

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

**САМАРКАНДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АРХИТЕКТУРНО-  
СТРОИТЕЛЬНЫЙ ИНСТИТУТ им. М.Улугбека**

На правах рукописи

**ДЖУРАБЕКОВА НИГИНА ЗАИРОВНА**

**ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД И  
УТИЛИЗАЦИИ ХИМИЧЕСКОГО ШЛАМА НА ЗАВОДЕ САМАВТО**

Специальность: 5А580402 «Водоснабжение, канализация, охрана и  
рациональное использование водных ресурсов»

**ДИССЕРТАЦИЯ**

На соискание академической степени магистра

Рассмотрено и рекомендовано к защите,

научный руководитель, доц. \_\_\_\_\_ К.А.Якубов

Заведующий кафедрой

«Водоснабжение, химии и

охраны водных ресурсов», доц. \_\_\_\_\_ К.А.Якубов

**САМАРКАНД – 2009**

## ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	
ВВЕДЕНИЕ.....	
ГЛАВА 1. ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ АВТОЗАВОДОВ.....	
1.1. Характеристика отходов предприятия.....	
1.2. Водопотребление предприятия.....	
1.3. Характеристика образующихся сточных вод.....	
1.4. Принципы экологической оценки.....	
ГЛАВА 2. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ РАСХОДА КОАГУЛЯНТА ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД.....	
2.1. Удаление взвешенных веществ из промышленных сточных вод осаждением .....	
2.2. Коагулянты и их применение для очистки сточных вод.....	
2.3. Флокулянты и их применение для интенсификации осаждения взвесей	
2.4. Предельно допустимые концентрации веществ	
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ОЧИСТКЕ СТОЧНЫХ ВОД	
3.1. Физико-химические процессы, протекающие при коагуляции примесей воды	
3.2. Анализ факторов, влияющих на оптимальную дозу коагулянта	
3.3. Обоснование влияния фазово-дисперсного состояния на расход коагулянта	
3.4. Исследование полученных химических шламов	
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

SCD - детектор протекающего тока

БПК – биохимическая потребность в кислороде

ВОЗ - Всемирная Организация Здравоохранения

ГСМ – горючее-смазочные материалы

ЗВОС – заявление воздействия на окружающую среду

ЗОС – загородные очистные сооружения

КМЦ - карбоксиметилцеллюлоза

ОВОС - оценка воздействия на окружающую среду

ОСВ – осадки сточных вод

ПАА - полиакриламид

ПАВ – поверхностно-активные вещества

ПДК – предельно- допустимые концентрации

ПО –производственное объединение

ПЭМ - планы экологического менеджмента

СВ – сточные воды

СОЖ – смазочно-охлаждающие жидкости

СПАВ – синтетические поверхностно-автивные вещества

СЭС – санитарно-эпидемиологическая станция

ТЭО - технико-экономическое обоснование

ТЭЦ – теплоэнергетический центр

ХПК – химическая потребность в кислороде

ЭО – экономическая оценка

## ВВЕДЕНИЕ

Узбекистан играет ключевую роль в обеспечении региональной экологической безопасности. Масштабы природно-ресурсного, интеллектуального и экономического потенциала Узбекистана обуславливают важную роль страны в решении глобальных и региональных экологических проблем. При этом важная роль отводится созданию правовой базы в области охраны окружающей среды и природопользования, которая призвана обеспечить закрепленные в ст. 50 и 55 Конституции Узбекистана права и обязанности граждан[1]. Это более 20 законов, около 50 Указов Президента и Постановлений Кабинета Министров Республики Узбекистан и другие подзаконные акты и нормативные документы. Государственная экологическая экспертиза регламентируется законами Республики Узбекистан «Об охране природы»[2], «Об экологической экспертизе»[3], постановлением Кабинета Министров Республики Узбекистан № 491 от 31.12.2001 г. «Об утверждении Положения о государственной экологической экспертизе в Республике Узбекистан»[4], другими законами и законодательными актами[5,6,7].

Водные ресурсы являются важным и наиболее уязвимым компонентом окружающей среды, которые в настоящее время испытывают нагрузку от интенсивной антропогенной деятельности. Развитие промышленного производства, особенно в крупных мегаполисах, в которых сосредоточены основные промышленные объекты, ведет не только к потреблению большого количества природных вод, но и к увеличению объемов образующихся СВ. При этом поверхностные воды претерпевают значительные изменения в своем составе за счет попадания в них огромного количества примесей антропогенного токсического характера.

В целях устранения существующих проблем и улучшения санитарно-эпидемиологической ситуации Правительство Узбекистана запланировало реализацию приоритетных проектов на период 2009-2012 гг., включенных Постановлением Президента Республики Узбекистан 12.06.2008 г. № ПП-890 «О мерах по дальнейшему улучшению обеспечения населения сельских районов и городов качественной питьевой водой и экономному использованию природного газа»[8,9]. В частности, предусматривается реализация проектов, направленных на совершенствование качества питьевой воды и модернизацию канализационно-очистных инфраструктур в Бухарской и Самаркандской областях.

Интенсивное загрязнение открытых водоемов происходит, прежде всего, неочищенными сточными водами промышленных предприятий, особенно в результате залповых сбросов. Кроме того, в последнее время участились случаи нарушения санитарно-гигиенического состояния и

грунтовых вод, в виду превышения содержания различных токсичных веществ, проникающих в подземные горизонты (ионы тяжелых металлов, соединения серы, различными органическими соединениями и др.).

Полное отсутствие содержания, нефтепродуктов, ионов тяжелых металлов, сульфидов - одно из обязательных условий для сбрасываемых сточных вод. Загрязненные, такими ингредиентами, сточные воды образуются в результате работы ряда производств машиностроительного характера, красильной, гальванической, кожевенной, нефтеперерабатывающей и других отраслей промышленности. Поэтому одной из важнейших проблем является защита окружающей среды, и, в частности, водного бассейна, от загрязнений вредными веществами, и рациональное использование природных ресурсов. В этой связи важное значение приобретает разработка и широкое использование замкнутых систем водоснабжения в промышленности, а также совершенствование существующих технологий очистки стоков.

**Актуальность работы.** Проблема загрязнения водных ресурсов является актуальной в связи с продолжающимся ростом антропогенной нагрузки на природную среду. В списках приоритетных загрязняющих веществ одно из первых мест занимают нефтепродукты различной природы, которые приводят к изменению органолептических, физико-химических свойств, общему содержанию кислорода и других показателей сточных вод (СВ), превращая последние в токсичные для гидробионтов и человека. Высокая загрязненность водных объектов токсичными веществами требует принятия незамедлительных мер по снижению экологического риска. Среди СВ, образующихся на машиностроительных производствах, нефтеперерабатывающей и других отраслей промышленности, наиболее экологически опасными являются стоки, содержащие ионы тяжелых металлов, нефтепродукты, СПАВ и др. Их поступление на загородные очистные сооружения (ЗОС) приводит к угнетению активного ила и снижению эффективности очистки городских стоков.

В настоящее время на заводах используют пассивные способы снижения токсичности стоков - многократное разбавление, что является нерациональным с точки зрения экологического состояния водоприемников. В связи с этим большее внимание должно уделяться внедрению высокоэффективных методов очистки, способствующих снижению техногенной нагрузки на природную среду, при необходимости требующих

существенных вложений финансовых средств. Следовательно, необходимо усовершенствование стадии локальной очистки с целью увеличения эффективности процесса очистки СВ, а также уменьшения площадей производственных территорий, что является актуальным.

Системы экологической оценки (ЭО) намечаемой деятельности сегодня используются практически во всех странах мира и во многих международных организациях, как “превентивный”, упреждающий инструмент экологической политики. Экологическая оценка основана на простом принципе: легче выявить и предотвратить негативные для окружающей среды последствия деятельности на стадии планирования, чем обнаружить и исправлять их на стадии ее осуществления. Таким образом, экологическая оценка сосредоточена на всестороннем анализе возможного воздействия планируемой деятельности на окружающую среду и использовании результатов этого анализа для предотвращения или смягчения экологического ущерба. Такой подход становится особенно актуальным по мере распространения представлений об устойчивом развитии, поскольку он позволяет учитывать, наряду с экономическими, экологические факторы уже на стадии формулировки целей, планирования и принятия решений об осуществлении той или иной деятельности.

**Целью работы** является:

1. Проведение мониторинга за параметрами сточных вод автозавода.
2. Снижение техногенной нагрузки СВ автомобильного производства с интенсификацией стадии локальной очистки и доведение до качества, позволяющего осуществить дальнейшую биологическую очистку.
3. Определение оптимального реагента и параметров проведения процесса очистки.
4. Изыскание путей утилизации образующегося химического шлама.

**Научная новизна.** Впервые определены параметры процесса коагуляционной очистки СВ, содержащих как органические, так и неорганические соединения, позволяющие достичь показатели для сброса на ЗОС. Проведены систематические исследования по очистке СВ при помощи соединений железа (II) и (III) и алюминия, смесового (различные соотношения  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) коагулянта, а также флокулянтов, взятых в различных дозировках. Экспериментально установлены оптимальные параметры процесса реагентной обработки сложных и непостоянных по составу стоков красильных цехов производства автомобилей с помощью коагулянтов и флокулянтов. Установлена возможность интенсификации коагуляционной очистки щелочных и смесевых стоков использованием растворов

полиакриламида. Проведены предварительные исследования и показана возможность утилизации химического шлама.

**Практическая значимость.** В результате усовершенствования схемы локальной очистки СВ производства автомобилей путем выбора оптимальных реагентов и параметров проведения процесса коагуляционной очистки было достигнуто значительное снижение загрязненности СВ, позволяющее нормальное функционирование загородных очистных сооружений г. Самарканда. Предложены возможные пути утилизации химического шлама в качестве сорбента ионов тяжелых металлов, вторичного коагулянта.

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались на конференциях

**Объектом исследования** являются стоки Самаркандского автомобилестроительного завода СамАВТО.

**Предмет исследования** – экологическая безопасность системы очистки стоков Самаркандского автозавода.

В данной работе были использованы следующие методы анализа:

- 1) титрометрический;
- 2) гравиметрический;
- 3) фотоколориметрический;
- 4) весовой;
- 5) термический;

Публикации: по материалам диссертации имеются 4 публикации.

Структура диссертационной работы. Диссертационная работа состоит из 3-х глав. В первой главе работы приведен литературный обзор по традиционно применяемым методам очистки промышленных сточных вод, содержащих как органические, так и неорганические соединения. Во второй главе описаны методики проведения экспериментов, результаты теоретических и экспериментальных исследований, полные картины кинетики осаждения. В третьей главе приводятся обсуждение результатов экспериментов, а также характеристики как загрязненных, так и очищенных стоков при использовании традиционных коагулянтов, смесевых реагентов и флокулянтов. В этой главе показаны также методы утилизации образующихся твердых отходов. В заключение даются рекомендации по интенсификации локальной очистки СВ автозаводов.

