость» или ОП-7, трилона Б и т. п.

Наиболее эффективная очистка слабоактивных стоков достигается на ионитовых фильтрах. Установлено, что присутствующая в воде растворенная органика сорбируется ионообменными материалами, особенно анионитами, вследствие чего их обменная способность необратимо снижается, а сами фильтры выходят из строя. Поэтому при направлении на ионообменные фильтры таких стоков их необходимо предварительно освободить от растворенной органики. Это в основном может быть достигнуто на биологических очистных сооружениях.

Установлено, что керосиновый контакт плохо поддается биохимическому окислению. Его $БПК_{полн}$ составляет около 17% от ХПК. Керосиновый контакт оказывает токсическое действие на микроорганизмы в концентрациях, начиная со 100 *мг/л*. Биохимическая очистка сточной жидкости, содержащей керосиновый контакт, будет протекать надежней, если его концентрацию ограничить 50 *мг/л*. При концентрации керосинового контакта, превышающей указанную величину, воду следует предварительно разбавить, например, бытовой водой.

Щавелевая и лимонные кислоты не токсичны для микроорганизмов, осуществляющих биологическую очистку, в достаточно больших концентрациях.

Так, при постепенном повышении концентрации щавелевой кислоты до 2000 *мг/л* нарушений в очистке воды не наблюдалось Поскольку нейтрализованные водные растворы щавелевой кислоты не токсичны для микроорганизмов, можно предполагать, что и более высокие концентрации ее не нарушат процессов биохимической очистки. По-видимому, концентрация щавелевой кислоты в сточных водах, направляемых на биологическую очистку, будет определяться величиной $БПК_{полн}$.

Как известно, для биологических сооружений принимается, что сточная жидкость должна иметь: при очистке на биофильтрах $БПК_{полн}$ =500 *мг/л*, а при очистке на аэротенках — 1000 *мг/л* O_2. Поскольку $БПК_{полн}$ 1 *мг* щавелевой кислоты равна примерно 0,1 *мг*/O_2, допустимая концентрация щавелевой кислоты в сточной жидкости, поступающей на биофильтры, должна составлять 500 : 0,1 = 5000 *мг/л*, а поступающей на аэротенки — 1000 : 0,1 = = 10000 *мг/л*.

Что касается лимонной кислоты, то ее концентрация, не вредящая биологической очистке, оказывается несколько ниже, чем для щавелевой кислоты. В опытах по очистке воды на моделях биофильтров было установлено, что при 1000 *мг/л* цитратов их концентрация снижалась на 60—70%, а при повышении их концентрации до 2000 *мг/л* — только на 40—60%.

Исходя из допустимых нагрузок по БПК, концентрация лимонной кислоты в сточных водах, идущих на биофильтры, не должна превышать 1250 *мг/л*, а на аэротенки — 2500 *мг/л*. Допустимая концентрация цитратов может быть в два раза большей.

Порошок «Новость» не токсичен для развития сапрофитных бактерий в достаточно больших концентрациях — до 500 *мг/л*. Однако вследствие того, что он придает воде пенообразующие свойства, его концентрацию ограничивают 100 *мг/л*.

В сточных водах может присутствовать такое органическое вещество, как обычное жировое мыло. Оно не токсично и поэтому его концентрацию ограничивают только величиной, допустимой для сооружений $БПК_{полн}$. Так как $БПК_{полн}$ 1 *мг* 60-процентного мыла равно примерно 1 *мг* O_2, допустимая концентрация мыла должна составлять при очистке воды на биофильтрах — 500 *мг/л*, а на аэротенках — 1000 *мг/л*.

Что касается таких препаратов, как ОП-7 и ОП-10, то их допустимая концентрация будет равна: для аэротенков на полную очистку — 10 *мг/л*, для аэротенков на неполную очистку — 20 *мг/л*; для биофильтров и полей фильтрации — 40 *мг/л*.

