

УДК 628.316

Н.А. Кольчурина, В.В. Солнцев, В.И. ШуваловЗАО «Проектно-конструкторское предприятие Адсорбер»,
Пермь, Россия**Е.А. Тиньгаева**Пермский национальный исследовательский
политехнический университет, Пермь, Россия**ДЕФОСФАТАЦИЯ СТОЧНОЙ ВОДЫ**

Наиболее перспективным на данное время является комбинированный метод удаления фосфора из сточных вод, предполагающий сочетание процессов биологической очистки и химического осаждения. На станции КОС-50 для удаления фосфатов из сточной воды опробован метод очистки с применением в качестве коагулянта оксихлорида алюминия. Однако его реализация привела к накоплению в активном иле соединений алюминия. Предложено использовать для очистки сточных вод станции КОС-50 адсорбционный метод с применением в качестве адсорбента активного оксида алюминия (АОА). Гранулированный сорбент был испытан в динамических условиях. Для этих целей через колонну с АОА пропускали очищенные сточные воды станции КОС-50 с исходной концентрацией фосфат-ионов 1,5–2,4 мг/дм³. В результате сорбент отработал до проскока 254 ч. «Проскоковая» концентрация 0,2 мг/дм³ (по Р) соответствовала ПДК для водоемов рыбохозяйственного назначения. При этом емкость сорбента составила 21 мг/г по фосфат-иону (PO₄⁻³). Регенерация сорбента включала обработку 1%-ным раствором щелочи, отмывку водой и нейтрализацию 0,5%-ным раствором кислоты до pH 5,5–6,0. С учетом данных эксперимента на станции КОС-50 разработана и запущена в работу пилотная установка КОС-7П. В течение 3 фильтроциклов было очищено до уровня ПДК 260 м³ сточных вод станции КОС-50. Емкость сорбента по фосфатам составила 4,8–6,0 г/дм³. После регенерации емкость сорбента снижалась примерно на 20 %. Время фильтроцикла составило 15 сут.

Ключевые слова: дефосфатация, сорбент, активный оксид алюминия, сорбционная емкость, фильтроцикл, регенерация.

N.A. Kolchurina, V.V. Solntsev, V.I. Shuvalov

JSC "Engineering company Transorb", Perm, Russian Federation

E.A. Tingaeva

Perm National Research Polytechnic University,
Perm, Russian Federation

DEPHOSPHATION WASTEWATER

This work is devoted to the development of the method of phosphorus removal from wastewater. The most promising at this time is a combined method of removing phosphorus from wastewater involves a combination of biological treatment processes and chemical vapor deposition. At station CBS-50 for removing phosphates from waste water purification method was tested using as a coagulant aluminum oxychloride. However, its implementation has led to the accumulation of activated sludge aluminum compounds. It is proposed to use for the wastewater treatment station CBS-50 adsorption method using an adsorbent active aluminum oxide (AAO). Granular sorbent was tested under dynamic conditions. For these purposes, through the column with AOA passed effluent station CBS-50 with an initial concentration of phosphate ions 1.5-2.4 mg / dm³. As a result, the sorbent has worked 254 hours before breakthrough. "Proskokovaya" concentration of 0.2 mg / dm³ (at P) corresponds to the MPC for fishery ponds. When this sorbent capacity was 21 mg / g phosphate ion (PO₄⁻³). Regeneration of the sorbent included treatment with 1 % alkali solution, washing with water and neutralization with 0.5 % acid solution to pH 5.5-6.0. In view of the experimental data on the station CBS-50 has been developed and put into operation a pilot plant CBS-7P. After working for three cycles with the following results. During the filtration cycle 3 was cleared to the level of MAC 260 m3 of sewage station CBS-50. The capacity of the sorbent Phosphate was 4,8-6,0 g / dm³. After regeneration of the sorbent capacity decreases by about 20 %. Filtration cycle time was 15 days.