Работа выполнена в период с 2007 по 2009 годы в лаборатории

кафедры «водоснабжения, химии и охраны водных ресурсов» Самаркандского архитектурно-строительного института, а также лаборатории завода СамАВТО.

Автор выражает огромную благодарность инженеру-экологу завода СамАВТО И.Довирову за содействие в выполнении экспериментальных исследований и ценные замечания.

# ГЛАВА 1. ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ АВТОЗАВОДОВ

Большинство автозаводов являются многопрофильными предприятиями. Так, в одном предприятии протекают различные технологические процессы, например, гальваническое покрытие, окраска, механическая обработка материалов и т.п. С точки зрения экологической безопасности эти процессы требуют экологической оценки. В нашей стране основными составляющими системы ЭО являются экологическая экспертиза, организуемая государственными природоохранными органами, и оценка воздействия на окружающую среду, проводимая заказчиками документации, подлежащей экспертизе. Однако использование международного опыта ЭО ограничено, в частности, из-за недостаточно полного его освещения в литературе.

## 1.1. ХАРАКТЕРИСТИКА ОТХОДОВ ПРЕДПРИЯТИЯ

Завод СамАВТО занимает территорию бывшего завода "АвтоВАЗ агрегат" и располагается на западной окраине города Самарканда. Предприятие планирует выпускать за год 3000 автобусов средней вместимости - мидибусы и 1000 легких грузовых машин. Технология производства предусматривает изготовление следующих изделий и узлов: рамы шасси, каркас кузова автобуса, кузова автобуса, кабины грузовика, кузова грузовика, топливного бака, трубы глушителя, окраску деталей и частей машин, сборку автобусов и грузовых машин. Готовые автобусы и грузовики проходят полную проверку. На предприятии будет занято 500 человек, работающих в 1-2 смены в течение 250-275 дней[10].

*Производственный цех.* Металл (листы толщиной 0,8-1 и 5-6 мм из низкоуглеродистой легированной стали, оцинкованные листы, прямоугольные и круглые стальные трубы) в пачках или рулонах подается со склада электрокарами в производственный цех, где подвергается резке, раскрою, прессовке, сварке, шлифовке. При этих процессах в рабочую зону от гильотины, плазменного резака, сварочных аппаратов, фрезерного и шлифовальных станков будут поступать вредные вещества: металлическая стружка, сварочный аэрозоль, соединения марганца, оксиды азота, углерода, железа, хрома, пыль абразивно-металлическая, эмульсол. Металлические примеси будут улавливаться электростатическим фильтром на 99,93%. Охлаждение зоны контактирования металла с режущим и вращающимся инструментом производится с помощью эмульсола, который по мере

загрязнения очищается через механический и электрический фильтры, а затем вновь возвращается в процесс. Газообразные вредные вещества (оксиды азота, углерода) и неулавливаемые фильтром металлические примеси поступают в общецеховую кондиционерно-вентиляционную систему и через трубы кондиционеров выбрасываются в атмосферу. Металлические отходы: обрезки, стружка, пыль, а также и сварочная проволока поступают в помещение металлолома, где пакетируются на прессах в кубы и будут вывозиться на базы Вторчермета.

*Окрасочное отделение.* После штамповки, сварки и т.п. детали машин подаются на две линии антикоррозийной обработки, где они проходят следующие этапы: обезжиривание, обработка раствором против ржавчины, мойка, фосфатирование, сушка, грунтовка, сушка, герметизация сварочных швов и щелей, шпаклевка, обработка днища кузова автобуса и кабины грузовика специальной антикоррозийной и антишумовой ПВХ мастикой, промежуточная окраска, сушка, шлифование промежуточного слоя, окончательная окраска в два слоя "мокрым по мокрому", сушка, наклеивание бумажных масок для декоративной окраски, окраска декоративная, сушка, выдержка для охлаждения. Окрасочное отделение имеет изолированную вентиляционную систему. Каждая камера снабжена отдельной вытяжкой.

Обезжиривание деталей проводят органическим растворителем уайт-спиритом ручным способом. В рабочую зону и затем в атмосферу будут поступать пары уайт-спирита.

Далее детали автомашин поступают в камеры фосфатирования, где металлические поверхности покрывают пленкой нерастворимых фосфатов (соли монофосфата цинка, азотнокислого цинка, азотно- и азотистокислого натрия), которая увеличивает срок службы лакокрасочных покрытий, улучшает сцепление с металлом и замедляет развитие коррозии в местах нарушения лакокрасочной пленки. С целью улучшения защитных свойств и прочности фосфатной пленки детали машин пассивируют раствором хромового ангидрида, затем промывают водой. Минерализованные стоки кислотно-щелочного характера направляются на очистные сооружения. После фосфатирования изделия высушиваются в сушильных камерах горячим воздухом, который нагревается газогенератором, при этом в атмосферу поступают продукты сгорания газа - оксиды азота, серы, углерода.

Следующий этап подготовки деталей к окраске - грунтование. Этот процесс повышает антикоррозионные и адгезиационные свойства поверхности металла. В состав грунтов входят пигменты (около 35%), такие как железистые оксиды, железный сурик, диоксид титана, цинковые белила, цинковый крон, наполнители, такие как мел, тальк, аэросил. Связующим звеном в грунтовках является акриловый лак. На обработку одной машины расходуется около 32 кг грунтовки. При максимальной производительности 16 машин в день суточный расход грунтовки составит 512 кг. В процессе грунтования в рабочую зону выделяются пары растворителя (толуол) и аэрозоль грунтовки. После обработки детали высушиваются в камерах и направляются на герметизацию сварочных швов и щелей. Для этих целей используют герметик на основе эпоксидных смол. В рабочую зону будут выделяться пары кислот (уксусная кислота) используемые в качестве отвердителей. На одну машину тратится около 22 кг герметика, его суточный расход составит 352 кг[10].

Для сглаживания шероховатостей и неровностей загрунтованной и герметизированной поверхности применяют шпатлевание. Шпатлевки представляют собой густую пастообразную массу с большим содержанием пигментов и наполнителей (до 80%). На одну машину расходуется до 7 кг шпатлевки, суточный расход 112 кг[10].

С целью удаления неровностей, шероховатостей и мелких бугорков шпатлевки изделия проходят операцию шлифования. Шлифуют мокрым способом водостойкими шкурками. Далее следует промывка водой, подмазка дефектных мест и окончательная шлифовка. Сточные воды направляются на очистные сооружения.

Подготовленные детали подвергаются промежуточной окраске распылением акриловой краски по поверхностям изделий и сушке в сушильных камерах при температуре 100-140°C. Промежуточный слой окраски шлифуется, а затем следует окончательная окраска в два слоя "мокрым по мокрому" акриловой краской. Окрашивание проводится в специальных камерах. Воздух загрязненный красочным аэрозолем и органическими растворителями подвергается водной очистке и выбрасывается через трубу в атмосферу. На линии окраски существует система рециркуляционного водоснабжения производительностью 575 м<sup>3</sup>/час. Воды, содержащие краску и растворители, частично очищаются от краски на ситах-решетках и вновь подаются в окрасочные камеры. По мере загрязнения (через 2-3 дня) стоки с

линии окраски направляются на очистные сооружения. После окрашивания изделия высушивают в камерах при температуре 140°C и выдерживают до охлаждения. На одну машину расходуется около 31 кг краски[10].

Процесс высушивания происходит горячим циркулирующим воздухом, который нагревается газогенератором. Продукты сгорания газодиоксида азота, серы, оксиды углерода выбрасываются через трубы в атмосферу. Горячий воздух из сушильных камер, загрязненный парами растворителя (толуол), проходит через угольный адсорбционный фильтр (эффективность 99,6%) и поступает в атмосферу.

Через дверные проемы камер обезжиривания, окраски и высушивания пары органических растворителей, красочный аэрозоль будут поступать в цеховое пространство окрасочного отделения и вентиляцией выбрасываться наружу.

Подготовка лакокрасочных материалов перед выдачей на рабочие места осуществляется на участке краскоприготовления. Основные лакокрасочные материалы поступают на завод в готовом виде. На участке краскоприготовления их разбавляют до рабочей вязкости, фильтруют и готовые составы подаются к рабочим местам. Суточный расход краски составляет 496 кг, а растворителя (толуол) - 368 кг. Пары растворителя с помощью вентиляционной системы выбрасываются в атмосферу.

После окраски днища кузова автобуса и кабины грузовика покрываются антикоррозийной и антишумовой ПВХ мастикой, в которой в качестве растворителя применяется тетрагидрофуран, чьи пары будут поступать в цеховое пространство и оттуда с помощью вентиляции через трубы кондиционеров в атмосферу. Расход на одну машину ПВХ мастики составляет 15 кг, в сутки будет расходоваться до 240 кг.

*В сборочном цеху* производится полная комплектация машин. Комплектующие детали и изделия поступают в готовом виде. В процессе сборки расходуется около 14,5 кг клея на одну машину или 232 кг в сутки при производительности 16 машин в день. Клеевые составы содержат такие органические растворители, как этиловый и изопропиловый спирты, циклогексан. Их пары попадают в рабочую зону и вентиляционной системой выводятся наружу.

Готовые автобусы и грузовики проходят 100% проверку на обкаточном роликовом стенде, где испытывается ходовая часть машин, тормозная система в течение 5-7 минут для каждой машины. Во время этих испытаний в рабочую зону периодически будут поступать выбросы продуктов сгорания бензина - оксиды углерода, диоксид азота, углеводороды, бенз(а)пирен, сажа, альдегиды, которые улавливаются локальной вытяжной системой и выбрасываются в атмосферу. Далее автобусы и грузовики направляются в камеру дождевания для проверки на герметичность. При обнаружении дефекта окраски машина направляется в камеру подкраски.

*Очистные сооружения.* Производственные стоки трубопроводами направляются на очистные сооружения, работающие в автоматическом режиме. Сточные воды подразделяются на кислотно-щелочные и масляные. Кисотно-щелочные стоки после отстаивания в соответствующих резервуарах СВ нейтрализуются растворами гидроксида натрия, соляной кислоты, известкового молока, кальцинированной соды. Нейтрализованные стоки подвергаются коагуляции и флокуляции растворами хлорного железа и сульфата алюминия. Выпадающий грязевый осадок отделяют и направляют на дегидратацию. Обезвоженная грязь собирается в полиэтиленовые пакеты и отправляется на места складирования, согласованные с СЭС. Осветленная вода подается на коническую очистную установку, включающую в себя ионообменные фильтры, где подвергается окончательной нейтрализации и контролю среды pH, затем направляется в хранилище очищенной воды. Вода после обезвоживания осадка возвращается в резервуар кислотно-щелочных стоков .

