

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и инженерной экологии

(наименование института полностью)

Кафедра «Рациональное природопользование и ресурсосбережение»

(наименование кафедры)

18.04.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки)

Экобиотехнология

(направленность (профиль))

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

на тему Моделирование очистки смешанных стоков

Студент

О.А. Полунина

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Научный
руководитель

М.В. Кравцова

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель
программы

к.п.н., доцент, М.В. Кравцова

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

(личная подпись)

« ____ » _____ 2019г.

Допустить к защите
Заведующий
кафедрой

к.п.н., доцент, М.В. Кравцова

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

(личная подпись)

« ____ » _____ 2019г.

Тольятти 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
Глава 1 Теоретический анализ качества стоков, поступающих от промышленных предприятий и жилищно-коммунального хозяйства на очистные сооружения	6
1.1 Экологическое состояние водных ресурсов Волжского бассейна ...	6
1.2 Анализ качества стоков, поступающих от промышленных предприятий и жилищно-коммунального хозяйства на очистные сооружения	13
1.2.2 Анализ существующих и перспективных методов очистки	18
Глава 2 Математическая модель очистки смешанных стоков	59
2.1 Литературный обзор в области математического моделирования очистки стоков.....	59
2.2 Математическая модель расчета режимов работы биологических очистных сооружений.....	70
2.3 Методология прогноза состава смешанного стока с учетом химического взаимодействия компонентов	80
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	91
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	93

ВВЕДЕНИЕ

Анализ характера загрязнений водных объектов Волжского бассейна показывает, что проблема носит исключительно химический и управленческий характер, основанный на выносе в сточные воды растворимых, мелкодисперсных, или адсорбируемых веществ органической и в большей мере неорганической природы. Существенно уменьшить эти процессы возможно только химическим путем, то есть их устранением, замедлением или нейтрализацией путем правильной организации управления сточными водами. «Особенно это важно при обезвреживании многокомпонентных интегрированных сточных вод различных предприятий, приводящем к химическому взаимодействию компонентов с образованием в суммарном стоке» [1] новых, менее, но чаще, более токсичных компонентов. Примером этого может быть образование диоксинов при смешении стоков органических соединений с неорганическими соединениями, содержащими хлор или его производные.

Актуальность темы исследования: Данная проблема до последнего времени глубоко не исследовалась и ее решение возможно только с помощью подхода, опирающегося на кинетические данные взаимодействия между собой различных соединений. Привлечение данных по технологии неорганических соединений, кинетике и механизму их образования, замедления или ингибирования, позволит создать управляющую систему расчета и прогноза реального состояния суммарного стока, образующегося при смешении различных сточных вод. Проблема существенно осложняется за счет протекания побочных процессов, связанных с цветением воды за счет бурного развития сине-зеленых водорослей и постепенного их отмирания, порождающего вторичное загрязнение, расходование всех запасов растворенного кислорода и умирание водоёмов. Однако, несмотря на трудности решения данной проблемы, состояние водных объектов диктует настоятельную необходимость проведения подобных исследований.

Настало время многократного использования воды, как возобновляемого природного ресурса, что возможно только при создании современных экспертных систем, способных на основании фундаментальных законов химии рассчитывать химически загрязненные стоки, предсказывать их состав и вырабатывать управленческие решения с наиболее оптимальной их нейтрализацией.

Проблема исследования: заключается в неудовлетворительном качестве очистки сточных вод на очистных сооружениях предприятий, увеличение антропогенного воздействия на окружающую среду.

Объект исследования: управление процессами очистки путем математического моделирования этих систем.

Предмет исследования: качественный и количественный состав стоков промышленных предприятий.

Цель исследования: повышение качества очистки стоков, поступающих от промышленных предприятий и жилищно-коммунального хозяйства на очистные сооружения с использованием методов математического моделирования.

Задачи исследования:

1. Провести анализ основных загрязняющих веществ, поступающих в Саратовское водохранилище с очистных сооружений и способов их очистки.
2. Разработать математическую модель для очистки смешанных стоков.

Научная новизна исследования заключается в применении методов математического моделирования для регулирования качества стоков.

Теоретическая значимость исследования: заключается в предложении анализа «данных по изменению качественного и количественного характера загрязнений водных объектов» [5] Самарской области, проведении анализа баз данных, по загрязняющим компонентам, до и после очистки на биологических очистных сооружениях г. Тольятти, оптимизации биологических очистных сооружений на основе

математического моделирования баланса загрязняющих веществ, поступающих от различных пользователей.

Практическая значимость исследования: разработана математическая модель, позволяющая рассчитывать состав суммарного смешанного стока и изменение его токсичности при смешивании сточных вод, планировать массы допустимых сбросов загрязняющих компонентов, не приводящих к перегрузке БОС. Разработана методология прогноза состава смешанных стоков с учетом химического взаимодействия их компонентов.

Защищаемое положение:

Система регулирования качества очистки стоков с учетом химического взаимодействия их компонентов на примере модельных многокомпонентных стоков различных промышленных предприятий (химических, металлургических, машиностроительных и т.д.).

Структура магистерской диссертации: диссертация состоит из введения, двух глав, заключения, списка использованных источников, включающего 66 наименований. Объем работы составляет 99 страниц текста, содержит 5 рисунков, 1 диаграмму, 6 таблиц.

Глава 1 Теоретический анализ качества стоков, поступающих от промышленных предприятий и жилищно-коммунального хозяйства на очистные сооружения

1.1 Экологическое состояние водных ресурсов Волжского бассейна

Количество использованной человечеством воды для всевозможных нужд, т. е. водоемкость, насчитывает около 5 тыс. км³ в год. Общие запасы пресной воды оцениваются в 2,5 – 2,8 млн. км³/год. Преобладающим источником водоснабжения являются реки. На территории Российской Федерации располагается 26,5% крупнейших рек мира. «Две тысячи триста водохранилищ, общим объемом 820 км³ и площадью зеркала около 70 тыс. км² составляют водохозяйственный фонд РФ. Суммарный годовой сток всех рек Российской Федерации 4270 км³, что составляет 11,5% мирового стока. Суммарный годовой объем сточных вод страны составляет примерно 70 км³, объем загрязненных вод – 10 км³, объем очищенных вод менее 3 км³»[1]. В то время как Европейские страны производят 100%-ную очистку сточных вод. Расходование воды происходит следующим образом: производственные нужды – 59%; хозяйственно-питьевые нужды – 21%; орошение – 13%; сельскохозяйственное водоснабжение – 1%; прочие нужды – 6%.

Промышленное производство расходует наибольшее количество воды, это понятно по процентному соотношению. В промышленности ощутимые потери воды происходят из-за утечки в системах водоснабжения и несовершенстве технологий. В орошаемом земледелии прогнозируемы значительны потери воды. Также значительные потери воды происходят и в коммунальном хозяйстве. В данном случае они не прогнозируемы, т.к. в основном происходят от «изношенных водопроводных сетей, несовершенства запорной арматуры, утечек и неучтенного расхода воды, и составляют 15,7% объема забираемой воды в год.

Больше трети сточных вод России сбрасывается в бассейн реки Волга. Волжский регион снабжен достаточным количеством очистных сооружений.

Впрочем, результативность их работы достаточно низкая. Это является предпосылкой того, что в водные объекты поступает большое количество загрязняющих веществ» [18].

Качество воды большинства объектов бассейна не отвечает нормативным требованиям, в результате того, что крупные промышленные города: Москва, Балахна, Ярославль, Череповец, Нижний Новгород, Самара, Тольятти, Ульяновск, Волгоград, Уфа, Набережные Челны, Иваново, Стерлитамак и др. сбрасывают в Волжский бассейн огромные объемы загрязненных сточных вод. При общей тенденции уменьшения сброса загрязняющих веществ в сточные воды загрязненность реки Волга стабильно сохраняется на прежнем уровне. Наиболее распространенными веществами загрязняющими реку Волга и ее водохранилища были и остаются нефтепродукты, легкоокисляемые органические вещества, нитритный азот, соединения меди, цинка, железа, фенолы.

Вода реки Волга определяется как «весьма загрязненная» в 30% створов, «очень загрязненная» – в 49%, «грязная» – в 21%; вода притоков Волги определяется от «загрязненной» до «экстремально-грязной».

Главный водный резервуар водоснабжения г. Москвы Иваньковское водохранилище испытывает изрядную антропогенную нагрузку от промышленных комплексов городов Тверь, Конаково (Конаковской ГРЭС). Сегодня вода водохранилища характеризуется как «загрязненная» или «грязная».

Воду Угличского водохранилища отмечают как «очень загрязненная» и «весьма загрязненная», реки, располагающиеся в Московской области, как «грязные» и «очень грязные».

Воду Рыбинского водохранилища оценивают, как «загрязненная». К наиболее свойственным загрязняющим веществам этого водохранилища относятся нефтепродукты, соединения железа и меди, легкоокисляемые органические вещества.

Самые загрязненные реки притоков Рыбинского водохранилища

Ягорба и Кошта. Их вода оценивается как «грязная», т.к. критическими показателями загрязненности воды этих рек является высокая концентрация аммонийного азота (17 ПДК) и нитритного азота (42 ПДК).

Качество воды Горьковского водохранилища на большинстве участков характеризуется как «весьма» либо «очень загрязненная». Типичными загрязняющими веществами воды этого водохранилища являются те же, что и в Рыбинском водохранилище. А соединения меди достигли 17 ПДК у г. Чкаловск.

Вода Чебоксарского водохранилища на участке у г. Кстово и г. Нижний Новгород неизменно «грязная». Ещё в 2003 г. в воде р. Волга возле этих городов фиксировали высокие концентрации аммонийного азота – 5 ПДК и нитритного азота – 16 ПДК, соединений меди – 11 ПДК, железа – 20 ПДК.

По данным государственного доклада правительства Самарской области за 2017 год качество воды в Куйбышевском, Саратовском водохранилищах относят к 3 «А» классу качества из 5 возможных или по другому к загрязненной воде. По сравнению с вышерасположенными Куйбышевское и Саратовское водохранилища отличаются более устойчивой степенью загрязненности воды фенолами и менее устойчивой соединениями железа. Самыми распространенными загрязняющими веществами являются: органические вещества, соли тяжелых металлов, сульфаты, хлориды.

В 2017 году вода характеризовалась как:

- «слабо загрязненная» – Саратовское водохранилище (район впадения р. Чапаевки);
- «загрязненная» – Куйбышевское и Саратовское водохранилище (г.о. Тольятти, Самара и Сызрань);
- «грязная» – рр. Сок (н.п. Сергиевск, Красный Яр), Сургут, Кондурча, Самара (н.п. Алексеевка и г.о. Самара), Съезжая, Большой Кинель (н.п. Тимашево и Отрадный), Падовка, Кривуша, Безенчук, Крымза, Чагра и Ветлянского водохранилище;
- «очень грязная» – р. Чапаевка.

В 2017 году зарегистрировано 27 случаев высокого загрязнения (ВЗ) и 7 случаев экстремально высокого загрязнения (ЭВЗ) в воде рек:

- р.Падовка – 2 случая ВЗ (азот нитритный, БПК₅);
- р.Чапаевка – 23 случаев ВЗ (азот аммонийный, азот нитритный, БПК₅, альфа-ГХЦГ) и 7 случаев ЭВЗ (альфа-ГХЦГ);
- р.Чагра – 2 случая ВЗ (соединения марганца, БПК₅).

Вода бассейна Саратовского водохранилища отличается изрядно густой речной сетью к северу от самого крупного притока – р.Самара. К югу от водохранилища водотоки относительно редки и маловодны. Многие, даже крупные реки, летом в фазу низкого уровня воды на некоторых участках пересыхают. Некоторые маленькие водотоки зимой перемерзают.

Воду притоков в основном загрязняют соединения марганца. Их среднегодовая концентрация выросла с 4 до 6 ПДК, максимальная достигала высокого загрязнения в воде р. Чагре – 49,6 ПДК (в 2016г. – 132 ПДК, р.Безенчук). Превышение 10 ПДК этим показателем зарегистрировано в 12% проб; 30 ПДК – в 1%. Загрязнение воды водотоков соединениями меди выросло с 2 до 4 ПДК, максимальная концентрация превышала норму в 18 раз (р.Безенчук). Превышение 10 ПДК этим показателем зарегистрировано в 9% проб.

«Сравнительная характеристика уровней загрязненности воды рек тяжелыми металлами в 2017г.» [5] показана на диаграмме 1.



Диаграмма 1 – «Сравнительная характеристика уровней загрязненности воды рек тяжелыми металлами в 2017г.»[5]

На уровне прошлого года сохранилась загрязненность воды сульфатами (2 ПДК) и соединениями магния (1 ПДК), максимальная концентрация сульфатов составляла 7 ПДК (р. Падовая); магния – 3 ПДК (Ветлянского вдхр.). Среднегодовые концентрации азота аммонийного и азота нитритного по сравнению с прошлым годом не изменились (2 ПДК), максимальные концентрации достигали критериев высокого загрязнения: азота аммонийного – 17 ПДК (р. Чапаевка); азота нитритного – 21 ПДК (р. Падовая). Превышение 10 ПДК этими показателями зарегистрировано в 4% проб. Среднее содержание в воде трудноокисляемых органических веществ не изменилось (2 ПДК), максимальное составляло 8 ПДК (р. Чапаевка). На уровне ПДК сохранилась средняя концентрация легкоокисляемых органических веществ. Максимальное значение легкоокисляемых органических веществ достигало уровня высокого загрязнения и составило 8 ПДК (р. Чапаевка). Обнаружено присутствие хлорорганических пестицидов. Среднее содержание в воде хлорорганических пестицидов (альфа-ГХЦГ) не превышало ПДК, максимальная концентрация этого вещества достигала критериев экстремально высокого загрязнения (6 ПДК) и наблюдалась в

р. Чапаевке. Для большинства водотоков характерен сульфатно-магниевый состав речной воды повышенной минерализации. Сумма главных ионов в воде рек варьировала в пределах 108-1885 мг/л. Наиболее высокая минерализация свойственна для р. Чапаевки. Среднегодовое содержание взвешенных веществ составляло 22 мг/л, максимальная концентрация 220 мг/л. Кислородный режим в течение года был удовлетворительным, минимальное содержание растворенного в воде кислорода зарегистрировано в р. Кондурче – 4,7 мг/л. Содержание нефтепродуктов в донных отложениях водных объектов в 2017 году колебалось в интервале (0,007 – 3,465 мг/г). Степень загрязненности донных отложений обследованных водных объектов, как и в предыдущие годы, различна: от «чистых» до «очень грязных». К «чистым» относятся донные отложения рр. Чагры, Безенчук, Сок, Большой Кинель («1 км ниже г.о. Отрадного»), а также участки Куйбышевского («33 км выше плотины ГЭС, в черте н.п. Климовка») и Саратовского («0,2 км выше водозабора, пристань Студеный овраг») водохранилищ. «Слабо загрязненными» характеризовались донные отложения рр. Сургут, Чапаевки, Большой Кинель в створе «0,1 км выше г.о. Отрадного». К «средне загрязненным» относились донные отложения участка Саратовского водохр. в районе г.о. Сызрань («7,5 км выше г.о., в черте г.о. Октябрьск»). Донные отложения участка Куйбышевского водохранилища в черте г.о. Тольятти («н.п. Ст. Разина, 0,5 км ниже выпуска УЧВ ВАЗа») оценивались как «очень грязные». Анализ состояния загрязненности донных отложений ХОП водотоков за 2017 год показал, что содержание ДДТ зафиксировано в пределах 0,0-0,133 мг/кг, ДДЭ – 0,0-0,329 мг/кг; трефлана – 0,0-0,146 мг/кг; альфа-ГХЦГ – 0,0-0,076 мг/кг; бета+гамма-ГХЦГ – 0,0-0,031 мг/кг:

- - ДДТ (0,133 мг/кг) – Саратовское водохранилище, 0,2 км выше водозабора, пристань Студеный овраг;
- - ДДЭ (0,329 мг/кг) – р. Чапаевка, 1 км ниже г.о. Чапаевска;
- - трефлана (0,146 мг/кг) – Саратовское водохранилище, в черте г.о. Октябрьска;

- - альфа-ГХЦГ (0,076 мг/кг) – Куйбышевское водохранилище, 2,5 км ниже г.о.Тольятти;
- - бета+гамма-ГХЦГ (0,031 мг/кг) – Куйбышевское водохранилище, 2,5 км ниже г.о.Тольятти.

Волжский бассейн испытывает большую техногенную нагрузку: водозабор (почти 43 км³/год) уменьшает естественный годовой сток Волги на 10%. Поволжье испытывает существенные трудности с обеспечением населения качественной питьевой водой.

За последние годы мониторинг экологической обстановки в России свидетельствует о том, что на территориях, наиболее развитых экономически, экологическая ситуация остается неблагоприятной, следовательно загрязнение окружающей среды – высоким. При этом применяется целый комплекс природоохранных мер на уровне федерального, и регионального значения.

Основными загрязнителями сточных вод являются: ЖКХ; промышленность; сельское хозяйство; другие отрасли экономики (62%, 31%, 6%, 1% соответственно). На машиностроительные предприятия доводится до 10 % общего водопользования в промышленности. Почти столько же приходится на предприятия химической промышленности и электроэнергетику.

1.2 Анализ качества стоков, поступающих от промышленных предприятий и жилищно-коммунального хозяйства на очистные сооружения

1.2.1 Анализ загрязняющих веществ и воздействие их на Саратовское водохранилище

В Самарской области сосредоточено более 30 крупных промышленных объектов различных отраслей промышленности. Более 25 % приходится на предприятия химического и нефтехимического комплекса, наиболее интенсивно загрязняющего гидросферу. В Тольятти представителями химической промышленности являются: ПАО «КуйбышевАзот», ПАО «Тольяттиазот», ООО «СИБУР Тольятти».

Самыми распространенными загрязняющими веществами являются: органические вещества, соли тяжелых металлов, сульфаты, хлориды. Данные вещества присутствуют также в составе сточных вод СИБУР Тольятти в концентрациях, превышающих допустимые. Проблема усугубляется наличием на предприятии устаревших и несовершенных технологий очистки.

В городском округе Тольятти «все промышленные объекты в качестве источника воды используют пресную воду Куйбышевского водохранилища, а сброс сточных вод осуществляют в Саратовское водохранилище по единому коллектору.

Действующие очистные сооружения [7] г.о. Тольятти находятся в собственности трех предприятий: ООО «СИБУР Тольятти», ПАО «Тольяттиазот» и ПАО «АвтоВАЗ».

Исключительно локальные очистные сооружения имеет ПАО «АВТОВАЗ». Гальванические производства, окрасочные камеры, моечные установки очищают на них свои сточные воды. Очистные сооружения «Пассавант» принадлежат ПАО «АВТОВАЗ». Проектная мощность «Пассавант» 100,0 тыс.м³/сут. Проектная мощность биологических

очистных сооружений 290,0 тыс.м³/сут. В Куйбышевское и Саратовское водохранилища сбрасываются все очищенные стоки.

На рисунке 1 представлена схема водоотведения системы предприятий ПАО «Тольяттиазот» и ООО СИБУР Тольятти

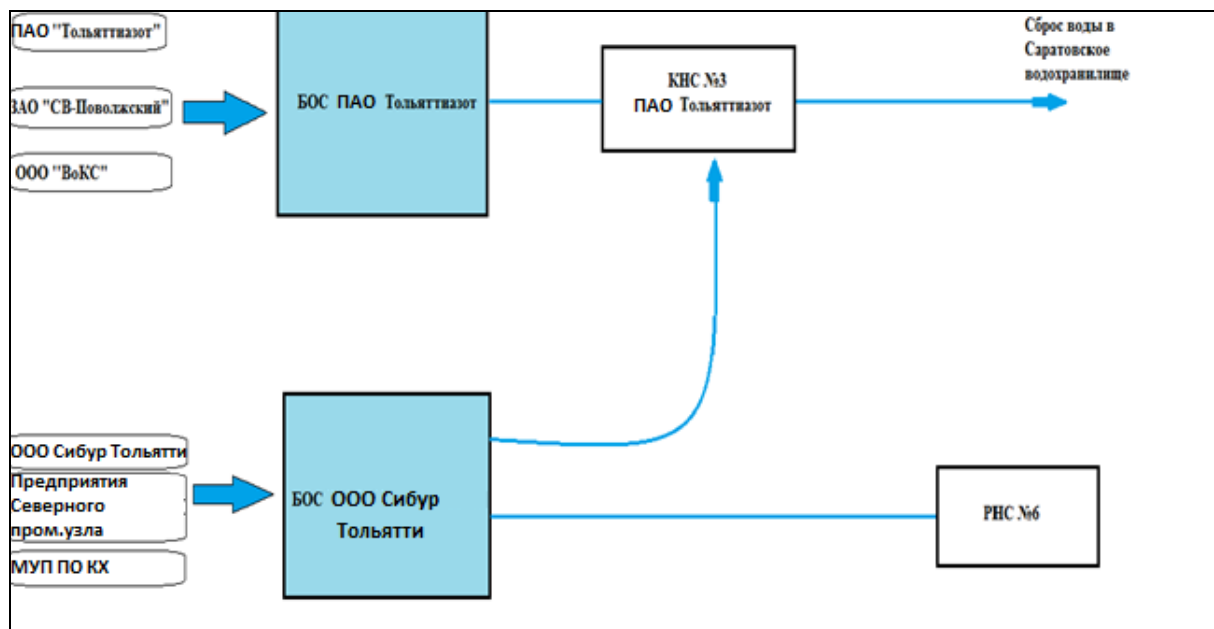


Рисунок 1- Схема водоотведения систем ПАО «Тольяттиазот» и ООО «СИБУР Тольятти»

«На предприятии ПАО «Тольяттиазот» функционируют собственные биологические очистные сооружения, на которых проходят очистку не только сточные воды предприятия, но и сточные воды Комсомольского района, и стоки пос. Поволжский. Очистные сооружения были введены в эксплуатацию в 1978 году»[7]. Девять локальных установок предприятия заранее очищают сточные воды. Эти установки расположены в каждом цехе. Затем сточные воды поступают на станцию ультрафиолетового обеззараживания. Она оснащена необходимым оборудованием и необходима в целях модернизирования системы обеззараживания очищенных сточных вод и отказа от хлорирования. Как и все сточные воды г.о. Тольятти сточные воды ПАО «Тольяттиазот» после прохождения очистки сбрасываются в Саратовское водохранилище.

