

DOI 10.15593/2409-5125/2017.02.12

УДК 628.35

О.А. Келль, О.Ю. Фадеева

ООО «АльфаГрупп»

**ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА
ХИМИЧЕСКОГО УДАЛЕНИЯ ФОСФАТОВ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ
РАЗЛИЧНЫХ ПРЕЦИПИТАНТОВ НА СООРУЖЕНИЯХ ОЧИСТКИ
ХОЗЯЙСТВЕННО-БЫТОВЫХ СТОЧНЫХ ВОД**

Для промышленных предприятий, находящихся за пределами городской черты и вынужденных, чаще всего, сбрасывать очищенные производственные стоки в водоем, имеющий категорию рыбохозяйственного назначения, особое значение приобретают эффективные, доступные для реализации и экономичные при эксплуатации методы и технологии удаления фосфора, так как этот элемент является лимитирующим при эвтрофировании водоемов. Ужесточение экологических требований в части фосфатов до 0,2 мг/л (здесь и далее по тексту P-PO₄) обяывает собственников очистных сооружений прибегать к применению химических реагентов для осаждения растворенных форм фосфатов из сточных вод. Объектом исследования служила установка очистки бытовых стоков комплекса нефтедобычи, включающая в себя механическую, биологическую очистку, блок доочистки и установку УФ-обеззараживания сточной воды. Средние концентрационные значения сточных вод на входе по содержанию фосфат-ионов составляли 37,0 мг/л. На исследуемой установке процесс удаления фосфора проходил преимущественно биологическим способом, химическое удаление не применялось. Для достижения требуемого качества очистки был рассмотрен комбинированный химико-биологический метод. Значительное внимание уделялось описанию биохимических процессов, протекающих в клетках фосфатаккумулирующих бактерий *Acinetobacter* в последовательно расположенных анаэробных и аэробных зонах аэротенков.

В статье указаны достигнутые результаты при применении методов пост-преципитации, симультанной (одновременной) и комбинированной преципитации такими химическими реагентами, как гидратная известь (гидроксид кальция), кальцинированная сода, сульфат алюминия, Аква-Аурат-30 (полиоксихлорид алюминия), с указанием схемы реализации процесса и β-фактора. Для достижения нормативных требований ПДС по фосфатам к сбросу очищенной сточной воды в водоем рыбохозяйственного назначения был правильно подобран тип, оптимальная концентрация и точки ввода химического реагента. Установлено, что для химического удаления фосфат-ионов из сточной воды на сооружениях очистки хозяйственно-бытовых

Келль О.А., Фадеева О.Ю. Практическое применение метода химического удаления фосфатов при использовании различных преципитантов на сооружениях очистки хозяйственно-бытовых сточных вод // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Прикладная экология. Урбанистика. – 2017. – № 2. – С. 142–151. DOI: 10.15593/2409-5125/2017.02.12

Kell O.A., Fadeeva O.Iu. Practical application of the method of chemical removal of phosphates when using different precipitates at domestic wastewater treatment facilities. PNRPU. Applied ecology. Urban development. 2017. No. 2. Pp. 142-151. DOI: 10.15593/2409-5125/2017.02.12

сточных вод с использованием комбинированной преципитации, самым эффективным реагентом является совместное использование сульфата алюминия с концентрацией 109,24 мг/л и гидратной извести с концентрацией 25 мг/л, введенные в усреднитель-денитрификатор (гидратная известь) и после вторичного отстойника (коагулянт).

Ключевые слова: очистные сооружения, дефосфотация, преципитант, гидратная известь, кальцинированная сода, сульфат алюминия, Аква-Аурат-30.

Исследуемая установка очистки бытовых стоков предназначена для очистки хозяйственно-бытовых сточных вод, которые поступают с вахтового поселка нефтедобывающего комплекса. Производительность очистных сооружений составляет 10 м³/сут. Характеристика качества поступающих сточных вод представлена в табл. 1.

Таблица 1

Концентрация загрязняющих веществ на входе на установку, мг/л

Показатель	Проектные значения	Средние значения за неделю*			
		№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
Взвешенные вещества	220	316	316	289	322
Азот аммонийный	26	64,75	77,25	73,5	51,5
Азот нитратов	–	6,9	2,1	1,8	2,7
Азот нитритов	–	2,1	0,42	0,37	0,32
Фосфаты	25	37,1	42	37	32

* Анализы проводились 3 раза в неделю, характер пробы – среднесуточный.