Keywords: *dephosphation, sorbent, active aluminium oxide, sorption capacity, the filtration cycle, regeneration.*

В сточных водах станции КОС-50 в диапазоне pH 7-8 преобладают ионы PO₄⁻³. Соединения трехзамещенных фосфатов с двух- и трехвалентными катионами являются труднорастворимыми.

В процессе биологической очистки концентрация фосфат-ионов в очищенной сточной воде снижается, однако их содержание составляет 0,3–1,0 мг/дм³ (по фосфору), что превышает значения ПДК (0,2 мг/дм³) для водоемов рыбохозяйственного назначения в 1,5–5 раз. В настоящее время известны физические, физико-химические, биологические и комбинированные методы удаления фосфора из сточных вод [1–9]. Из перечисленных методов наиболее перспективным является комбинированный, сочетающий процессы биологической очистки сточной жидкости от фосфора с его последующим химическим осаждением.

На станции КОС-50 для удаления фосфатов из сточной воды было опробовано химическое осаждение с применением в качестве коагулянта оксихлорида алюминия. Применение данного метода очистки в течение трех месяцев привело к накоплению алюминия в активном иле и, соответственно, к ухудшению биоценоза.

Представлялось целесообразным рассмотреть возможность сорбции фосфат-ионов минеральными веществами в активном иле.

В лабораторных условиях опробован альтернативный метод дефосфатации – сорбция фосфатов из сточной воды со станции КОС-50 фильтрующим материалом – активным оксидом алюминия (АОА)*.

Образец ОАО представлял собой гранулированный материал белого цвета с частицами в виде экструдатов, с пористой поверхностью. Насыпная плотность сорбента 530 г/дм³, диаметр гранул 1,1–1,3 мм, длина экструдатов 3,0–6,0 мм. (Сорбент имеет разрешительные документы на применение в водоочистке в Российской Федерации.)

Сорбционная активность сорбента определялась по фосфат-иону PO_4^{-3} .

Исследования проводились на сточной очищенной воде со станции КОС-50 в динамических условиях:

- диаметр колонки – 21 мм;
- высота слоя сорбента – 250 мм;
- объем загрузки – 86 см³;
- объемная скорость фильтрования – 9,5 см³/мин, что соответствовало времени контакта зерен сорбента с загрязнениями в воде при скорости фильтрования 6,5 м/ч. Исходная концентрация фосфат-ионов составляла 1,5–2,4 мг/дм³ (по фосфору – 0,49–0,78 мг/дм³).

* ГОСТ 8136. Оксид алюминия активный. Технические условия. М.: Изд-во стандартов, 2004. 8 с.

Результаты испытаний сорбента АОА:

емкость по фосфат-иону (PO_4^{-3}) 21 мг/г

емкость по фосфору (P) 6,8 мг/г

Время, отработанное сорбентом до «проскоковой» концентрации 0,2 мг/дм³ (по P), т.е. до ПДК для водоемов рыбохозяйственного назначения, составило 254 ч.

Регенерация сорбционной способности материала включала в себя следующие стадии:

- 1) обработка 1%-ным раствором щелочи;
- 2) отмывка водой;
- 3) нейтрализация 0,5%-ным раствором кислоты до pH 5,5–6,0.

Результаты проведенных исследований показали, что применение в качестве сорбента активного оксида алюминия позволяет провести очистку сточных вод от фосфат-ионов до уровня ПДК.

Для реализации сорбционной технологии дефосфатации с учетом полученных данных в лабораторных исследованиях на станции КОС-50 была смонтирована и запущена в работу пилотная установка КОС-7П. Установка отработала три фильтроцикла. Результаты, полученные при работе пилотной установки, представлены в таблице.