«На химическом предприятии ООО «СИБУР Тольятти» проходят очистку сточные воды Центрального района г.о. Тольятти: хозяйственно-

бытовые, поступающие от жилого фонда (МУП «ПО КХ г. Тольятти»), и предприятий Северного промышленного узла (ПАО «КуйбышевАзот», ОАО «Волгоцеммаш», ООО «Тольяттинский трансформатор», ОАО «Волжская ТГК ТоТЭЦ» и другие); химически загрязненные – от предприятий Северного промышленного узла и собственных производств; промышленно-ливневые стоки – с территории предприятия, что составляет пятую часть всех точных вод г.о. Тольятти» [7]. Расчетный объем общего стока очистных сооружений составляет 134750 м³/сут., из них промышленный сток непосредственно предприятия 56000 м³/сут., что составляет 41,6% от общего стока.

В «состав загрязняющих примесей сточных вод входят органические вещества бытового происхождения, нефтепродукты, специфические загрязнения от производственных предприятий северного промышленного узла Центрального района г.о. Тольятти этил, метанол, ацетонитрил, метилстирол, изоамилен, тяжелые углеводороды C₅ и выше, фенолы, капролактамы, ПАВ (сульфанола, лейканола), карбамид и другие вещества.

Бактериальные и биологические загрязнения представляют собой различные микроорганизмы: дрожжевые и плесневые грибы, водоросли и бактерии, в том числе болезнетворные.

В состав минеральных загрязнений входят: нерастворимые – шлам, глина, песок, земля и растворимые – хлориды, сульфаты, карбонаты» [7], нитриты натрия, кальция, гидроокиси титана, алюминия, соли цинка, железа, фосфора, меди и т.д.

На Саратовское водохранилище идет колоссальная нагрузка, т.к. держатели действующих очистных сооружений сбрасывают сточные воды в это водохранилище. Из-за того, что на очистные сооружения ПАО«Тольяттиазот» поступают воды с БОС ООО «СИБУР Тольятти», очистные сооружения предприятия испытывают нагрузку, которую необходимо исследовать.

Таблица 1 - Качество сточных вод после БОС ПАО «Тольяттиазот» за 2016 и 2017 годы

№ п/п	Загрязнитель	Норматив ПДС мг/л	Концентрация 2016, мг/л	Концентрация 2017, мг/л
1.	Ион аммония	4,400	0,319	0,379
2.	Нитрит - ион	0,08	0,019	0,040
3.	Нитрат - ион	51,4	59,253	61,285
4.	БПК полное	3	3,155	2,026
5.	Взвешенные вещества	11,2	12,525	11,143
6.	Железо	0,622	0,654	0,554
7.	Карбамид	28,18	11,828	12,525
8.	Медь	0,001	0,004	0,002
9.	Нефтепродукты	0,158	0,081	0,053
10.	СПАВ	0,036	0,008	0,012
11.	Сульфаты	169,73	232,313	206,318
12.	Сухой остаток	1316,75	986,900	1100,045
13.	Фосфаты	1,17	1,027	0,933
14.	Хлориды	122,9	94,790	87,258
15.	Цинк	0,012	0,010	0,009
16	Объем		23636,672	22726,439

Делая вывод по данным ПАО «Тольяттиазот», которые представлены в таблице 1, главными загрязнителями являются: сульфаты, взвешенные вещества, содержание меди, нитриты и нитраты. В результате, необходимо исполнение процедур, которые усовершенствуют действующую систему очистки сточных вод производства ПАО «ТОАЗ».

Таблица 2 - Качество сточных вод, поступающих от ООО «Сибур Тольятти»

Показатели	Химзагрязненные сточные воды		Химзагрязненные сточные воды цеха И-6		Хозбытовые сточные воды		Смесь сточных вод		Требования к оборотной воде
	Ср.	Макс.	Ср.	Макс.	Ср.	Макс.	Ср.	Макс.	
Расход, м ³ /сут	53,4		1,92		3,9		59,22		
РН, pH	7,6	11,8	3,5	4,2	7,7	8,5	7,5	11,3	7,0-8,0
ХПК, мгО ₂ /дм ³	193,5	836,0	н/д	н/д	97,4	598,0	187,1	820,3	50,0
БПК полн., мгО ₂ /дм ³	127,6	494,4	н/д	н/д	56,9	327,5	122,9	483,4	<6,0
Взвешенные вещества, мг/дм ³	22,89	59,0	н/д	н/д	22,8	109,0	22,88	62,3	< 20
Аммоний-ион, мг/дм ³	4,15	30,0	н/д	н/д	4,26	47,0	4,16	31,12	< 2,0
Нитрат-ион, мг/дм ³	3,03	13,2	н/д	н/д	1,71	6,62	2,94	12,77	<100,0
Нитрит –ион, мг/дм ³	0,22	0,96	н/д	н/д	0,06	0,21	0,21	0,91	<0,2
Фосфаты, мг/дм ³	0,24	0,35	н/д	н/д	0,46	0,87	0,25	2,25	<3,0
Железо общее, мг/дм ³	0,47	0,99	н/д	н/д	0,76	1,94	0,49	1,05	<1,0
Хлориды, мг/дм ³	373,1	777,5	н/д	н/д	22,2	43,5	350,0	729,1	< 350
Сульфаты, мг/дм ³	82,9	172,8	н/д	н/д	22,2	43,5	350	729,1	< 500
СПАВ анионоакт, мг/дм ³	0,04	0,1	н/д	н/д	0,11	0,17	0,04	0,105	<0,5
Нефтепродукты, мг/дм ³	1,81	5,27	н/д	н/д	3,02	12,7	1,89	5,76	< 0,14
Цинк, мг/дм ³	<0,05	<0,05	н/д	н/д	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	< 0,05
Медь, мг/дм ³	0,009	0,031	н/д	н/д	0,01	0,10	0,009	0,036	<0,05
Никель, мг/дм ³	<0,08	<0,08	н/д	н/д	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	< 0,05
Хром (6-вал.), мг/дм ³	<0,01	<0,01	н/д	н/д	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,05
Свинец, мг/дм ³	0,007	0,018	н/д	н/д	0,005	0,02	0,007	0,018	< 0,05

Исходя из таблицы, в стоках, поступающих с ООО «СИБУР Тольятти», присутствует избыток по нефтепродуктам, хлоридам и повышенное содержание аммония.

Вследствие того, что очищенные сточные воды используют в качестве речной воды, для предупреждения засоления оборотной системы нужно снижать концентрацию хлоридов и сульфатов.

Проанализировав действующую систему очистки на очистных сооружениях ПАО «Тольяттиазот» было обнаружено, что система полностью отвечает необходимым требованиям. Однако при сбросе в Саратовское водохранилище, после очистки и смешения стоков от ООО «СИБУР Тольятти» в них наличествуют «загрязняющие вещества, превышающие ПДК для вод рыбохозяйственного назначения» [5]. Исходя из вышесказанного, необходим анализ методов очистки.

1.2.2 Анализ существующих и перспективных методов очистки

«Загрязнения, поступающие в водную среду, классифицируют по-разному, в зависимости от подходов, критериев и задач. Так, обычно выделяют химическое, биологическое и физическое загрязнения»[1]. На основании вида загрязнения выделяют методы очистки сточных вод. Их классификаций существует большое число (например, классификация по А.И.Родионову, А.Г. Ветошкину или Н.И. Иванову, И.М. Фадину и др.).

«Сточные воды промышленных предприятий очищают механическими, физико-химическими и биологическими методами. Выбор схемы очистки определяется рядом факторов, включающих показатели очищаемого стока, возможность утилизации примесей и повторного использования воды для производственных нужд, состояние водоема, качество воды в нем и т.д.

Вследствие сильной загрязненности сточных вод промышленных предприятий их очистка от примесей производится в несколько этапов. Во всех случаях очистки стоков первой стадией является механическая очистка,

предназначенная для удаления наиболее крупных механических примесей, взвесей и дисперсно-коллоидных частиц. Последующая очистка от химических веществ осуществляется различными методами: физико-химическими» [1], химическими, биологическими. На химических предприятиях для ликвидации вредных примесей, в состав которых входят минеральные соли, и целый спектр органических веществ используют термические методы. К ним относят: концентрирование сточных вод с последующим выделением растворенных веществ и огневое обезвреживание.

Методы очистки могут быть рекуперационными и деструктивными. К рекуперационным методам относят механические и физико-химические методы. Рекуперационные методы основываются на выделении из сточных вод всех значимых компонентов и дальнейшую их переработку. К деструктивным относят электрохимические, биохимические, химические и термические методы. Деструктивные основываются на окислении или восстановлении загрязняющих веществ, с образованием газов или осадка.

В соответствии с видом загрязнения выбирают наиболее употребительные приемы очистки:

1. «Для суспензированных и эмульгированных примесей – отстаивание, флотация, фильтрация, осветление, центрифугирование (для грубодисперсных частиц); коагуляция, флокуляция, электрические методы осаждения (для мелкодисперсных и коллоидных частиц)» [2].

2. От неорганических соединений очищают – дистилляцией, ионообменом, обратным осмосом, ультрафильтрацией, реагентным осаждением, электрическими методами.

3. «Для очистки от органических соединений – экстракция, абсорбция, флотация, ионообмен, реагентные методы (регенерационные методы); биологическое окисление, озонирование, хлорирование, электрохимическое окисление (деструктивные методы)» [2].

4. От газов и паров очищают отдувкой, вакуумированием, нагревом, реагентными методами.

5. Вредные вещества уничтожаются термическим разложением.

«Выделяют два пути очистки сточных вод: разбавление сточных вод и очистка их от загрязнения. Разбавление не ликвидирует воздействия сточных вод, а лишь ослабляет его на локальном участке водоёма. Кроме того, разбавление, увеличивая объем стоков, существенно затрудняет возможное химическое воздействие с целью осаждения, нейтрализации и так далее. Более эффективна очистка, для которой существуют различные методы и необходимо создавать соответствующие условия» [9].

В основном приходится применять сочетание нескольких методов. Однако ввод в действие вышеназванных методов с их потенциальными возможностями нуждается в предварительном анализе преемственности, совместимости и согласованности.

1.2.2.1 Механические, физико-химические, химические методы очистки промышленных сточных вод

Самыми распространенными методами извлечения нерастворимых примесей (взвешенных веществ, смол и масел) является процеживание, отстаивание и фильтрование в зависимости «от размера частиц примесей, физико-химических свойств и концентрации взвешенных частиц, расхода сточных вод и необходимой степени очистки» [3]. Этими методами удаляется до 90% нерастворимых механических примесей различного характера (песок, глинистые частицы, окалина и др.).

Отстаивание используется почти во всех технологических процессах улавливания и переработки химических продуктов на предприятиях именно из-за объема примесей, которые им можно удалить. При отстаивании вследствие гравитационного разделения воды и взвешенных веществ, те примеси, которые имеют плотность больше опускаются на дно, а примеси, имеющие плотность меньше воды поднимаются вверх.

Однако «на результат и эффективность процесса сильно влияет равномерность распределения и сбора воды в отстойниках; перепад

температур, обусловленный колебаниями температуры воды в источнике водоснабжения; сужение сечения отстойников накопившимся осадком; наличие завихрений и водоворотов вокруг выступов и колонн»[1]. Главный принцип при очистке сточных вод – оптимальная температура стока перед осветлением. Процесс будет эффективен в диапазоне температур от 20 до 50°С. Качество отстоя ухудшается при повышении температуры выше 50°С. Исходя из вышесказанного, нерационально проводить смешивание не охлажденной избыточной воды с общим стоком до подачи их в отстойники.

Анализируя практику очистки производственных сточных вод, можно сделать вывод, что вместе с отстаиванием применяют осветление сточных вод от грубодисперсных примесей и коллоидно-растворенных веществ, изначально скоагулированных. Именно поэтому сейчас этот метод считается коагуляционным, а механизм процесса очистки – процессом массопередачи (адсорбции) мелких частиц из воды на поверхность осадка. Эффективность осветления повышается в результате протекания параллельных осветлению процессов коагуляции, сорбции, кристаллизации. Вследствие этого идет интенсификация процесса выделения частиц из воды.

Осветление сточных вод отстоем является первым этапом очистки общего фенольного стока на биохимической установке. Этот метод получил повсеместное распространение.

Физико-химические методы («коагуляция, флотация, ионный обмен, экстракция, сорбция, ректификация, дистилляция, дезодорация, обратный осмос, электрохимические» [3]) применяют для очистки сточных вод от тонкодисперсных взвешенных частиц (твердых и жидких), минеральных и органических веществ, растворимых газов.

«Флотационный метод выделения грубодисперсных частиц (от 3 мм до 10-4 мм) из суспензий основан на способности последних при определенных условиях, закрепляться на границе раздела фаз «жидкость-газ». Суть метода основана на том, что частицы примесей слипаются с пузырьками тонкодиспергированного в воде воздуха и выносятся на пузырьках к

поверхности раствора, где концентрируются и собираются тем или иным способом»[3]. Этот физико-химический «метод очистки сточных вод обладает значительными технологическими преимуществами (простотой аппаратного оформления, высокой производительностью, отсутствием стадии регенерации) и возможностью довольно глубокой очистки сточных вод от диспергированных примесей – в пределе до полного удаления всех частиц, кроме высокодисперсных (такой возможностью обладает еще только способ фильтрации, который, однако, сложнее в эксплуатации и требует стадии регенерации).

Увеличить качество очистки сточных вод при флотации достижимо в результате коагуляции частиц коллоидной дисперсности. Это возможно при применении реагентной флотации, например, при добавлении в сточную воду неорганического электролита»[35]. Добавка кислот и щелочей сдвигает рН коллоидного раствора в нужные пределы, оптимальные для образования прочных и устойчивых хлопьев коагулянта. Для нарушения равновесного состояния коллоидного раствора, в результате чего его частицы собираются и удаляются вместе с хлопьевидными образованиями, используются неорганические коагулянты на основе солей и железа и алюминия, а так же флокулянты на основе полиакриламида. Для этих целей используется в «качестве коагулирующих агентов сульфат алюминия, полихлорид алюминия, полиоксихлорид алюминия, алюминат натрия, сульфат железа и хлорид железа»[7], а как флокулянты – катионный и анионный полиакриламид. Наиболее распространено при реагентной флотации применение «сернокислого закисного железа (железного купороса $\text{FeSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), в оптимальной дозировке от 30 до 70 мг/л в расчете на FeSO_4 .

Наличие сернокислого железа в нужных пропорциях положительно воздействует на дальнейшее биохимическое окисление фенолов и роданидов. Это влияние происходит в результате того, что части цианидов связываются в «нетоксичные для биохимического процесса комплексы ферроцианидов. Доказано, что соли окисного железа массово применяются при очистке

сточных вод, но в неизмеримо больших количествах, чем 30-70 мг/л. Установлено, что в условиях аэрации в присутствии солей трехвалентного железа, значительно увеличивается коррозия стали в сточной воде. Соли же двухвалентного (закисного) железа даже замедляют коррозионный процесс»[35]

В «технологических процессах улавливания и переработки химических продуктов коксования широко распространена десорбция летучих компонентов из воды острым паром на дистилляционных колоннах. Существенным недостатком этого способа является значительное увеличение объема сточных вод, за счет всего количества использованного энергетического острого пара, который уже в виде загрязненного конденсата (стока с дистилляционной колонны и конденсата коксового газа по всему тракту от точки подачи паров до потребителя газа) направляется в фенольную канализацию»[61].

Способы очистки сточных вод, связанные с использованием адсорбции и ионного обмена, являются одними из наиболее эффективных современных методов. Их применяют в коксохимическом производстве (в «основном от смолистых и взвешенных веществ) с применением в качестве сорбентов кварцевого песка, кокса. Очистка воды этими методами представляет собой типичный случай адсорбции из растворов, протекающей по одному из двух различных механизмов: молекулярному и ионообменному. Эти методы позволяют очищать воду до ПДК. Использовать очищенную воду не только повторно в производственных целях, но и для питьевых целей, утилизировать ценные и токсичные (вредные) компоненты. Методами адсорбции и ионного обмена можно извлекать из растворов вещества практически при любых концентрациях, в том числе и при очень малых, когда другие способы малоэффективны. Адсорбция может быть использована для извлечения, как электролитов, так и неэлектролитов, молекулярно растворенных коллоидов, полимерных веществ и газов. Метод ионного обмена широко используется в водоподготовке. С помощью ионитов можно изменить ионный состав

раствора, осуществлять полную его деминерализацию. Адсорбционный и ионообменный методы очистки воды выгодно отличаются от рассмотренных ранее способов тем, что не требуют непрерывного дозирования реагентов, а удаляемые из воды примеси не образуют осадка. Процесс очистки сводится к пропусканию воды через слой сорбента. Относительно высокие скорости фильтрования позволяют уменьшать габариты аппаратов. Важным преимуществом является также возможность полной автоматизации установок. К достоинствам адсорбентов и ионитов относится возможность регенерации, что позволяет использовать их в многократных повторных фильтроциклах. Однако сравнительно высокая стоимость промышленно выпускаемых сорбентов в ряде случаев ограничивает область их использования. Особенностью ионообменного метода, также иногда ограничивающей его применение для очистки сточных вод, является образование отработанных регенерационных растворов, сбрасывать которые в водоемы нельзя. Поэтому в случае внедрения данного способа одновременно надо решать и вопросы утилизации указанных растворов.

Электрохимические методы употребляются для очистки промышленных сточных вод. Эти виды обработки и очистки принадлежат к физико-химическим. Существуют различные способы электрообработки жидкости. Они сложны по физико-химическим явлениям, происходящим в аппаратах водоочистки и многостадийные. Учет причин, которые влияют на механизм и скорость протекания отдельных стадий, дает возможность наиболее приемлемо конструировать электролизеры и рационально очищать воду.

При очистке сточных вод от разнообразных растворимых и диспергированных компонентов используют «процессы анодного окисления и катодного восстановления, электрокоагуляции, электрофлотации, электродиализа» [35]. Они основаны на том, что твердые частицы или капельки дисперсной фазы ведут себя как заряженные микрообъекты, поэтому по законам электростатики в постоянном электрическом поле они

будут совершать движение, которым можно управлять. Таким образом, можно концентрировать частицы у электрода, вызывать их укрупнение, ускорять седиментацию частиц, отделять их от жидкости и т.д. Электроочистные сооружения достаточно компактны и эффективны, хорошо поддаются автоматизации и могут компоноваться с другими методами и оборудованием.

Основными общими областями применения электрохимических методов являются: улучшение качества воды, ее обеззараживание, очистка сбросных вод и обезвоживание осадков.

В настоящее время существуют три основных укрупненных направления использования электрохимических методов:

- удаление растворенных примесей в результате их анодного окисления и катодного восстановления с образованием нетоксичных или нерастворимых в воде продуктов, выпадающих в осадок;
- удаление растворенных примесей с одновременной утилизацией ценных продуктов методами электродиализа с «активными мембранами (в основном для неорганических веществ);
- удаление растворенных неорганических и органических примесей путем электролиза сточных»[61] вод с использованием растворимых анодов и получением нерастворимых продуктов.

Электролиз может осуществляться: при обычной или повышенной температуре, с мембранами или без мембран, с нерастворимыми или активными анодами. В аппарате, который называется электролизер, при пропускании электрического тока на катоде идет выделение газообразного водорода, разряд растворенных в воде металлов с образованием катодных осадков соответствующих металлов, восстановление некоторых ионов воды и органических веществ с образованием новых продуктов.

