

ВОДОСНАБЖЕНИЕ, КАНАЛИЗАЦИЯ, СТРОИТЕЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ ОХРАНЫ ВОДНЫХ РЕСУРСОВ

DOI 10.15593/2409-5125/2017.02.11

УДК 628.316

Е.О. Петухова, О.И. Ручкина

Пермский национальный исследовательский политехнический университет

ДЕФОСФОТАЦИЯ СТОЧНЫХ ВОД

Повышенное содержание фосфора в воде водоемов является основной причиной их эвтрофикации. Актуальность проблемы извлечения фосфатов из сточных вод состоит в том, что фактические концентрации сбросов по фосфору значительно превышают установленные ПДК для рыбохозяйственного водоема, когда большинство водоемов Российской Федерации таковыми являются.

В статье определены источники попадания соединений фосфора в водные объекты, проведен анализ данных качественного состава хозяйственно-бытовых стоков и сравнение требований к очистке сточных вод для различных стран мира, а также представлен сопоставительный анализ среднегодовых концентраций фосфора в сточных водах на выходе из очистных сооружений разных городов России. Основное внимание обращается на изучение методов дефосфотации сточных вод и эффективность их использования. Каждый из описанных способов по-своему действует на удаление фосфатов из стоков за счет применения особых реагентов и их физических свойств.

Ключевые слова: сточные воды, эвтрофикация, биогенные элементы, фосфор, дефосфотация, адсорбция, магнитное поле, кристаллизация, биогальванический метод очистки сточных вод.

Биогенные элементы – вещества, постоянно находящиеся в составе организмов и выполняющие конкретные биологические функции. Кислород, водород, углерод, фосфор, азот, сера, кальций, натрий, калий, хлор являются жизненно необходимыми биогенными элементами. Все указанные элементы играют ключевую роль в биологических процессах, которые происходят в окружающем нас мире, в том числе и в воде водоемов.

В практике очистки сточных вод выделяют два основных биогенных элемента: фосфор (P) и азот (N₂) [1].

Петухова Е.О., Ручкина О.И. Дефосфотация сточных вод // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Прикладная экология. Урбанистика. – 2017. – № 2. – С. 123–141. DOI: 10.15593/2409-5125/2017.02.11

Petukhova E.O., Ruchkinova O.I. Dephosphorization of wastewater. PNRPU. Applied ecology. Urban development. 2017. No. 2. Pp. 123-141. DOI: 10.15593/2409-5125/2017.02.11

Проанализируем механизм влияния фосфора как биогенного вещества на санитарно-эпидемиологическое состояние водоемов и источников водоснабжения, поскольку именно этот элемент является лимитирующим фактором эвтрофикации. Извлечение и удаление биогенных веществ из стоков в настоящее время является одной из важных и актуальных проблем при выборе элементов, составляющих технологическую схему очистки сточных вод. В связи с этим возникает задача более эффективной очистки стоков от соединений фосфора.

Целью работы является обзор факторов, обуславливающих явление эвтрофикации, и методов дефосфотации, задача которых – перевод растворенного фосфора в нерастворимые соединения или неразлагающуюся форму, которую можно отделить в процессе разделения системы, и эффективности способов извлечения фосфатов из сточных вод.

Рассматриваемый биогенный элемент фосфор является одним из основополагающих составных компонентов стоков, нахождение и содержание которого в коммунальных или близких к ним по составу хозяйственно-бытовых водах фиксируется ежечасно. Фосфор в сточных водах находится в составе органических соединений (органический фосфор), полифосфатов (P_2O_5) и ортофосфатов (PO_4).

Установлено, что именно биогенные элементы, поступающие в воду водоемов, являются фактором развития в них водорослей, вызывающих эвтрофикацию. Данное явление – результат и естественного старения водоема, и антропогенных воздействий на него.

Механизм возникновения эвтрофикации водоемов заключается в следующем. При растворении минералов и органических веществ водоем поэтапно заполняется наносами и обогащается биогенными веществами – различными водорослями, которые представляют собой отдельные клетки, их скопления или нити, находящиеся возле зеркала воды или прямо на ней, что способствует развитию планктона, а следовательно, помутнению воды, отмиранию бентосной растительности, обеспечивающей питание и убежище водным жителям, невозможности протекания процесса фотосинтеза, уменьшению содержания растворенного кислорода в воде.

Загрязнение водных бассейнов вызвано повышением их биологической продуктивности за счет увеличения в них содержания биогенных веществ, особенно азота и фосфора. Умножение до конкретного уровня первичной продукции (бентосные растения и фитопланктон) создает фундамент роста и развития более богатой кормовой базы водных жителей, благоприятствует увеличению их количественного состава и, следовательно, ухудшению качества воды по причине ее «цветения», уменьшения

прозрачности и концентрации в ней кислорода. Таким образом, высокая степень загрязнения и эвтрофикации водоемов приводит к замору рыбы и других гидробионтов.

Эвтрофикация, вызванная антропогенными воздействиями, обусловлена, чаще всего, сбросом биогенных элементов со сточными водами и поверхностным стоком и различается с естественным загрязнением водоема высокой скоростью процесса.

Биогенные элементы попадают в воду и влекут за собой ее загрязнение и интенсивное развитие и формирование фитопланктона, вызывающее цветение водоема. Под «цветением» воды понимают усиленное развитие и совершенствование водорослей, в результате чего микроорганизмы в силу своей повальности становятся заметными и придают воде различную окраску.