Технологическая линия блочной установки включает в себя: механическую, биологическую очистку, блок доочистки и установку УФ-обеззараживания. Блок биологической очистки сточных вод представляет собой прямоугольные металлические резервуары, разделенные внутренними перегородками на самостоятельные по функциям секции: усреднитель-денитрификатор, аэротенк-нитрификатор 1-й и 2-й ступеней, вторичный и третичный отстойники, бак промывной воды, аэробный стабилизатор избыточного ила.

Большая часть органических загрязнений бытовых сточных вод (около 2/3) состоит из растворенных или тонкодисперсных примесей, которые не выделяются в отстойнике. Эти вещества можно в значительной мере удалить из сточных вод с помощью биологических методов очистки [1].

Растворимый фосфор является основным лимитирующим веществом для развития водорослевого цветения в водоеме, в большей степени воздействующим на процесс эвтрофирования. Поэтому удаление растворимых соединений фосфора из сточных вод перед сбросом их в водоем является необходимым условием для профилактики цветения водоемов [2].

Для глубокого удаления фосфора используется комбинация биологического и химического методов. На стадии биологической очистки до 30 % от начального содержания фосфора удаляется в результате микробной ассимиляции [3]. При введении химических реагентов образуются нерастворимые соединения, которые в дальнейшем осаждаются и с избыточным илом, периодически выводятся из технологического процесса. В этом случае степень извлечения фосфатов достигает экологических требований к сбросу очищенных сточных вод в водоем рыбохозяйственного назначения до 0,2 мг/л (Приказ Росрыболовства от 18.01.2010 № 20).

Необходимым условием реализации процесса биологического удаления фосфора является наличие последовательно расположенных анаэробной зоны, т.е. зоны, свободной от кислорода или нитратов, и аэробной или аноксидной зоны, где есть акцептор электронов – кислород или нитрат [4].

На рис. 1 схематично представлены процессы, происходящие в клетках палочковидных бактерий *Acinetobacter* в анаэробных и аэробных условиях, а также как при этом изменяется содержание фосфатов в сточных водах [5].

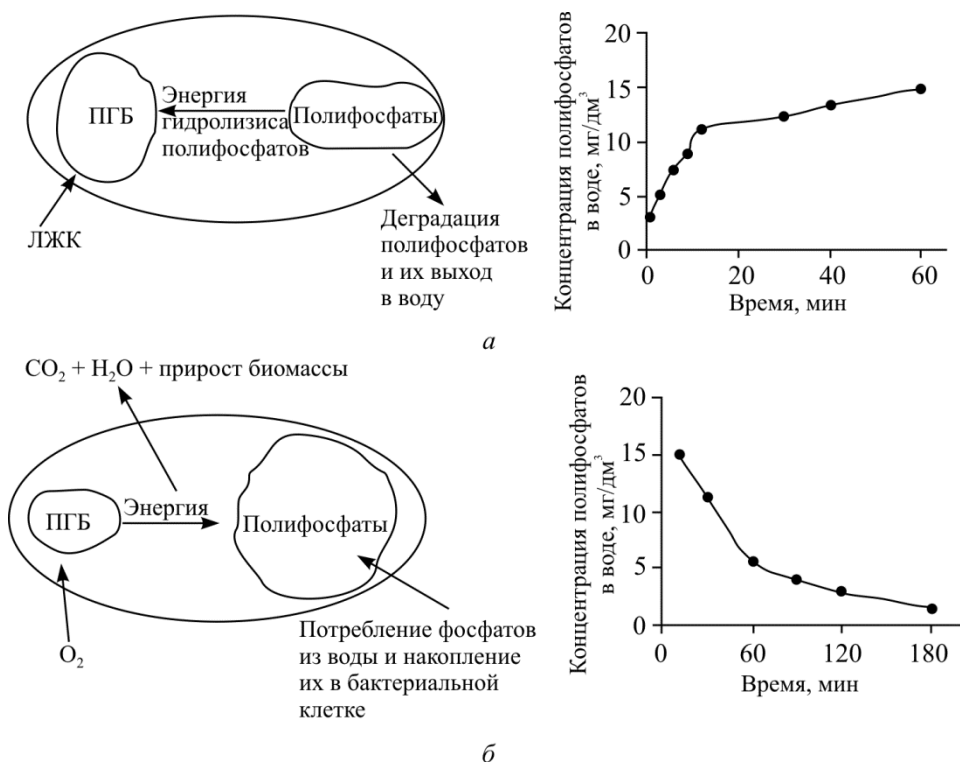


Рис. 1. Процесс накопления и отдачи полифосфатов в воду клеткой *Acinetobacter* при смене анаэробных (а) и аэробных (б) условий