Масляные стоки собираются в отдельную емкость и затем подаются в резервуар расщепления эмульсии, куда при перемешивании добавляются растворы соляной кислоты и хлорного железа. После расслаивания и отделения масла сточные воды направляются на нейтрализацию, где объединяются с кислотно-щелочными стоками и проходят те же стадии очистки. Очищенные сточные воды из хранилища используются для подпитки оборотной системы линии окраски, а излишек сбрасывается в городскую канализацию. Как видно, сточные воды не являются источником воздействия на окружающую среду.

Технологическое оборудование производственного корпуса такое, как пресса, сварочные установки, плазменный резак, гильотина, фрезерный, заточные и шлифовальные станки, вентиляционные установки, подъемно-

транспортное оборудование, пневмоприводы и т.п., будут служить источниками шума и вибрации. Сушильные камеры, котлы и газогенераторы являются источниками выделения тепла.

*Котельная.* Теплоснабжение завода производится собственной котельной, в которой по проекту предусматривается замкнутый водный цикл. Вода, первоначально очищенная на натрий-катионитовых фильтрах, подается в котлы, где нагревается до 140 °С и затем поступает в бойлеры, где она используется в качестве теплоносителя для нагрева воды вентиляционной и отопительной системы. Охлажденная до 60 °С вода снова возвращается для нагрева в котлы. В промежуточной емкости -танкере нагретая до 140 °С вода хранится, во избежание потерь, под давлением азота 8 атм. При такой схеме потери воды минимальны. Поэтому подпитка воды в котлах требуется очень редко, а следовательно и ее очистка с регенерацией натрий-катионитовых фильтров (1 раз в год). Для однократного заполнения водой оборудования котельной (3 котла по 20 м<sup>3</sup>, 2 бака по 10 м<sup>3</sup>, 1 бак 20 м<sup>3</sup>, трубопроводы около 20 м) потребуется около 120 м<sup>3</sup> воды.

Котельная работает 7 месяцев в году на природном газе, 5 месяцев - на печном топливе, которое также является и резервным. Оборудована котельная тремя котлами мощностью по 6,2 Гкал/час, один из них резервный. Продукты сгорания топлива (оксиды азота, серы, углерода и сажи) через трубу выбрасываются в атмосферу.

*Склад ГСМ.* Резервное печное топливо хранится в пяти наземных цистернах емкостью по 40 и 50 м<sup>3</sup>. Кроме того, завод имеет запасы дизельного топлива и бензина - две цистерны емкостью по 16 м<sup>3</sup> каждая. Дыхательные клапаны цистерн будут служить источниками воздействия на атмосферный воздух выбросами углеводородов. Склад ГСМ расположен на специальной бетонированной площадке, укрепленной бордюрами, высота которых рассчитана на аварийный пролив хранящегося топлива плюс 30см. Загрязненные нефтепродуктами проливневые стоки с площадки ГСМ собираются в бетонированный приямок глубиной 1 м и не будут служить источником воздействия на почву, подземные и поверхностные воды.

Таким образом, автозавод САМАВТО имеет сорок организованных источников выбросов в атмосферу вредных веществ, таких как продукты сгорания топлива, органические растворители, углеводороды, оксиды металлов, пыль абразивно-металлическая, сварочный аэрозоль.

Оборудование предприятия будет служить источниками шума, вибрации и теплоты. Сточные воды завода направляются в канализационную сеть г. Самарканда.

Металлические отходы производства, такие как обрезки металла, стружка, пыль и сварочная проволока направляются на базы Вторчермета. Отходы красочного цеха реализуются населению, а грязевые отходы очистных сооружений будут вывозиться в специально отведенные места, согласованные с СЭС.

## 1.2. ВОДОПОТРЕБЛЕНИЕ ПРЕДПРИЯТИЯ

Водопотребление завода будет осуществляться из трех собственных артезианских скважин (две из них имеют дебит 8.3 л/с, одна - 7.2 л/с). Водоносные горизонты расположены на глубине 35-80 м. Лимит на потребление воды для производственных и хозяйственно-бытовых нужд определен 68000 м<sup>3</sup>/год, 247.27 м<sup>3</sup>/сут, 15.45 м<sup>3</sup>/час или 4.3 л/с. Водопотребление предприятия не превысит 51.8 % от дебита грунтовых вод одной скважины и не скажется на запасах подземных вод.

Химический состав используемой воды представлен в табл.1.1. В воде несколько повышенное содержание ионов магния (47 мг/л). Концентрации других ингредиентов, по которым оценивается качество воды, значительно ниже установленных санитарных норм [7]. Следовательно, качество воды артезианских скважин, используемых для нужд проектируемого производства можно считать удовлетворительным. Нормы водопотребления предприятия на производственные и хозяйственно-бытовые нужды представлены в табл. 1.2.

На заводе используется обратное водоснабжение расходом 2,3 млн. куб.м/год, которое обеспечивается следующими системами:

- градирня с производительностью 700 м<sup>3</sup>/час;
- котельная с замкнутым циклом оборота горячей воды с производительностью 819 м<sup>3</sup>/час;
- система рециркуляционного водоснабжения линии окраски общей производительностью 575 м<sup>3</sup>/час.

Таблица 1.1.

## Характеристика воды, используемой заводом СП "Самавто"

Наименование веществ	Концентрация мг/дм <sup>3</sup>	ПДК химических веществ, мг/дм <sup>3</sup> в питьевой воде [11,12,13,14,15,16,17, 18,19,20]
рН	7,1	6,0-9,0
Жесткость общая мг экв/дм <sup>3</sup>	9,5	7,0
Кальций, мг/ дм <sup>3</sup>	112	180,0
Магний, мг/ дм <sup>3</sup>	47,4	40,0
Хлориды, мг/ дм <sup>3</sup>	12,2	350,0
Сульфаты, мг/ дм <sup>3</sup>	283	500,0
Гидрокарбонаты, мг/ дм <sup>3</sup>	220	-
Натрий, мг/ дм <sup>3</sup>	8,2	120,0
Калий, мг/ дм <sup>3</sup>	0,4	50,0
Азот аммонийный, мг/ дм <sup>3</sup>	0,02	0,04
Азот нитратный, мг/ дм <sup>3</sup>	0,25	45,0
Азот нитритный, мг/ дм <sup>3</sup>	0,004	0,02
Железо, мг/ дм <sup>3</sup>	0,4	0,3
Медь, мг/ дм <sup>3</sup>	0,001	1,0
Цинк, мг/ дм <sup>3</sup>	0,019	5,0
Хром, мг/ дм <sup>3</sup>	0,0001	1,0
Свинец, мг/ дм <sup>3</sup>	0,0	0,03
Кадмий, мг/ дм <sup>3</sup>	0,0	0,005
Ртуть, мг/ дм <sup>3</sup>	0,0	0,0005
Нефтепродукты, мг/ дм <sup>3</sup>	0,01	0,05

Фенолы, мг/ дм <sup>3</sup>	0,0	0,001
СПАВ, мг/ дм <sup>3</sup>	0,0	0,1
Взвешенные вещества, мг/ дм <sup>3</sup>	0,1	
ГХЦГ, мкг/дм <sup>3</sup>	0,0	отс.
ДДТ, мкг/дм <sup>3</sup>	0,0	отс.
Фториды, мг/ дм <sup>3</sup>	0,056	0,7
Минерализация, мг/ дм <sup>3</sup>	683	1000

Подпитка оборотного водоснабжения котельной и градирни в размере 10% от всего объема будет осуществляться за счет свежей артезианской воды, прошедшей соответствующую обработку. Замена воды в рециркуляционном водоснабжении линии окраски может производиться и за счет очищенных производственных стоков.

Таблица 1.2.

Наименование источника водопотребления	Ед. Изм.	Водопотребление					Водоотведение			
		нормы на ед. потребления, л	Кол-во единиц	Сут.потребление, куб.м	количество суток	Год.потребление, куб.м	Нормы на ед.потребления	Суточный сброс, куб.м	Кол-во суток	годовой сброс, куб.м
Для хозяйственно-бытовых целей, в том числе:				187.9		51821.5		102.56		24244
административные, производственные и подсобные помещения	кв.м	1.8	30000	54	275	14850	10% потери	43.2	275	11880
полив территории	кв.м	0.5	50000	25	275	6875	-	-	-	-
полив зеленых насаждений	кв.м	4.0	15500	62	275	17050	-	-	-	-
душевые сетки	Час	500	20	10	275	2750	100 %	10	275	2750

							сброс			
мойки для предприятий общественного питания	Час	500	1	15	275	4125	10 % потери	1.2	275	330
рукомойник с водопроводным краном	Час	30	30	7.2	275	1980	100% сброс	7.2	275	1980

Наименование источника водопотребления	Ед. изм.	Водопотребление					Водоотведение			
		нормы на ед. потребления, л	Кол-во ед.	Сут. потребности, куб.м	Кол-во сут.	Год.потр ебление, куб.м	Нормы на ед.потребления	Сут. сброс, куб.м	Кол-во суток	Год.сброс, куб.м
унитаз со смывным бачком	час	83.0	40	26.56	275	7304	100% сброс	26.56	275	7304
пожарный водоем	куб.м	10% от емкости	2	1.644	365	600	10% испаряется	-	-	-
Для производственных целей, в том числе:				58.984		15111.15		44.4		11100
система оборотного водоснабжения (градирня,	куб.м	10 % от объема		14.586	275	4011.15	10 % потери			

котельная)										
линия окраски	куб.м/ маш	620	16	9.91	250	2478	100% сброс	9.91	250	2478
линия антикоррозийно й обработки, камера дож- девания	куб.м/ маш	2155	16	34.488	250	8622	100% сброс	34.488	250	8622
ВСЕГО				246.88 4		66932.65		146.96		35344

В целом на производственные нужды будет расходоваться 15111.15 м<sup>3</sup>/год или 58.984 м<sup>3</sup>/сутки. Для хозяйственно-бытовых целей потребуется 51821.5 м<sup>3</sup>/год или 187.9 м<sup>3</sup>/сут. На заводе предусмотрено два пожарных водоема емкостью по 3000 м<sup>3</sup> полуподземного типа, на подпитку которых потребуется 600 м<sup>3</sup> /год. В общем водопотребление предприятия составит 66932.65 м<sup>3</sup> /год или 246.884 м<sup>3</sup> /сут.