Под воздействием эвтрофикации, заиливания и загрязнения водных объектов существенно изменяются и искажаются биологические показатели воды, возрастает видовое разнообразие ее обитателей, а при росте количественного состава и биомассы высших водных растений уменьшается их видовой состав. В тканях и клетках водных обитателей аккумулируются тяжелые металлы, нефтепродукты и другие токсичные и опасные вещества. Фауна водных объектов существенно изменяется: многие организмы перестают существовать; уменьшается качественный и количественный состав рыбы, в том числе и ценной; в силу интенсивного размножения паразитирующих организмов ухудшается санитарно-эпидемиологическая ситуация; усиливаются заболевания водных обитателей. Во время «цветения» концентрация водорослей достигает величины 1–5 млн клеток в 1 мл или 1000–5000 млрд в 1 м³ воды, которая обретает вид зеленого бульона.

Естественное старение водных объектов тоже является его эвтрофикацией – составляющей частью естественного биологического процесса – сукцессией. Однако доказано, что антропогенное воздействие и вмешательство в жизнь водоемов приводит к подобным последствиям только за несколько десятилетий, поэтому принято говорить об антропогенной эвтрофикации, противопоставляя ее естественной [1].

Для того чтобы противостоять эвтрофикации водных объектов или контролировать и поддерживать состояние водоема, необходимо выявить причины и источники попадания в водные объекты соединений фосфора.

Выделяют следующие причины поступления биогенных элементов в водоемы:

- деятельность человека, направленная на загрязнение почвенного слоя, а именно применение интенсивных методов агрохимии полей (использование минеральных, органических удобрений);

- формирование водохранилищ, занимающих большие площади и не имеющих достаточных протоков;
- образование новых потоков воды, в основном тех сточных вод, которые содержат большое количество соединений фосфора;
- развитие и строительство промышленного, сельскохозяйственного и животноводческого производств, повсеместное применение моющих средств, обуславливающих увеличение объемов стоков, содержащих биогенные элементы;
- образование ливневых водных потоков с малыми концентрациями биогенных элементов (поскольку поступление ливневого стока в водные объекты считается кратковременным, то строгих требований по извлечению биогенных веществ не предъявляют).

Для уменьшения нагрузки по загрязняющим веществам и различным примесям на водные объекты необходимо предотвращать или устранять поступление биогенных элементов в стоки, либо интенсифицировать очистку сточных вод от этих загрязнений.

Хозяйственно-бытовые стоки – основной и преобладающий источник попадания соединений фосфора в водоемы. Для данного вида сточных вод фосфаты являются преобладающей и неотъемлемой частью загрязняющих веществ, которые содержат фосфор как результат жизнедеятельности человека (30–50 % фосфора поступает с хозяйственно-фекальными стоками) и широкого использования синтетических моющих средств (50–70 %), что является и основной причиной поступления в стоки СПАВ, в составе которых содержатся полифосфаты. Кроме того, источником фосфора в стоках являются отходы производственного и коммерческого использования фосфатов, мусор, сточные воды заводов, производящих фосфор, которые сбрасываются в городскую канализационную сеть города [1–3].

Ливневые же стоки в меньшей степени содержат соединения фосфатов.

Наиболее встречающимися формами, в которых фосфор содержится в сточных водах, являются органические соединения, ортофосфаты и полифосфаты, которые могут гидролизироваться до ортофосфата, что составляет 70–90 % от общего количества. Остальной фосфор входит в состав органики.

Большинство находящихся в сточной воде соединений фосфора растворимы и в очень небольшом количестве выводятся при помощи простого отстаивания. В условиях биологической очистки фосфор удаляется в результате биохимических процессов, однако рассматриваемого нами биогенного элемента в воде содержится больше, чем необходимо для протекания биохимического процесса. Таким образом, на первичной и вто-

ричной стадиях очистки стоков фосфор удаляется приблизительно на 20–30 %, и содержание его в очищенных стоках существенно превышает нормативные концентрации. Практика показывает, что далеко не все городские коммунальные очистные сооружения обладают технологиями по удалению фосфатов из сточных вод, поэтому необходимо вести исследования и разработку новых решений и технологий, позволяющих удалять из хозяйственно-бытовых стоков биогенные элементы [1].

Исходя из вышеизложенного, рассматривая проблему поступления биогенных веществ в водоемы в общем и анализируя биологическое состояние водоемов и качество очищенных стоков, сбрасываемых в водные объекты, можно прийти к заключению, что все-таки основным источником попадания биогенных элементов в воду водоемов являются недоочищенные бытовые и дождевые сточные воды, а также неочищенные производственные стоки, сбрасываемые промышленными предприятиями непосредственно в водоемы. Значительная часть фосфора поступает в водные объекты с сельскохозяйственных полей, а также от животноводческих комплексов (к примеру, в 1 т навоза содержится 2,5 кг фосфатов (по P_2O_5)) [2, 3].

Степень и качество очистки сточных вод тесно связаны с концентрациями загрязнений и биогенных элементов, поступающих на очистку, с составом стоков.

Важно сказать о том, что существует ощутимое различие качественного состава хозяйственно-фекальных сточных вод для различных стран мира. Основными причинами подобного различия являются принятые и эксплуатируемые системы водоотведения сточных вод, нормы водоотведения и количество загрязняющих веществ на одного жителя в разных странах, климатические условия и т.д. В табл. 1 представлены сведения о составе и количестве загрязнений в стоках на одного условного жителя в ряде стран мира. Например, в Российской Федерации количество загрязняющих веществ на одного жителя определяется в соответствии с СП 32.13330.2012 (табл. 19). Сравнивая и сопоставляя приведенные концентрации, важно отметить, что в Египте, Италии, Турции и России установлены наиболее жесткие требования по всем показателям.

В табл. 2 приведены специфические качественные показатели сточных вод Москвы и ряда стран Западной Европы. Анализируя приведенные данные, невозможно не обратить внимание на существенное различие в концентрациях содержащихся элементов в сточных водах, поступающих на московские (как и во многих крупных городах России) очистные станции и на станции аэрации Западной Европы и других стран, в том числе

США, Японии. Поэтому по основным компонентам загрязнений хозяйственно-бытовые стоки могут быть разделены на три группы, а именно концентрированные, средние и слабые жидкости, различающиеся концентрациями входящих в них загрязнений и примесей, основные характеристики которых описаны в табл. 3.