На описываемых нами сооружениях анаэробная зона располагалась в усреднителе-денитрификаторе, аэробная зона – аэротенках-нитрификаторах 1-й и 2-й ступеней, работающих последовательно.

Для более полного осаждения фосфатов рассматривались процессы симультанной (одновременной), пост преципитации и комбинированной преципитации.

При реализации симультанной (одновременной) преципитации реагент подавался или в сточную воду перед аэротенками, или непосредственно в аэротенки, или в поток возвратного активного ила. Эффективная гидродинамика смешивания реагента и фосфора сточных вод, а также время контакта, равное периоду нахождения сточной воды в аэротенке [6], позволяла наиболее эффективно обеспечивать использование реагента и получить достаточно высокое качество очищенной воды по фосфору фосфатов (до 0,2 мг/л). Коэффициент, учитывающий превышение фактического количества реагента, требуемого для осаждения 1 моль фосфора над расчетным стехиометрическим количеством, – β -фактор, для данного процесса он составляет 1,2–1,5 [1]. Схема представлена на рис. 2.

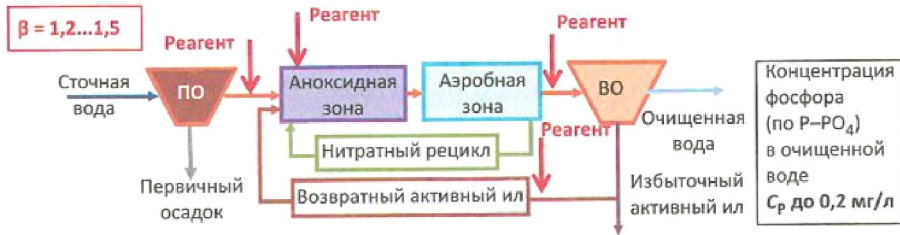


Рис. 2. Симультанная преципитация: ПО – первичный отстойник; ВО – вторичный отстойник; СД – сооружения доочистки

Процесс пост преципитация позволяет достичь концентрации фосфора фосфатов очищенной воды менее 0,1 мг/л [7]. Коагулянт при этом дозируется в очищенную воду после вторичных отстойников. В данном процессе β -фактор составляет 2–2,5. Процесс изображен на рис. 3 [9].



Рис. 3. Пост преципитация

Процесс комбинированной преципитации сочетает в себе преимущество симультанной преципитации и пост преципитации. Основное количество фосфора связывается при подаче реагента или в сточную воду перед аэротенками, или непосредственно в аэротенки, или в поток возвратного активного ила. Для достижения концентраций фосфора фосфатов в очищенной воде ниже 0,1 мг/л устраивается вторая точка ввода реагента – перед сооружениями доочистки [8]. В этом случае основная масса фосфора связывается при взаимодействии с реагентом, который дозируется в 1-ю точку, и β -фактор составляет 1,2–1,5. При дозировании реагента во 2-ю точку происходит глубокая доочистка очищенной воды от фосфора. При реализации данного процесса требуется, как правило, снижение фосфора при дозировании с 0,2–0,5 мг/л $P-PO_4$ до требуемой концентрации со значением β -фактора 2,0–2,5, т.е. в итоге β -фактор на весь процесс составляет 1,4–1,7. Схема процесса представлена на рис. 4 [13].