Результаты работы установки КОС-7П

Фильтроцикл	Объем обработанной воды, м ³	Концентрация фосфат-ионов, мг/дм ³		Емкость сорбента, г/дм ³	Время работы, сут.
		вход	выход		
I	114	2,2–4,1	0,02–0,6	6,0	15
II	86	1,7–3,0	0,02–0,57	4,8	12
III	60	5,9–8,2	0,04–0,61	3,7	9

На регенерацию ОАО в трех фильтроциклах израсходовано 90 дм³ щелочного раствора, 20 дм³ кислотного раствора и 1000 дм³ промывных вод. По результатам работы пилотной установки можно отметить, что продолжительность фильтроцикла зависит от исходной концентрации фосфатов в сточной воде и от величины емкости сорбционной загрузки. Также полученные результаты показали, что сорбирующая способность фильтроматериала снижается с каждым новым

филтровоциклом на 20–23 %. Первоначальная емкость поглощения сорбента составила 6 г/дм³ по фосфатам. После первой регенерации емкость снизилась на 20 %, после второй – на 23 %.

С целью установления причин неполного восстановления сорбционной способности АОО после обработки по сточной воде были выполнены термогравиметрические исследования и проведен анализ пористой структуры исходного, обработанного и регенерированного образцов сорбента. Анализы образцов выполнялись в Пермском национальном исследовательском политехническом университете. Определение удельной поверхности и пористости производились на анализаторе Quantachrom NOVA 1200e, термогравиметрический анализ – на приборе синхронного термического анализа NETZSCH «STA 449C Jupiter».

По результатам анализов установлено:

1) удельная площадь поверхности (по методу БЭТ) и суммарный объем пор (по методу ВЖН) фильтроматериала после регенерации снижается на 16 % по отношению к исходному;

2) на термограмме в интервале температур 206–293 °С потеря массы соответствует удалению органического соединения, оставшегося на фильтроматериале после выполнения регенерации.

Заключение

Применение технологии сорбционной очистки сточных вод от фосфатов с использованием сорбента – активного оксида алюминия – может иметь практическое значение при условии максимально возможного восстановления сорбционной емкости поглощения фосфатов после регенерации. Расчетное время фильтровоцикла образца АОО по дефосфатации сточных вод в реальных условиях эксплуатации КОС-50 до регенерации составит примерно 15 сут.

Список литературы

1. Жмур Н.С. Технологические и биохимические процессы очистки сточных вод. – М.: АКВАРОС, 2003. – 512 с.
2. Мешенгиссер Ю.М. Ретехнологизация сооружений очистки сточных вод. – М.: Вокруг цвета, 2012. – 211 с.
3. Методы доочистки сточных вод от фосфатов / Ю.М. Дедков, М.А. Коничев, С.Ю. Кельина // Водоснабжение и санитарная техника. – 2003. – № 11. – С. 25–32.

4. Дефосфатизация биологически очищенных сточных вод / Н.С. Серпокрялов, Е.В. Вильсон, В.А. Куделич, Л.Ю. Черникова // Изв. вузов. Строительство. – 2001. – № 4. – С. 93–99.
5. Яковлев С.В., Воронов Ю.В. Водоотведение и очистка сточных вод. – М.: Изд-во АСВ, 2002. – 704 с.
6. Разумовский Э.С., Залетова Н.А. Удаление биогенных элементов из городских сточных вод // Водоснабжение и санитарная техника. – 1991. – № 6. – С. 28–30.
7. Существующие методы контроля работы очистных сооружений канализации / Г.Т. Амброзова, В.А. Гвоздев, О.М. Меркель, Т.А. Бойко // Изв. вузов. Строительство. – 2003. – № 2. – С. 86–90.
8. Жмур Н.С. Интенсификация процессов удаления соединений азота и фосфора из сточных вод. – М.: АКВАРОС, 2001. – 94 с.
9. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. – Л.: Химия, 1982. – 168 с.