Таблица 1

Количество загрязняющих веществ в сточных водах на одного жителя в странах мира, кг/(чел.·год) [4]

Страна	БПК	Взв. вещества	Общий азот	Общий фосфор
Дания	20–25	30–35	5–7	1,5–2
Бразилия	20–25	20–25	3–5	0,6–1
Египет	10–15	15–25	3–5	0,4–0,6
Германия	18–22	30–35	4–6	1,2–1,6
Индия	10–15	–	–	–
Италия	18–22	20–30	3–5	0,6–1
Швеция	25–30	30–35	4–6	0,8–1,2
Турция	10–15	15–25	3–5	0,4–0,6
США	30–35	30–35	5–7	1,5–2
Россия*	14,6	23,7	2,9	1,2

*По табл. 19 СП 32.13330.2012 единицы измерения загрязняющих веществ переведены из г/(чел.·сут) в кг/(чел.·год).

Таблица 2

Качественные показатели состава сточных вод, поступающих на очистные станции Москвы и стран Западной Европы [4]

Показатель	Очистные станции		
	Курьяновская	Люберецкая	западноевропейских стран
БПК ₅ , мг/л	163–203	135–176	300–350
NH ₄ , мг/л	21,2–25,7	25,7–34,8	30–50
Азот общий, мг/л	38–44	30–38	50–80
Соотношение БПК ₅ /N	4,3–4,6	4,5–4,6	6–7
Фосфаты, мг/л	1,72–2,48	2,28–3,38	7–10
Фосфор общий, мг/л	4,22–6,0	3,99–8,86	10
Соотношение БПК ₅ /P	33,8–35,3	19,9–33,8	30

В Российской Федерации антропогенное воздействие на водоемы отчетливо проявилось в начале 1970-х гг. Это обусловлено более поздним повсеместным распространением синтетических моющих средств в быту по сравнению со странами Европы и Америки, а также наличием больших водных объектов [1].

Таблица 3

Классификация бытовых сточных вод [4]

Параметр	Ед. изм., мг/л	Хозяйственно-бытовые сточные воды		
		концентрированные	средние	слабые
БПК _{полн}	мг O ₂ /л	530	230	150
БПК ₅	мг O ₂ /л	350	150	100
ХПК	мг O ₂ /л	740	320	210
Общий азот	мг N/л	80	30	20
Аммонийный азот NH ₄	мг NH ₄ /л	50	18	12
Нитрит NO ₂ ⁻	мг NO ₂ /л	0,1	0,1	0,1
Нитрат NO ₃ ⁻	мг NO ₃ /л	0,5	0,5	0,5
Органический азот	мг/л	30	12	8
Общий фосфор	мг P/л	23 (14)*	10 (6)	6 (4)*
Ортофосфаты	мг P/л	14 (10)	6 (4)	4 (3)
Полифосфаты	мг P/л	5 (0)	2 (0)	11 (0)
Органические фосфаты	мг P/л	4 (4)	2 (2)	1 (1)

* Цифры в скобках для тех районов, где используются моющие средства без фосфатов [4].

Количество фосфатов, поступающих в городскую канализационную сеть от промышленных и коммерческих предприятий города, может изменяться в широких пределах и зависит от количественных и качественных характеристик производственных стоков. Содержание фосфора в городских сточных водах зависит от уровня жизни населения, степени урбанизации и уровня индустриального развития. На состав городских стоков в значительной степени влияют изменение в потреблении воды абонентами, инфильтрация и эксфильтрация. Концентрированные стоки наблюдаются при низком водопотреблении и/или небольшом объеме инфильтрации. Разбавленные стоки, наоборот, являются результатом высокого водопотребления и значительного объема инфильтрации [2, 5].

В табл. 4 приведены требования к очистке сточных вод в странах Евросоюза, России и Украины. Из предоставленных в таблице данных видно, что российские требования являются самыми жесткими. Украина по выставленным нормативам для содержания соединений фосфора в стоках располагает между Евросоюзом и Россией [1].

Известно, что принятые и установленные предельно допустимые концентрации загрязняющих веществ (ПДК) [6–8] относятся к расчетному створу водного объекта, находящемуся ниже по течению водного потока на расстоянии 500 м от места сброса очищенных сточных вод, что является немаловажной особенностью нормирования загрязняющих веществ и примесей в Российской Федерации.

Таблица 4

Требования к очистке городских сточных вод

Показатель	Евросоюз		Россия		Украина	
	Место контроля	Концентрация, мг/л	Место контроля	Концентрация, мг/л	Место контроля	Концентрация, мг/л
БПК	Сточные воды	БПК ₅ = 25	Хозяйственно-питьевые и рыбохозяйственные водные объекты	БПК ₂₀ = 3	Сточные воды	БПК ₅ = 15
			Культурно-бытовые рекреационные водные объекты			
ХПК	Сточные воды	125	Хозяйственно-питьевые водные объекты	15	Сточные воды	80
			Культурно-бытовые рекреационные водные объекты			
Взвешенные вещества	Сточные воды	35	Культурно-бытовые/рекреационные и рыбохозяйственные водные объекты высшей и 1-й категории	0,25	Сточные воды	15
			Культурно-бытовые/рекреационные и рыбохозяйственные водные объекты 2-й категории			
Азот	X	N _{общий} = 15	Рыбохозяйственные водные объекты	NH ₄ = 0,39 NO ₂ = 0,02 NO ₃ = 9,1	Рыбохозяйственные водные объекты	NH ₄ = 0,39 NO ₂ = 0,02 NO ₃ = 9,1
	XX	N _{общий} = 10				
	X	P _{общий} = 2				
Фосфор	XX	P _{общий} = 1	Рыбохозяйственные водные объекты Олиготрофные	PO ₄ -P = 2,0 0,05 0,15 0,2	Отсутствует	Отсутствует
			Мезотрофные			
			Эвтрофные			

X – Сточные воды населенных пунктов до 100 тыс. жителей.