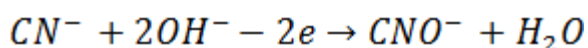
«На аноде (из неактивного металла) выделяется газообразный кислород и галогены, окисляются некоторые ионы воды и органические примеси с образованием новых продуктов. При использовании активных анодов (из

железа или алюминия) идет их электролитическое растворение и переход в виде ионов в раствор»[64]. Аналогичные процессы могут происходить при электролитической подготовке воды для питьевых целей, так как биосистемы обладают свойствами водных дисперсий. При этом нарушается агрегативная и седиментационная устойчивость биодисперсий и оказывает бактерицидное действие выделяющийся кислород. Таким образом, при электролизе протекает целый комплекс сопутствующих процессов, обуславливающих высокую эффективность электрообработки. То есть, это не только процесс очистки воды, но и один из способов извлечения и утилизации ценных компонентов. К недостаткам данного метода можно отнести повышенный расход электроэнергии и металлов для изготовления анодов. Предпосылками применения электрообработки сточных вод является отсутствие на предприятии сооружений биохимической очистки или наличие в стоках веществ, которые не подвергаются биологическому окислению. Также применение ее целесообразно при высокой электропроводности стоков, обусловленной наличием минеральных солей, кислот и щелочей.

В настоящее время электрохимические способы применяют для очистки сточных вод от цианидов на предприятиях машиностроительного и металлообрабатывающего профилей, для удаления красителей и ПАВ из сточных вод предприятий легкой промышленности и предприятий по производству товаров бытовой химии, а также для электрохимического извлечения меди и других цветных, а также драгоценных металлов из высоко- и малоконцентрированных сточных вод.

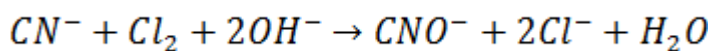
Например, «сточные воды, содержащие цианиды, образуются на предприятиях машиностроения, приборостроения, черной и цветной металлургии. В состав вод кроме простых цианидов входят и комплексные цианиды меди, железа и других металлов»[20].

Анодное окисление протекает по реакциям:



При накоплении цианатов идет их дальнейшее окисление:

На катоде идет разрядка ионов водорода и ионов металлов из комплексных соединений. Для увеличения электропроводности воды и снижения расходования энергии добавляют обычно NaCl. В этом случае идет и прямое окисление цианидов и окисление их атомами хлора, которые образуются на аноде:



Степень очистки от цианидов достигает 100 %. При этом утилизируется до 80 % металлов.

«Для удаления из сточных вод ионов металлов с получением осадков, для перевода загрязняющего компонента в менее токсичные соединения или легко выводимую из воды форму»[20] практикуют катодное восстановление. Его используют для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов. В частности, Pb^{2+} , Sn^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , As^{3+} , Cr^{6+}

Электрокоагуляционный метод, который применяют для очистки сточных вод от взвешенных частиц и коллоидно-дисперсных систем, ионов цветных металлов является самым распространённым. «При электролизе используют аноды из стали и алюминия. При этом в воде сосредотачиваются определенные ионы, образующие впоследствии гидроксиды данных металлов. Под воздействием этих гидроксидов идет процесс коагуляции содержащихся в воде высокодисперсных веществ. Этот процесс аналогичен процессу обработки воды соответствующими солями железа и алюминия. Тем не менее, при использовании солевых коагулянтов, при электрокоагуляции вода не насыщается сульфат- и хлорид-ионами.

При электрокоагуляции происходят нижеперечисленные процессы и реакции:

- электрофорез;
- катодное восстановление растворенных органических и неорганических примесей с образованием катодных осадков;

- химические реакции между ионами алюминия и железа и другими растворенными ионами (например, S^{2-} , PO_4^{3-}) с образованием малорастворимых соединений;
- флотация твердых и эмульгированных частиц пузырьками водорода, образующимися на катоде;
- сорбция ионов и молекулярно растворенных и эмульгированных веществ на поверхности хлопьев гидроксидов алюминия или железа, которые обладают высокой адсорбционной активностью в момент их образования.

Преимущество электрокоагуляции заключается в компактности аппаратов, легкости управления, отсутствии необходимости в реагентах, малой чувствительности к преобразованиям условий протекания процесса, получение шлама с отличными структурно-механическими качествами» [20].

Электрокоагуляцию следует осуществлять в нейтральной или слабощелочной среде при плотности тока не более 10 A/m^2 , интервал «между электродами не более 20 мм и скорости движения воды не менее 0,5 м/с» [20].

Суть электрофлотации заключается в переносе частиц загрязнений из жидкости на поверхность раздела фаз пузырьками газообразного кислорода и водорода, образующимися на электродах при пропускании через раствор электрического тока. Пузырьки постепенно растут на поверхности электродов и при достижении определенного размера отрываются. При всплытии они сталкиваются с частицами загрязнений и за счет действия молекулярных и электростатических сил, способствующих их слиянию, транспортируются на поверхность раствора. Присутствующие в растворе примеси, обладающие поверхностно-активными свойствами, будут способствовать образованию флотоактивных комплексов и поверхностного пенного слоя.

«Электрофлотация позволяет удалять из сточных вод примеси, находящиеся в растворенном состоянии, в эмульгированном» [3] и суспендированном состоянии, коллоидные частицы и взвешенные вещества.

Продуктивность электрофлотации обуславливается числом и размером газовых пузырьков. Значимость в этом процессе имеют те пузырьки, которые образуются на катоде. «Диаметр пузырьков может меняться от 20 до 100 мкм» [3]. Более мелкие пузырьки обладают большей растворимостью. К тому же они выделяются прямо на загрязненной поверхности, вследствие чего содействуют эффекту флотации.

Чтобы извлечь необходимое количество пузырьков, нужной крупности требуется безупречный подбор материала, диаметра проволоки катода и плотности тока. Изменяя плотность тока можно варьировать скорость флотации. Обычно, чем больше насыщение раствора пузырьками, тем выше скорость флотации, но до определенного предела. Увеличение плотности тока будет увеличивать поток пузырьков, и они начнут отрываться от частиц примесей.

Часто при проведении электрофлотации используют предварительное введение в сточные воды коагулянтов. За счет этого эффективность флотации существенно повышается. Коагулянты можно вводить непосредственно в виде соответствующих солей или за счет организации активного анода. То есть, организуется предварительная (первая) секция электрокоагуляции, где происходит растворение анода и образование гидроокисных структур, которые выполняют коагулирующие функции. Во второй секции протекает основной процесс электрофлотации за счет пузырьков газов, образующихся на графитовых электродах. Третья секция организуется, если необходимо дополнительное обеззараживание очищенных сточных вод. В ней за счет определенного расположения электрода увеличивается поверхность его контакта с водой и увеличивается количество образующихся пузырьков кислорода, которые выполняют функцию окислителя.

Электрофлотационный способ имеет ряд преимуществ по сравнению с другими способами флотации: простота изготовления аппаратов и их обслуживания, возможность регулирования степени очистки стоков в

зависимости от фазово-дисперсного состояния примесей, высокая дисперсность пузырьков газа, обеспечивающая эффективность их взаимодействия с примесями, одновременное обеззараживание сточных вод.

В гальванокоагуляции заложены те же принципы, что и в электрокоагуляции, с отличием в том, что в сточные воды, которые подвергаются обработке, добавляют ионы Fe.

«Гальванокоагуляция широко применяется при очистке сточных вод от ионов тяжелых металлов и Cr^{6+} . Наиболее эффективное извлечение меди, цинка, хрома (VI) и хрома (III) из стоков в виде сернокислых растворов наблюдается при pH исходной сточной воды 2,5-2,7, причем меди и трехвалентный хром эффективно извлекаются в широком диапазоне исходных концентраций - от 50 до 250 мг/литр, а шестивалентный хром – до 200 мг/литр. Цинк и никель хорошо извлекаются из сточных вод при низких концентрациях, до 50 и 100 мг/литр, соответственно» [10].

Обработку стоков с использованием известкового молока комбинируют с гальванокоагуляцией для более глубокой очистки сточных вод. «Сточная вода, прошедшая очистку методом гальванокоагуляции, содержит большое количество взвешенных, плохо отстаивающихся мелкодисперсных твердых частиц, представляющих собой главным образом ферриты и частицы кокса. Поэтому сточные воды перед сбросом в канализацию подвергают многоступенчатой очистке от взвешенных частиц: выдержке в отстойнике, фильтрованию через пористые материалы и фильтры с плавающей загрузкой. Осадок из нижней части отстойника подвергают очистке на пресс-фильтрах» [24].

К физико-химическим относят и мембранные методы. Такие как: ультрафильтрация, нанофильтрация, обратный осмос. При «ультрафильтрации УФ-мембрана препятствует пропусканию взвешенных вещества, микроорганизмов, водорослей, бактерий, вирусов, чем существенно уменьшает загрязненность воды. Иногда УФ-мембраны результативно снижают окисляемость» [3] и мутность воды.

Ультрафильтрация с успехом служит заменой отстаиванию и осаждению.

Ультрафильтрация позволяет выполнить осветление и дезинфекцию воды без применения химреагентов.

Мембраны интенсивно промываются раз в год особыми составами.

Ультрафильтрация позволяет не хлорировать воду тогда, когда необходимо взять ее непосредственно из источника. УФ-мембрана несет функцию барьера для бактерий и вирусов. Данный метод можно применять в виде предварительной подготовки воды перед обратным осмосом.

Между ультрафильтрацией и обратным осмосом находится нанофильтрация. Обратный осмос весьма близок к нанофильтрации «по механизму разделения сред, схеме организации процесса, рабочему давлению, мембранам и оборудованию. Нанофильтрационная мембрана частично задерживает органические молекулы, растворенные соли, все микроорганизмы, бактерии и вирусы. При этом степень обессоливания ниже, чем при обратном осмосе. Нанофильтрат почти не содержит солей жесткости (снижение в 10–15 раз), т.е. он умягчен. Происходит также эффективное снижение цветности и окисляемости воды. В результате исходная вода умягчается, обеззараживается и частично обессоливается.

Традиционно, для умягчения воды используется технология ионообменного Na-катионирования. При умягчении больших количеств воды данная технология становится убыточной в связи со сложностью автоматизации, значительными расходами поваренной соли на регенерацию, образования большого количества стоков с высоким солесодержанием»[24].

Нанофильтрационные конструкции избавлены от этих недочетов. Вследствие этого они являются очевидной заменой аппаратам ионообменного умягчения.

Осмозом называют процесс спонтанного проникновения молекул растворителя сквозь полунепроницаемую мембрану. При давлении выше осмотического будет осуществляться перенос растворителя в обратном обычному осмосу направлении – от раствора к чистому растворителю. То

есть мембраны пропускают молекулы растворителя, задерживая растворенное вещество. Поэтому такой процесс называют обратным осмосом, а применяемое давление – обратноосмотическим.

При обратном осмосе отделяются частицы, которые не превышают размеры молекул растворителя. При ультрафильтрации же размер отдельных частиц на несколько больше. То есть от обычных методов фильтрации такие процессы отличаются отделением частиц меньших размеров.

Обратный осмос достаточно широко используется для обессоливания воды, в системах водоподготовки предприятий различных отраслей промышленности, для очистки промышленных и городских сточных вод, очистки водопроводной воды. Достоинством этого процесса является достаточно небольшие габаритные размеры установки, которая включает в себя в качестве основных элементов насос высокого давления и мембранный модуль. Мембрана является «основной частью обратноосмотических установках. Исходная, загрязненная различными примесями и частицами, вода пропускается через поры мембраны, столь мелкие, что загрязнения сквозь них практически не проходят. Для того чтобы поры мембраны не забивались, входной поток направляется вдоль мембранной поверхности, который вымывает загрязнения. Таким образом, один входной поток разделяется на два выходных потока: раствор, проходящий через мембранную поверхность (пермеат) и часть исходного потока, не прошедшего через мембрану (концентрат).

Мембрана выступает барьером для всех растворенных солей и неорганических молекул, а также органических молекул с молекулярной массой больше 100. Молекулы воды свободно проходят через мембрану, создавая поток пермеата. Качество пермеата сопоставимо с качеством обессоленной воды, полученной по традиционной схеме Н-ОН-ионирования, а по некоторым параметрам (окисляемость, содержание кремниевой кислоты, железа и др.) превосходит» [15].

Кроме того, обратный осмос отличают: высокая степень очистки, стабильное качество очищенной воды, универсальность метода, возможность работы при обычных температурах, длительный срок службы современных мембран, возможность одновременного выделения ценных компонентов. В качестве недостатка можно отметить неизбежное возникновение концентрационной поляризации – увеличение концентрации растворенного вещества у поверхности мембран. Это приводит к уменьшению срока службы мембран и уменьшению производительности. Также с определенными технологическими трудностями связана работа аппаратуры при повышенном давлении.

Мембранные методы в технологии могут использоваться в комбинации или друг с другом, или другими физико-химическими методами: флокуляция и ультрафильтрация; ультрафильтрация, нанофильтрация и обратный осмос; фильтрация через зернистый угольный фильтр и ультрафильтрация. Мембранная технология получает все большее распространение, как в промышленном, так и в бытовом использовании. Это связано с общими преимуществами методов: стабильно высокое качество очищенной воды; мембрана, в отличие от других водоочистных систем, не накапливает внутри себя примеси, что исключает вероятность их попадания в очищенную воду; достаточно низкие эксплуатационные затраты; экологическая безопасность – отсутствие химических сбросов и реагентов; компактность установок и минимальное внимание со стороны персонала.

«На предприятиях для очистки промышленных сточных вод применяют также химические методы очистки как самостоятельный метод и как метод предварительной обработки сточных вод перед биологической и физико-химической очисткой»[7].

«Химическая очистка применяется для удаления растворенных примесей, т.е. в случае, когда выделение их из сточных вод возможно только в результате химических реакций между загрязнением и реагентом. При этом загрязнения окисляются или восстанавливаются и переходят в нетоксичные и

малотоксичные продукты и ливнерастворимые соединения. К химическим методам очистки относятся:

- нейтрализация кислот и щелочей;
- озонирование–окисление озоном растворенных и коллоидных примесей;
- электрохимическое окисление, при котором либо происходит разрушение вредных примесей на аноде, либо регенерация (восстановление) ценных веществ (медь, железо и др.)»[35].

«Для окисления используют сильные окислители: хлор (Cl), перманганат калия (KMnO₄), озон (O₃) и др. Для нейтрализации кислот чаще всего применяют подщелачивание известью. Для нейтрализации щелочи применяют подкисление, обычно соляной или серной кислотой. Могут быть использованы и другие реагенты» [35].

1.2.2.2 Биологические и биохимические методы очистки промышленных сточных вод

Используются для очистки промышленных сточных вод от большого количества растворенных органических и некоторых неорганических веществ (сероводорода, сульфидов, аммиака, нитратов и др.).

«Биологическая очистка основывается на умении микроорганизмов пользоваться загрязнением сточных вод в качестве источника питания. Контактируя с органическими веществами микроорганизмы частично разрушают их, превращая в воду, диоксид углерода, нитрит-, сульфатионы и др.»[36]. «Особая роль бактерий обусловлена тем, что в состав и клеток входят те же биогенные элементы и микроэлементы, что и в состав клеток высших растений и животных, а также загрязнителей водоемов»[36]. То есть, с одной стороны, бактериальная масса – это пища водных животных, а с другой стороны, – они сами питаются, разлагая загрязнители. Биохимический способ «является деструктивным, так как приводит к полному или

частичному разрушению загрязнителей, изменению их состояния в водных растворах» [3]. Большой спектр биохимической активности бактерий позволяет им использовать в качестве источников энергии такие вещества и окислительно-восстановительные процессы, которые не могут быть использованы другими организмами.

Бактерии, окисляя клетчатку, гуминовые вещества, углеводороды, минеральные соединения, выделяют энергию. То есть, деструкция сопровождается продуцированием биомассы.

Конечно, бактерии окисляют органические вещества не полностью до CO_2 , H_2O и различных солей. Только часть их переходит в белковые комплексы, но они уже служат пищей для животного мира водоема, продолжая его минерализацию. Такие биологические процессы в естественных условиях являются самыми крупными в жизни водоемов, на них расходуется до 50...70 % всей энергии в водных экосистемах.

«Биологическая очистка сточных вод от органических загрязнений и неокисленных минеральных соединений с помощью микроорганизмов может протекать в аэробных (биохимическое окисление) и анаэробных (биохимическое разложение) условиях. Обе группы методов осуществляются или в термофильном (при температуре 30...40°C), или в мезофильном режиме»[10] (при температуре 20...30°C). «Биологическое окисление осуществляется сообществом микроорганизмов (биоценозом), включающим множество различных бактерий, простейших и более высокоорганизованных»[3] микроорганизмов (водорослей, грибов), связанных между собой в единый комплекс сложными взаимоотношениями. Этот биоценоз называют активным илом. Он содержит от 10^6 до 10^{14} клеток на 1 г сухой биомассы (около 3 г микроорганизмов на 1 литр сточной воды).

«Анаэробная очистка – представляет собой анаэробный (в отсутствие кислорода) двухстадийный процесс биохимического преобразования органических загрязнений сточных вод в метан и диоксид углерода. Под влиянием бактерий органические вещества сбраживаются до простых

органических кислот. Затем эти кислоты служат источником питания метанообразующих бактерий»[3].

Метановые бактерии очень чувствительны к колебаниям внешних факторов. Это обстоятельство обуславливает меньшую, чем аэробного, гибкость и устойчивость анаэробного процесса, и требует строгого контроля и регулировки входных параметров стоков. Оптимальными параметрами считаются следующие: температура 30...35°C, рН = 6,8...7,2, ОВ-потенциал среды = - (0,2...0,3). Анаэробной очистке могут подвергаться достаточно концентрированные сточные воды с БПК₅ не менее 500...1000 г/м³. Анаэробные аппараты сложнее по конструкции, чем аэротенки, и более затратные при строительстве, но зато выдают максимальный результат очистки по ХПК (химической потребности кислорода), и предполагают утилизацию тепла при образовании биогаза для повышения температуры собственного процесса. Как правило, анаэробное оборудование практикуют для сбрасывания осадков первичных отстойников и «излишнего активного ила аэробных биохимических систем очистки бытовых стоков и их смесей с промышленными стоками»[9]. Применяются эти системы для переработки промышленных и сельскохозяйственных отходов с высоким содержанием твердых веществ. Предложены и используются одно- и двухступенчатые системы очистки и разные типы реакторов. В двухступенчатой системе первое сооружение – это биоустановка «непрерывного действия с полным перемешиванием, второе сооружение может быть использовано для отделения и концентрирования твердых веществ (эту функцию могут также выполнять отстойники, центрифуги и др.). В таких системах возможен возврат (рециркуляция) части осадка из второй ступени в первую для увеличения в ней дозы биологически активных микроорганизмов и интенсификации процесса»[3]. Однако применение обычных отстойников на второй ступени возможно только при условии предварительной дегазификации потока первой ступени, поскольку газовыделение препятствует отстаиванию. Поэтому двухступенчатые аппараты

преимущественно применяют для частичного деления двух этапов «анаэробной обработки: получения летучих органических кислот и метанового брожения»[2]. В качестве анаэробных аппаратов используют метантенки – сооружения, работающие по принципу реактора с полным перемешиванием.

«Основными аппаратами-сооружениями аэробной очистки являются аэротенки, окситенки, биологические пруды и биофильтры. До недавнего времени использовались также земледельческие поля орошения и фильтрации»[24].

Часть органических веществ легко поддаются биологическому окислению, а некоторые окисляются очень трудно. Однако любое вещество доступно биологическому окислению. Эта доступность оценивается степенью биохимического показателя. Под степенью биохимического показателя подразумевают отношение величин полного БПК и ХПК. Биохимический показатель является параметром, необходимым для расчёта и эксплуатации промышленных биологических сооружений для очистки сточных вод. Вещества поддаются биохимическому окислению при величине биохимического показателя равной или более 0,5. Величина биохимического показателя колеблется в широких пределах для различных групп сточных вод. Промышленные сточные воды имеют низкий показатель (0,05 - 0,3), бытовые сточные воды – свыше 0,5. Для установливания допустимости пропускания промышленных сточных вод через БОС определяют максимальные концентрации органических веществ, не влияющих на процессы биологического окисления и на работу очистных сооружений/

Для биоочистки промышленных сточных вод наибольшее распространение получила очистка с использованием активного ила. Активный ил в аэрируемой жидкости заметно ускоряет окисление и создает условия для процессов адсорбции органических веществ.

«Разрушение органических веществ до диоксида углерода и воды и других безвредных продуктов окисления происходит вследствие биоценоза,

т.е. комплекса всех бактерий и простейших микроорганизмов, развивающихся в данном сооружении» [35].

Продуктивность биологической очистки сточных вод оценивается соотношением коэффициентом «биологического потребления кислорода за пять суток» [20] (BPK_5) к химическому потреблению кислорода за пять суток (XPK_5). Это отношение обычно для производственных сточных вод меньше 0,5. При отношении меньше 0,5 в сточных водах содержатся трудно разлагаемые вещества.