References

1. Zhmur N.S. Tekhnologicheskie i biokhimicheskie protsessy ochistki stochnykh vod [Technological and biochemical processes of wastewater treatment]. Moscow: AKVAROS, 2003. 512 p.
2. Meshengisser Ju.M. Retekhnologizatsiya sooruzhenij ochistki stochnykh vod [Retekhnologizatsiya wastewater treatment plants]. Moscow: Vokrug tsвета, 2012. 211 p.
3. Dedkov Ju.M., Konichev M.A., Kel'ina S.Ju. Metody doochistki stochnykh vod ot fosfatov [Methods for post-treatment of wastewater from phosphate]. *Vodosnabzhenie i sanitarnaya tekhnika*, 2003, no. 11, pp. 25–32.
4. Serpokrylov N.S., Vil'son E.V., Kudelich V.A., Chernikova L.Ju. Defosfatizatsiya biologicheskii ochishchennykh stochnykh vod [Dephosphatation biologically treated wastewater]. *Izvestiya vuzov. Stroitel'stvo*, 2001, no. 4, pp. 93–99.
5. Jakovlev S.V., Voronov Ju.V. Vodootvedenie i ochistka stochnykh vod [Sewage and wastewater treatment]. Moscow: ASV, 2002. 704 p.
6. Razumovskij E.S., Zaletova H.A. Udalenie biogennykh elementov iz gorodskikh stochnykh vod [Removal of nutrients from municipal wastewater]. *Vodosnabzhenie i sanitarnaya tekhnika*, 1991, no. 6, pp. 28–30.
7. Ambroзова G.T., Gvozdev V.A., Merkel' O.M., Bojko T.A. Sushchestvuyushchie metody kontrolya raboty ochistnykh sooruzhenij

kanalizatsii [Existing methods of monitoring the work of sewage treatment facilities]. *Izvestiya vuzov. Stroitel'stvo*, 2003, no. 2, pp. 86–90.

8. Zhmur N.S. Intensifikatsiya protsessov udaleniya soedinenij azota i fosfora iz stochnykh vod [Intensification of removing nitrogen and phosphorus from wastewater]. Moscow: AKVAROS, 2001. 94 p.

9. Smirnov A.D. Sorbtionnaya ochistka vody [Sorptions water treatment]. Leningrad: Khimiya, 1982. 168 p.

Получено 13.08.2015

Об авторах

Кольчурина Наталья Александровна (Пермь, Россия) – ведущий инженер-технолог ЗАО «Проектно-конструкторское предприятие Адсорбер» (614107, г. Пермь, ул. Левченко, 1; e-mail: ads@adsorber.ru).

Солнцев Владислав Васильевич (Пермь, Россия) – кандидат технических наук, старший научный сотрудник, заместитель генерального директора по НИОКР ЗАО «Проектно-конструкторское предприятие Адсорбер» (614107, г. Пермь, ул. Левченко, 1; e-mail: solntcev@adsorber.ru).

Шувалов Владимир Иванович (Пермь, Россия) – технический директор ЗАО «Проектно-конструкторское предприятие Адсорбер» (614107, г. Пермь, ул. Левченко, 1; e-mail: ads@adsorber.ru).

Тиньгаева Елена Александровна (Пермь, Россия) – кандидат химических наук, доцент кафедры химии и биотехнологии Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29; e-mail: teengaeva@mail.ru).

About the authors

Nataliya A. Kolchurina (Perm, Russian Federation) – Leading engineer-technologist of JSC “Engineering company Transorb” (1, Levchenko str., 614107, Perm, Russian Federation; e-mail: ads@adsorber.ru).

Vladislav V. Solntsev (Perm, Russian Federation) – Ph.D. in Technical Sciences, Deputy General Director for R & d JSC “Engineering company Transorb” (1, Levchenko str., 614107, Perm, Russian Federation; e-mail: solntcev@adsorber.ru).

Vladimir I. Shvalov (Perm, Russian Federation) – Technical Director of JSC “Engineering company Transorb” (1, Levchenko str., 614107, Perm, Russian Federation; e-mail: ads@adsorber.ru).

Elena A. Tingaeva (Perm, Russian Federation) – Ph.D. in Chemical Sciences, Associate Professor, Department of Chemistry and Biotechnology Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., 614990, Perm, Russian Federation; e-mail: teengaeva@mail.ru).