XX – Сточные воды населенных пунктов свыше 100 тыс. жителей.

В 1991 г. были установлены ПДК на содержание фосфатов в сточных водах. В последней редакции норм [7] введены в действие допустимые концентрации фосфатов для водных объектов различного уровня трофности: 0,2; 0,15 и 0,05 мг Р/л – для эвтрофных, мезотрофных и олиготрофных водоемов соответственно. Следовательно, российскими требованиями устанавливается достаточно высокий уровень совместного извлечения соединений азота и фосфора из городских сточных вод. Важно отметить, что очень многие водоемы в Российской Федерации считаются водоемами рыбохозяйственного водопользования и поэтому при проектировании новых и реконструкции действующих городских очистных сооружений санитарные органы требуют неукоснительного соблюдения и следования вышеуказанных нормативов, причем «Правилами охраны поверхностных вод» допускается очередность в выполнении и осуществлении мероприятий по достижению установленных показателей очистки [8].

В табл. 5 приведены сведения о среднегодовых концентрациях фосфора в сточных водах на выходе из очистных сооружений таких городов России, как Москва, Санкт-Петербург и Пермь за 2015–2016 гг.

Таблица 5

Качество сточных вод по фосфатам в городах России
в сравнении с нормативными требованиями

Очистные сооружения	Год	Нормативная концентрация, мг/л	Среднегодовая концентрация на выходе из сооружений, мг/л
Курьяновские очистные сооружения, г. Москва	2016 (I полугодие)	1,2 (культурно-бытовой) 0,2 (рыбохозяйственный)	1,28
Люберецкие очистные сооружения, г. Москва	2016 (I полугодие)	1,2 (культурно-бытовой) 0,2 (рыбохозяйственный)	1,38
Центральная станция аэрации, г. Санкт-Петербург	2015	Не более 0,5*	0,23
Юго-западные очистные сооружения, г. Санкт-Петербург	2015	Не более 0,5*	0,20
Биологические очистные сооружения, г. Пермь	2015	2,113	1,005

* Нормативы взяты с учетом российских требований и рекомендаций Хельсинкской комиссии.

Из приведенных данных видно, что наиболее жесткие нормативные требования характерны для стоков Санкт-Петербурга, поскольку их сброс осуществляется в Балтийское море, прямое отношение к которому имеет Финляндия, устанавливающая собственные требования и рекомендации на сброс сточных вод. Установлено, что с 28 июня 2011 г. Санкт-Петербург полностью выполняет рекомендации Хельсинкской комиссии по защите и сохранению качества воды Балтийского моря. На московских очистных сооружениях установленные нормативные требования по соединениям фосфора на выпуске схожи с классическими нормативами для очищенных городских сточных вод. Однако полученные концентрации фосфатов за первое полугодие 2016 г. не соответствуют нормативам, но в предыдущие года АО «Мосводоканал» в требуемые лимиты «укладывался». Наиболее «мягкие» требования среди приведенных предъявляются к сточным водам пермских очистных сооружений. Но необходимо отметить, что требования ПДК фосфатов не только выполняются, но и нормативная концентрация фосфора в два раза больше, чем среднегодовая на выходе из БОС. Следует обратить внимание на то, что степень очистки стоков по соединениям фосфора на пермских очистных сооружениях выше, чем на московских.

Анализируя предоставленные данные, можно сделать вывод о том, что очищенные стоки, сбрасываемые в водные объекты, по среднегодовым показателям соответствуют нормативным требованиям [9–11].

В табл. 6 представлены требуемые нормативные концентрации соединений фосфора на выпуске в водоем и среднегодовые концентрации фосфатов, полученные при очистке стоков и их сбросе, в г. Перми и ряде городов края. Приведены данные за 4 года с 2012 по 2015 г. включительно.

Самые жесткие требования предъявляются к сточным водам очистных сооружений ГБУЗ Пермского края «Краевой детский санаторий для больных туберкулезом». Наиболее «мягкие» требования предъявляются к стокам Березниковских очистных сооружений. Что интересно, в 2014 г. по сравнению с 2015 г. среднегодовая концентрация фосфатов на выходе была намного меньше, что может быть связано либо с увеличением численности населения и более высокой степенью благоустройства зданий, либо с сокращением количества используемых реагентов для удаления фосфора из стоков.

Интересно также то, что нормативные требования к стокам по фосфатам на Пермских очистных сооружениях (БОС) в 2014 г. были строже по сравнению с 2015 г., но степень очистки в 2015 г. несколько лучше, чем в 2014 г. Это связано с тем, что в 2014 г. компанией ООО «НОВОГОР-Прикамье» разработаны и согласованы с уполномоченными органами планы снижения

сбросов по всем выпускам сточных вод, в которые включены природоохранные мероприятия с поэтапной реализацией. Выполнение планов снижения сбросов позволит компании достигнуть экологического эффекта в виде улучшения качества сбрасываемых стоков до уровня установленных нормативов, а по ряду показателей – полной ликвидации сброса в водный объект.