В заключение необходимо отметить, что некоторые применяемые при дезактивации органические вещества являются поверхностно-активными, вследствие чего при очистке воды, загрязненной ими, в аэротенках возникает бурное пенообразование, нарушающее нормальную работу аэротенков.

Учитывая, что количество сточных вод, загрязненных радиоактивными веществами, обычно невелико, очищать их от органических веществ следует на биофильтрах. Если же по каким-либо соображениям будет признано необходимым очищать их в аэротенках, следует предусматривать устройство надежной системы пеногашения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Buchenau K. Ableitung radioactiver Abwässer eines Isotopenlabors fü. Biologische Forschungen. Wasserwirtschaft — Wassertechnik. 1959 г. N 4.

2. Марей А. Н. Санитарная охрана открытых водоемов от загрязнения радиоактивными веществами. М., Медгиз, 1958.
3. Якимов Г. В. Очистка воды и сточной жидкости от радиоактивных изотопов. М., 1961.
4. Смирнов А. С. Очистка воды от радиоактивных веществ. Журнал Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева, том V. М., 1960.
5. Старик И. Е. Основы радиохимии. М-Л., Изд. АН СССР, 1959.
6. Amphlett C. B. Mc. Donald L. A. Equilibrium studies on natural ion-exchange minerals. I. Colsium and Strontium. J. Inorg. and Nuclear Chem. 1956, 2, N 5—6.
7. Рукхофт К. К., Сеттер А. Р. Биологические методы извлечения радиоактивных веществ. Сборник «Удаление радиоактивных отходов», Издание института научной информации М., АН СССР, 1956.
8. Gerevini T., Somigliane R. On the cesium removal by $MnO(OH)_2$ brom aqueous solutions. Energia nucl., 1959, 6, N 5.
9. Cowser K. E., Parker F. L. Soil disposal of radioactive wastes of ORNL: criteria and techniques of site selection and monitoring. Health Phys. 1958, 1, N 2.
10. Шкроб М. С., Прохоров Ф. Г. Водоподготовка и водный режим паротурбинных электростанций. М., Госэнергоиздат, 1961.
11. Свон Х. Г. Обработка радиоактивных отходов. «Ионообменная технология» под редакцией Ф. Находа и Д. Шуберта. М., Металлургиздат, 1959.
12. Ласкорин Б. Н., Смирнова Н. М., Гантман М. Н. Ионообменные мембраны и их применение. М., Госатомиздат, 1961.
13. Санитарные правила работы с радиоактивными веществами и источниками ионизирующих излучений. Утверждены Главным государственным санитарным инспектором СССР 25 июня 1960 г. № 333—60 и Председателем Государственного комитета Совета Министров СССР по использованию атомной энергии 21 июля 1960 г. М., Госатомиздат, 1960.
14. Каныгина А. В., Зайцева А. Ф., Репина Е. Г., Жогова В. М., Шуртакова М. А. Предварительная биохимическая очистка радиоактивных сточных вод. М., ВНИИводгео, 1961.
15. Указания по проектированию наружной канализации промышленных предприятий. Часть I. М., Госстройиздат, 1961, СН 173—61.
16. Жуков А. И., Монгайт И. Л. Родзиллер И. Д. Канализация промышленных предприятий. М., Госстройиздат, 1962.
17. Лукиных Н. А. и др. Влияние синтетических поверхностно-активных веществ на очистку сточных вод. М., Изд. Мин. коммун. хоз. РСФСР, 1956.
18. Каспальский А. А. Обезвреживание сточных вод, содержащих радиоактивные вещества. Журнал Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева, т. VI. 1961, N 2.
19. Nelson D. a. uth. Destruction of oxalic Acid by Achivated Sludge. Sew. and Ind. Wastes. vol 26. N 9, 1954.
20. Gloyna E. F. Radioactive contaminated laundry waste and its treatment I. Preliminary experiments with bacterial and yeost suspensions. II. Treatment by continuous flow over slimes Sewage and Ind. wastes. 1954, 26, N 6, N 7.

ПОДПИСНОЕ

Участникам совещания бесплатно