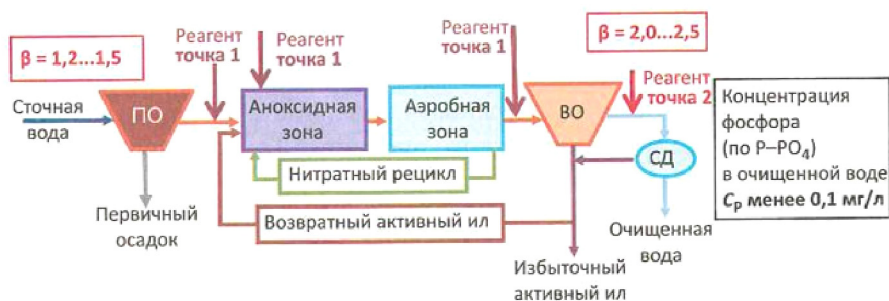


Рис. 4. Комбинированная преципитация

Как известно, в качестве реагентов для реализации реакции преципитации фосфатов (дефосфотации) могут применяться оксид и гидроксид кальция, хлорид и сульфат железа, сульфат алюминия и др.

Наиболее предпочтительным для связывания фосфатов является катион кальция, так как с ним образуется большее количество труднорастворимых соединений. В качестве реагента для дефосфотации рекомендуется применять гидратную известь (гидроксид кальция), так как данный реагент не содержит тяжелых металлов и хлорид-ионов, пагубно влияющих на микроорганизмы активного ила. Кроме того, с помощью извести можно корректировать pH сточных вод (в сторону увеличения) для предотвращения возникновения нитчатого вспухания активного ила [6].

Для более полного удаления фосфатов из сточных вод для установок очистки бытовых стоков рекомендуется совместное использование гидратной извести и коагулянта сульфата алюминия (предпочтительно) или

Аква-Аурата-30. При этом гидроксид кальция необходимо вводить в анаэробную зону в начало технологического процесса (в усреднитель-денитрификатор), а коагулянт после вторичного отстойника. Технологическая схема очистки бытовых стоков с точками вводимых реагентов на исследуемых нами сооружениях представлена на рис. 5.



Рис. 5. Технологическая схема установки очистки бытовых стоков:

ВО – вторичный отстойник; ТО – третичный отстойник;

УФО – установка ультрафиолетового обеззараживания

Преимущество сульфата алюминия перед Аква-Ауратом-30 в том, что он значительно дешевле и не содержит хлорид-ионов, а значит, не приведет к увеличению концентрации последних в очищенной воде [7].

При использовании сульфата алюминия в качестве коагулянта в водной среде происходят следующие реакции:



Наиболее важной для реализации технологии реагентного удаления фосфора из сточной воды является реакция (2) – преципитация фосфора [8]. Преципитация растворенного фосфора соединениями алюминия является рН-зависимым процессом с рабочим диапазоном рН = 3,5...8,0 и оптимальным рН = 4,0...7,3.

Согласно уравнению (2) для преципитации 1 моль (31 г) фосфата требуется 1 моль (27 г) алюминия, т.е. для удаления 1 г растворенного фосфора требуется 0,87 г алюминия. При расчете требуемой дозы реагента на основе алюминия следует иметь в виду, что ионы алюминия реагируют в воде не только с соединениями фосфора, но и с другими компонентами, включая саму воду. На практике молярное соотношение алюминия и фосфора рекомендуется принимать в диапазоне 1,38/1 для 75%-го удаления

фосфора, 1,72/1 для 85%-го удаления фосфора и 2,3/1 для 95%-го удаления фосфора из сточных вод [10–12].

В лабораторных условиях было проведено пробное коагулирование на пробах очищенной воды с помощью 1 % (по товарному веществу) растворов Аква-Аурата-30 (полиоксихлорид алюминия) с концентрацией 52,38 мг/л и сульфата алюминия $Al_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ с концентрацией 109,24 мг/л. В обоих случаях получен положительный результат по достижению качества очистки сточной воды по фосфатам до требований рыбхоза. При дозировании 0,5 мл 1 % Аква-Аурата-30 или 1,0 мл сульфата алюминия на 100 мл пробы сточной воды после вторичного отстойника происходило полное коагулирование взвешенных веществ. Хлопья осадка получались крупными, хорошо осаждаемыми. Через 10 мин отстаивания 90 % хлопьев выпадало в осадок. При этом рН сточной воды в обоих случаях значительно снижался с 8,4 до 5,9 ед. рН.