Таблица 6

Качество сточных вод по фосфатам в г. Перми и городах Пермского края в сравнении с нормативными требованиями

Очистные сооружения	Год	Нормативные концентрации, мг/л	Среднегодовые концентрации на выходе из сооружений, мг/л
БОС г. Перми (р. Кама, Воткинское водохранилище)	2012	1,410	1,110
	2013	1,410	1,383
	2014	1,410	1,215
	2015	2,113	1,005
КОС правобережного района г. Березники (р. Кама, Камское водохранилище)	2012	3,790	2,460
	2013	3,790	2,198
	2014	3,790	1,958
	2015	3,790	2,360
ОС ГБУЗ Пермского края «Краевой детский санаторий для больных туберкулезом» (р. Тепанов Лог)	2012	Данные отсутствуют	Данные отсутствуют
	2013	1,293	0,186
	2014	1,293	0,430
	2015	1,293	0,654

По итогам 2015 г. планы снижения сбросов по всем выпускам сточных вод выполнены в полном объеме, что позволило предприятию ООО «НОВОГОР-Прикамье» оформить разрешение на сброс на 2016 г. в пределах лимитов – временные «повышенные» нормативы, которые в соответствии с действующим законодательством устанавливаются на период реализации планов снижения сбросов, при условии ежегодного подтверждения выполнения заявленных планами мероприятий.

Анализируя предоставленные данные, можно сделать вывод о том, что очищенные стоки, сбрасываемые в водные объекты, по среднегодовым показателям соответствуют нормативным требованиям [11].

К сегодняшнему дню изучено и разработано множество различных методов удаления фосфатов из стоков. Помимо всем известного биологического метода удаления соединений фосфора, основанного на помещении фосфорпоглощающих бактерий в строгую анаэробную и аноксидную зоны, где они испытывают стресс, а после в аэробной зоне бактерии начи-

нают интенсивно поглощать фосфор из сточных вод, существуют альтернативные способы извлечения фосфатов и уменьшения их содержания в стоках химические, физико-химические и биолого-химические методы.

В табл. 7 представлены достоинства и недостатки биологического извлечения фосфатов из сточных вод. Приведенные данные показывают, что этот метод наименее токсичен и в отличие от химических методов не вызывает повторного загрязнения воды реагентами [12].

Таблица 7

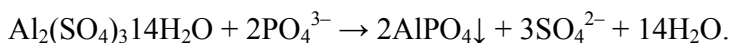
Преимущества и недостатки биологической очистки сточных вод от соединений фосфора

№ п/п	Преимущества	Недостатки
1	Обычно не требуется дозирование реагентов для удаления фосфора, что обеспечивает снижение эксплуатационных затрат по сравнению с химическим методом удаления фосфатов	Процесс не всегда идет стабильно, при отклонениях технологического режима для достижения неизменного качества очищенной воды по фосфору требуется резервная система дозирования реагента (солей железа или алюминия)
2	В очищенной сточной воде не увеличиваются концентрации солей металлов, входящих в состав реагентов, используемых при химическом удалении фосфора	Невозможность использования данного процесса при низких соотношениях $BPK_{полн}$ к $P_{общ}$ в поступающих на очистку сточных водах
3	Количество избыточного активного ила не увеличивается из-за дополнительного дозирования реагентов, как при химическом удалении фосфора	Для повышения эффективности протекания процесса биологического извлечения фосфора требуется (при недостаточном количестве легкоокисляемых органических соединений в поступающих сточных водах) дозирование дополнительного источника легкоокисляемого органического вещества (метанола, этанола, сахарозы и т.д.)
4	Не происходит повторного загрязнения тяжелыми металлами, как при химическом удалении фосфора	В зимнее время увеличивается вероятность и интенсивность процессов пенообразования

Несмотря на все достоинства биологического удаления фосфора, многочисленные экспериментальные исследования свидетельствуют о том, что этот метод позволяет снизить концентрацию фосфатов в хозяйственно-бытовых водах до значений 1,2–1,0 мг/л. Для биологического метода это предельные значения, обусловленные свойствами ила. Таким образом, биологическим методом невозможно достичь нормативной концентрации соединений фосфора в очищенной сточной воде, равной 0,2 мг/л.

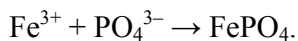
Существует много химических и физико-химических методов удаления фосфора. Рассмотрим эти методы, их преимущества и недостатки, а также сущность и механизм их влияния на биогенные элементы.

Химическая очистка сточных вод. Формирование мелкодисперсного осадка фосфатов коллоидной структуры происходит за счет взаимодействия ионов реагента с растворимыми в воде солями ортофосфорной кислоты. Одновременно с этим наблюдается образование осадка, состоящего из крупных хлопьев, которое обусловлено протеканием реакции химического реагента со щелочами, находящимися в воде. Сформированный осадок обуславливает процесс коагуляции мелкодисперсного осадка коллоидной формы фосфата и взвешенных веществ, а также адсорбирует небольшую часть органики, имеющей в своем составе фосфор, далее этот осадок удаляется из системы. В качестве реагентов применяются соли двух- и трехвалентных металлов. В качестве же коагулянтов в практике очистки стоков нашли широкое применение соли алюминия и железа, извести. При добавлении к сточным водам, содержащим в своем составе щелочи, сульфата алюминия можно наблюдать следующие реакции:

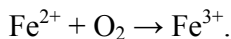


Хлопья осадка гидроокиси алюминия адсорбируют фосфат алюминия и частицы коллоидной формы твердых грубодисперсных примесей, способствуя тем самым удалению фосфора путем осветления сточной жидкости.

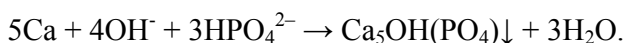
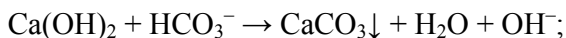
При использовании в качестве коагулянта солей трехвалентного железа протекает следующая реакция:



При применении железного купороса двухвалентное железо окисляется до трехвалентного:



При использовании в качестве коагулянта извести протекают следующие реакции:



Известь реагирует с ионами бикарбоната, которые содержатся в сточных водах, в результате взаимодействия образуется карбонат кальция и, помимо этого, известь вступает в реакцию с фосфатами. В то время как ортофосфат, взаимодействуя с ионами кальция, осаждается, образуя оксиапатит, полифосфаты извлекаются методом адсорбции на образовавшихся ранее частицах оксиапатита. Растворимость оксиапатита быстро уменьшается, а эффективность удаления фосфора улучшается при увеличении рН. Почти весь ортофосфат выпадает в осадок при величине рН выше 9,5. При рН менее 9,5 фосфор адсорбируется на карбонате кальция.