«Другим перспективным методом очистки сточных вод может стать биокаталитический, с применением двух типов гетерогенных катализаторов: полифункционального – для окисления органических аммонийных и сераорганических соединений; и селективного – для восстановления нитритов и нитратов.

Биосорбенты, полученные на основе биомассы микроорганизмов, позволяют очищать промышленные стоки от тяжелых металлов. Активность и селективность процессов извлечения металлов определяется особенностями микроорганизма, свойствами сорбируемых элементов и физико-химическими факторами среды (рН, температура и т.п.)»[35]. Выделяют следующие механизмы аккумуляции:

- 1) «связывание ионов металлов компонентами поверхности клеток (биосорбция);
- 2) внутриклеточная, связанная с активным и пассивным транспортом катионов металлов.

Количество сорбированных элементов может достигать 30 % от веса сухой биомассы»[3].

В процессе разработки технологии из окружающей среды экстрагирован симбиоз микроорганизмов, «ведущей группой в котором являются сульфатовосстанавливающие бактерии, которые в анаэробных условиях восстанавливают сульфаты до сероводорода с одновременным окислением органических веществ. Образующийся сероводород химически

взаимодействует с ионами тяжелых металлов, образуя нерастворимые сульфиды металлов. Способ позволяет полностью удалить ионы тяжелых металлов» [3].

Биохимическая очистка является главным способом очистки сточных вод. «Основное влияние на интенсивность и последовательность окисления микроорганизмами вещества оказывает химическое строение этого вещества. Углеводороды, не имеющие в своем составе атомов кислорода наименее доступные источники углерода»[6]. Однако даже углеводороды расщепляются микроорганизмами активного ила, в том случае, когда нет других источников питания в достаточном количестве.

Биологические пруды используют для глубокой очистки городских, производственных и поверхностных сточных вод. В результате анаэробного разложения осадка в придонной зоне и окисления растворенных и коллоидных органических веществ в средней толще воды обеспечивается переработка органических и ряда других примесей. Продукты жизнедеятельности данных процессов перерабатываются водорослями, которые растут у поверхности и вырабатывают кислород для гарантированного аэробного распада органических веществ. Биологическую очистку сточных вод в прудах с естественной аэрацией проводят тогда, когда БПК_п составляет не более 200 мг/л. Если БПК_п больше, нужно осуществлять этот процесс в прудах с искусственной аэрацией. Если БПК_п больше 500 мг/л, в этом случае поступающие стоки необходимо заблаговременно очищать.

Сточные воды поступают в пруды после их биологической или физико-химической очистки для более глубокой очистки. В прудах с естественной аэрацией БПК_п сточных вод не должна превышать 25 мг/л, а в прудах с искусственной аэрацией – 50 мг/л. После глубокой очистки БПК_п сточных вод может быть доведена до 2...3 мг/л летом и 1...2 мг/л зимой.

В состав биологических прудов, созданных на нефилтрующихся или слабофилтрующихся землях, должны быть включены не менее чем две

синхронно работающих секции. В них должно включаться 2-5 ступенчато расположенных этапов. Разумные размеры любой секции пруда с естественной аэрацией подбираются с учетом обеспечения гидравлического режима. Этот режим должен быть близким к идеальному вытеснению, обеспечивающему движение жидкости по всему живому сечению пруда. Этого добиваются или пропорцией длины секции к ширине не менее 20:1, или конструкциями впускных и выпускных установок.

Биопруды рационально использовать при расходовании стоков до 5000 и 15000 м³/с в прудах с естественной и искусственной аэрацией, соответственно; для глубокой очистки сточных вод при их расходах до 10000 м³/с в прудах с естественной аэрацией, а более 10000 м³/с – с искусственной аэрацией.

«В биофильтрах биоразлагаемые органические вещества жидких отходов сорбируются и окисляются также в аэробных условиях популяций гетеротрофных бактерий, образующих биологическую пленку на поверхности насадки или загрузочного материала. Для орошения насадки вода с загрязнениями периодически или непрерывно подается в верхнюю часть сооружения через неподвижные разбрызгиватели (сплинклеры) или реактивные вращающиеся водораспределители» [3]. Биофильтры работают на полную и неполную биологическую очистку и классифицируются по разнообразным признакам, к главным из которых относится конструктивная специфика загружаемого материала: объемная загрузка (гравий, шлак, керамзит, щебень) и плоскостная загрузка (пластмассы, асбестоцемент, керамика, металл и др.). Биофильтры с объемной загрузкой подразделяют на: капельные; высоконагружаемые; большой высоты (башенные).

По технологической схеме работы биофильтры подразделяются на одноступенчатые и двухступенчатые. Регламент работы определяется и с рециркуляцией, и без нее.

Невзирая на довольно высокую мощность окисления, преимущество в использовании получили аэротенки потому, что после пуска биофильтров

практически корректировать их работу можно только вследствие изменения скорости подачи воды.

«Сооружения для искусственной биологической очистки по признаку расположения в них активной биомассы делят на две группы:

- активная биомасса находится в обрабатываемой сточной воде во взвешенном состоянии (аэротенки, окситенки);
- активная биомасса закрепляется на неподвижном материале, а сточная вода обтекает его тонким пленочным слоем (биофильтры)» [3].

Основными сооружениями биохимической очистки служат аэротенки и вторичные отстойники. «Время нахождения обрабатываемой сточной воды в аэротенке зависит от ее состава и колеблется от 6 до 12 часов. За это время основная масса органических загрязнителей перерабатывается биоценозом активного ила. Для поддержания активного ила во взвешенном состоянии, перемешивания и насыщения кислородом воздуха, в аэротенках монтируются различные системы аэрации. Из аэротенков смесь обработанной сточной воды и ила поступает во вторичный отстойник, откуда, осевший на дно активный ил отводится в резервуар насосной станции, а очищенная сточная вода поступает либо на дальнейшую доочистку, либо дезодорируется. В процессе биологического окисления происходит прирост биомассы активного ила. Для создания оптимальных условий её жизнедеятельности избыток ила выводится из системы и направляется в сооружения по обработке осадка, а основная часть в виде возвратного ила снова возвращается в аэротенк» [3].

По большей части, на очистных сооружениях используют аэротенки с рассредоточенным впуском сточных вод и аэротенки-смесители. Аэротенки-вытеснители в основном используют на 2-й ступени очистки.

Аэротенк представляет собой аппарат с постоянно протекающей сточной водой, во всей толще которой развиваются аэробные микроорганизмы, потребляющие субстрат, происходит загрязнение этой сточной воды. Биологическая очистка сточных вод в аэротенках происходит

в результате жизнедеятельности микроорганизмов активного ила. Сточная вода непрерывно перемешивается и аэрируется до насыщения кислородом воздуха. Активный ил представляет собой суспензию микроорганизмов, способную к флокуляции.

Выделение органических веществ из сточной воды и поглощение их микроорганизмами проходит в несколько этапов.

«На первом этапе происходит массопередача органических веществ из жидкости к поверхности клетки. Скорость этого процесса определяется законами молекулярной и конвективной диффузии веществ и обуславливается гидродинамическими параметрами аэротенка. Идеальные условия для доставки загрязнений и кислорода к поверхности создаются путем эффективного, постоянного перемешивания содержимого аэротенка.

На втором этапе происходит диффузия через полупроницаемые мембраны в клетке или самого вещества или продуктов распада этого вещества. Большая часть вещества поступает внутрь клеток при помощи специфического белка-переносчика, который образует комплекс, диффундирующий через мембрану.

На третьем этапе включается метаболизм органического вещества с выделением энергии и образованием нового клеточного вещества»[3].

Существуют виды классификаций аэротенков. Например,

- по способу распределения потоков сточных вод и возвратного ила,
- по системе аэрации,
- по конструкции,
- по величине «нагрузки» на активный ил.
- по гидродинамическому режиму их работы: аэротенки идеального вытеснения; аэротенки идеального смешения; аэротенки промежуточного типа.

В аэротенках-смесителях полное смешение сточных вод с иловой смесью обеспечивается выравниванием концентраций ила и скоростей процесса биохимического окисления. Вследствие чего аэротенки-смесители

лучше адаптированы для очистки концентрированных производственных сточных вод ($BPK_{\text{полное}}$ до 1000 мг/л) при резких колебаниях их расхода, состава и количества загрязнений.

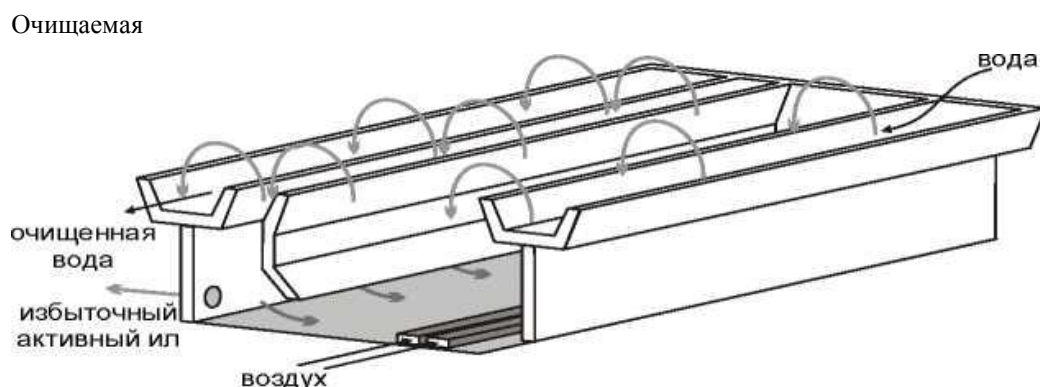


Рисунок 2. Аэротенк-смеситель

Аэротенки-вытеснители. В отличие от аэротенков других типов аэротенки-вытеснители являются сооружениями, где очищаемая сточная вода постепенно перемещается от места впуска к месту ее выпуска. При этом практически не происходит активного перемешивания поступающей сточной воды с ранее поступившей. Процессы, протекающие в этих сооружениях, характеризуются переменной скоростью реакции, поскольку концентрация органических загрязнений уменьшается по ходу движения

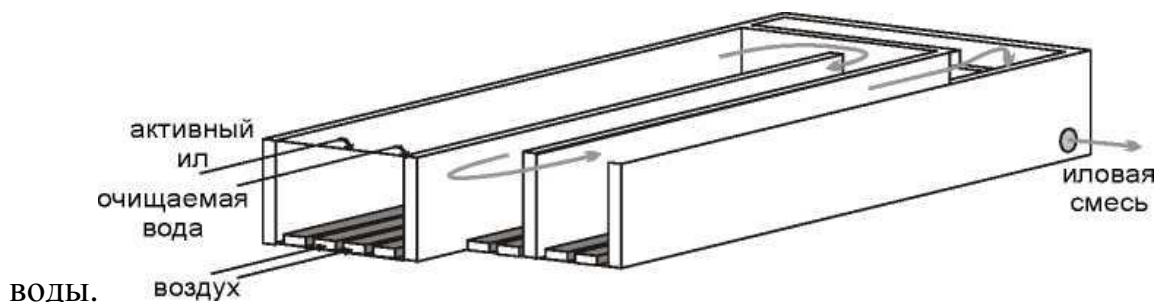


Рисунок 3. Аэротенк-вытеснитель

Аэротенки-вытеснители меньше по объему более просты по строению. Одной из модификаций аэротенков-вытеснителей служит секционированный аэротенк. В нем, для предупреждения возвратного движения воды, коридоры, длиной менее 60 – 80 м, разделены поперечными перегородками на пять-шесть проточных сегментов.

«Известные конструкции секционированного аэротенка с

последовательным перетеканием очищаемой воды имеют недостатки, которые препятствуют их широкому использованию. Основной недостаток – неудовлетворительные условия адаптации активного ила в связи с различными режимами работы ячеек» [2].

Вторичные отстойники подразделяются на вертикальные, горизонтальные и радиальные. Для очистных станций пропускной способности до 20000 м³/сут применяются вертикальные вторичные отстойники, для очистных станций средней и большой пропускной способности (более 15000 м³/сут) – горизонтальные и радиальные.

«В технологической схеме эти аппараты располагаются сразу после биоокислителей и предназначаются для разделения активного ила и биологически очищенной воды, которая выходит из аэротенков. А также для задержания биологической пленки, поступающей с водой из биофильтров.

Эффективность работы вторичных отстойников определяет конечный эффект очистки воды от взвешенных веществ» [1].

В любом методе есть свои плюсы и минусы. Однако любые методы требуют аргументированности и обоснованности. Сочетание нескольких методов позволяет добиться большего эффекта.

1.2.2.3 Перспективные решения по биологической очистке сточных вод

В настоящее время существует достаточное количество перспективных решений, патентов в области биологической очистки сточных вод. Одна из тенденций – интенсификация процессов биологической очистки

«При несоответствии достигаемого эффекта очистки сточных вод, требуемому при сбросе появляется потребность в реконструкции очистных сооружений. Факторы ухудшения работы существующих очистных сооружений:

- превышение производительности сооружений по количеству загрязнений, подлежащих удалению («перегрузка по загрязнениям»);
- превышение их проектной производительности по расходу

очищаемых сточных вод («перегрузка по расходу»);

- изменение состава и концентраций загрязняющих веществ.

Способы повышения эффективности существующих очистных сооружений:

- строительство дополнительных сооружений по всей технологической линии очистки сточных вод и обработки осадков;

- расширение одного или нескольких элементов технологической линии, обеспечивающих улучшение работы других сооружений и всего комплекса в целом;

- интенсификация технологических процессов очистки сточных вод на существующих очистных сооружениях;

- переоборудование отдельных сооружений в более производительные, обеспечивающие более высокий эффект удаления загрязнений в сравнении с применяемыми.

Способ улучшения эффективности работы делается с учетом выбранных технико-экономических соображений и определенной ситуации»[3].

Предварительная аэрация и биокоагуляция не всегда обеспечивают улучшение работы первичных отстойников, особенно в случае перегрузки их по расходу. Поэтому решение о сооружении преаэраторов или переоборудовании отстойников в биокоагуляторы должно быть принято в результате тщательного анализа конкретной ситуации и экспериментальных исследований. В большинстве случаев применение биокоагуляции нецелесообразно при недостаточной производительности первичных отстойников.

С помощью коагулянтов можно существенно повысить эффективность первичного отстаивания сточных вод, увеличивая при этом продолжительность отстаивания. Применение коагулянтов связано с созданием реагентного хозяйства, со значительным увеличением массы сухого вещества осадка и его объема, а также с возможными изменениями

технологии обработки осадков. В ряде случаев необходимо строительство дополнительных сооружений для обработки осадков.

Интенсификации процессов биологической очистки в значительной степени способствует улучшение предварительной очистки сточных вод. Однако и такая мера иногда может оказаться недостаточной. При недостатке кислорода, необходимого для снижения ВПК сточных вод до расчетного уровня, следует увеличить производительность воздуходувной станции. Возможно также улучшение кислородного режима в аэротенках посредством замены аэраторов на более эффективные путем оптимального распределения воздуха по длине и в плане аэротенка или применения механических, пневмомеханических, струйных и других аэраторов.

При достаточном количестве кислорода, подаваемого в аэротенки, их окислительную мощность можно повысить, проводя отдельную регенерацию активного ила или увеличивая процент рециркуляции возвратного ила. Более эффективным средством может оказаться повышение дозы активного ила в аэротенках, что, однако, возможно лишь при удовлетворительной работе вторичных отстойников.

Сущность процесса флотации заключается в извлечении примесей посредством их прилипания к пузырькам газа (воздуха), добавляемого в сточную жидкость. Прилипание частиц материала к поверхности раздела двух фаз – газа и воды – обуславливается «избытком свободной энергии поверхностных пограничных слоев, а также особыми поверхностными явлениями смачивания, которые возникают в местах соприкосновения трех фаз – жидкости, газа и твердого тела, т. е. по периметру смачивания. Прилипание частицы, находящейся в жидкости, к поверхности газового пузырька»[4] происходит тогда, когда отмечается плохое смачивание частицы данной жидкостью.

Эффективность флотации определяется образованием на поверхности водного зеркала устойчивой пены, способной удерживать всплывшие частицы. Как степень смачиваемости, так и ценообразование можно

регулировать добавлением специальных флотореагентов, к которым относятся синтетические ПАВ, содержащиеся обычно в сточных водах в концентрациях, достаточных для проведения флотационной очистки. По сравнению с отстаиванием флотация имеет ряд преимуществ. Во-первых, в пенный концентрат (шлам) переводятся не только грубодисперсные примеси, но и некоторые растворенные органические вещества и ионы. Во-вторых, сам процесс разделения фаз при флотации происходит быстрее, чем при отстаивании (обычная продолжительность флотационного осветления 20 – 30 мин). И, наконец, образующийся при флотации шлам, как правило, имеет значительно меньшую влажность, чем осадок, выпадающий на дно отстойников, благодаря чему объем перемещаемых и обрабатываемых на очистных сооружениях сгущенных отходов уменьшается в 3 – 10 раз.

Следующая тенденция – интенсификация работы аэротенка.

Главным направлением интенсификации биохимической очистки сточных вод является рост дозы активного ила в зоне аэрации аэротенка. «При повышении дозы с 1 – 2 до 25 – 30 г/л пропорционально возрастает окислительная мощность аэротенка с 0,5 – 1 до 12 – 14,5 кг БПК/(м³/сут). В системе аэротенк – вторичный отстойник может падать качество очистки, в результате повышения предельной концентрации активного ила. В этом случае происходит дестабилизация работы всей этой системы. Во вторичном отстойнике оптимальная доза ила должна составлять 1,5 – 2 г/л.

Способы увеличения дозы активного ила в аэротенке:

- введение отдельной регенерации активного ила.
- создание аэротенков с фильтрационным разделением иловой смеси.
- добавив в нее инертный носитель биомассы.

«Использование кислорода в аэротенках также позволяет значительно интенсифицировать их работу. Такие аэротенки, получили в практике очистки сточных вод название окситенки.

Совершенствование гидродинамического режима аэротенков также позволяет интенсифицировать их работу» [3]. Результативность работы

действующих коридорных аэротенков увеличивают путем разделения объёма коридора на ячейки. В аппарате такого строения жидкость перемешивается в каждой камере, но не перемешивается между ними, вследствие чего обуславливает высокие постоянство и качество очистки сточных вод.

«Совершенствование систем аэрации сточных вод позволяет в значительной мере интенсифицировать процессы биологической очистки, снизить эксплуатационные расходы и затраты электроэнергии)» [3].

Перспективным считается использование «тканевых аэраторов трубчатой, тарельчатой, коробчатой и других форм. В среднепузырчатых аэрационных системах перспективным остается создание клапанных аэраторов. Перспективным направлением является применение пневмомеханической аэрации, использующей одновременно механическую энергию вращающегося ротора и подачу сжатого воздуха» [3].

Делая вывод из изложенного выше, можно сказать, что работу аэротенков «можно интенсифицировать в результате повышения концентрации активной биомассы в зоне аэрации, а также совершенствования конструкции всего сооружения в целом и отдельных его элементов в частности» [3].

Также запатентовано огромное количество патентов, направленных на усовершенствование биологической очистки сточных вод.

В изобретении (Патент РФ2323165 [30]) рассмотрен способ биохимической очистки сточных вод путем их аэрации пузырьками газов, генерируемых электролитическим способом, при котором сточную воду направляют противотоком поднимающимся пузырькам газа, а осветленную сточную воду пропускают через электродную систему и отводят из-под электродного пространства, отличающийся тем, что электродная система состоит из анода и катода, выполненных в виде сетки из металлической проволоки, причем анод горизонтально расположен над катодом, а диаметр проволоки сетки анода в 2-5 раз больше диаметра проволоки сетки катода для генерации на аноде пузырьков кислорода, диаметр и скорость

всплывания которых больше, чем диаметр и скорость всплывания пузырьков водорода, генерируемых на катоде, при этом скорость течения очищаемой воды, движущейся сверху вниз навстречу пузырькам, устанавливают таким образом, чтобы она была больше скорости всплывания пузырьков водорода, но меньше скорости всплывания пузырьков кислорода.

В изобретении (Патент РФ 2091331 [31]) рассмотрен способ биохимической очистки сточных вод в аэротенке активным илом при использовании органического реагента, отличающийся тем, что в качестве последнего используют раствор 1,3-бис[диметил (t-бутиламино)силил]-2,2,4,4 тетраметилциклодисилазана в количестве, обеспечивающем его концентрацию в очистных сооружениях 0,015-0,050 мг/л.

В патенте РФ 2445275 [32] рассмотрен способ интенсификации биологической очистки сточных вод активным илом с использованием биологически активного вещества, отличающийся тем, что в качестве последнего используют препарат Мелафен в количестве, обеспечивающем его концентрацию в очистных сооружениях $1 \cdot 10^{-4}$ - $1 \cdot 10^{-8}$ мг/дм³ и способ по п.1, отличающийся тем, что используют препарат Мелафен в количестве, обеспечивающем его оптимальную концентрацию в очистных сооружениях, равную $1 \cdot 10^{-6}$ мг/дм³.