При дозировке 1 % раствора Аква-Аурата-30 в течение суток прозрачность очищенной воды на выходе с очистных сооружений достигла более 25 см по шкале Снеллена [14]. Аналогичный эффект получен при дозировке 1 % раствора сульфата алюминия.

Однако при увеличении расхода 1,5 % (по товарному веществу) сульфата алюминия до 1,6 л/ч, концентрация алюминия на выходе превышала ПДК (0,04 мг/л). Из этого следует, что максимальный расход сульфата алюминия с активностью 14 % по Al_2O_3 не должен превышать 109,24 мг/л обрабатываемых сточных вод.

В промышленных условиях эксплуатации при использовании комбинированной преципитации были получены стабильные значения концентраций фосфатов на выходе с очистных сооружений (рис. 6, табл. 2). Установлено,

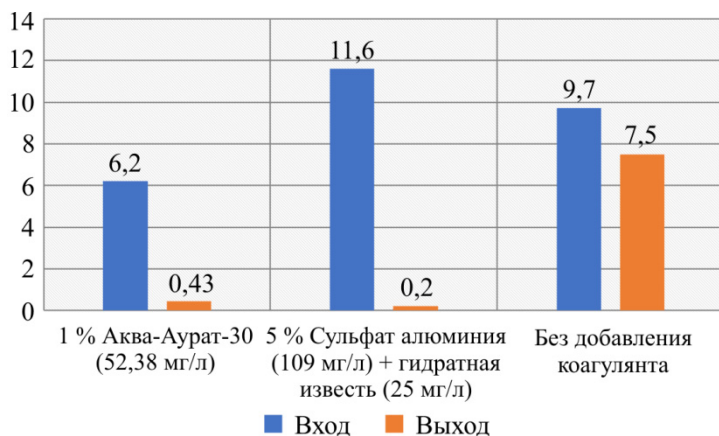


Рис. 6. Содержание фосфат-ионов на входе и выходе с очистных сооружений, мг/л

Таблица 2

Результаты пробного коагулирования

Марка коагулянта	Доза коагулянта (по товарному продукту)	Объем, мл	Производительность насоса-дозатора DLX-MA/ MB 2-10, %	Концентрация фосфатов, мг/л		Эффективность, %
				в исходной воде	после введения коагулянта	
Аква-Аурат-30	1 %	0,5	8	9,2	7,4	19,6
			8	8,7	6,2	28,7
			8	7,9	5,7	27,8
			10	5,9*	0,8*	86,4
			10	9,56	6,1	36,2
			10	20,3	9,64	52,5
			8	8,06	6,5	19,4
			8	8,6	6,4	25,6
			10	7,8	4,2	46,1
			10	6,2*	0,43*	93,1
Сульфат алюминия	5 % + гидратная известь (из расчета 25 мг/л сточных вод)	1,0	10	11,6	0,2**	98,3
	1,5 %		18	11,2	0,25	97,7
			16	10,1	2,03	79,9
	1 % + кальцинированная сода (из расчета 50 мг/л сточных вод)		20	30	4,6	84,6
Без добавления коагулянта	—	—	—	8,3	6,9	16,8
				9,7	7,5	22,6

* Среднесуточная проба.

** Норматив для водоемов, имеющих рыбохозяйственное значение.

что минимальное содержание фосфатов в очищенных стоках наблюдается при одновременной дозировке извести и сульфата алюминия.

Также минимальные значения наблюдались в среднесуточных пробах. Это свидетельствует о том, что определяющее значение имеет время контакта коагулянта со сточными водами [15].

Таким образом, результаты исследования показывают, что для химического удаления фосфатов из сточной воды до норм ПДК (0,2 мг/л) на сооружениях очистки хозяйственно-бытовых сточных вод с использованием комбинированной преципитации самым эффективным реагентом является совместное использование сульфата алюминия и гидратной извести, введенных в усреднитель-денитрификатор (гидратная известь) и после вторичного отстойника (коагулянт).