### 1.3.ХАРАКТЕРИСТИКА ОБРАЗУЮЩИХСЯ СТОЧНЫХ ВОД

При эксплуатации завода САМАВТО загрязненные стоки будут направляться на локальные очистные сооружения. Производственные стоки после соответствующей физико-химической очистки будут направляться в канализационную сеть г. Самарканда. Так как, на заводе отсутствует ливневая канализация, то все поверхностные стоки направляются на рельеф. Это создает определенный экологический риск, так как эти стоки могут нести в своем составе загрязнения, в количествах опасных для окружающей среды.

По режиму поступления на предприятии образуются периодические и постоянные производственные стоки, которые в свою очередь делятся на два вида: кислотно-щелочные и масляные.

Постоянные стоки имеют кислотно-щелочной характер, их объем составляет 1.2 м<sup>3</sup>/час, 19.23 м<sup>3</sup>/сут или 4808 м<sup>3</sup>/год. Они образуются в процессе фосфатирования и мойки деталей автомашин, при проверке готовой продукции на герметичность в камере дождевания[10].

Периодические сбросы (6292 м<sup>3</sup>/год) подразделяются на кислотнo-щелочные и масляные, объем первых составляет 3814 м<sup>3</sup>/год, а вторых -2478 м /год. Периодические стоки образуются после мытья аппаратуры, камер и других установок, а также при замене рециркуляционной воды на линии окраски. Общий объем периодических стоков составляет 6292 м /год или в среднем 25.168 м /сут[10].

Таким образом, на очистные сооружения производительностью 60 м /сут поступает в сутки от 19.23 до 44.4 м сточных вод. За год их количество составляет 11100 м<sup>3</sup>. Неочищенные стоки подвергаются физико-химическому методу очистки и поступают в резервуар хранения очищенных стоков, затем очищенные производственные стоки (44.4 м<sup>3</sup>/сут) смешиваются с хозяйственно-бытовыми и фекальными сточными водами (102.56 м<sup>3</sup>/сут) и сбрасываются в канализационную сеть г. Самарканда в объеме 146.96 м<sup>3</sup>/сут.

Сброс СВ завода САМАВТО не превысит лимита на сброс, установленного Самаркандским областным управлением "Сувокова" в пределах 200 м<sup>3</sup>/сут. По мере необходимости очищенные производственные сточные воды можно использовать для подпитки оборотной системы водоснабжения (линия окраски, градирня).

Состав очищенных производственных стоков представлен в табл. 1.1. Как видно из таблицы, концентрации ингредиентов в производственных стоках после физико-химической очистки не превышают допустимых значений вредных веществ, сбрасываемых в канализацию г. Самарканда.

Заводская котельная имеет замкнутый цикл оборота горячей воды, » при такой схеме работы потери воды минимальны. Для первоначального заполнения водой оборудования котельной потребуется около 120 м воды, нуждающейся в умягчении на натрий-катионитовом фильтре, а также для ежегодной подпитки - около 50 м<sup>3</sup>. Производительность фильтра составляет 650 м<sup>3</sup> воды, следовательно его регенерация будет происходить один раз в 10 лет. При этом в канализационную сеть будет сбрасываться 1 м<sup>3</sup> воды, содержащей хлорид натрия (15 г/л), хлорид магния (5.3 г/л) и хлорид кальция (16.8 г/л). Следует отметить, что периодический сброс (1 м<sup>3</sup>/10 лет) СВ котельной не подлежит нормированию[10].

Объем хозяйственно-бытовых и фекальных стоков представлен в разделе водоотведения табл. 2. 2. 2 и составляет 24244 м<sup>3</sup>/год или 102.56

м<sup>3</sup>/сут. Хозяйственно-бытовые и фекальные сбросы характеризуются значениями БПК-50 мгО<sub>2</sub>/л, ХПК- 100 мгО/л, количеством взвешенных веществ - 60 мг/л, азота общего - 22, аммонийного - 8, фосфатов - 3 и СПАВ около 1 мг/л[10].

Таблица 1.1.

Характеристика производственных стоков завода Самавто

Ингредиент	Ед. измерения	Концентрация сточных вод		Допустимые концентрации веществ в сточных водах, принимаемые в систему канализации г. Самарканда
		после физико-химической очистки	после смешения с хозяйственными стоками	
рН	-	6.5-8.5	6.5-8.5	6.5-8.5
хпк	мгОг/л	100-300	100-300	100-300
Взвешенные вещества	мг/л	80	150	150
Минерализация	мг/л	550	600	800
Нефть и нефтепродукты	мг/л	5.0	2	5
Эфироивлекаемые продукты	мг/л	25	8	25
СПАВ	мг/л	2.5	2,5	2.5
Сульфаты	мг/л	80	200	200
Хлориды	мг/л	150	55	150
Фосфаты	мг/л	5	3	3
Азот общий	мг/л	22	22	22

Азот аммонийный	мг/л	8	8	8
Азот нитритный	мг/л	1.2	1.2	1.2
Железо общее	мг/л	2	1.5	2
Свинец	мг/л	0.1	0.03	0.1
Медь	мг/л	0.5	0.2	0.5
Хром (VI)	мг/л	0.03	0.01	0.03
Цинк	мг/л	0.18	0.06	0.18
Никель	мг/л	0.1	0.03	0.1

После смешения хозяйственно-бытовых стоков с производственными концентрации многих вредных веществ в сточных водах значительно уменьшатся. Общий объем СВ предприятия в систему канализации равен 35344 м<sup>3</sup>/год, 146.96 м<sup>3</sup>/сут или 9185 л/час (табл. 1.2.).

Сброс и концентрации СВ предприятия представлены в табл. 2.3.3. и разрабатывались согласно инструкции [11]. Из табл. 1.2.-1.3. видно, что в сточных водах, сбрасываемых в канализацию, не наблюдается превышения содержания вредных примесей. Рассчитанные в проекте сбросы вредных веществ в производственных стоках следует принять за допустимый сброс в систему канализации г. Самарканда.

Сброс условно чистых промышленно-ливневых стоков с поверхности крыш (40 тыс. м<sup>2</sup>) и асфальтированной территории завода (30 тыс. м<sup>2</sup>) осуществляется по сети ливневой канализации производительности 10 л/сек и затем поступает в существующую ирригационную систему. Общий объем промышленно-ливневых стоков составляет 27,1 м<sup>3</sup>/год или 3,1 л/час.

Таблица 1.2

Количество сточных вод, сбрасываемых в канализационную сеть

Стоки	Годовой сброс,	Суточный сброс, м /сут	Часовой сброс, л/час
-------	----------------	------------------------	----------------------

	м <sup>3</sup> /год		
Производственные			
расчетный сброс	11100	44.4	2775
максимальный сброс	15000	60	3750
Хозяйственно-бытовые и фекальные			
расчетный сброс	24244	102.56	6410
максимальный сброс	38500	140	8750
Всего сбросов			
расчетный сброс	35344	146.96	9185
максимальный сброс	53500	200	12500

Таблица 1.3.

Допустимый сброс, состав и концентрация СВ предприятия

Показатели состава сточных вод	Расчетная концентрация, мг/л	Расчетный сброс, г/час	Допустимая концентрация, отвечающая требованиям водоканала, мг/л	Допустимый сброс, г/час

Взвешенные вещества	150	1378	150	1875
Минерализация	600	5511	800	10000
Нефть и нефтепродукты	2	18,37	5	62,5
Эфиروизвлекаемые продукты	8	73,48	25	93,75
СПАВ	2,5	22,96	2,5	31,25
Сульфаты	200	1837	200	2500
Хлориды	55	505	150	670
Фосфаты	3	27,5	3	37,5
Азот общий	22	202	22	275
Азот аммонийный	8	73,5	8	100
Азот нитритный	11,5	11	1,2	15
Железо	1.5	13,8	2	11
Свинец	0,03	0,3	0,1	0,375
Медь	0,2	1,8	0,5	1,875
Хром (VI)	0,01	0,09	0,03	0,1125
Цинк	0,06	0,55	0,18	0,675
Никель	0,03	0,3	0,1	0,375

На автомобилестроительных заводах и предприятиях машиностроительной промышленности одной из основных категорий СВ являются маслосодержащие стоки. По концентрации основного загрязнения (масла) они делятся на малоконцентрированные и концентрированные. Малоконцентрированные стоки образуются при промывке металлических изделий после их термической обработки и после расконсервирования. Концентрированные сточные воды содержат масел до 50 г/л. Это отработанные смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ), а также

отработанные моющие растворы, представляющие собой стойкие эмульсии типа “масло в воде”. На многих предприятиях концентрированные маслосодержащие стоки разбавляются большим количеством условно чистых вод и превращаются в малоконцентрированные. Содержание в них масел обычно колеблется от 10 до 500 мг/л[21].

Основное количество концентрированных маслоэмульсионных СВ на предприятиях машиностроения и металлообработки сбрасывается в виде отработанных СОЖ. Свежие СОЖ готовят из технических продуктов - эмульсолов, представляющих собой эмульсии типа “вода в масле”. При смешивании 3-10% эмульсола, 90 - 95% воды и 0,3% соды образуются эмульсии типа “масло в воде”. Для придания эмульсии устойчивости необходимо добавление к ней еще одного компонента - эмульгатора, способного сорбироваться на поверхности обеих - несмешивающихся жидкостей. Помимо указанных компонентов, в состав СОЖ входят различные стабилизаторы, а также большое количество присадок (антикоррозионные, бактерицидные, противоизносные, противозадирные) [22].

В качестве эмульгаторов СОЖ содержит соли органических кислот (олеиновой, нафтеновой, сульфонафтеновой), в качестве стабилизаторов - этиловый спирт, этиленгликоль, триэтанолламин. Мицелла эмульсола, представляющего собой коллоидную систему, имеет следующее строение: ядро мицеллы состоит из мельчайших капелек масла, окруженных анионами органических кислот, вследствие избирательной адсорбции которых аполярная гидрофобная часть анионов эмульгатора (углеводородный радикал) ориентирована в сторону масляной глобулы, а полярная часть - в сторону дисперсионной среды. Катионы щелочного металла, ( $\text{Na}^+$ ), которые в результате диссоциации отделились от остатка (аниона) органической кислоты, образуют плотный диффузный слой противоионов. Таким образом, на поверхности масляных глобул образуется двойной электрический слой.