В патенте РФ 2489365 [65] рассмотрен способ очистки сточных и природных вод от фенола, включающий использование барботажа, отличающийся тем, что фенолсодержащую воду подают в виде водовоздушной смеси в сатуратор, где под давлением не ниже 2 атм при продолжительности каждого цикла 2-5 мин осуществляют барботаж, который повторяют многократно с циркуляцией через сатуратор фенолсодержащей воды в виде водовоздушной смеси, до обеспечения заданной остаточной концентрации фенола, требующей разбавления для сброса ее в водный объект, или обеспечения ПДК, позволяющего осуществлять сброс без предварительного разбавления, при этом после завершения обрабатываемую воду подвергают отстаиванию.

В патенте РФ 2348585 [66] рассмотрен способ очистки воды от органических веществ, включающий ее обработку пероксидом водорода, ультрафиолетовым излучением при использовании катализатора на основе соединений титана, отличающийся тем, что в исходную воду последовательно вводят 10-20 мг/л пероксида водорода и раствор соли титана из расчета 0,1-0,2 мг Ti на литр воды, затем проводят ее аэрацию при расходе воздуха 0,5-1,0 л воздуха на литр воды и последующее УФ-облучение, состоящее из волн длиной 253,7 нм и 185,6 нм.

1.2.3 Физико-химические особенности воздействия загрязняющих веществ

«Биологическая очистка сточных вод в искусственных сооружениях протекает в результате работы активного ила, представляющего собой частицы органических веществ» [1]. Для идеальных условий, функционирования и интенсификации процессов окисления органических веществ необходимо поддерживать активный ил во взвешенном положении посредством перемешивания воздухом.

Активный ил – среда обитания микроорганизмов воды и почвы. Его состав предопределяется свойством и сущностью органических примесей, а значит, может изменяться качественно и количественно. «Живые организмы в активном иле представлены в виде скоплений бактерий, простейших организмов, одиночных бактерий, червей, плесневых грибов, дрожжей, актиномицетов и водорослей, личинок насекомых, рачков и др. В активном иле находятся микроорганизмы различных групп. По экологическим группам микроорганизмы делятся на аэробов и анаэробов, термофилов и мезофиллов, галофилов и галофобов. В активном иле и биоплёнке встречаются представители четырёх видов простейших организмов: саркодовые (Sarcodina), жгутиковые инфузории (Flagellata), реснитчатые инфузории (Ciliata) и сосущий инфузории (Suctoria)» [1]. Данные микроорганизмы

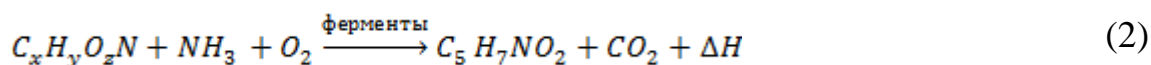
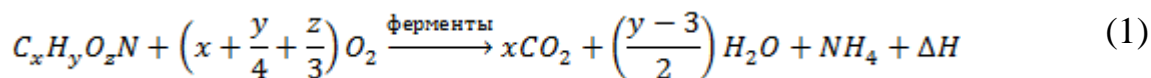
активно участвуют в минерализации органических веществ в процессе очистки сточных вод, а также впитывают огромное число бактерий, чем помогают поддерживать их баланс в иле.

В активном иле так же присутствуют сложнее организованные виды. Их наличие свидетельствует о «перегрузке активного ила органическими веществами, а также о недостатке кислорода. При очистке в аэротенках производственных сточных вод, загрязнённых углеводородами, наблюдается нарушение процесса очистки, вызванное вспуханием активного ила. Показателем качества активного ила является быстрота его осаждения в отсутствие аэрации. Иловый индекс – это величина» [1], которая показывает способность ила выпадать в осадок.

«Прежде чем начнётся процесс биохимического окисления органических веществ, содержащихся в сточных водах, они должны проникнуть внутрь клетки микроорганизмов. К поверхности клеток вещества поступают за счёт конвективной и молекулярной диффузии, а внутрь клеток – диффузией через полупроницаемые цитоплазматические мембраны, возникающей вследствие разности концентраций веществ в клетке и вне её» [1].

Процессы превращения вещества, происходящие внутри клеток микроорганизмов, играют основную роль в очистке сточных вод. Эти превращения заканчиваются окислением вещества с выделением энергии и синтезом новых веществ с затратой энергии. Параллельно с этим в клетках методично протекает большое количество реакций с высокой скоростью. «Ферменты играют роль катализаторов и их присутствие влияет на скорость реакций. Особенностью ферментов является то, что каждый из них воздействует только на определённое химическое соединение и катализирует одно из многих превращений, которым подвергается данное химическое соединение. При изменении состава и концентрации веществ меняется и состав ферментов. Таким образом, каждую реакцию катализирует один соответствующий фермент» [3].

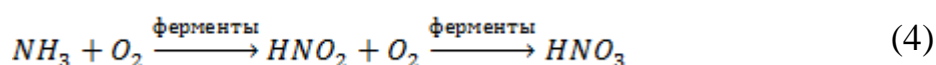
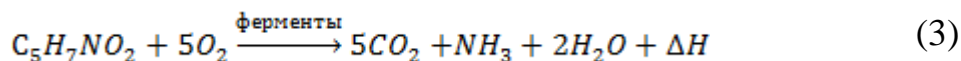
В клетке имеется определенный набор ферментов и скорость их образования и распада напрямую связана с условиями роста микроорганизмов. Конститутивные ферменты постоянно присутствуют в клетках микроорганизмов. «Другие ферменты синтезируются в клетках в результате изменений в окружающей среде. Эти ферменты помогают приспособлению микроорганизмов к изменению среды и называются адаптивными. Когда в сточных водах имеется несколько веществ, то процесс окисления будет зависеть от количества и структуры всех растворённых органических веществ. Вначале будут окисляться те вещества, которые необходимы для создания клеточного материала. Порядок окисления веществ будет влиять на продолжительности очистки сточных вод. Суммарные реакции биохимического окисления в аэробных условиях схематично можно представить в следующем виде» [3]:



где $C_xH_yO_zN$ – все органические вещества сточных вод,

$C_5H_7NO_2$ – среднее соотношение основных элементов в клеточном веществе бактерий.

«Реакция (1) соответствует окислению вещества на энергетические потребности клетки, реакция (2) – на синтез клеточного вещества. Затраты кислорода на эти реакции составляют БПК_{полн} сточной воды» [3]. Если процесс окисления проводится дальше, то начинается превращение клеточного вещества:



Общий расход кислорода на четыре реакции приблизительно вдвое больше, чем на реакции (1) и (2).

Как видно из уравнений реакций, химические превращения являются источником необходимой для микроорганизмов энергии.

Скорость биохимического окисления зависит от концентрации органического вещества и равномерности поступления загрязнений на очистку.

«Основными факторами, влияющими на скорость биохимических реакций, являются концентрация органического вещества, содержание кислорода в сточной воде, температура и величина рН, содержание биогенных элементов, а также тяжёлых металлов и минеральных солей.

Для очистки следует применять свежий активный ил, который хорошо оседает и более вынослив к колебаниям температуры и величины рН. Скорость биохимической реакции возрастает с поднятием температуры сточной воды. Но фактически её лучше ставить в пределах 20 – 30°C, так как сильное повышение температуры приводит к гибели микроорганизмов, а низкие температуры снижает скорость очистки» [3]. Так же растворимость кислорода изменяется с изменением температуры сточной воды. С увеличением температуры сточной воды требуется проводить более интенсивную аэрацию.

«Для насыщения сточной воды кислородом проводят процесс аэрации, разбивая воздушный поток на пузырьки, которые по возможности равномерно распределяются в сточной воде. Из пузырьков воздуха кислород абсорбируется водой, а затем переносится к микроорганизмам» [3].

Количество абсорбированного кислорода может быть вычислено по уравнению массоотдачи:

$$M = \beta_v \cdot V \cdot (C_p - C) \quad (5)$$

где M – количество абсорбированного кислорода, кг/с; β_v – объёмный коэффициент массоотдачи, 1/с; V – объём сточной воды, м³; C_p , C – равновесная концентрация и концентрация кислорода в основной массе жидкости, кг/м³.

Исходя из уравнения массоотдачи, количество абсорбированного

кислорода может быть увеличено за счёт роста коэффициента массоотдачи или движущей силы.

Наиболее надёжный путь увеличения поступления кислорода в сточную воду – это увеличение объёмного коэффициента массоотдачи. Известно, что этот коэффициент представляет собой произведение действительного коэффициента массоотдачи $\beta_{ж}$ на удельную поверхность контакта фаз – α : $\beta_v = \beta_{ж} \cdot \alpha$. Увеличивая интенсивность дробления газового потока, то есть, уменьшая размеры газовых пузырьков и увеличивая газосодержание потока сточной воды в сооружении, можно значительно увеличить удельную поверхность контакта фаз и тем самым повысить поступление кислорода в сточную воду.

Физические свойства сточной жидкости оказывают заметное влияние на процесс абсорбции кислорода. Вязкость и поверхностное натяжение влияют на размер пузырьков газа, изменяя тем самым поверхность массообмена.

Например, недостаток азота тормозит окисление органических загрязнений и способствует образованию труднооседающего ила, а недостаток фосфора приводит к развитию нитчатых бактерий, что является основной причиной вспухания активного ила и снижение интенсивности окисления. Биогенные элементы лучше всего усваиваются в форме соединений, в которой они находятся в микробных клетках. Азот – в форме NH_4^+ , а фосфор в виде солей фосфорных кислот.

Для ориентировочных подсчётов количества биогенных элементов можно воспользоваться соотношением БПК_п: N:P= 100:50:1. Такое соотношение правильно применять только в течение первых трёх суток.

Этот эффект наблюдался для анаэробного сбраживания при концентрациях 50 нмоль/л для кобальта и молибдена и 100 нмоль/л для никеля, а для солей натрия и кальция – при концентрациях свыше 100 мг/л.

При увеличении концентраций катионов выше оптимальных процесс начинает ингибироваться, доказательством чему служит более низкая

скорость роста микроорганизмов, чем в отсутствие этих катионов. В конце концов, при еще более высоких концентрациях рост прекращается полностью. «В большинстве исследований токсичности приводятся данные по объемной концентрации ингибитора вне ее корреляции с количеством жизнеспособной биомассы. Очень важно знать не только количество токсина, действующего на данное количество биомассы, но и количество неинтоксцированных клеток» [3].

Приспособляемость культур идет с длительной задержкой роста. Затем рост возобновляется. Микроорганизмы достигают нормального роста в условиях, когда энергия не тратится на процесс приспособляемости.

Когда преобразование состава белков совершается в метаболических ферментах, блокируется метаболизм вредного вещества. Когда этот процесс происходит в транспортной системе или в клеточной стенке, это блокирует их поступление в клетку. Микроорганизмы могут продуцировать внеклеточные связывающие белки, такие как металлотионены, или пассировать токсины в цитоплазматических вакуолях или гранулах. Неспецифическое внеклеточное связывание токсинов такими компонентами клеточной стенки, как тейхоевая кислота, полисахариды и липополисахариды, также способствует детоксикации.

Антагонизм и синергизм при анаэробном сбраживании не связаны с какими-то определенными солями, но они широко распространены для всех солей щелочных и щелочноземельных металлов. Токсический эффект отдельного катиона, присутствующего в стоке, может быть уменьшен добавлением другого катиона, его «антагониста». И наоборот, токсичность будет возрастать при добавлении «синергиста».

«Действие некоторых ингибиторов может быть объяснено с точки зрения транспортной системы клетки. Если в среде присутствует несколько солей, то может возникнуть конкуренция между катионами за перенос через мембрану. Активные транспортные системы, в которых расходуется клеточная энергия, также подвержены действию такой конкуренции.

Например, система переноса магния, существующая в *Escherichia coli* и других бактериях, мультисубстратна и способна также переносить кобальт, никель, марганец и железо, проявляя к ним сродство в десять раз меньше, чем к магнию. Следовательно, перенос магния конкурентно ингибируется другими катионами, и это может приводить к их антагонизму. Синергизм имеет место, когда сочетание нескольких катионов оказывается более токсичным для микроорганизма, чем любой из них по отдельности» [21].

В дополнение к отмеченным параметрам адаптации, времени пребывания и времени регенерации, при реальной интоксикации на данную культуру в анаэробной системе действуют еще и другие факторы.

а) Естественно, важна масса микроорганизмов, особенно в таких случаях, как детоксикация за счет полисахаридов. Это обстоятельство дает преимущества реакторам с неподвижной биопленкой, содержащим большие количества биомассы, перед реакторами с суспендированной биомассой.

б) Для пассивации токсинов имеют большое значение субстратные взаимодействия. Например, тяжелые металлы реагируют с анионами с образованием солей.

в) рН должно поддерживаться около значения 7, так как оно влияет на многие реакции, например на превращение аммиак-ион аммония. Когда значение рН растет, то равновесие в этой реакции сдвигается влево, так что концентрация свободного аммиака начинает преобладать над концентрацией иона аммония быстрее, чем происходит рост значения рН.

г) Важен также видовой состав микроорганизмов. Если в данной биомассе он недостаточно разнообразен, это снижает ее способность сопротивляться или адаптироваться к резкому возрастанию токсичности.

Среди многих возможных токсинов, которые могут ингибировать процесс в промышленном сброживателе, можно выделить наиболее часто встречающиеся при обычных условиях эксплуатации. Токсины, содержащиеся в промышленных стоках, – это соли в высоких концентрациях, аммиак, сера, тяжелые металлы и органические соединения, например фенол

и детергенты. Действие многих из них обратимо, и можно использовать несколько методик для преодоления ингибирования.

- Удаление токсичной жидкой фазы. (Проще всего это сделать для реакторов с неподвижной биопленкой).
- Разбавление сточных вод для снижения концентрации токсичного вещества.
- Добавление антагониста выявленного токсина. Например, всплеск концентрации хлорида натрия может быть подавлен солями калия, причем требуемая доза невелика.
- Осаждение токсинов. Например, тяжелые металлы могут быть осаждены в виде хлоридов (ртуть, серебро, свинец) или сульфидов и карбонатов.
- Связывание вредных соединений в хелатный комплекс, например, этилендиаминтетрауксусной кислотой.
- Адсорбция токсинов, например, активным углем. Этот способ был успешно применен для периодической анаэробной культуры, входные стоки которой содержали фенол в концентрации 1500 мг/л.

Добавление активного угля позволило увеличить продукцию метана в три раза – до 12% по сравнению с 4% (по объему) – максимальным значением в отсутствие активного угля. Время адаптации к токсинам также сократилось в присутствии активного угля. Аналогичные результаты были получены при очистке анаэробной биофильтрацией кубового остатка при перегонке древесного спирта. Избыток токсинов адсорбируется в порах активного угля, что снижает мгновенную токсическую нагрузку на культуру.

Таким образом, «биологическая очистка обладает рядом преимуществ перед другими методами:

- высокая эффективность,
- высокая производительность,
- возможность окисления всех органических веществ природного

происхождения и некоторых синтетических соединений,

- возможность регенерация активного ила,

- не подвергается изменению температуры воды в процессе очистки, высокая степень очистки,

- возможность адаптации микроорганизмов к новым синтетическим соединениям,

При этом биологическая очистка имеет и некоторые недостатки:

- чувствительность к внешним условиям как температура (20 – 37°C), рН (6,5 – 8), содержанию минеральных веществ, и.т.д.

- ингибирование токсинами (тяжелые металлы, синтетические поверхностно активные соединения)» [3].

Глава 2 Математическая модель очистки смешанных стоков

2.1 Литературный обзор в области математического моделирования очистки стоков

«Одной из причин крупных ошибок в управлении природопользованием является то, что конечный результат антропогенного воздействия становится очевиден лишь через десятки лет. При изучении экосистем в динамике методы математического моделирования располагают большими» [37] потенциальными возможностями, дают «предварительное предсказание поведения экосистем в условиях, когда теоретический уровень исследований природной среды недостаточно высок, дополняют теоретические построения, позволяют проанализировать разные варианты управленческих решений и достаточно быстро оценить их результаты.

Поскольку при изучении экологических проблем рассматриваются многоуровневые нелинейные задачи с большим числом переменных, аналитические решения их невозможны, и на первое место выдвигаются численные методы имитационного моделирования, основанные на применении современной вычислительной техники.

Математические модели классифицируют по ряду признаков, в соответствии с которыми выбирается математический аппарат, призванный служить языком описания свойств, структуры и поведения оригинала. Различают априорные и апостериорные модели. Первые выводятся на основании теоретических посылок, а вторые строятся по эмпирическим данным. Выбор математического аппарата зависит от состава фактической информации. Описание функционирования экосистем характеризуется обычно неравномерностью изученности отдельных процессов. Часто не только не известен математический вид зависимостей между отдельными компонентами, но вообще отсутствуют количественные характеристики процессов» [37].

Использование дифференциальных уравнений позволяет создать модели, совмещающие физико-динамические и химико-биологические процессы. Преимущество дифференциальных уравнений состоит в вероятности установления общих положений теории жизнедеятельности биогеоценозов. В настоящее время современный математический аппарат не дает возможность проводить исследования системы высокого порядка с нелинейными связями. Выход из данной ситуации – применение общих компонентов и характеристик. Что делается для понижения порядка системы.

При моделировании экосистем на основе дифференциальных уравнений учитывают принцип эмерджентности или эмергентности (от англ. emergent — возникающий, неожиданно появляющийся) в «теории систем — наличие у какой-либо системы особых свойств, не присущих её элементам, а также сумме элементов, не связанных особыми системообразующими связями; несводимость свойств системы к сумме свойств её компонентов» [35]. Следовательно, у информационной базы, в состав которой входят следующие показатели: физические, химические и биологические, нет возможности полностью отобразить закономерность жизнедеятельности экосистемы. Также следует принимать во внимание то, что природные объекты регулируются не всеми, а только основными факторами. Желание достичь оригинала с помощью расширения показателей противоречит оперативности решения задач.

Использование масштабной модели позволяет оценить последствия человеческой деятельности больше, чем продолжительность жизни одного поколения людей. Данный вид моделирования дает возможность спрогнозировать и не допустить ненужный риск при увеличении диапазона человеческой деятельности.

Методы физического, математического, кибернетического моделирования используют при исследовании методов видоизменения природных объектов, внутренний причинный механизм жизнедеятельности которых не понятен. Компьютерное моделирование дает возможность

принять в расчет колоссальное число взаимосвязанных переменных, что позволяет оптимизировать отношения общества с окружающей средой, посредством количественного анализа отложенных во времени последствий принятия тех или иных решений. Исследование поведения модели может помочь отыскать результативные решения к достижению приемлемого результата на природном объекте.

Модель можно использовать либо как средство познания, либо как средство преобразования. В первом качестве модель применяется для прогнозирования деятельности какого-либо процесса, во втором – для управления процессом. Прогнозирование носит нормативный характер. Следовательно, данное моделирование является нормативным. Использование математической модели в качестве нормативной значительно увеличивает преобразовательные способности человечества.

Урегулировать экологические проблемы позволяет компьютерное моделирование, которое значительно форсирует поиск оптимального решения. Это достигается тем, что компьютер быстро и логически безукоризненно просчитывает бесчисленное количество версий развития системы. Электронно-вычислительные машины в наше время используют для выбора приемлемого варианта применения разных видов ресурсов, для прогнозирования последствий загрязнения окружающей среды, рационального природопользования в границах целых областей. Машина способна спрогнозировать поведение многих переменных, подобрать последовательность и комбинацию процессов в системе. Это повышает показатель экологической эффективности многоцелевой системы водных ресурсов, используемый на протяжении нескольких лет.

Необходимо создавать модели комплексные и для больших по территории районов. Критерий усовершенствования системы каких-либо источников обуславливается стратегией применения этих ресурсов и других факторов, связанных с модификационной деятельностью человека. В связи с этим приемлемый вариант применения этого вида ресурсов может быть не

приемлемым в пределах более общей программы. Поэтому наиболее подходящим кажется моделирование не отдельных частей природной среды, а биосферы в целом. Полученные при этом результаты дают возможность доскональнее исследовать модели экосистем, расположенных на более низких структурных уровнях.

Нередко усовершенствованная посредством добавления или исключения отдельных параметров строго формализованная модель гарантирует более точные количественные прогнозы, дает возможность получать на выходе нужные характеристики. Иногда наиболее оптимальными бывают статистические модели. Все элементы экосистемы взаимно связаны между собой. Эти связи можно де-юре описать методами математической статистики на основании натуральных показателей. Плюральные корреляционные или регрессионные исследования продуктивны для установления зависимости между отдельными компонентами системы и для создания уравнений регрессии, служащих моделями экосистемы или ее подсистем. Впрочем, точность прогнозирования временной динамики лимитирована условиями, когда получена данная информация.

Преимуществом компьютерного моделирования по сравнению с настоящим исследованием, является его экономическая выгода из-за маленькой цены и допустимость изменения модели с помощью виртуальности.

Математическое моделирование в водопользовании.