Библиографический список

1. Харькина О.В. Эффективная эксплуатация и расчет сооружений биологической очистки сточных вод. – Волгоград: Панорама, 2015. – 433 с.
2. Жмур Н.С. Технологические и биохимические процессы очистки сточных вод на сооружениях с аэротенками. – М.: Акварос, 2003. – 512 с.
3. Гудков А.Г. Биологическая очистка городских сточных вод: учеб. пособие. – Вологда, 2001. – 127 с.
4. Степанов С.В. Расчет аэротенков для очистки городских сточных вод от биогенных элементов / Самар. гос. арх.-строит. ун-т. – Самара, 2015. – 160 с.
5. Колесников В.П., Вильсон Е.В. Современное развитие технологических процессов очистки сточных вод в комбинированных сооружениях / под ред. В.К. Гордеева-Гаврикова. – Ростов н/Д: Юг, 2005. – 212 с.
6. Жмур Н.С. Интенсификация процессов удаления соединений азота и фосфора из сточных вод. – М.: Акварос, 2001. – 94 с.
7. Технология удаления азота и фосфора в процессах очистки сточных вод: справ. пособие / Б.Г. Мишуков, Е.А. Соловьева, В.А. Керов, Л.Н. Зверева. – СПб., 2008. – 144 с.
8. Щеголькова Н.М., Венецианов Е.В. Охрана загрязненной реки: интенсификация самоочищения и оптимизация водоотведения / РАСХН. – М., 2011. – 388 с.
9. Залетова Н. А. Соединения фосфора в городских сточных водах // Водоснабжение и санитарная техника. – 2016. – № 9. – С. 57–64.
10. Банина Н.Н. Оценка технологического процесса очистки воды по состоянию активного ила // Фауна аэротенков: атлас. – Л.: Наука, 1984. – С. 24–31.
11. Мишуков Б.Г. Перспективные схемы биологической очистки сточных вод от азота и фосфора // Вода и экология. Проблемы и решения. – 1999. – № 1. – С. 12–25.
12. Сравнительная оценка применяемых методов удаления фосфора из сточной жидкости / Г.Т. Амбросова, А.А. Функ, С.Д. Иванова, Шонхор Ганзориг // Водоснабжение и санитарная техника. – 2016. – № 2. – С. 25–37.
13. Хаммер М. Технология обработки природных и сточных вод. – М.: Стройиздат, 1979. – 400 с.
14. Водоотведение и очистка сточных вод / С.В. Яковлев, Я.А. Карелин, Ю.М. Ласков, В.И. Калицун. – М.: Стройиздат, 1996. – 591 с.
15. Карюхина Т.А., Чурбанова И.Н. Контроль качества воды. – М.: Стройиздат, 1977. – 211 с.

References

1. Khar'kina O.V. Effektivnaya ekspluatatsiya i raschet sooruzheniy biologicheskoy ochistki stochnykh vod [Effective operation and calculation of biological wastewater treatment plants]. Volgograd: Panorama, 2015, 433 p.
2. Zhmur N.S. Tekhnologicheskiye i biokhicheskiye protsessy ochistki stochnykh vod na sooruzheniyakh s aerotenkami [Technological and biochemical processes of wastewater treatment in structures with aerotanks]. Moscow, Akvaros, 2003, 512 p.
3. Gudkov A.G. Biologicheskaya ochistka gorodskikh stochnykh vod [Biological treatment of urban wastewater]. Vologda, 2001.
4. Stepanov S.V. Raschet aerotנקov dlya ochistki gorodskikh stochnykh vod ot biogennykh elementov [Calculation of aerotanks for the purification of urban wastewater from biogenic elements]. Samarskiy gosudarstvennyy arkhitekturno-stroitel'nyy universitet, Samara, 2015.
5. Kolesnikov V.P., Vil'son Ye.V. Sovremennoye razvitiye tekhnologicheskikh protsessov ochistki stochnykh vod v kombinirovannykh sooruzheniyakh [Modern development of technological processes of wastewater treatment in combined facilities]. Rostov-na Donu: Yug, 2005, 212 p.
6. Zhmur N.S. Intensifikatsiya protsessov udaleniya soyedineniy azota i fosfora iz stochnykh vod [Intensification of the processes of removal of nitrogen and phosphorus compounds from sewage]. Moscow, Akvaros, 2001, 94 p.
7. Mishukov B.G., Solov'yeva Ye.A., Kerov V.A., Zvereva L.N. Tekhnologiya udaleniya azota i fosfora v protsessakh ochistki stochnykh vod [The technology of nitrogen and phosphorus removal in wastewater treatment processes]. Saint Petersburg, 2008, 144 p.
8. Shchegol'kova N.M., Venetsianov Ye.V. Okhrana zagryaznennoy reki: intensivatsiya samoochishcheniya i optimizatsiya vodootvedeniya [Protection of the polluted river: intensification of self-purification and optimization of water disposal]. Moscow, Rossiyskaya akademiya sel'skokhozyaystvennykh nauk, 2011, 388 p.