Эмульсол как коллоидная система устойчив при наличии некоторого избытка масла. Для того чтобы эмульсол обладал способностью самопроизвольно образовывать с водой эмульсии, необходимо, чтобы он обладал свойствами гидрофильного геля, т. е. внешней фазой в коллоидной системе должен быть концентрированный раствор мыла. Для этого эмульсолы, кроме минеральных масел и нафтеновых мыл, обязательно должны содержать некоторое количество воды. Эмульсолы, состоящие из минеральных масел и более гидрофобных мыл олеиновой кислоты, обязательно должны содержать или второе, более гидрофильное мыло, например мыло сульфокислоты, или спирт, являющийся в данном случае растворителем внешней фазы недостаточно гидрофильных мыл олеиновой кислоты. Эти компоненты эмульсолов называются стабилизаторами.

*Ко второй группе* относятся СОЖ, содержащие ПАВ неионогенного типа, например ОП, а именно СОЖ, приготовленные из эмульсолов ИХП-45Э и ИХП-130Э[23].

Механизм стабилизации этих эмульсионных систем можно представить следующим образом. Молекулы большинства поверхностно-активных соединений имеют линейное строение, т. е. их длина гораздо больше поперечного размера. Один конец молекулы ПАВ, состоящий из углеводородных радикалов, ориентируется в сторону масляных глобул и сорбируется на их поверхности. На другом конце молекулы находится гидрофильная группа, которая ориентирована в сторону дисперсионной среды. Таким образом, молекулы ПАВ образуют коагуляционную пространственную сетку.

При этом между частицами масляных глобул остается очень тонкая прослойка дисперсионной среды, которая препятствует сближению частиц и придает коагуляционным структурам характерные свойства: вязкость, ползучесть, прочность. Однако возникновение защитных слоев высокой прочности, обеспечивающих устойчивость эмульсий, связано не с формированием адсорбционных слоев эмульгатора самих по себе, а с образованием на границе раздела двух фаз сложных надмолекулярных структур в форме многослойных фазовых пленок.

В основе рассмотренных явлений лежит гидродинамический эффект самопроизвольной поверхностной турбулентности и конвекции, вызывающей односторонний переход углеводородной фазы в водную фазу в виде ультрамикрoэмульсии. Структурированная адсорбционным слоем эмульгатора такая фазовая пленка приобретает значительную прочность и, как следствие этого, высокую стабилизирующую способность. Таким образом, эмульсионные системы, стабилизированные неионогенными эмульгаторами, очень устойчивы, хотя их адсорбционные слои не обладают ярко выраженной структурно-механической прочностью.

*К третьей группе* относятся СОЖ, которые содержат одновременно ПАВ ионо- и неионогенного типа, а также различные группы органических соединений, которые придают смазочно-охлаждающим жидкостям связывающие, противозадирные и антикоррозионные свойства (хлор, парафин, осерненное хлопковое масло, канифоль). Эмульгаторами в этих системах являются мыла жирных кислот, ОП-4 (эмульсол Аквол-2), нефтяной сульфонат натрия и синтомид-5 (эмульсол Укринол-1)[24].

Очистные сооружения районного или городского типа предназначены в основном для механической, физико-химической и биологической очистки

сточных вод. Если на эти очистные сооружения направляют производственные сточные воды, то в них не должно быть примесей, которые могут нарушить нормальный ритм работы канализации и очистных сооружений.

Эти производственные воды не должны содержать[13]:

- взвешенных и всплывающих веществ в количестве более 500 мг/л;
- веществ, способных засорять трубы канализационной сети или отлагаться на стенках труб;
- веществ, оказывающих разрушающее действие на материал труб и элементы сооружений канализации;
- горючих примесей и растворенных газообразных веществ, способных образовывать взрывоопасные смеси в канализационных сетях и сооружениях;
- вредных веществ в концентрациях, препятствующих биологической очистке СВ или сбросу их в водоем (с учетом эффекта очистки);
- температура этих вод не должна превышать 40° С. Не допускаются залповые сбросы сильноконцентрированных сточных вод.

#### 1.4. ПРИНЦИПЫ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ОЦЕНКИ

Процедуры экологической оценки в разных странах различаются во многих аспектах: для каких видов деятельности проводится ЭО, кто проводит ее, в каких решениях и каким образом учитываются ее результаты. Так, экологическая оценка может проводиться для всех видов деятельности, или, например, только для крупных проектов, осуществляемых по решению правительства, или для видов деятельности, отобранных по определенным правилам. Основную роль в проведении экологической оценки может играть инициатор деятельности или природоохранные органы. Результаты ее могут по-разному использоваться в системе принятия решений. Степень обязательности учета результатов экологической оценки в принятии решений тоже различается от страны к стране.

Несмотря на эти отличия, эффективные системы экологической оценки, проверенные временем, отвечают трем основным принципам: *превентивности, комплексности и демократичности.*

Принцип **превентивности** означает, что экологическая оценка проводится *до принятия* основных решений по реализации намечаемой деятельности, а также, что ее результаты *используются при выработке и принятии решений*. Анализ последствий уже принятого решения экологической оценкой по сути не является. Это справедливо независимо от того, является ли такой анализ “обоснованием” решения, ориентированным на оправдание его экологической приемлемости, или же представляет собой объективное и независимое исследование[25].

Одним из важных инструментов реализации принципа превентивности является анализ альтернатив. Рассмотрение и сравнение нескольких альтернатив достижения целей намечаемой деятельности и вариантов ее осуществления обеспечивает свободу принятия решений в зависимости от результатов экологической оценки.

Принцип **комплексности** подразумевает совместное рассмотрение и учет факторов воздействия намечаемой деятельности и связанных с ними изменений во всех природных средах, а также в социальной среде. Этот принцип основывается на представлении о том, что разделение окружающей среды на “компоненты” (воздух, вода, почва) является упрощением реальной ситуации. На самом деле мы имеем дело с единой природной системой, неразрывно связанной с обществом. Задача экологической оценки состоит не только в том, чтобы проследить, насколько соблюдаются “стандарты и нормативы” для отдельных компонентов природной среды, но и в том, чтобы понять, как природно-социальная система в целом отреагирует на воздействие намечаемой деятельности.

На процедурном уровне отражением принципа комплексности является рассмотрение различных воздействий намечаемой деятельности в рамках единой процедуры, а также представление информации о них в едином документе.

Принцип комплексности может быть расширен до рассмотрения и учета в принятии решений экологических *и социально-экономических* последствий намечаемой деятельности в комплексе.

Наконец, принцип **демократичности** отражает тот факт, что экологическая оценка не сводится к научно-техническому исследованию, а является инструментом принятия взаимоприемлемых решений. Предполагаемое воздействие намечаемой деятельности на окружающую среду затрагивает интересы потенциально неограниченного круга лиц и организаций. Большинство из них не обладают какими-либо формальными полномочиями в отношении этой деятельности. Инструментом защиты интересов этих сторон (в той мере, в которой они отражены в “интересах общества в целом”)

могут служить разного рода системы разрешений и лицензирования, нормы проектирования. Однако принцип демократичности подразумевает признание за этими сторонами права на *непосредственное* участие в процессе принятия решений. Таким образом, заинтересованные стороны должны иметь возможность участвовать в процессе ЭО, и их мнение должно учитываться наряду с заключениями экспертов при формулировании выводов и использовании результатов процесса ЭО.

Еще одно важное следствие принципа демократичности состоит в том, что для обеспечения возможности участия заинтересованных сторон *экологическая оценка должна проводиться в соответствии с определенными правилами, которые известны и понятны всем ее участникам*. Таким образом, необходимо наличие регламентированной процедуры экологической оценки. “Демократические” процедуры ЭО обычно противопоставляются “технократическим”, в которых решения принимаются закрытым образом. В таких системах предполагается, что проблема воздействия намечаемой деятельности на окружающую среду носит преимущественно научно-технический характер, и при ее рассмотрении значимы только мнения экспертов-профессионалов, а также компетентных лиц, принимающих решения.

Отсутствие демократичности, закрытость и непрозрачность процесса принятия решения часто приводит к тому, что на практике решения в таких системах принимаются на основе неформальных переговоров и соглашений с участием отдельных, наиболее влиятельных заинтересованных сторон. В результате нередко страдает объективность экологической оценки.

***Предметом экологической оценки*** является *воздействие намечаемой деятельности на окружающую среду*. Под **воздействием** здесь понимаются те изменения в окружающей среде, которые полностью или частично являются результатом намечаемой деятельности. Прогноз и разработка мер по их смягчению являются одной из основных составляющих процесса ЭО. Систематическая, комплексная природа экологической оценки позволяет выявлять те воздействия, которые могут неадекватно учитываться стандартами, установленными для отдельных сред и источников воздействия, — прежде всего, не прямые и кумулятивные воздействия. С другой стороны, для того, чтобы такой систематический анализ был возможен, а результаты его применимы на практике, экологическая оценка должна быть сконцентрирована на наиболее важных, ключевых воздействиях. Воздействия в рамках экологической оценки рассматриваются не только с точки зрения их физической величины, но и с точки зрения их значимости для общества в целом, отдельных социальных групп и граждан.

В первую очередь, предметом рассмотрения в ходе ЭО являются воздействия на окружающую *природную* среду — природные среды, компоненты окружающей среды, ландшафт. Традиционно в ходе ЭО рассматриваются и историко-культурные ценности. Однако практически всегда экологическая оценка в той или иной мере затрагивает медицинские, социальные и экономические последствия намечаемой деятельности, *связанные с воздействием* на окружающую природную среду. Так, ухудшение качества окружающей природной среды может повлечь для местного населения ухудшение здоровья, последствия социального характера (например, ухудшение качества жизни вследствие сокращения возможностей для рекреации), а также экономического характера (например, падение цен на недвижимость). Рассмотрение таких последствий в ходе ЭО является практической необходимостью независимо от того, закреплены ли подобные требования законодательно. Это связано с тем, что экологическая оценка рассматривает воздействия на окружающую среду с точки зрения их значимости для общества в целом, отдельных граждан и групп, которая в существенной мере обусловлена именно социальными и экономическими последствиями[25].

Поэтому провести четкую грань между воздействием на окружающую среду и воздействием социально-экономического характера (включая воздействие на здоровье) в рамках ЭО затруднительно. Это приводит к постепенному формированию представления о том, что последствия социально-экономического характера должны быть предметом систематического анализа в ходе экологической оценки или аналогичной процедуры. Данная проблема в настоящее время является предметом активного обсуждения специалистов и исследователей в области ЭО и смежных областях. Один из предложенных подходов предполагает воспроизведение положительного опыта ЭО в социальной сфере и сфере здравоохранения — создание специальных механизмов “оценки социального воздействия” (Social Impact Assessment, SIA) и “оценки воздействия на здоровье” (Health Impact Assessment) по модели экологической оценки. Другой подход предполагает проведение “интегрированной оценки воздействий” (Integrated Impact Assessment). Предполагается, что предметом такой оценки являются любые последствия намечаемой деятельности, особенно те, которые не оцениваются инициатором деятельности, исходя из его собственных интересов (экономические интересы для частного инициатора, или цели деятельности для государственного органа). Однако попытки осуществления этих подходов на практике в настоящее время носят экспериментальный характер и не закреплены, в отличие от экологической оценки, в нормативных документах.