Разработаны физико-химические методы извлечения соединений фосфора из сточных вод, применение которых доказывает эффективность очистки стоков. Рассмотрим эти способы.

Адсорбционный метод. Данный способ основан на поглощении соединений фосфора поверхностью сорбента. В качестве сырья для изготовления сорбента могут выступать следующие вещества: гранулированная окись алюминия, активированная окись алюминия и сульфат алюминия, гидратированная диоксидом титана, а также активированные оксиды III и IV групп металлов Периодической системы элементов, нанесенные на волокнистый материал. Установлено, что эффективность извлечения фосфора в этом процессе может быть достаточно высокой и в некоторых случаях доходить до 100 %.

Способ извлечения фосфатов в магнитном поле. Способ основан на связывании реагентом фосфатов в нерастворимые соединения. Следующим этапом является введение магнитного материала и работа с магнитным полем, в результате образуется фосфатсодержащий осадок. В разработках немецких ученых предлагается применять для осаждения известь, соли железа или алюминия, а в качестве магнитного материала – порошок тонко измельченного Fe_2O_3 . Имеется информация об использовании железных и медных стружек в качестве реагента; в этом случае осадок отделяется в магнитном поле. Данный способ позволяет повысить эффективность очистки стоков от растворенных фосфатов до 100 % и уменьшить количество основных стадий процесса очистки.

Метод электрокоагуляционно-флотационной очистки. При использовании данного метода для извлечения фосфатов возможно применение как алюминиевых, так и железных (стальных) электродов. Данный метод также обеспечивает полное удаление фосфора из стоков.

Метод кристаллизации. Метод базируется на выращивании кристаллов фосфатов в сточных водах на центрах кристаллизации, которые в дальнейшем удаляются из системы. Кристаллизация образуется на фильтрах или

во взвешенном слое. Учеными предлагается в качестве затравочного материала использовать минералы, которые имеют в составе такие соединения, как фосфат кальция, костяной уголь, шлак доменных печей. Фосфор вступает в реакцию с ионами кальция и осаждается в виде трудно растворимого оксиапатита. В качестве центров формирования кристаллов немецкими учеными предлагается применять карбонат кальция (кальцит). Эффективность изъятия фосфатов данным способом составляет 80–90 % [1, 2, 5].

Разработанные *схемы биолого-химической очистки сточных вод* отличаются местом дозирования реагента и его составом. Сообразно модернизации процесса биолого-химической очистки, совершенствуются и реагенты, которые применяются для осуществления этого процесса. Наиболее многообещающими и перспективными являются разработки новых реагентов, слагающихся из отходов производств. Сейчас учеными изучается использование осадков водопроводных станций в качестве реагента, экстрактов золы бурого угля, отходов производства железа, разрабатываются новые реагенты. Большое внимание уделяют изучению процесса дозирования реагента [13].

Одним из эффективных способов биолого-химической очистки является *биогальванический метод*, разработанный и запатентованный МосводоканалНИИпроектом (патент РФ № 2075202). Этот способ базируется на использовании биокоррозии, он сочетает в себе биологическое и химическое извлечение фосфора. При этом реагенты для осаждения соединений фосфора появляются в результате биологического процесса, который вызывает коррозию металла.

Механизм биогальванического способа удаления фосфора из стоков заключается в следующем: в иловую смесь, содержащуюся в аэротенке, помещают инертный грузочный материал, который армирован металлом. Загрузка обрастает биопленкой активного ила, где в процессе жизнедеятельности бактерии, окисляя загрязняющие примеси, продуцируют кислые продукты, выделяя их в окружающую среду. На границе контакта биопленки и стоков образуется локальная зона с активной кислой средой. В результате данной электрохимической реакции в локальной зоне, на границе биопленка–металл формируется разность потенциалов и выделяются ионы металла, полностью связывая часть анионов. Вследствие растворения металла в локальной зоне вода обогащается соответствующими ионами (катионами), которые вступают в химические реакции с некоторыми присутствующими в воде анионами (PO_4^{3-} , S^{2-} и др.). Результатом протекания описанных реакций является образование солей, нерастворимых в воде и выпадающих в осадок. Находясь в нейтральной среде, избыток ионов металлов образует нерастворимый гидрат окиси, способствующий осуществлению процесса коагуля-

ции. Растворы усиленно начинают разрушать сталь при низких значениях рН, т.е. при высокой концентрации водородных ионов. При значениях рН > 9 процесс коррозии замедляется. В кислой среде (при рН = 5) ион PO_4^{3-} взаимодействует с трехвалентным железом с образованием FePO_4 . Фосфорнокислое железо, нерастворимое в воде, попадая из кислой среды в нейтральную или щелочную, выпадает в осадок. В отличие от применения солевых коагулянтов при биогальваническом способе очищаемая вода не обогащается сульфатами и хлоридами, а образующийся осадок сорбируется активным илом. При этом отмечается снижение илового индекса и, как следствие, большее задержание взвешенных веществ во вторичном отстойнике. Вместе с избыточным илом осажденный фосфор выводится из системы биологической очистки сточных вод на сооружения обработки осадков [14, 15].