В настоящее время существует «проект «Концепции государственной политики устойчивого водопользования в Российской Федерации»»[38], созданный в 1998 г. для стабильного социально-экономического развития системы. Критерием устойчивого развития системы считают самоочищение поверхностных вод от загрязняющих веществ (ЗВ) в границах течения рек.

Координация водно-ресурсными системами (ВРС) основана на единых правилах управления сложными системами и учитывает специфику процессов поступления, движения и применения гидроресурсов.

Математические модели, определяющие норму гарантированной водоподдачи ВРС и её надежность базируются на сравнении оценок результативности расходования объемов водных ресурсов, сравниваемых с вредом при отклонении от этих оптимальных величин. Модели основываются на потоковой структуризации водно-ресурсной системы. В нее добавлены вместе с объемами и расходами водных ресурсов как переменных показателей, их гарантированные значения. Модели непросты и нуждаются в кропотливой подготовке исходных данных.

Потоковая модель параметров и режимов работы водно-ресурсной системы дает возможность уменьшить риск, возникающий при снижении эффективности ВРС по причине вероятных отклонений объемов водных ресурсов от их гарантированных величин.

Разработчиками офисной прикладной программы MicrosoftAccess разработан банк данных технических средств и технологий в сфере охраны водных ресурсов. Банк данных «Экотех» включает в себя перечень загрязняющих компонентов, технические приемы очистки, планы и схемы очистных сооружений и другое.

Решение первостепенных задач по информационному сопровождению делается с помощью интегрированных информационно-моделирующих средств АИЧС «Водные ресурсы», которые несут в себе: базы данных (БД), системы управления этими базами, географические информационные системы (ГИС); математические модели и их программное обеспечение. Математические модели водных объектов нужны для описывания количественных и качественных показателей гидроресурсов, прогнозирования состояния водных ресурсов, имитационного моделирования мер по управлению гидроресурсами.

Представлена математическая модель образовывания макрокомпонентного состава речных вод. Эта модель складывается из двух частей. Одна часть включает описание статистических связей между основными ионами. Эти ионы должны подходить определенным условиям

водообмена и обуславливать среднюю степень содержания каждого из макрокомпонентов. Вторая часть необходима для оценивания количества «вещества в зависимости от отклонений расхода воды относительно его среднемноголетнего значения, соответствующего установившемуся статистически однородному режиму взаимодействий в системе вода – порода»[37]. Модель значительно упрощает геохимические процессы, которые протекают в речных водах. Однако дает возможность с успехом решать целый ряд вопросов, в том числе прогноз изменения макрокомпонентного состава и расчет сброса предельно допустимых концентраций загрязняющих веществ в стоки.

«Практический интерес представляет расчет процессов распространения загрязняющих веществ в различных гидрологических ситуациях. Моделирование осуществлено с использованием системы нестационарных двумерных уравнений «мелкой воды» и уравнения массопереноса» [37].

В прецедентах точечных источников загрязнения модель дает возможность провести «сравнительный анализ различных подходов к исследованию иерархических задач на примере динамической двухуровневой модели управления качеством воды» [37]. Динамика перемены концентраций загрязняющих веществ в стоке описывается уравнениями в частных производных. Рассматриваются варианты одного и нескольких точечных источников загрязнений и разных типов загрязняющих компонентов.

Представлены результаты численного моделирования водозабора водохранилища на базе инфильтрационной модели, которая принимает во внимание область питания грунтовых вод под дном водного объекта. «Показана схематизация области моделирования, параметры математической модели, моделирование переноса загрязняющих примесей на основе гидравлической модели»[37].

Описываются принципы построения математической модели, описывающей динамику вод в проточном нестратифицированном

водохранилище. Приводятся численный метод и алгоритм расчета движения загрязненного количества воды, и изменения концентрации загрязнения.

«Известны модели расчета разбавления сточных вод. Процесс разбавления рассматривается в качестве основного фактора снижения концентрации загрязняющих веществ в водной среде. Расчеты разбавления СВ водостоков и водоемов основаны на использовании численных решений уравнений переноса» [37].

В «модели управления процессом очистки водоёма от загрязнения органическим отходами использован аппарат математической теории оптимального уравнения. С помощью принципа максимума находятся оптимальные функции управления процессом очистки с использованием очистных сооружений. Дискретная модель исследуется с помощью методов нелинейного программирования» [37].

Возможно развитие и усовершенствование моделей, основанных на прогнозировании загрязнений воды и изучающих количество растворенного кислорода.

Для оценивания стабильного развития региона Волжского бассейна применяется экспертно-информационная система REG-10N, в которой используются эколого-экономические критерии. Основу водохозяйственной программы, созданной с учетом сопоставимостью затрат и ущербов, образует база пространственнораспределенных данных по Самарской и Ульяновской областям.

Также разработаны экспертные системы «Region-Volgabass», «Region-Samara» и «Region-Togliatti», приведены прогнозы состояния различных компонентов экосистемы региона, представлен совокупный анализ экологических проблем Волги.

Представлена методика и математический аппарат. В экономико-математической модели «Вся Волга» предложена алгоритмическая последовательность расчета. Анализ используемых моделей водохозяйственных систем позволяет утверждать о том, что компьютерное

моделирование необходимый элемент при обеспечении текущих задач водопользования. Вместе с тем математическое моделирование слабо отражает источники загрязнения, и нет моделей оптимизации эффективности очистки стоков в зависимости от дифференцирования стоков, процента разбавления или концентрации и связи таких расчетов с экономическими данными.

Подбор или разработка математических моделей процессов очистки служит главной стадией создания гибких систем очистки сточных вод.

Существование большого количества разнообразных схем и методов биологической очистки, разнообразие эксплуатационных очистных сооружений при широкой вариантности качественных исходных данных сточных вод усложняют формирование стандартных решений модернизации. В данном случае уместна компьютерная имитация системы очистки, при которой моделируются физические явления, химические реакции и биологические метаморфозы.

В настоящее время существует много компьютерных программ, с помощью которых можно моделировать и имитировать разные системы биологической очистки сточных вод. В работе представлена имитационная программа "Simba", запатентованная торговой маркой JFAK(Германия). Она представляет собой совокупность имитационных прикладных программ, дающих возможность моделировать «любой произвольный процесс с высокой степенью гибкости относительно изменения или расширения моделей процесса»[37]. Для установления наилучшего типа конструкции сооружений, оценивания технологических режимов их работы и фиксации качественных конечных показателей очистки сточных вод для разного рода станций аэрации применяют имитационное моделирование

Имитационные модели позволяют прогнозировать качество сточных вод в динамике в соответствии с заданным режимом работы предприятия, и при этом не отступают от обычного режима его работы. «Для их создания необходима следующая исходная информация: подробная схема

взаиморасположения источников загрязнения, связанных канализационной сетью данного предприятия; расход воды для каждого источника загрязнения и концентрация сбрасываемых ингредиентов во всех возможных технологических режимах функционирования; рабочие модели распространения загрязняющих ингредиентов на рассматриваемом участке канализационной сети; вид и характер случайной составляющей процесса загрязнения для источников сбросов» [37]. Чтобы оптимизировать алгоритмы работы и программы, такие имитационные модели создают по блочно-модульной схеме с оптимальным разграничением ролей между блоками, что позволяет имитировать различные процессы загрязнения через перестроение алгоритма выполнения и наименьшей замены созданных блоков.

Посредством имитационной модели «Метан» проанализированы результаты изучения анаэробных систем.

В работах НИИ ВОДГЕО рассмотрен, оптимальный метод универсального расчета совокупности сооружений БОС, безотносительно используемого типа и вида сооружений. Данная методология расчета строится на определении требующихся времени обработки и масштабе сооружений по лимитирующему компоненту, и основывается на кинетике окисления специфичных элементов, в добавление к уже используемой методике расчета по биохимическому потреблению кислорода. «Расчет может быть проведен на основе экспериментально полученных параметров кинетики окисления или на основании банка данных кинетических констант и коэффициентов по каждому лимитирующему показателю»[37].

Значительное количество математических моделей представляют задачу по изменению отдельных загрязняющих компонентов, в частности, по трансформированию соединений азота, хлорид-иона и др. Продемонстрирована «модель внеклеточного расщепления сложных органических соединений до молекул – мономеров, которые проникают в клетки биоценоза аэротенков» [37]. Доказано, что вид конечного продукта расщепления, поступающего впоследствии внутрь клетки, напрямую зависит

от концентрации растворенного в воде кислорода. Этим доказана значимость кислорода в развитии биоценоза аэрационных сооружений.

Рассмотрена «проблема планирования параметров очистных сооружений предприятий. Рассматривается 29 источников загрязнения, 8 видов загрязнения.

Построена математическая модель, описывающая процесс очистки сточных вод, позволяющая во многом упростить расчеты при проектировании искусственно аэрируемых биологических прудов с высшей водной растительностью.

Рассмотрен характер функциональной зависимости между концентрацией загрязняющих веществ в стоке и их концентрацией в сточных водах, прошедших биологическую очистку; построены корреляционные зависимости. Для расчета параметров этой зависимости был использован метод наименьших квадратов. Математическая интерпретация полученных данных позволила предложить более строгое описание технологических процессов очистки сточных вод. Составлены уравнения математической модели очистных сооружений. Предложена методика прогнозирования эффективности очистки сточных вод» [37].

В настоящее время «разработаны различные варианты математических моделей, которые учитывают большое количество различных параметров, включая расходы, параметры биомассы, стехиометрические соотношения и др., однако, в практике требуется калибровка моделей применительно к конкретным условиям. Сообщается о пилотных экспериментах. Установлено, что примененная модель достаточно точно описывает ход процесса в стационарных условиях» [37].

Многокомпонентность поступающего субстрата, уникальность конкретного стока создают проблемы при математическом моделировании процессов, протекающих в очистных сооружениях, особенно основанных на биохимических реакциях. В связи с этим, при разработке математического анализа работы аэротенков, усугубляется несоответствие между реальностью

и точностью модели и её общностью. Ввиду этого развитие математических моделей процессов очистки сточных вод идет в двух направлениях. Первое направление – это статистическое моделирование, ставящее своей задачей максимальную точность модели к конкретному сооружению. Второе направление – механическое моделирование, основа которого выявление, математическое описание и анализ свойств, характерных широкому кругу подобных конструкций.

Статистические модели базируются на определении экспериментальной обусловленности одних параметров от других. Преимущества этого метода в создании и воплощении моделей конкретного сооружения на компьютере, доподлинно прогнозирующих динамику качественного состава очищенной воды и нередко точно прогнозирующих системы на влияния извне. Тем не менее, статистическая модель по своей природе как было сказано ранее неизменно связана с конкретным объектом. Поэтому попытки применить такую модель для работы с другим, даже подобными сооружениями нуждаются в обязательной перестройке. Так же статистические модели дают возможность прогнозировать состояние объекта при относительно незначительных переменах внешних и внутренних условий их деятельности.

«Механические модели описывают механизм связи рассматриваемых изменений и могут быть использованы, фактически, для любых эксплуатационных условий. Механические модели позволяют описывать реальную ежедневную ситуацию в ее динамике, рассчитывать оптимальный режим эксплуатации сооружения и его потенциал для различных условий работы. В настоящее время существуют три основных типа механических моделей: кинетические симуляционные модели, статистические модели и динамические» [37].

Одно из назначений динамического моделирования – оценивание характера и масштабов воздействий на объект и предвидение последствий этого воздействия. Динамическая модель Oxid применима к аэротенкам

любого гидродинамического вида и позволяет анализировать влияние входных потоков на исследуемое сооружение и предвидеть их последствия.

Оценка реакции аэротенков с различными технологическими и конструктивными характеристиками «изменения поступающей нагрузки показывает, что существует некоторый пороговый или критический уровень воздействия, при превышении которого рассматриваемая система не выдерживает внешнего воздействия и переходит в качественно новое, как правило, нежелательное состояние. Использование модели Oxidv качестве экспертной модели позволяет оценить конкретную ситуацию и принять оптимальное технологическое решение с заранее спрогнозированными последствиями» [37].

2.2 Математическая модель расчета режимов работы биологических очистных сооружений

«Математическая модель научного анализа и расчета режимов работы биологических очистных» [37] сооружений представляет собой экспертную систему, оценивающую возможные взаимодействия компонентов и эффективность данного взаимодействия, что в конечном итоге позволяет предсказывать состав смешанного потока и вырабатывать управленческие решения по оптимизации его обезвреживания. Система позволяет оценивать эффективность работы очистных сооружений в целом, справедливо распределять плату за сбросы токсичных компонентов между пользователями биологических очистных сооружений и, путем обратного решения задачи, планировать входные параметры сбросов пользователей, обеспечивающие нормальный режим работы биологических очистных сооружений без покомпонентной перегрузки.

В основу математической модели заложены следующие положения:

1. Материальный баланс потоков и масс компонентов на входе и выходе из биологических очистных сооружений.

2. Расчет покомпонентного долевого вклада каждого предприятия в общий сток.

3. Обработка кинетических данных по процессам возможного взаимодействия компонентов между собой в суммарном стоке.

4. Расчет покомпонентной эффективности биологических очистных сооружений в обезвреживании суммарного стока.

5. Расчет эффективности обезвреживания и возможной перегрузки биологических очистных сооружений по конкретным компонентам.

6. Планирование суммарного входного стока, гарантирующего эффективную работу биологических очистных сооружений без перегрузки по отдельным компонентам.

7. Выработка рекомендаций пользователям по введению на своих предприятиях локальных очистных сооружений для обезвреживания компонентов, по которым прогнозируется превышение нормативов сбросов.

8. Экономический анализ работы биологических очистных сооружений, «содержащий плату за сброс очищенного стока в водные объекты в пределах установленных лимитов и её справедливое доленое (согласно весовым коэффициентам) распределение между пользователями» [3].

9. Полный эколого-экономический анализ биологических очистных сооружений с целью выработки управленческих решений по оптимизации их работы.

Учитывание вышеперечисленных положений в комплексной математической модели с её компьютерным воплощением в виде экспертной системы и генератором гибких отчетов позволяет разработать наукоемкий эколого-экономический комплекс интеллектуального управления проблемами охраны и защиты водных объектов от необратимого загрязнения. Система дает возможность проводить прогноз состава суммарного стока и заблаговременно, до нанесения вреда водному объекту, принимать надлежащие меры.

Расчетная схема биологических очистных сооружений

В основу математической модели заложены биологические очистные сооружения Публичного акционерного общества «Тольяттиазот», отражающие в сумме усредненный вариант любых очистных сооружений.

Расчетная схема включает отображаемые в общем, виде сбрасываемые на биологические очистные сооружения пользователями объемы стоков, номенклатуру токсичных компонентов, их концентрацию, а так же аналогичные показатели очищенных стоков. Схема биологических очистных сооружений, приведена на рисунке 4.

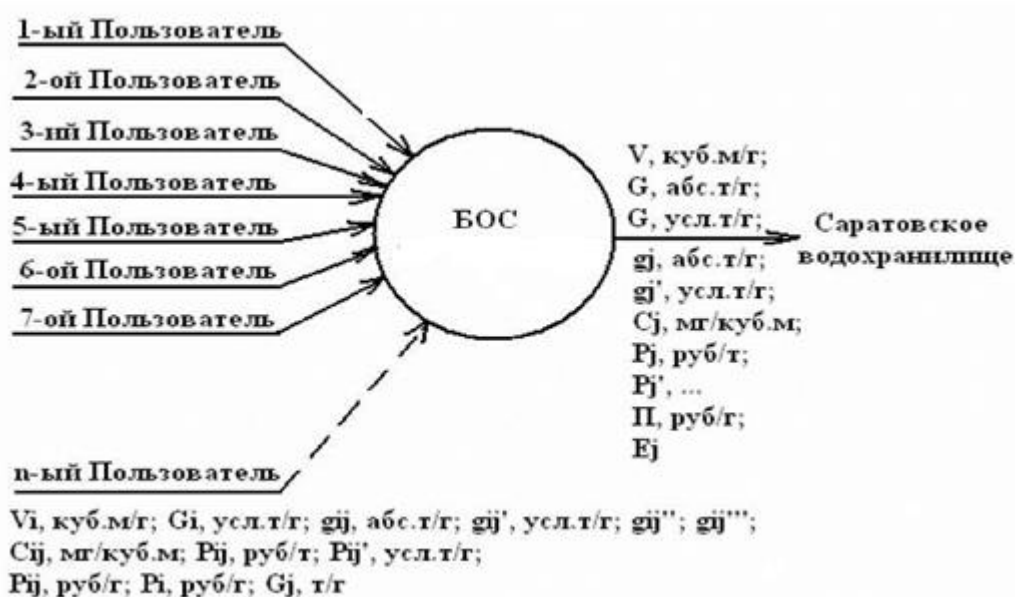


Рисунок 4. Условная расчетная модель и параметры работы биологических очистных сооружений.

Методика расчетов и обработки баз данных

Утвержденные лимиты (Очищенные стоки)

1. Расчет массы каждого токсичного компонента:

$$g_j = V \cdot C_j \cdot 10^{-6} \text{ (т/год)} \quad (6)$$

где V – общий объем очищенного стока, ($\text{м}^3/\text{год}$);

C_j – концентрация j -го компонента, (мг/л);

10^{-6} – коэффициент приведения массы к тоннам в год.

2. Расчет общей массы сбросов в абсолютных единицах:

$$G_{\text{ВЫХ}} = \sum_{j=1}^k g_j \text{ (т/год)} \quad (7)$$

где g_j – масса каждого токсичного компонента, (т/год);

3. Расчет доли каждого компонента в общем, сбросе:

$$\Delta n_j = \frac{g_j}{G_{\text{ВЫХ}}} 100 \text{ (\%)} \quad (8)$$

где g_j – масса каждого токсичного компонента, (т/год);

$G_{\text{ВЫХ}}$ – общая масса сброса в абсолютных единицах, (т/год).

Фактические сбросы

Методика расчета аналогична, но в формулах используются массы и концентрации фактических сбросов.

Расчет приведенных масс. Утвержденные лимиты

Для сопоставительного перекрестного анализа токсичности стоков пользователей наиболее целесообразны расчеты показателей (в приведенных массах).

1. Расчет каждого токсичного компонента в приведенных тоннах:

$$g_j' = A_j \cdot g_j = A_j \cdot V \cdot C_j \cdot 10^{-6} \text{ (пр.т/год)} \quad (9)$$

где A_j – коэффициент относительной токсичности j -го компонента;

g_j – масса каждого токсичного компонента, (т/год);

V – общий объем очищенного стока, ($\text{м}^3/\text{год}$);

C_j – концентрация j -го компонента, (мг/л);

10^{-6} – коэффициент приведения массы к тоннам в год.

2. Общая масса сбросов компонентов в приведенных тоннах:

$$G_{\text{ПР.ВЫХ}}' = \sum_{j=1}^k g_j' = \sum_{j=1}^k A_j \cdot g_j = \sum_{j=1}^k A_j \cdot V \cdot C_j \cdot 10^{-6} \text{ (пр.т/год)} \quad (10)$$

где A_j – коэффициент относительной токсичности j -го компонента;

V – общий объем очищенного стока, ($\text{м}^3/\text{год}$);

C_j – концентрация j -го компонента, (мг/л);

10^{-6} – коэффициент приведения массы к тоннам в год.

3. Доля каждого компонента в общем, сбросе:

$$\Delta n_j' = \frac{g_j'}{G_{\text{ПР.ВЫХ}}'} \cdot 100\% \quad (11)$$

где g_j' - масса каждого токсичного компонента, (пр. т/год);

$G_{\text{ПР.ВЫХ}}'$ – общая масса сбросов компонентов, (пр. т/год).

Расчет приведенных масс, фактические сбросы

Расчеты производятся аналогично, но используются фактические массы сбросов.

Экономические расчеты

1. Расчет платы за каждый компонент:

$$П_j = g_j \cdot P_j \text{ (руб/год)} \quad (12)$$

где g_j - масса каждого токсичного компонента, (т/год);

P_j - норматив платы за j -ый компонент, (руб/т).

2. Общая плата за сброс очищенного стока:

$$П = \sum_{j=1}^k П_j = \sum_{j=1}^k g_j \cdot P_j \text{ (руб/год)} \quad (13)$$

где g_j -масса каждого токсичного компонента, (т/год);

P_j - норматив платы за j -ый компонент, (руб/т).

3. Расчет доли платы за каждый компонент:

$$\Delta П_j = \frac{П_j}{П} \cdot 100(\%) \quad \text{или} \quad \Delta П_j = \frac{П_j}{П} \cdot 100(\text{доля}) \quad (14)$$

где $П_j$ – плата за сбросы каждого компонента, (руб/год);

$П$ – общая плата за сброс очищенного стока, (руб/год).

$$П_{\text{ПР}}' = П \quad (15)$$

где $П$ – общая плата за сброс очищенного стока, (руб/год).

Так при расчете $П$ использованы нормативы платы, в которых учтен коэффициент относительной точности A_j .