Прежде всего, предметом экологической оценки является намечаемая деятельность проектного уровня — проекты конкретных хозяйственных объектов. Однако проекты существенно различаются по масштабу и характеру связанного с ними воздействия. Как уже было сказано, целью системы ЭО является минимизация негативного воздействия деятельности человека на окружающую среду. Для того чтобы система была эффективной, основные усилия должны быть сосредоточены на тех проектах, которые предполагают значительное воздействие такого рода.

Именно для таких проектов превентивное регулирование с помощью стандартов, раз и навсегда установленных для любой ситуации, оказывается особенно неадекватным. Именно в случае масштабных воздействий наиболее ярко проявляются взаимосвязи между различными природными средами, компонентами окружающей среды. Кроме того, крупные проекты являются в некоторой степени уникальными, и предыдущий опыт может оказаться просто недостаточным для того, чтобы установить для них стандарты. Для регулирования воздействия небольших проектов в большинстве случаев достаточным является использование типовых норм и стандартов, основанных на предыдущем опыте. К ним также может применяться упрощенная процедура ЭО.

Процесс экологической оценки проектов начинается с **принятия решения о необходимости ЭО**. Это решение может приниматься инициатором деятельности или государственными органами на основе списков деятельности, подлежащих ЭО, в явном виде сформулированных в нормативно-правовых актах и (или) предварительной оценки воздействий намечаемой деятельности на окружающую среду. Такая оценка может проводиться как неформально, так и в виде специального регламентированного процесса. В некоторых системах результатом этого этапа может быть выбор одной из нескольких процедур ЭО, допускаемых национальным законодательством. Эти процедуры могут различаться по требуемой детальности и глубине проработки предполагаемых воздействий, характеру предусмотренных мероприятий.

На этой же стадии может происходить более точное определение объекта экологической оценки. Это необходимо для того, чтобы избежать ситуации, когда оценке подвергается только часть реального замысла. Например, если предполагается прокладка шоссе, то экологическая оценка требуется не только и не столько для того (небольшого) участка, на который в данный момент выделяется финансирование, а на всю магистраль в целом, с учетом подъездных путей, бензоколонок и других объектов, неразрывно с ним связанных, с учетом тех изменений, которые произойдут на прилегающих территориях.

Решение о проведении экологической оценки в некоторых системах принимается непосредственно инициатором деятельности на основе действующего законодательства и других правил. Однако во многих национальных системах отбор объектов ЭО проводится органами охраны окружающей среды, часто при участии заинтересованных сторон и общественности.

Следующей стадией является **определение задач ЭО**. На этой стадии выявляются потенциально важные воздействия, которые должны детально изучаться впоследствии. Здесь же может происходить определение принципиальных **альтернатив** намечаемой деятельности, которые будут анализироваться и сравниваться в процессе дальнейшей оценки. Как правило, на этой же стадии готовится *программа проведения ЭО (техническое задание)*, которая среди прочего включает получение необходимых согласований, консультации с общественностью и другие мероприятия.

Определение задач и планирование ЭО может осуществляться как непосредственно инициатором и разработчиком, так и при участии органов государственной власти и заинтересованных сторон. В ряде систем *программа* или *техническое задание* ЭО носит официальный характер и утверждается либо непосредственно разрабатывается государственными органами.

**Прогноз, анализ и оценка значимости ожидаемых воздействий** на окружающую среду является основной стадией процесса экологической оценки. При этом должна быть изучена не только физическая величина факторов, оказывающих воздействие (объем выбросов или концентрация вредных веществ), но и ожидаемые изменения в различных компонентах окружающей среды: воде, воздухе, почве, ландшафте, фауне и флоре, взаимосвязи между всеми этими факторами. Должно быть также изучено возможное влияние осуществления деятельности на здоровье человека, историко-культурные ценности и, как правило, социально-экономические условия. Последствия осуществления намечаемой деятельности должны быть оценены не только в терминах их величины, но и в терминах их значимости. Потенциальные воздействия должны изучаться для всех альтернатив, рассматриваемых в ходе экологической оценки, чтобы обеспечить возможность их сравнения и выбора наиболее приемлемой альтернативы.

Данная стадия экологической оценки в большинстве национальных систем выполняется инициатором деятельности или, по его поручению, специализированными организациями.

**Разработка мероприятий по смягчению воздействий.** В процессе проведения экологической оценки проектов информация о существенных экологических воздействиях должна приводить к выбору между предложенными альтернативами или поиску новых проектных решений, направленных на их смягчение. Под **смягчением** мы понимаем предотвращение или уменьшение воздействий (например, путем установки очистных сооружений или использования технологии, приводящей к меньшим выбросам), ликвидацию или уменьшение ущерба, нанесенного окружающей среде, и, наконец, различные формы компенсации. Примером последней могут быть, например, мероприятия по благоустройству прилегающих территорий, снижение для местного населения тарифов на услуги компании — инициатора деятельности, а в некоторых случаях — непосредственная выплата компенсаций местному населению. Выбор мер должен быть обоснован и их экологическая эффективность описана в документации по ЭО, — это обычно является ответственностью инициатора и разработчика.

**Составление итогового документа экологической оценки (ЗВОС)** в большинстве национальных систем ЭО является обязанностью инициатора деятельности и, как правило, осуществляется по его поручению разработчиком проектной документации или специализированными организациями. Документация по ЭО должна в первую очередь способствовать принятию информированного решения (или решений) по намечаемой деятельности. Другая важная функция — представить информацию о намечаемой деятельности и ее предполагаемых воздействиях для заинтересованных лиц и организаций, в том числе, затрагиваемых этими воздействиями. Поэтому важно, чтобы документация в сжатой и понятной форме излагала основные выводы экологической оценки проекта.

**Консультации и участие общественности.** Взаимодействие с заинтересованными сторонами — консультации и участие общественности — целесообразно на многих или даже на всех стадиях экологической оценки (как и показано на приведенной схеме). Например, на стадии определения задач ЭО полезно знать мнение общественности о том, какие именно воздействия на окружающую среду вызывают наибольшую озабоченность и, следовательно, должны быть изучены.

Многие национальные системы предусматривают особую стадию ЭО, посвященную консультациям и участию общественности. Основным содержанием этой стадии является обсуждение итогового документа ЭО (ЗВОС) или его проекта, представление комментариев и замечаний к нему. Как правило, в течение определенного периода этот документ доступен общественности и другим заинтересованным сторонам, которые могут

представлять свои замечания и предложения. Одновременно документ направляется в ряд государственных органов и других организаций для получения официальных комментариев и замечаний. Распространенным требованием является также проведение на этом этапе общественных слушаний и включение их результатов в материалы по оценке воздействия.

**Оценка полноты и качества ЭО.** Поскольку лица, использующие результаты экологической оценки, во многих случаях не имеют возможности оценить, насколько качественно она проведена, большинство национальных систем требуют предварительной проверки качества документации по экологической оценке. Такая проверка может проводиться постоянной независимой комиссией, специально создаваемой для этой цели (например, в Нидерландах), экспертами, назначаемыми министерством экологии из числа профессионалов, имеющих лицензию, (например, в Словакии) или непосредственно комитетами по охране природы (например, в Белоруссии). Кроме того, в большинстве случаев обеспечивается участие заинтересованных сторон (в том числе общественности) в процессе такой оценки. В России проверка адекватности и полноты предоставляемых заказчиком материалов по оценке воздействия осуществляется в ходе государственной (а иногда и общественной) экологической экспертизы.

**Учет результатов экологической оценки в принятии решений.** Основная цель экологической оценки — способствовать принятию решений, учитывающих экологические факторы наряду с техническими и экономическими. Промежуточные и окончательные результаты экологической оценки проектов могут использоваться различными сторонами, например:

- *проектировщиками* при выборе проектных решений, связанных с наименьшим воздействием на окружающую среду и при планировании мер по смягчению воздействий;
- *инициатором* при выборе альтернатив осуществления намечаемой деятельности (или принятии решения об отказе от таковой);
- *кредитно-финансовыми организациями* при принятии решений о выделении средств на осуществление намечаемой деятельности;
- *органами, ответственными за охрану окружающей среды* при выдаче разрешений на природопользование и согласовании условий природопользования;
- *другими органами государственного надзора и контроля, органами власти и местного самоуправления* при принятии решений о разрешении или лицензировании намечаемой деятельности.

**Послепроектные стадии.** Накопленный в области ЭО опыт свидетельствует, что результативность этого процесса решающим образом зависит от того, насколько выводы экологической оценки учитываются не только при планировании, но и при осуществлении намечаемой деятельности. Поэтому в современных системах ЭО все большее внимание уделяется стадиям ЭО происходящим после утверждения намечаемой деятельности (“послепроектным стадиям”). С этой целью в документацию по ЭО включаются так называемые *планы экологического менеджмента* (ПЭМ), которые подробно описывают, каким образом будут выполняться предлагаемые меры по смягчению негативных воздействий. ПЭМ обычно также включают программы мониторинга реальных воздействий и сравнения их с предсказанными, что позволяет улучшить не только индивидуальные процедуры экологической оценки, но и систему ЭО в целом.

## ГЛАВА 2. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ РАСХОДА КОАГУЛЯНТА ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

В настоящее время наиболее распространенными схемами очистки СВ автозаводов, включающие в лучшем случае усреднение, нефтеловушки-отстойники и фильтрование [23,24]. Как показывает опыт эксплуатации, эти сооружения не обеспечивают гарантированной очистки сточных вод. Обзор литературы по этому вопросу показывает, что наиболее эффективным способом очистки являются реагентные методы- коагуляции и флокуляции. Использование этих методов сопряжены с рядом технологических требований, а именно оптимизация процесса очистки. Эффективность очистки зависит от введения и поддержания оптимальных доз реагентов. Поэтому на первый план выступают вопросы определения оптимальных расходов реагентов.