Из сказанного следует, что биологический метод позволяет удалить ограниченное количество фосфора с избыточным активным илом (примерно 1,5 % его массы по сухому веществу). Таким образом, невозможно достичь нормативной концентрации фосфора в очищенной сточной воде 0,2 мг/л. Предложенный метод биогальванического удаления фосфора при очистке хозяйственно-бытовых сточных вод является альтернативой реагентному способу и предусматривает использование гальванического эффекта, возникающего при погружении в аэротенк инертной загрузки, армированной металлической проволокой. При этом реагент для осаждения фосфора образуется при биологическом процессе, вызывающем коррозию металла.

Разработанные конструктивные решения с использованием биогальванического метода реализуются в проектах очистных сооружений с целью интенсификации биохимических процессов и удаления соединений фосфора из стоков.

Необходимо отметить, что при протекании процесса биологической очистки место введения реагента может варьироваться. Поэтому в зависимости от выбора места введения реагента в очищаемые стоки в настоящее время на практике применяются следующие схемы извлечения фосфатов:

1. Предварительное извлечение фосфора на стадии механической очистки. Данная схема целесообразна для очистки высококонцентрированных стоков. Но она имеет ряд недостатков: возрастает доза реагента, следовательно, увеличивается количество образующегося осадка, что приводит к увеличению затрат на использование метода.

2. Реагентная обработка биологически очищенных сточных вод. При использовании подобной схемы прибегают к необходимости применения дополнительных емкостей – отстойников, что приводит к удорожанию

метода. Для полного извлечения фосфора используют известь (200 мг/л), флокулянт (2–3 мг/л) и магнетит (1 мг/л).

3. Поэтапная дозировка реагента непосредственно в аэротенк (симультанное осаждение) – наиболее разумный и рациональный способ, улучшает осаждающие свойства и показатели активного ила.

Важно знать, что при протекании биохимического процесса необходимо, чтобы скорость образования осадка вследствие действия химических реагентов не превышала скорость образования активного ила при биохимическом процессе [1, 2, 13, 15].

Выводы. Большинство канализационных сооружений в нашей стране запроектированы и построены давно. Технологические решения 40-летней давности не способны обеспечить качество очистки сточных вод на уровне современных требований, в первую очередь по биогенным элементам. Существуют мнения о невозможности достижения нормативных концентраций биогенных элементов в очищенных стоках для сброса их в водоемы рыбохозяйственного назначения. Но это не так! Достижение требуемых нормативов в реальных условиях работы городских очистных сооружений не представляется проблемой при их корректном проектировании.

Сегодня практикуется и продолжает изучаться и разрабатываться химический способ извлечения фосфора из сточных вод. Чаще всего данный метод встречается в технологических схемах на станциях малой и средней производительности. Несмотря на достижение концентрации фосфора в очищенных сточных водах значения 0,2 мг/л, химический способ существенно затрудняет технологию очистки сточной воды, удорожает эксплуатацию сооружений, характеризуется высокой стоимостью реагентов и образованием вторичных загрязнений после применения коагулянта, поэтому стараются его избегать.

Физико-химические методы обуславливаются высокими затратами, необходимыми на их реализацию. Использование сорбционных материалов требует кропотливой предварительной подготовки очищаемых стоков, поскольку содержание в сточной воде взвеси и других загрязняющих органических и минеральных примесей уменьшает сорбционную емкость материалов, что усложняет процесс очистки. Тем не менее физико-химические методы очистки сточной воды от соединений фосфора находят свое применение, чаще всего на стадии доочистки стоков.

Вместе с тем вышеперечисленные физико-химические методы не применяются широко на практике, поскольку их использование связано с высокими затратами, необходимыми на осуществление процессов, и сложностью эксплуатации. Таким образом, необходимо принимать решительные меры, направленные на поиски иных способов очистки сточных вод от соединений фосфора.

Библиографический список

1. Гогина Е.С. Удаление биогенных элементов из сточных вод / Моск. гос. стр. ун-т. – М., 2010. – 120 с.
2. Харькина О.В. Эффективная эксплуатация и расчет сооружений биологической очистки сточных вод. – Волгоград: Панорама, 2015. – 436 с.
3. An integrated metabolic model for the aerobic and denitrifying biological phosphorus removal / E. Murnleitner, T. Kuba, M.C.M. van Loosdrecht, J.J. Heijnen // *Biotechnol. Bioeng.* – 1997. – Iss. 54 (5). – P. 434–450.
4. Wastewater treatment: biological and chemical processes / M. Henze, P. Harremoes, J.Ia. Cour Jansen, E. Arvin. – Berlin: Springer-Verlag, 2002. – 422 p.
5. Sedlak R. Phosphorus and nitrogen removal from municipal wastewater. Principles and Practice. – 2nd ed. – New York: Lewis Publishers, 1991. – 256 p.
6. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде: справ. / под общ. ред. Г.П. Беспамяtkова, Ю.А. Кротова. – Л.: Химия, 1985. – 528 с.
7. Перечень предельно допустимых концентраций и ориентировочно безопасных уровней воздействия вредных веществ для воды рыбохозяйственных водоемов / Комитет Рос. Федерации по рыболовству, охране природы. – М.: Мединор, 1995.
8. Правила охраны поверхностных вод (типовое положение) / Гос. комитет СССР по охране природы. – М., 1991.
9. АО «Мосводоканал»: сайт. – URL: <http://www.mosvodokanal.ru/> (дата обращения: 20.01.2017).
10. ГУП «Водоканал Санкт-Петербурга»: сайт. – URL: <http://www.vodokanal.spb.ru/> (дата обращения: 20.01.2017).
11. ООО «НОВОГОР – Прикамье»: сайт. – URL: <http://www.novogor.perm.ru> (дата обращения: 20.01.2017).
12. Способы удаления фосфора из сточных вод // Архитектура водных технологий. Профессиональные решения: сайт. – URL: <http://watertec.ru> (дата обращения: 10.02.2017).
13. Хаммер М. Технология обработки природных и сточных вод / пер. с англ. Ю.В. Матвеева; под общ. ред. Т.А. Карюхиной. – М.: Стройиздат, 1979. – 400 с.
14. Шлегель Г. Общая микробиология. – М.: Мир, 1987. – 243 с.
15. Nutrient control design manual for phosphorus removal. EPA/600/R-09/012. – United States Environmental Protection Agency, 2009. – 104 p.