Данные результаты используются для планирования объемов и

концентраций токсичных компонентов в стоках пользователей биологических очистных сооружений, для определения которых применяется расчетный или статистический параметр эффективности БОС – Э. Методика расчета эффективности биологических очистных сооружений и доли платы каждого пользователя за общий очищенный сток приведена ниже.

Методика обработки баз данных пользователей на входе в биологические очистные сооружения

Пользователи очистных сооружений, должны предоставлять следующую информацию: плановый и фактический объем стоков, плановую и фактическую концентрацию компонентов, коды сбрасываемых компонентов. Эти данные обрабатываются по методике, приведенной ниже.

Расчет масс сбросов в абсолютных единицах

1. Масса сброса каждого j-го компонента каждым i-м пользователем:

$$g_{i,j} = V_i \cdot C_{i,j} \cdot 10^{-6} \text{ (т/год)} \quad (16)$$

где V_i – общий объем стоков i-го пользователя на биологические очистные сооружения, м³/год;

$C_{i,j}$ – концентрация j-го компонента у i-го пользователя, (мг/л);

10^{-6} – коэффициент приведения массы к тоннам в год.

2. Масса сброса всех компонентов каждым пользователем:

$$M_{i,j} = \sum_{j=1}^k g_{i,j} \text{ (т/год)} \quad (17)$$

где $g_{i,j}$ – масса сбросов i-м пользователем j-го компонента, (абс. т/год).

3. Общая масса, сбрасываемая всеми пользователями по каждому компоненту:

$$G_j = \sum_{i=1}^n g_{i,j} \text{ (т/год)} \quad (18)$$

где $g_{i,j}$ – масса сбросов i-м пользователем j-го компонента, (абс. т/год).

4. Общая масса, сбросов на биологические очистные сооружения

всех компонентов:

$$G_{BX} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^k g_{i,j} \text{ (т/год)} \quad (19)$$

где $g_{i,j}$ – масса сбросов i -м пользователем j -го компонента, (абс. т/год).

5. Доля сброса каждого компонента каждым пользователем:

$$\Delta G_{i,j} = \frac{g_{i,j}}{G_j} 100 \text{ (\%)} \quad (20)$$

где $g_{i,j}$ – масса сбросов i -м пользователем j -го компонента, (абс. т/год);

G_j – общая масса, сбрасываемая всеми пользователями по каждому компоненту, (т./год).

6. Доля сброса каждого пользователя по всем компонентам:

$$\Delta g_{i,j} = \frac{g_{i,j}}{G_{BX}} 100 \text{ (\%)} \quad (21)$$

где $g_{i,j}$ – масса сбросов i -м пользователем j -го компонента, (абс. т/год);

G_{BX} – общая масса, сбросов на биологические очистные сооружения всех компонентов, (т/год).

Расчеты масс сбросов в приведенных единицах

1. Масса сброса каждого j -го компонента каждым i -м пользователем:

$$g'_{i,j} = V_i \cdot A_j \cdot C_{i,j} \cdot 10^{-6} \text{ (пр. т/год)} \quad (22)$$

где V_i – общий объем стоков i -го пользователя на биологические очистные сооружения, $\text{м}^3/\text{год}$;

A_j – коэффициент относительной токсичности j -го компонента;

$C_{i,j}$ – концентрация j -го компонента у i -го пользователя, (мг/л);

10^{-6} – коэффициент приведения массы к тоннам в год.

2. Масса сброса всех компонентов каждым пользователем:

$$M'_{i,j} = \sum_{j=1}^k g_{i,j} \text{ (пр. т/год)} \quad (23)$$

где $g_{i,j}$ – масса сбросов i -м пользователем j -го компонента, (абс. т/год).

3. Общая масса, сбрасываемая всеми пользователями по каждому

компоненту:

$$G'_j = \sum_{i=1}^n g'_{i,j} \text{ (пр. т/год)} \quad (24)$$

где $g'_{i,j}$ – масса сброса каждого j -компонента каждым i -пользователем, (пр. т/год).

4. Общая масса сбросов на биологические очистные сооружения всеми пользователями всех компонентов:

$$G'_{\text{вх}} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^k g'_{i,j} \text{ (т/год)} \quad (25)$$

где $g'_{i,j}$ – масса сброса каждого j -компонента каждым i -пользователем, (пр. т/год).

5. Доля сброса каждого компонента каждым пользователем:

$$\Delta G'_j = \frac{g'_{i,j}}{G'_j} (\%) \quad (26)$$

где $g'_{i,j}$ – масса сброса каждого j -компонента каждым i -пользователем, (пр. т/год).

G'_j – общая масса, сбрасываемая всеми пользователями по каждому компоненту, (пр. т/год).

Доля сброса каждого пользователя по всем компонентам:

$$\Delta g'_{i,j} = \frac{g'_{i,j}}{G'_{\text{вх}}} 100 (\%) \quad (27)$$

где $g'_{i,j}$ – масса сброса каждого j -компонента каждым i -пользователем, (пр. т/год).

$G'_{\text{вх}}$ – общая масса сбросов на биологические очистные сооружения всеми пользователями всех компонентов, (пр. т/год).

Материальный баланс биологических очистных сооружений

Материальный баланс биологических очистных сооружений составлен исходя из следующих положений:

– к массам компонентов на входе отнесены массы всех компонентов всех пользователей, приведенные к эквивалентным величинам;

– к массам на выходе отнесены массы, обезвреженные на биологических очистных сооружениях согласно их эффективности; массы, выпавшие без превращения в осадок в виде активного ила; массы компонентов, уходящих в растворенном или взвешенном виде с очищенным стоком.

В общем виде это можно выразить следующим образом:

$$G'_{\text{ВХ}} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^k A_j \cdot V_i \cdot C_{i,j} \cdot 10^{-6} \text{ (т/год)} \quad (28)$$

где A_j – коэффициент относительной токсичности j -го компонента;

V_i – общий объем стоков i -го пользователя на биологические очистные сооружения, $\text{м}^3/\text{год}$;

C_j – концентрация j -го компонента, (мг/л);

10^{-6} – коэффициент приведения массы к тоннам в год.

$$G'_{\text{ВЫХ}} = \sum_{j=1}^k A_j \cdot V \cdot C_j \cdot 10^{-6} \text{ (т/год)} \quad (29)$$

где A_j – коэффициент относительной токсичности j -го компонента;

V – общий объем очищенного стока, ($\text{м}^3/\text{год}$);

C_j – концентрация j -го компонента, (мг/л);

10^{-6} – коэффициент приведения массы к тоннам в год;

$G'_{\text{ОС}}$ – оценивается статически.

В итоге уравнение материального баланса:

$$G'_{\text{ВХ}} = G'_{\text{ВЫХ}} + G'_{\text{ОС}} \quad (30)$$

Расчет других показателей

Расчет компонентной эффективности биологических очистных сооружений

$$E_j = \frac{G_j - g_i}{G_j} 100 \text{ (\%)} \quad (31)$$

где G_j - общая масса, сбрасываемая всеми пользователями по каждому

компоненту, (т/год);

g_j – масса каждого токсичного компонента, (т/год).

Таким образом, эффективность биологических очистных сооружений по каждому компоненту, выраженная в процентах, равна количеству превращенного вещества, отнесенного к его начальному количеству.

Расчет максимальной эффективности биологических очистных сооружений по каждому компоненту

Данный показатель позволяет определять максимальную нагрузку биологических очистных сооружений по каждому компоненту на входе, гарантирующую выполнение плановой их концентрации на выходе.

$$G_{jB}^{\Pi} = \frac{g_{jB}^{\Pi}}{1 - E_j}, (\text{т/год}) \quad (32)$$

где g_{jB}^{Π} – плановая масса j -го компонента на выходе, (т/год);

E_j – покомпонентная эффективность, (%).

При предварительном расчете используются плановые показатели G_{jB}^{Π} и g_{jB}^{Π} .

В других случаях возможно использование G_j и g_j .

Экономический анализ работы биологических очистных сооружений

Главная задача экономического анализа заключается в выявлении доли платы за основные компоненты в покомпонентную и общую плату за сброс токсичных компонентов в водохранилище. Для расчетов и анализа используются результаты предыдущих разделов.

1. Расчет доли платы каждого предприятия за каждый компонент:

$$П_{i,j} = П_j \cdot \Delta G_{i,j} \text{ (руб/год)} \quad (33)$$

где $П_j$ – плата за сбросы каждого компонента, (руб./год);

$\Delta G_{i,j}$ – доля сброса каждого компонента каждым пользователем, (в долях).

2. Проверка баланса:

$$П_j = \sum_{i=1}^n П_{i,j} \text{ (руб/год)} \quad (34)$$

где $П_{i,j}$ – расчет доли платы каждого пользователя за каждый компонент, (руб/год).

3. Расчет общей платы каждого пользователя за все компоненты:

$$П_i = \sum_{j=1}^k П_{i,j} \text{ (руб/год)} \quad (35)$$

где $П_{i,j}$ – расчет доли платы каждого пользователя за каждый компонент, (руб/год).

4. Проверка баланса:

$$П = \sum_{i=1}^n П_i \text{ (руб/год)} \quad (36)$$

где $П_i$ – общая плата каждого пользователя за все компоненты, (руб./год).

2.3 Методология прогноза состава смешанного стока с учетом химического взаимодействия компонентов

Для каждого типа сточных вод, возможно, подобрать тот или иной комплекс мер, с которыми будет достигнута удовлетворительная степень очистки. Тем не менее, совершенно невозможно разработать универсальный метод или способ, пригодный для любого типа сточных вод.

Среди загрязнителей воды наибольшую опасность представляют фенолы, нефть и нефтепродукты, соли тяжелых металлов и т.д. По степени токсичности соли тяжелых металлов располагают в ряд:



Для очистки сточных вод промышленных предприятий от солей тяжелых металлов применяют реагентные, ионообменные,

электрохимические и другие методы очистки. Массово применяются реагентные методы очистки. При реагентных методах проходят процессы окисления или восстановления растворенных в воде компонентов, образуются нетоксичные продукты; происходит переход растворимых примесей в нерастворимые с последующим разделением твердой и жидкой фаз и нейтрализация содержащихся в сточных водах свободных кислот и щелочей.

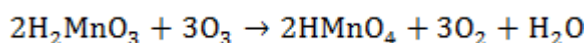
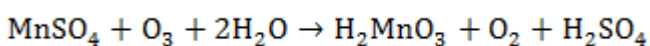
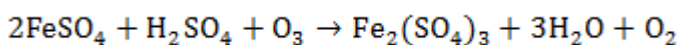
Подбирают реагент для обработки сточных вод в зависимости от состава и концентрации примесей в сточной воде, расхода сточной воды, значения pH и т.д.

На промышленных предприятиях нейтрализация сточных вод ведется для удаления из них H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , H_3PO_4 и других кислот; щелочей $NaOH$ и KOH , а также солей, образованных на основе кислот и щелочей.

Для нейтрализации кислых вод могут быть использованы: $NaOH$, KOH , Na_2CO_3 , NH_4OH , $CaCO_3$ и т.д. Для нейтрализации щелочных сточных вод используют CO_2 , SO_2 , NO_2 , N_2O_3 и другие.

В качестве окислителей используют: газообразный и сжиженный хлор, диоксид хлора, хлорат кальция, перманганат калия, озон и другие.

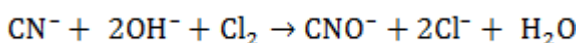
Соединения металлов окисляются озоном до соединений высшей валентности. Например, реакции с соединениями железа и марганца протекают по следующим схемам:



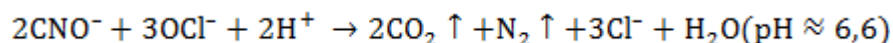
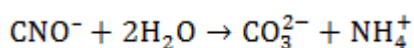
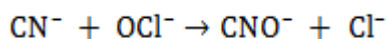
Процесс окисления проводят в нейтральной или слабокислой среде.

При озонировании в сточную воду не вносятся никаких дополнительных загрязнителей, не образуются токсичные продукты, а озон восстанавливается до кислорода.

Окисление цианидов при $pH \geq 9$ протекает в соответствии с реакциями:



При окислении гипохлоритами протекают реакции:

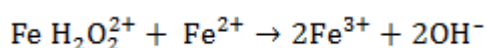
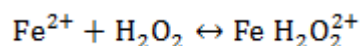


При $\text{pH} \geq 10$ окисление цианидов диоксидом хлора осуществляется в соответствии с реакцией:

Представляют интерес методы очистки сточных вод с использованием пероксида водорода: гомогенно-каталитический и гетерогенно-каталитический.

Окисление Fe^{2+} при концентрации менее 10^{-2} моль/л может быть показано реакцией:

При концентрации Fe^{2+} больше 10^{-2} моль/л процесс протекает по уравнениям:

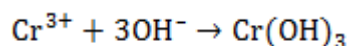
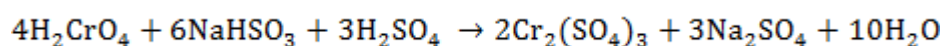


При гетерогенно-каталитическом окислении пероксидом водорода в качестве катализатора используются платиновые металлы.

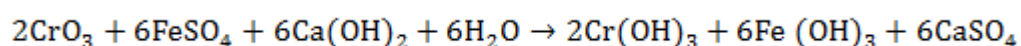
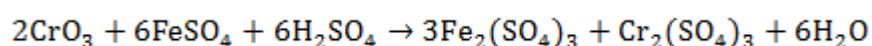
В качестве восстановителей могут быть использованы сульфат железа, бисульфат натрия и другие.

Восстановительными методами удаляют из сточных вод соединения ртути, хрома, мышьяка.

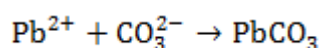
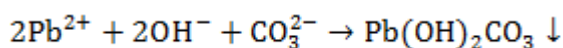
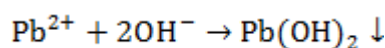
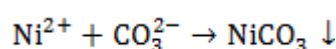
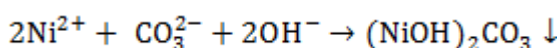
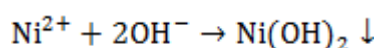
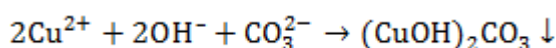
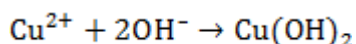
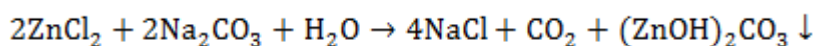
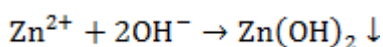
Очистка сточных вод от веществ, содержащих шестивалентный хром, основана на восстановлении его до трехвалентного с последующим осаждением в виде гидроксида в щелочной среде ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH).



Процесс восстановления сульфатом железа проводят как в кислой, так и в щелочной среде:



При реagentных способах очистки необходим строгий контроль по дозировке reagentов, pH обрабатываемого стока и растворимости образовавшихся соединений.



Наибольшее влияние на состав соединений свинца могут оказывать анионы: CO_3^{2-} , OH^- , S^{2-} , PO_4^{3-} и SO_4^{2-} .

При нейтрализации щелочами свинец легко переходит в гидроксид. При наличии растворимых фосфатов $\text{Pb}(\text{OH})_2$ переходит постепенно в $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ или другие труднорастворимые фосфаты.

Растворимость соединений свинца в диапазоне $\text{pH}=8,5-11,0$ и в восстановительных условиях при $\text{pH} = 2$ низкая - менее 1 мг/л; в интервале $\text{pH} = 6-8$ растворимость соединений свинца является сложной функцией pH , концентрации CO и соединений серы.

В ряде случаев предусматривается смешение отдельных стоков с целью их полной или частичной нейтрализации. Однако, при непостоянстве состава стоков эффективность такого смешения не всегда убедительна.

Более целесообразна reagentная обработка того или иного стока (нейтрализация, восстановление, окисление) до смешения со сточными водами другого участка.

Нейтрализация при смешении стоков, содержащих фосфорную кислоту

и аммиак (таблица 3), может быть представлена уравнением, приводящим к образованию однозамещенного фосфорнокислого аммония:

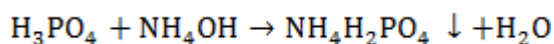


Таблица 3 – Прогноз состава смешанных стоков с учетом химического взаимодействия их компонентов

Количество стока м ³ /час	Растворимый компонент, концентрации, мг/м ³
10000	H ₃ PO ₄ – 10
2000	NH ₄ OH – 10

При эквивалентном соотношении реагентов массовые соотношения их должны быть 98:35. Соответственно в данных стоках содержится (10000:98=102,05) 102,05 мг.экв/час H₃PO₄ и (2000:35=57,14) 57,14 NH₄OH мг.экв/час. В этом случае избыток кислоты составит (102,05-57,14)•98=4401,18 мг.экв/час.

Для полной нейтрализации избытка кислоты необходимо ввести дополнительное количество щелочи (102,05-57,14)•35=1571,85 мг/час.

Скорость реакций, протекающих в растворах (в данном случае реакции нейтрализации в стоках), зависит от многих факторов – от концентрации реагентов и продуктов, температуры, условий перемешивания и других.

На основании закона действующих масс в общем, виде скорость рассматриваемой реакции нейтрализации в некоторый начальный момент при избытке NH₄OH может быть показана уравнением:

$$W = k_1 [\text{H}_3\text{PO}_4]$$

По мере дополнительного поступления раствора NH₄OH, избыток щелочи уменьшается, и выражение скорости реакции примет вид

$$W = k_1 [\text{H}_3\text{PO}_4] \cdot [\text{NH}_4\text{OH}]$$

Обратная реакция в данном случае очень мало вероятна, т.к. продукт реакции – соль мало растворима, а вода – вещество слабо диссоциирующее.

В общем случае количество реагента, необходимое для эквивалентного взаимодействия при условии

$$\frac{a}{\mathcal{E}_A} > \frac{b}{\mathcal{E}_B}$$

может быть найдено по следующему выражению:

$$\left(\frac{a}{\mathcal{E}_A} - \frac{b}{\mathcal{E}_B}\right) \cdot \mathcal{E}_B$$

где a и b – количества компонентов А и В в стоках, мг/час;

\mathcal{E}_A и \mathcal{E}_B – численные значения эквивалентов А и В, мгэкв;

$\left(\frac{a}{\mathcal{E}_A} - \frac{b}{\mathcal{E}_B}\right) \cdot \mathcal{E}_B$ – количества эквивалентов компонентов А и В.

Рассматриваемое в общем виде условие нейтрализации стоков может быть использовано в математической модели – программе управления стоками. Рекомендации по поводу улучшения характеристик промышленных стоков за счет их дополнительной химической обработки или специального смешения могут быть предложены лишь после целенаправленного изучения составов конкретных стоков, первичного и вторичного взаимодействия растворимых в них компонентов.

Так как в настоящее время в научных исследованиях не представлено отчетливых методик прогноза состава компонентов смешиваемых стоков, была разработана методология анализа химических реакций в этих стоках. Ниже представлены положения, на которые основывается созданная методология.

I. сбор данных, содержащих систематику показателей по объемам и концентрациям многокомпонентного состава каждого стока (таблица 4).

II. мониторинг информационных моделей выбранных стоков с целью описания химических взаимодействий компонентов при их смешивании для создания совокупности кинетических показателей по константам, скоростям реакций и константам равновесия.

III. прогнозирование структуры стока с учетом химических взаимодействий находящихся в нем компонентов с использованием информации созданного банка данных (таблица 5)

IV. анализ состава смешанного стока с учетом химических взаимодействий находящихся в нем компонентов. Осуществляется путем выявления опасных для окружающей природной среды химических взаимодействий компонентов. Определения пользователей, чьи стоки содержат компоненты порождающие данные химические взаимодействия.

V. выработка рекомендаций по контролируемому смешения стоков отдельных пользователей.

Учитывание вышеперечисленных положений в комплексной математической модели с её компьютерным воплощением в виде экспертной системы дает возможность разработать наукоемкий эколого-экономический комплекс интеллектуального управления проблемами охраны водных ресурсов от безвозвратного загрязнения. Система дает возможность вести прогноз состава суммарного стока и заблаговременно, до нанесения вреда гидрообъекту, принимать надлежащие меры.

В качестве примера можно рассмотреть взаимное влияние самых распространенных стоков отдельных производств предприятия пользователя г. Тольятти, содержащих фосфорную кислоту, сульфаты металлов и щелочь (таблице 5).

Таблица 4 – Концентрация загрязняющих веществ в рассматриваемых стоках

Количество стока, тыс.м ³ /год	Растворенный компонент, концентрация, г/м ³
100	Фосфорная кислота – 0,115
15	Сульфаты – 8,2
	Железо – 0,5
	Цинк – 0,02
100	Едкий натр – 0,2

Прогноз состава смешанного стока предложено осуществлять по методу, показанному на рисунке 5.

№	X1	X2	X3	Xn...
Y1		x		
Y2				x

Y3	x		x	
Yn...				

Рисунок 5 Матрица смешения стоков.