### 2.1. УДАЛЕНИЕ ВЗВЕШЕННЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД ОСАЖДЕНИЕМ

Сточные воды всех производств представляют собой гетерогенные системы, в которых размер взвешенных в воде частиц может изменяться в широких пределах от 10—50 до 0,001—0,1 мкм. В большинстве случаев дисперсные системы СВ являются лиофобными. Эффективность удаления взвешенных веществ из СВ методом осаждения определяется степенью устойчивости таких дисперсных систем. Агрегативно устойчивыми являются обычно высокодисперсные примеси и коллоидные загрязнения, концентрация которых в природных и сточных водах не превышает 1%. Размеры частиц в таких взвесах не изменяются в течение длительного времени.

Агрегативно устойчивые взвеси являются также и седиментационно устойчивыми, т. е. не осаждаются в течение длительного времени, и распределение их концентрации по высоте слоя жидкости остается более или менее равномерным [26]. Очевидно, что максимальный размер седиментационно устойчивой частицы будет тем меньше, чем выше ее плотность, так как на взвешенную в воде частицу действует сила  $R_0$ , равная

$$R_0 = W(\rho_m - \rho_{ж})g \quad (2.1)$$

где  $W$  — объем частицы;  $\rho_m$  и  $\rho_{ж}$  — соответственно плотности твердого вещества частицы и жидкости (природной или сточной воды) при данной температуре;  $g$  — ускорение свободного падения.

Если результат действия этих сил больше нуля, то частица осаждается, такая взвесь является седиментационно устойчивой. Нарушение седиментационной устойчивости может быть вызвано изотермической перекристаллизацией, при которой крупные частицы растут за счет растворения мелких, в результате чего их масса увеличивается настолько, что они начинают оседать [26]. Воздействие физико-химических факторов основано на изменении заряда или свойства поверхности частиц, свойств стабилизаторов системы либо на выводе этих стабилизаторов из системы в результате физических или химических воздействий. Для этого обычно используют окисление, введение химических веществ, взаимодействующих с частицами или стабилизаторами системы, радиационную обработку, воздействие электрического и магнитного полей, электрогидравлического удара [27]. Однако основным процессом очистки СВ коагуляцией является введение коагулянтов (гетерокоагуляция).

Технологические схемы очистки маслосодержащих СВ в нашей стране и за рубежом предусматривают смешивание всех видов маслосодержащих сточных вод, их отстаивание для удаления грубодисперсных и всплывающих примесей, обработку коагулянтами и обезвоживание образующихся осадков.

Основным недостатком таких схем очистки являются большие затраты коагулянтов и образование значительных количеств осадков, для обезвоживания которых требуется дополнительный расход коагулянтов с целью снижения содержания в них масел. Практика показывает, что отдельная обработка коагулянтами малоконцентрированных и концентрированных СВ требует меньших затрат коагулянтов и сопровождается образованием меньших объемов осадков.

Для очистки отработанных смазочно-охлаждающих жидкостей применяют следующие методы:

- реагентные (обработка минеральными солями и кислотами, коагулянтами и флокулянтами);
- физико-химические (электрокоагуляция, ультрафильтрация).

Метод деэмульгирования масляных эмульсий путем коагуляции дисперсной фазы неорганическими электролитами получил широкое распространение в практике очистки сточных вод. По литературным данным, для очистки

маслоэмульсионных СВ могут быть использованы  $\text{NaCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , взятые в отдельности или в комбинации друг с другом. Под воздействием электролитов происходит как снижение электрокинетического потенциала масляных эмульсий, так и разрушение структурно-механического барьера. Следует отметить, что многовалентные катионы способны перезаряжать масляные глобулы с образованием неустойчивой системы - обратной эмульсии, поэтому определение оптимального расхода реагентов является основой для успешного их применения. Совместное применение различных реагентов позволяет значительно повысить эффективность очистки. В литературе отмечается, что для очистки маслоэмульсионных СВ используется двух-и трехступенчатая их обработка реагентами.

Наиболее эффективным коагулянтом для очистки отработанных СОЖ, содержащих ионогенные эмульгаторы, является сернокислый алюминий. Технология очистки маслоэмульсионных СВ с помощью сернокислого алюминия внедрена на московском автозаводе ЗИЛ, на станкостроительном производственном объединении "Красный пролетарий" и на ГПЗ-5 (г. Томск).

Ниже приведены оптимальные дозы  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  для очистки отработанных СОЖ, приготовленных на основе, эмульсола первой группы. В настоящее время особое внимание уделяется сокращению и максимальному использованию различных производственных отходов, а также созданию в промышленности безотходной технологии производства. Для очистки отработанных СОЖ можно использовать отходы ацетиленовых станций, содержащие гидроксид кальция, а также отработанные травильные растворы, содержащие  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{FeSO}_4$ , или  $\text{HCl}$  и  $\text{FeCl}_2$ . Способ очистки отработанных СОЖ на основе эмульсолов марки Э-1 (А), Э-2 (Б), Э-3 (В) с помощью серной кислоты (доза  $\text{H}_2\text{SO}_4$  3 - 5 г/л) и отходов ацетиленовой станции (доза активного оксида кальция 1 г/л) внедрен на головном заводе ПО "АвтоУАЗ" (г. Ульяновск). Содержание эфирорастворимых веществ в обработанной жидкости, имеющей величину  $\text{pH}=7$ , в среднем составляет 170 - 220 мг/л. Техничко-экономические расчеты показывают, что при химическом методе очистки маслоэмульсионных СВ затраты на реагенты составляют от 30 до 70 % всех эксплуатационных затрат, поэтому применение для очистки различных производственных отходов значительно снижает эксплуатационные затраты [ ].

В настоящее время одним из перспективных методов очистки этого вида СВ является метод электрокоагуляции, разработанный харьковским отделом ВНИИВОДГЕО [ ], Процесс очистки масляных эмульсий, содержащих ионогенные эмульгаторы, протекает следующим образом.

Электрокинетический потенциал эмульсии, находящейся в электрическом поле, снижается, а эмульсия теряет свою устойчивость. Перешедшие в жидкую фазу ионы алюминия при  $pH=6-8$  в межэлектродном пространстве образуют сначала коллоидный раствор, а затем в зависимости от  $pH$  среды макрочастицы гидроксида или основного сульфата алюминия. При  $pH=5$  эмульгатор переходит в нерастворимую форму, что еще в большей степени способствует сорбции частиц дисперсной фазы, так как происходит снижение прочности структурно-механического барьера. При дальнейшем протекании процесса происходит подщелачивание жидкости и весь алюминий переходит в нерастворимую форму, создавая максимум сорбционной поверхности.

Электрокоагуляционный способ рекомендуется применять для локальной очистки отработанных СОЖ, для приготовления которых были использованы эмульсолы марок Э-1 (А), Э-2 (Б), 3-3 (В), ЭТ-2 и НГЛ-205. Способ применим также для очистки отработанных СОЖ, приготовленных на эмульсолах марок Укринол-1, ЭГТ, СП-3, Аквол-2, Аквол-б, МОТ и др.[ ].

Сущность способа заключается в разрушении эмульсии и коагуляции эмульгированных масел под действием продуктов электрохимического растворения алюминиевых анодов и флотаций коагулята водородом, образующимся на катодах. Перед электрохимической обработкой сточные воды подкисляют до  $pH=5-5,5$  для снижения агрегативной устойчивости эмульсии. В процессе электролиза величина  $pH$  СВ возрастает до  $6,5 - 7,5$ . Процесс очистки СВ складывается из следующих технологических операций: сбор, усреднение и отстаивание сточных вод, их подкисление, электрохимическая обработка, отведение продуктов очистки, осветление отработанной воды. Маслоэмульсионные сточные воды после усреднения и отстаивания в резервуаре с целью отделения свободного масла (последнее удаляют в маслосборник) затем направляют в смеситель, где подкисляют концентрированной соляной кислотой до  $pH=5-5,5$ . Подкисленные сточные воды направляют в электролизер. Пенный продукт, образующийся на поверхности обрабатываемой жидкости, периодически или непрерывно удаляют в пеноприемный бак. Обработанную сточную воду осветляют в отстойнике, после чего сбрасывают в канализацию населенных пунктов (при биологической очистке СВ на городских канализационных очистных сооружениях достигается удаление из них остаточных количеств органических веществ).

При электролизе подкисленных СВ происходит электролитическое растворение алюминиевого анода и образование гидроксида алюминия, обладающего высокой коагулирующей способностью.

Очищенная вода представляет собой прозрачную бесцветную жидкость, имеющую величину рН =6,5-7,5, величину ХПК 0,5-0,6 г/л, содержащую нефтепродуктов 25 мг/л и хлоридов 1,5 г/л (общее содержание растворенных минеральных солей 2,5 - 3 г/л)[ ]. Электролизер для очистки маслоэмульсионных СВ представляет собой прямоугольный стальной резервуар, футерованный изнутри винипластом или другим кислотостойким материалом. Дно электролизера имеет уклон 1:10 в сторону выпуска сточных вод. К левой торцевой стенке корпуса электролизера (выше уровня жидкости) прикреплен патрубок для подачи сточной воды, к днищу приваривают патрубок для отвода очищенной воды, В правой торцевой стенке аппарата выше уровня жидкости располагаются два прямоугольных продольных окна: нижнее - для присоединения пеносгонного лотка, верхнее - для подключения вытяжного воздуховода. На задней стенке корпуса имеются отверстия для присоединения токоподводящих шин. Пеносгонный лоток расположен под углом 45° к вертикальной стенке. В верхней части корпуса электролизера (под электродами) устанавливают пеноудаляющее устройство[ ].

Электролиз СВ проводят при плотности тока 80 - 120 А/м<sup>2</sup>, напряжении на электродах 7 - 10 В. Продолжительность их электрохимической обработки составляет 4 - 5 мин, удельный расход алюминия для удаления 1 г эмульгированного масла 0,03 г, удельный расход электроэнергии 2,5 - 3 кВт ч/м, удельный расход соляной кислоты (35 %) на подкисление СВ 7 - 8 кг/м<sup>3</sup>[ ].

Для обработки СВ возможно использование переменного электрического тока, однако в этом случае для достижения того же эффекта очистки удельный расход электроэнергии увеличивается на 40 - 50 %.

Харьковским отделом ВНИИВОДГЕО разработаны две модели электролизеров (трех-и шестисекционный). В настоящее время установки для электрохимической очистки маслоэмульсионных СВ действуют на ряде машиностроительных предприятий СНГ [Минский моторный завод, Ждановский завод тяжелого машиностроения, завод сельскохозяйственных машин (г. Белая Церковь) и др.]. Институтом "Харьковский Водоканалпроект" разработаны типовые проектные решения установок "Комплект оборудования для электрокоагуляционной обработки смазочно-охлаждающих жидкостей производительностью 5 - 10 м<sup>3</sup>/сут[ ].