References

1. Gogina E.S. Udalenie biogennykh elementov iz stochnykh vod [Removal biogenic elements from wastewater]. Moscow, Moskovskii gosudarstvennyi stroitel'nyi universitet, 2010, 120 p.
2. Kharkina O.V. Effektivnaia ekspluatatsia i raschet sooruzhenii biologicheskoi ochistki stochnykh vod [Efficient operation and calculation of facilities of biological wastewater treatment]. Volgograd, Panorama, 2015, 436 p.
3. Murnleitner E., Kuba T., Loosdrecht M.C.M. van, Heijnen J.J. An integrated metabolic model for the aerobic and denitrifying biological phosphorus removal. *Biotechnol. Bioeng.* 1997, iss. 54 (5), pp. 434-450.
4. Henze M., Harremoes P., Cour Jansen J.Ia, Arvin E. Wastewater treatment: biological and chemical processes. Berlin, Springer-Verlag, 2002, 422 p.
5. Sedlak R. Phosphorus and nitrogen removal from municipal wastewater. Principles and Practice. 2nd ed. New York, Lewis Publishers, 1991, 256 p.
6. Bespamiatkov G.P. Predel'no dopustimye kontsentratsii khimicheskikh veshchestv v okruzhaiushchei srede [Maximum allowable concentrations of the chemical in the environment]. Eds. G.P. Bespamiatkov, Iu.A. Krotov. Leningrad, Khimiia, 1985, 528 p.
7. Perechen' predel'no dopustimyykh kontsentratsii i orientirovochno bezopasnykh urovnei vozdeistviia vrednykh veshchestv dlia vody rybkhozhziaistvennykh vodoemov [The list of maximum allowable concentrations and estimated safe levels of exposure to harmful agents for a fishery basin]. Komitet Rossiiskoi Federatsii po rybolovstvu, okhrane prirody. Moscow, Medinor, 1995.
8. Pravila okhrany poverkhnostnykh vod (tipovoe polozhenie) [Rules of protection the surface water]. Gosudarstvennyi komitet SSSR po okhrane prirody. Moscow, 1991.
9. АО «Mosvodokanal», available at: <http://www.mosvodokanal.ru/> (accessed 20 January 2017).

10. GUP «Vodokanal Sankt-Peterburga», available at: <http://www.vodokanal.spb.ru/> (accessed 20 January 2017).
11. ООО «NOVOGOR – Prikam'e», available at: <http://www.novogor.perm.ru> (accessed 20 January 2017).
12. Sposoby udaleniia fosfora iz stochnykh vod [Methods of phosphorus removal from wastewater] // *Arkhitektura vodnykh tekhnologii. Professional'nye resheniia*, available at: <http://watertec.ru> (accessed 10 February 2017).
13. Hammer, Mark J. Tekhnologii obrabotki prirodnykh i stochnykh vod [Water and wastewater technology]. Moscow, Stroiizdat, 1979, 400 p.
14. Shlegel' G. Obshchaia mikrobiologiya [General microbiology]. Moscow, Mir, 1987, 243 p.
15. Nutrient control design manual for phosphorus removal. EPA/600/R-09/012. United States Environmental Protection Agency, 2009, 104 p.

Получено 20.03.2017

E. Petukhova, O. Ruchkinova

DEPHOSPHORIZATION OF WASTEWATER

High content of phosphorus in water bodies is the primary reason for their eutrophication. The problem of phosphorus removal is relevant because actual observed concentrations of phosphorus in discharge water significantly exceed the maximum allowable concentration (MAC) for a fishery basin. At the same time, the majority of reservoirs in the Russian Federation happen to be fishery basins.

In this paper the sources of ingress of phosphorus compounds into water bodies are defined. Data analysis of the quality of domestic wastewater as well as comparison of the requirements to wastewater treatment in different countries has been performed. In addition, comparative analysis of annual phosphorus concentrations in wastewater at treatment plants' discharges in different Russian cities had been conducted. Special attention is given to the study of different methods of removal phosphorus from wastewater and their efficiency. Every described method affects removal of phosphorus from wastewater in its own way due to the use of specific reagents and in their different physical properties.

Keywords: wastewater, eutrophication, biogenic elements, phosphorus, dephosphorization, adsorption, magnetic field, crystallization, bio galvanic method of wastewater treatment.

Петухова Евгения Олеговна (Пермь, Россия) – студентка кафедры «Теплогазоснабжение, вентиляция и водоснабжение, водоотведение», Пермский национальный исследовательский политехнический университет (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: evgeniya.petuhova.95@mail.ru).

Ручкинова Ольга Ивановна (Пермь, Россия) – д-р техн. наук, профессор, заведующая кафедрой «Теплогазоснабжение, вентиляция и водоснабжение, водоотведение», Пермский национальный исследовательский политехнический университет (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: ygogax@mail.ru).

Petukhova Evgeniya (Perm, Russian Federation) – Student of the Department “Heat and Gas Supply, Ventilation and Water Supply, Water Sewage”, Perm National Research Polytechnic University (614990, Perm, Komsomolsky av., 29, e-mail: evgeniya.petuhova.95@mail.ru).

Ruchkinova Olga (Perm, Russian Federation) – Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of the Department "Heat Supply, ventilation and water supply, sewerage", Perm National Research Polytechnic University (614990, Perm, Komsomolsky av., 29, e-mail: ygogax@mail.ru).