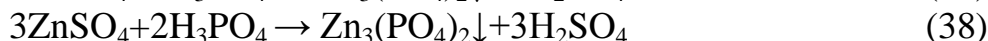
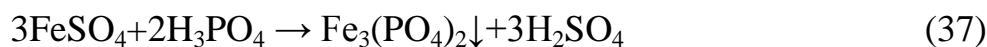
Где – X и Y–компоненты, содержащиеся в стоках различных пользователей X – кинетический блок химических взаимодействий (скорости реакций, константы скоростей и равновесий и т.д.)

Результаты анализа показаны в таблице Прогноз состава смешанных стоков с учетом химического взаимодействия их компонентов (таблица 3.)

Таблица 5 – Прогноз состава смешанных стоков с учетом химического взаимодействия их компонентов

Наименование компонентов	3FeSO ₄	3ZnSO ₄
2H ₃ PO ₄	Fe ₃ (PO ₄) ₂ ↓+3H ₂ SO ₄	Zn ₃ (PO ₄) ₂ ↓+3H ₂ SO ₄

При смешении первых двух стоков можно предполагать образование труднорастворимых фосфатов железа и цинка:



Расчет по уравнениям этих реакций на основании закона эквивалентных (стехиометрических) соотношений свидетельствует о том, что в данных условиях при полном осаждении ионов металлов из сточных вод может быть выделено 15,98 кг Fe₃(PO₄)₂ и 0,6 кг Zn₃(PO₄)₂ в год. Связанное с этим понижение содержания H₃PO₄ в стоке составит – 9,05 кг/год (8,75 кг по первой реакции и 0,3 кг - по второй). При этом в стоке останется 2,45 кг H₃PO₄ в год. Принимая во внимание, что при смешении объем стока составит 115 тыс.м³/год, концентрация H₃PO₄ составит 0,02 г/ м³.

Одновременно в продуктах реакции образуется H₂SO₄ по первой реакции – 13,13 кг в год и по второй – 0,45 кг/год. Тогда концентрация H₂SO₄ в смешанном стоке составит 0,12 г/м³.

Нейтрализацию кислот можно провести частично, используя щелочной сток с концентрацией NaOH– 0,2 г/м³. Для этого достаточно из стока в 100 тыс. м³/год направлять на нейтрализацию 57,95 тыс. м³/год. При этом

дополнительно образуется 6,35 кг в год воды. Тогда после очередного смешения получим сток объемом 179,3 тыс. м³/год с концентрацией Na₃PO₄– 0,023 г/ м³ и Na₂SO₄– 0,11 г/м³. В виде осадка будет удалено 15,98 кг/год фосфата железа и 0,6 кг/год фосфата цинка. Объем оставшегося щелочного стока составит 42,05 тыс.м³/год.

Известно, что токсиканты при совместном присутствии за счет химического взаимодействия между собой влияют на эффекты друг друга. Отмечается четыре случая проявления взаимного влияния. Возможно аддитивное действие, при котором эффект суммы равен сумме эффектов отдельных компонентов. При так называемом антагонизме – эффект суммы меньше отдельных эффектов. Синергизм выражается в том, что эффект суммы больше отдельных эффектов, но меньше суммы эффектов. Для сенсбилизации характерно, что эффект суммы больше суммы эффектов действия отдельных компонентов.

Целесообразность смешения рассматриваемых стоков в данном случае очевидна и количественно может быть оценена при сравнении токсичного действия ионов железа и цинка, которые удаётся убрать, и действием образующихся ионов натрия. Количественные соотношения смешиваемых стоков, отвечающие условиям стехиометрии реагирующих компонентов, могут быть определены по предложенной выше формуле.

Вместе с тем, известно, что к возможности смешения некоторых стоков следует относиться очень осторожно. Опасны в смешении все стоки, содержащие органические соединения и минеральные кислоты. Так, при смешении стоков, содержащих HCOOH и HCl в концентрациях, приведенных в таблице 6, следует ожидать образования очень токсичных веществ:

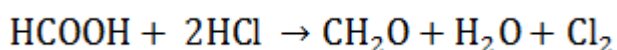


Таблица 6 – Концентрация муравьиной и соляной кислоты в рассматриваемых стоках

Количество стока, тыс.м ³ /год	Растворенный компонент, концентрация, г/м ³
100	HCOOH – 0,2
100	HCl – 0,3

В данном случае концентрация образовавшегося формальдегида составит 0,06 г/м³. При первичном взаимодействии в стоке останется еще избыток HCOOH. Образовавшийся хлор (0,14 г/м³) способен к дальнейшим химическим взаимодействиям с HCOOH и CH₂O с образованием различных хлорпроизводных.

Представленные результаты свидетельствуют о том, что при смешении происходят химические взаимодействия компонентов, которые с помощью информации по кинетике протекания реакций могут быть учтены и войти в состав системы прогноза. В частности опробована методология анализа на примере двух стоков отражающих смешение компонентов. Первый пример отражает взаимодействие фосфорной кислоты первого стока с сульфатами железа и цинка второго стока. Методология анализа основывается на выявлении свойств реагирующих ионов согласно таблицы элементов Д.И. Менделеева (валентность), ряда стандартных электродных потенциалов (ряд активности), возможности образования осадков (таблиц растворимости), электроотрицательности взаимодействующих ионов с целью выявления типов взаимодействия (таблица электроотрицательности) и уровня опасности (токсичности) реагирующих, образующихся компонентов (коэффициент относительной опасности).

На основании этих данных ионы двух и трех валентного железа (таблица элементов), располагаясь слева от водорода в ряде стандартных электродных потенциалов (ряд активности), являются более активными по сравнению с любым элементом, стоящим справа и водородом и вытесняют эти элементы из растворов солей и водород из растворов кислот. Происходит реакция обмена. Образующийся фосфат железа, выпадает в осадок. Количественно

массы взаимодействующих компонентов определяются либо расчетами по уравнению реакций, либо по кинетическим данным. Анализ опасности (токсичности) образующихся компонентов (коэффициент относительной опасности) показывает, что более опасные (токсичные) компоненты в рассмотренном взаимодействии не образуются. Серная кислота как сильная кислота подвергается гидролизу и расходуется на другие параллельные взаимодействия.

Аналогичный анализ взаимодействия фосфорной кислоты с сульфатом цинка показал, что в ходе взаимодействия также протекает реакция обмена, в результате которой в осадок выпадает фосфат цинка и в ходе взаимодействия не образуются более токсичные компоненты.

Второй пример основан на смешении стоков содержащих муравьиную и соляную кислоты. Проведенный анализ согласно рассмотренной методологии показал, что в ходе реакции образуются формальдегид и молекулярный хлор, более опасные (токсичные) компоненты по сравнению с исходными. Помимо этого данные компоненты, особенно молекулярный хлор, могут взаимодействовать с другими органическими соединениями с образованием диоксинов.

Таким образом, предлагаемая методология позволяет достоверно обосновать возможные химические взаимодействия между компонентами в смешиваемых стоках. С этой целью в банке данных по каждому виду взаимодействия, выявленному согласно рассмотренной методологии, должна быть собрана полная информация по структуре уравнений взаимодействия и их кинетическим данным. Возможные химические взаимодействия многокомпонентных стоков должны быть в этом случае сформированы в полную матрицу смешения стоков, аналогичную рисунку 5.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проанализированы научные исследования по преобразованию качественного и количественного состава загрязнений гидрообъектов Самарской области. Вывод: «бассейн реки Волги, деградирует, в связи с антропогенным загрязнением промышленными предприятиями»[5]. Доказано что, сбросы сточных вод без очищения составляют изрядный процент в общем проценте стоков. Выявлена потребность уменьшения воздействия предприятий на окружающую среду посредством оптимизации БОС на основе математического моделирования баланса загрязняющих веществ поступающих от различных пользователей.

2. Создана математическая модель, которая на основе кинетических величин вычисляет состав суммарного смешанного стока и изменение его токсичности при смешении сточных вод нескольких пользователей. Вычисляет покомпонентную эффективность БОС и позволяет: планировать ПДС загрязняющих компонентов; рассчитывать материальный баланс БОС; осуществлять экономические расчеты; осуществлять расчеты позволяющие проводить сравнительную оценку стоков различных пользователей по уровню токсичности.

3. Разработана методология прогноза состава смешанных стоков с учетом химического взаимодействия их компонентов. Предложенная система позволяет прогнозировать возможные химические взаимодействия и их учет в составе смешанного потока, что дает возможность более оптимально корректировать работу БОС.

Данная методология демонстрирует процесс управления очистными сооружениями наукоемкой технологией. Достоинство этой системы в возможности приобретения прогнозируемой информации о возможных рисках и антропогенных ущербах водным объектам. Совокупность материалов в виде тактической информации дает возможность без опоздания принять оптимальные решения о ликвидации возможности нанесения ущерба

водным объектам, а стратегическая, рассчитываемая по плановым показателям, предсказать возможность покомпонентной перегрузки биологических очистных сооружений с выработкой рекомендаций о введении локальной очистки стоков непосредственно на предприятиях-пользователях.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Ветошкин, А.Г. Инженерная защита гидросферы от сбросов сточных вод. Учебное пособие 2-е изд. испр. и доп., – М.:Инфра-Инженерия, 2016. – 296 с.
2. Ветошкин, А.Г. Процессы инженерной защиты окружающей среды (теоретические основы). Учебное пособие / А.Г. Ветошкин // Пенза: Изд-во Пенз. гос. ун-та, 2004. – 324 с.
3. Промышленная экология: Учебное пособие / Под.ред. В.В. Денисова. – М: ИКЦ «МарТ»; Ростов н/Д: Издательский центр «МарТ», 2007. – 720 с. (Серия «Учебный курс»).
4. Комарова, Л.Ф., Кормина Л.А. Инженерные методы защиты окружающей среды. Техника защиты атмосферы и гидросферы от промышленных загрязнений: Учебное пособие.- Барнаул, 2000.- 391 с.
5. Министерство лесного хозяйства, охраны окружающей среды и природопользования Самарской области. Доклад об экологической ситуации в Самарской области за 2017 год. / Самара, 2018.- 226 с.
6. Хенце, М. Очистка сточных вод: Пер. с англ./Хенце М., Армоэс П., Ля-Кур-Янсен Й., Арван Э. – М.: Мир, 2009. – 480 с., ил.
7. Загорская, Е.П. Очистка сточных вод на промышленных предприятиях г. Тольятти / Вектор науки ТГУ № 1(19),2012. - 28-30 с.
8. Кожин, В.Ф. Очистка питьевой и технической воды. Примеры и расчеты: Учебное пособие для вузов. — 4-е изд., репринтное. — М.: ООО «БАСТЕТ», 2008. — 304 с.
9. Родионов, А.И., Клушин, В.Н., Торочешников Н.С. Техника защиты окружающей среды. Учебник для вузов. 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1989. – 512с.
10. Рябчиков, Б.Е. Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования - М.: ДеЛипринт, 2004.- 328 с.

11. Стадницкий, Г.В., Родионов, А.И. Экология: Уч. пособие для студентов химико-технол. и техн. сп. вузов. / под ред. В.А.Соловьева, Ю.А.Кротова.- 4-е изд., испр. – СПб.: Химия, 2007.
12. Тимонин, А.С. Инженерно - экологический справочник. Т.2. – Калуга: Издательство Н. Бочкаревой, 2003.- 884 с.
13. Укрупненные нормы водопотребления и водоснабжения для различных отраслей промышленности / ВНИИ – М.: 1978 – 580 с.
14. Зиятдинов, Н.Н. Системный подход к повышению эффективности биологической очистки промышленных сточных вод / Зиятдинов, Н.Н. Казань, 2001, -39с.
15. Голованчиков, А.Б. Биоэкологические и электрохимические процессы: Учебное пособие / Голованчиков, А.Б., Симонов, Б.В. – Волгоград: Вол-гГТУ, 1999, -109с.
16. Иванов Н.И., Фадин И.М. Инженерная экология и экологический менеджмент. Учебник. М.: Логос. 2001. 527 с.
17. Розенберг, Г.С., Черникова, С.А., Краснощеков, Г.П. и др. Мифы и реальность устойчивого развития.//Проблемы прогнозирования, 2000. № 2, с. 130-154.
18. Демин, А.П. Эффективность использования водных ресурсов в бассейне Волги. ЭКВАТЭК-2004. Вода: Экология-технология.М. 2004. с.168-169
19. Методические основы оценки регламентированного антропогенного влияния на качество поверхностных вод./Под ред. А.В. Караушева. Л.: Гидрометеиздат.1987.-286 с.
20. Беспалов, Г.П., Кротов, Ю.А. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. Л.: Химия. 1995. 528 с.
21. Инженерная защита окружающей среды: Учебное пособие /Под ред. О.Г.Воробьева. - СПб.: Изд-во Лань, 2002 - 288 с.

22. Мониторинг, контроль, управление качеством окружающей среды: Научное, учеб.-методич., справочное пособие. ч.1. Мониторинг окружающей среды / А.И. Потапов, В.Н. Воробьев, Л.Н. Карлин, А. А. Музалевский. - СПб.: Изд-во РГГМУ, 2002. - 431 с.

23. Кичигин, В.И. Водоотводящие системы промышленных предприятий: Учебно-справочное пособие / В.И.Кичигин. - Самара: Самарск. гос. арх.- строит.ун-т, 2004. - 504 с.

24. Вильсон, Е.В. Теоретические основы очистки природных сточных вод: Учебное пособие. Ростов н/Д: Изд-во Ростов.гос. строит. ун-та. 2002. 115 с.

25. Обыденкова, С.И. Современные технологии очистки сточных вод. АкваТерм. 2003 № 5, с. 42, 45-46,49

26. Динкель, В.Г., Фрехен, Ф.Б., Динкель, А.В. и др. Биохимическая очистка промышленных сточных вод, содержащих тяжелые металлы. ЭКВАТЭК- 2004. Шестой международный конгресс. Вода: экология и технология. М.2004.с. 596-597.

27. Гаранин, Р.А., Лыков, И.Н., Шестакова, Г.А. Микроорганизмы и тяжелые металлы. Шестой международный конгресс. Вода: экология и технология. М.2004.с. 655-656.

28. Инженерная экология и экологический менеджмент/ М.В.Буторша, П.В.Воробьев, А.П. Дмитриева и др.: Под ред. Н.И.Иванова, И.М.Фадина. М.: Логос.2002.-528.

29. Очистка сточных вод промышленных предприятий: учеб.-метод. пособие[Электронный ресурс] / сост. Т.И. Халтурина. – Электрон.дан. – Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2014. – Систем.требования: РС не ниже класса Pentium I; 128 Mb RAM; Windows 98/XP/7; AdobeReader V8.0 и выше. – Загл. с экрана.

30. Василенко, Л.В., Никифоров, А.Ф., Лобухина, Т.В. Методы очистки промышленных сточных вод: учеб.пособие. – Екатеринбург: Урал.гос. лесотехн. университет, 2009. – 174 с.

31. Акимова, Т.А., Кузьмин А.П., Хаскин В.В. Экология. Природа - Человек - Техника: Учебник для вузов. - М.: ЮНИТИ-ДАНА, 2001. - 343 с.
32. Концепция государственной политики устойчивого водопользования в Российской Федерации : (Проект) / М-во природ. ресурсов Рос. Федерации. - М. : Мелиорация и вод.хоз-во, 1998. - 55 с.; 21 см.; ISBN 5-900396-06-1 : Б. ц.
33. Henze M., Waste design for households with respect to water, organics and nutrients. *Water Sci. Technol.*,35, 113-120 (1997)
34. Яковлев, С.В., Воронов Ю.В. Водоотведение и очистка сточных вод. - М.: АСВ, 2004 – 704 с.; ISBN 5-93093-119-4.
35. Щетинин, А.И. Особенности реконструкции городских очистных сооружений канализации в настоящий период / Вода и экология. Проблемы и решения. № 2 / 2002. – С. 22-28.
36. Фирсов, А.И. Формирование и очистка поверхностных стоков промышленных предприятий / Вода и экология. Проблемы и решения. – 2002. – № 4. – С. 32 – 38.
37. Рудник, М.И., Кичигин, О.В., Рудько, В.Г. Технологии и оборудование для глубокой доочистки сточных вод / Экология производства.– 2006. – № 9. – С. 43-45.
38. Рудник, М.И., Кичигин, О.В. Новые технологии и оборудование для флотационной очистки сточных вод / Экология производства. – 2006. – № 1. – С. 63 – 66.
39. Пономарёв, В.Г. Выбор сооружений для очистки сточных вод от взвешенных загрязнений // Наилучшие доступные технологии водоснабжения и водоотведения. 2015. № 1(февраль) С. 45-52.
40. Пааль, Л.И., Кару, Я.Я., Мельдер, Х.А., Репин, Б.Н. Справочник по очистке природных и сточных вод. – М.: Высш. школа, 2005. – С. 336.
41. Назаров, В.Д., Харабрин, С.В., Кантор, Е.А., Каталитические материалы для очистки воды от железа / Вода и экология. Проблемы и решения. №1 / 2004. – С.11-16.

42. Финов, В.П. Эффективность физико-химических методов очистки сточных вод / В.П. Финнов. – М.: Мир, 2010. – 190с.
43. Роговская, Ц.И. Биохимический метод очистки производственных сточных вод / Ц.И. Роговская. - М., Стройиздат, 2010. – 129с.
44. Попкович, Г.С. Системы аэрации сточных вод / Г.С. Попкович, Б.Н. Репин. – М.: ВИНТИ, 2012. – 316с.
45. Муранов, А.П. Очистка сильнозагрязненных сточных вод химических производств [Текст]. / А.П. Муранов, Е.Н. Гребенчиков. // Экология и промышленность России. - 2000г. - №10. - С. 9-12.
46. Лазоновская, И.И. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении [Текст]. / И.И. Лазоновская, Д.С. Орлов, Л.Н. Садовникова. - М.: Высшая школа, 1998.- 170 с
47. Лазарев, Н.В., Гадаскина, И.Д. Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров и врачей. Изд. 7-е, том 3-й. Л.: «Химия», 1977.
48. Комарова, Л.Ф., Кормина, Л.А. Инженерные методы защиты окружающей среды. Техника защиты атмосферы и гидросферы от промышленных загрязнений: Учебное пособие.- Барнаул, 2000.- 391 с.
49. Замкнутые системы водообеспечения химических производств./ Ю.П. Беличенко [и др.]. М.: «Химия», 1996.- 272 с.
50. Дытнерский, Ю.И. Процессы и аппараты химической технологии: Учебник для вузов. Изд. 2-е. В 2-х кН. Часть 2. // Массообменные процессы и аппараты. М.: Химия, 1995.- 368 с.
51. ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно- бытового водопользования [Текст]. -М.: Изд-во стандартов, 2003. - 45 с.

52. Воронов, Ю.В., Яковлев, С.В. водоотведение и очистка сточных вод: Учебник для вузов: - М.: Издательство Ассоциации строительных вузов, 2006.- 704 с.
53. Айнштейн, В.Г., Захаров, М.К., Носов, Г.А. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии: Учебник для вузов: в 2 книгах. Кн. 1.- М.: Химия, 1999.- 888 с.
54. Алексеева, Т.В., Федосеев, Б.С. Совершенствование техники ионного обмена на основе противоточной технологии // Энергетик. 2001. №7. С. 17—19.
55. Филиппева, М.Н. Глубокая очистка хромсодержащих сточных вод гальванического производства / М.Н. Филиппев, Д.А. Плотников// Экология и промышленность России. –2005. –№ 5.
56. Экология очистки сточных вод физико-химическими методами/ Н.С. Серпокрылов, Е.В. Вильсон, С.В.Гетманцев, А.А. Марочкин. Москва: Ассоциациястроительных вузов, 2009. –261 с.
57. Форстер, К.Ф. Экологическая биотехнология: Пер. с англ. / Форстер, К.Ф. и Вейза, Д.А.; под ред. Дымшица, В.А. -Л.: Химия, 1990.-284с.
58. Дамаскин, Б.Б. и др. Электрохимия / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирлина. – 2-е изд., испр. и перераб. – М.: Химия, КолоС, 2006. – 672 с.: ил. – (Учебники и учеб.пособия для студентов высш. учеб. заведений).
59. Cristensen M.H. Biological denitrification of sewage: A literature review // Progr. Wat. Tech.,Pergamon Press. 1977. V. 8. N 4/5.
60. Ecology Problems // Transactions of the Tambov State Technical University. 2001. V. 7. N 2.
61. Grigorieva V., Khalov E. N. Optimal control of a waste water cleaning plant // Eighth Mississippi State – UAB Conference on Differential Equations and Computational, Simulations. ElectronicJournalofDifferentialEquations, Conf. 19. 2010.

62. V. Chaturvedi, P. Verma. Microbial fuel cell: a green approach for the utilization of waste for the generation of bioelectricity / Chaturvedi V., Verma P.// Bioresources and Bioprocessing 2016.

63. Wanner J. Microbial population dynamics in biological waste water treatment plants // In: Microbial Community analysis / Eds.: T.E. Cloete and N.O. Muyima. — 1997. — P. 35-59.