9. Zaletova N. A. Soyedineniya fosfora v gorodskikh stochnykh vodakh [Phosphorus compounds in urban wastewater]. *Vodosnabzheniye i sanitarnaya tekhnika*, 2016, no. 9, pp. 57-64.
10. Banina N.N. Otsenka tekhnologicheskogo protsessa ochistki vody po sostoyaniyu aktivnogo ila [Evaluation of the technological process of water purification per the state of active silt]. *Fauna of aerotanks*. Leningrad, Nauka, 1984, pp. 24-31.
11. Mishukov B.G. Perspektivnyye skhemy biologicheskoy ochistki stochnykh vod ot azota i fosfora [Perspective schemes of biological treatment of sewage from nitrogen and phosphorus]. *Voda i ekologiya. Problemy i resheniya*, 1999, no. 1, pp. 12-25.
12. Ambrosova G.T., Funk A.A., Ivanova S.D., Ganzorig Shonkhor. Sravnitel'naya otsenka primenyayemykh metodov udaleniya fosfora iz stochnoy zhidkosti [Comparative evaluation of the applied methods of phosphorus removal from the waste fluid]. *Vodosnabzheniye i sanitarnaya tekhnika*, 2016, no. 2, pp. 25-37.
13. Khammer M. Tekhnologiya obrabotki prirodnykh i stochnykh vod [Technology of processing natural and waste water]. Moscow, Stroyizdat, 1979, 400 p.
14. Yakovlev S.V., Karelin YA.A., Laskov YU.M., Kalitsun V.I. Vodootvedeniye i ochistka stochnykh vod [Wastewater and wastewater treatment]. Moscow, Stroyizdat, 1996, 591 p.
15. Karyukhina T.A., Churbanova I.N. Kontrol' kachestva vody [Water quality control]. Moscow, Stroyizdat, 1977, 211 p.

Получено 23.03.2017

O. Kell, O. Fadeeva

PRACTICAL APPLICATION OF THE METHOD OF CHEMICAL REMOVAL OF PHOSPHATES WHEN USING DIFFERENT PRECIPITATES AT DOMESTIC WASTEWATER TREATMENT FACILITIES

The toughening of environmental requirements for the discharge of treated sewage into fishery water bodies for phosphate to 0.2 mg/l (here and below, P-PO₄ on P) obliges the owners of treatment facilities to use chemical reagents for precipitating dissolved forms of phosphate from sewage.

At the examined domestic wastewater treatment plant of an oil production complex, the process of phosphorus removal was mainly biological; chemical removal was not used. To achieve the required quality of cleaning, a combined chemical-biological method was considered.

In the article the results achieved on application of post-precipitation, simultaneous and combined precipitation with chemical reagents such as hydrated lime, soda ash, aluminum sulfate and Aqua-Aurat-30 (polyaluminum chloride) are presented.

Key words: treatment facilities, phosphate removal, precipitate, hydrated lime, soda ash, aluminum sulfate, polyaluminum chloride.

Кель Оксана Александровна (Пермь, Россия) – канд. биол. наук, главный технолог, ООО «АльфаГрупп» (614002, г. Пермь, ул. Чернышевского, 28, e-mail: o.kell@alfamos.ru).

Фадеева Ольга Юрьевна (Пермь, Россия) – инженер-технолог, ООО «АльфаГрупп», 614002, г. Пермь, ул. Чернышевского, 28, e-mail: o.fadeeva@alfamos.ru.

Kell Oksana (Perm, Russian Federation) – Ph.D. in Biological Sciences, Chief Technology Officer, AlfaGroup LLC (614002, Perm, Chernyshevskogo str., 28, e-mail: o.kell@alfamos.ru).

Fadeeva Olga (Perm, Russian Federation) – Engineer-technologist, AlfaGroup LLC (614002, Perm, Chernyshevskogo str., 28, e-mail: o.fadeeva@alfamos.ru).