В Харьковском политехническом институте М. М. Назаряном [ ] разработан аппарат колонного типа для очистки концентрированных маслосодержащих СВ с помощью коагулянта - гидроксида алюминия, получаемого путем электролитического растворения алюминиевых анодов в

электродной камере аппарата. Полученная суспензия гидроксида алюминия затем смешивается со сточными водами в реакционной камере, а образовавшийся осадок отделяется от жидкой фазы во флотационной и отстойной камерах. Установка подобного типа действует на головном заводе Харьковского ПО “Серп и молот”.

Для очистки больших объемов маслоэмульсионных стоков успешно применяется метод реагентной напорной флотации. Этот метод внедрен на ГПЗ-2 (г. Москва). Очистку маслоэмульсионных СВ проводят по следующей схеме: сточная вода поступает в отстойник-накопитель, где происходит выделение механических примесей и свободных масел, а затем в этой же емкости производится нейтрализация жидкости серной кислотой до  $pH=7-8$ . Нейтрализованная сточная вода поступает во флотатор, куда одновременно подается раствор сернокислого алюминия. Образующаяся в процессе напорной флотации пена собирается и направляется в пеносборник. Величина - потенциала эмульсионных систем, содержащих неионогенные эмульгаторы, недостаточна для их высокой стабильности, а их адсорбционные слои не обладают высокой структурно-механической прочностью, поэтому применение коагулянтов для очистки подобных СВ малоэффективно.

Одним из перспективных методов очистки этих СВ является метод ультрафильтрации. Возможность его применения показана в исследованиях, проведенных во ВНИИВОДГЕО на аппарате типа фильтр-пресс с использованием ультрафильтрационных мембран марок УАМ-500, УАМ-200, УАМ-150, УАМ-50 (цифра обозначает средний диаметр пор мембраны в Ангстрем)[].

Установлено, что производительность ультрафильтратов по пермеату практически одинакова для всех марок мембран [10 л/ (сут-м<sup>2</sup>)]. Содержание масла в очищаемой жидкости может быть снижено до 8 - 10 мг/л. Степень концентрирования фильтруемой эмульсии зависит от ее стойкости: наиболее стойкие эмульсии, например приготовленные на основе эмульсола ИХП, можно концентрировать до содержания масел 500 г/л. Недостатком этого метода является малая производительность ультрафильтров, что значительно сдерживает его широкое применение. Для повышения производительности ультрафильтров целесообразно применять их промывку растворами поверхностно-активных веществ (например, 6%-ным раствором препарата Лабомид-161). Такую промывку следует проводить через 150 - 200 ч работы установки, при этом производительность мембран, повышается в 2 - 3 раза.

Во ВНИИВОДГЕО проведены также исследования метода ультрафильтрации с использованием в качестве фильтрующего элемента фрагментов трубчатых модулей из фторопласта типа БТУ с диаметром пор 500 А (50 нм). Полученные результаты показали, что для реального

диапазона концентраций масел в отработанных СОЖ (10 - 25 г/л) производительность мембран и величина ХПК пермеата практически не зависят от исходной, концентрации масел в сточной воде. При этом конечная ХПК очищенной жидкости не зависит также от времени работы установки и составляет 100 - 150 мг\*О/л. Проницаемость мембран составляет 10 - 15 л/(м<sup>2</sup>ч)[1].

Как следует из приведенного обзора, в разработке эффективных методов очистки концентрированных маслосодержащих СВ в последние годы достигнуты определенные успехи. Построены и введены в постоянную эксплуатацию установки по очистке маслосодержащих СВ методами коагуляции, электрокоагуляции, реагентной напорной флотации. Значительное количество установок на предприятиях машиностроительной и металлургической промышленности строится. На одном из завалов действует опытно-промышленная установка для очистки маслосодержащих СВ методом ультрафильтрации. Очищенные маслосодержащие сточные воды вместе с другими сточными водами предприятия поступают обычно на городские очистные сооружения.

Более мобилен метод химической коагуляции примесей сточных вод. Мобильность химической коагуляции заключается в возможности применения его для очистки СВ действующих машиностроительных комплексов, имеющих в своем составе седиментационные сооружения, использования в качестве коагулянтов различных реагентов в том числе отходов промышленности, обладающих коагулирующими свойствами. Метод коагуляции уже нашел применение для очистки хозяйственно-бытовых СВ [28,29,30], СВ от производства отделки кож [31], сульфатно-целлюлозной промышленности [32], торфяных вод [33] и др. Отмечается, что применение реагентных методов очистки позволит разгрузить последующую ступень биохимической очистки, стимулировать осаждение тонкодиспергированных частиц загрязнений, компенсировать залповые нагрузки, удалить из СВ токсичные, биохимические неокисляемые органические вещества (загрязнения), уменьшить объемы сооружений, внедрить полную автоматизацию и др. Подчеркивается целесообразность реагентного метода осветления в экономическом плане. [34]

Исследования коагулирования загрязнений стоков машиностроительных предприятий сернокислым алюминием показали, что при дозе 500 мг/л достигается удаление до 70% взвешенных веществ, снижение БПК<sub>5</sub> на 52%, а перманганатной окисляемости на 24% [35]. Лабораторные исследования

очистки стоков машиностроительных комплексов ( $Al_2(SO_4)_3$ ) в ПНР показали, что эффективность по ХПК равна 40-85%; по взвешенным веществам 50-75% [36]. Коагуляция примесей гидроокисью кальция дозами 2-3 кг/м<sup>3</sup> позволила достигнуть ХПК стоков 2180-2620 мгО<sub>2</sub>/л [38], имеются сведения об использовании  $FeCl_3$  [37]. Однако, приведенные результаты не вышли за рамки лабораторных исследований, отсутствуют данные о расходах реагента, связанные с качеством обрабатываемой воды и т.п.

Исследования комбинированной очистки СВ физико-химическими и биохимическими методами свидетельствуют о преимуществах данной технологии по сравнению с механобиологической схемой. Это обстоятельство, по-видимому, можно объяснить тем, что предварительное глубокое осветление СВ от биологически трудно окисляемых загрязнений создает более благоприятные условия проведения дальнейшей биохимической очистки. Коагуляция, как известно, позволяет удалить практически все взвешенные, коллоидные и часть растворенных примесей осуществляется значительно быстрее, чем менее тонкодисперсированных примесей. Исследованиями экспериментаторов [39] установлено, что использование коагулянтов для ускорения осаждения примесей СВ в качестве первичной очистки позволило ускорить процесс биохимической очистки. Введение указанной ступени позволяет удалить такие токсичные вещества, как ионы тяжелых металлов, органические масла, снизить нагрузку на биологическую ступень очистки более чем на 50%. Полная нитрификация СВ с высоким содержанием аммонийного азота при этом заканчивается за 2,5-3,0 часа против 5-6 часов [39]. Однако, при введении физико-химического метода подготовки СВ к их дальнейшей биохимической очистке следует учитывать возможность отрицательного его влияния на ход биохимической очистки. Результаты экспериментальных исследований позволили установить, что процесс аэробного окисления загрязнений при добавлении коагулянтов не угнетается, а наоборот, интенсифицируется. Так, при введении в сточную воду сернокислого алюминия наблюдается интенсивная нитрификация [40], а добавление  $Na$ -бентонита не оказывает влияния на респирационную активность активного ила [41]. Прибавки  $FeCl_3$  улучшает иловый индекс, увеличивает скорость осаждения, снижает сопротивление фильтрованию, активного ила и не подавляет скорость потребления кислорода и биологическую активность активного ила [41]. В работе [42]

отмечается целесообразность добавление перед погружными биофильтрами солей алюминия для более полного удаления фосфора.

Технико-экономический анализ различных технологических схем очистки СВ показал, что схемы, включающие физико-химические методы обработки, могут конкурировать с обычными схемами [43]. Разработана [44] технологическая схема, включающая следующие процессы обработки:

1. Механическая очистка от плавающих веществ и песка
2. Осветление с использованием коагулянтов и флокулянтов
3. Фильтрация на двухслойных фильтрах с зернистой загрузкой.
4. Адсорбция органических веществ активированным углем.
5. Ионный обмен для извлечения ионов тяжелых металлов и удаление  $NH_4^+$  на цеолитах.
6. Дезинфекция воды хлором или озоном.

Учитывая большое содержание в стоках машиностроительных комплексов солей фосфора, попадание которых в открытые источники (водоёмы) нежелательно, можно отметить важное преимущество коагуляции. В отличие от других методов удаления фосфора, химический способ наиболее управляем и дешев. Путем регулирования дозы вводимого коагулянта можно снизить концентрацию фосфора до любых требуемых значений. По мнению исследователей [45], между количеством удаляемого фосфора и дозой вводимого коагулянта существует тесная корреляционная связь и для удаления 1 г фосфора затрачивается 2 г  $Al_2(SO_4)_3$ .

Таким образом, одним из целесообразных путей повышения эффективности работы сооружений очистки стоков автозаводов является интенсификация на стадии первичного осветления. Увеличение продолжительности отстаивания за счет увеличения объемов отстойников, конструктивных усовершенствований позволит повысить эффективность очистки незначительно. Действенным мероприятием улучшения работы очистных сооружений является интенсификация технологических процессов за счет применения физико-химических методов. В качестве последних для углубления процесса осветления стоков может быть применен метод коагулирования. Коагулирование примесей позволит значительно разгрузить

степень биохимической очистки. Проведенные исследования по коагуляции загрязнений указанных стоков недостаточны для рекомендации данного метода в производство. Остаются нерешенными вопросы - выбор коагулянта и определение его оптимальных доз и их связь с характеристиками стоков, а также количество и свойства образующихся осветленных вод, осадков и др.

## 2.2. КОАГУЛЯНТА И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОДЫ

В технике водоочистки в качестве коагулянтов наиболее широко применяют сульфат алюминия, сульфат и хлориды железа, алюминиевые квасцы и смесь хлорида и сульфата железа. В редких случаях используют соли магния, цинка и титана [34,46]. Гидролиз солей металлов. В большинстве случаев коагулянты представляют собой соли слабых оснований и сильных кислот. При растворении их в воде происходит гидролиз и образуются малорастворимые основания — гидроксиды алюминия или железа. При этом в результате смещения равновесия диссоциации в воде накапливаются ионы водорода и в растворе появляется кислота.

Растворимость гидроксидов алюминия и железа чрезвычайно мала. Они выделяются из раствора, образуя сначала коллоидные частицы (разбавленные золи гидроксидов), которые под влиянием электролитов, растворенных в воде, коагулируют и выпадают вместе с коллоидами, загрязняющими воду, в осадок. Этот осадок содержит связанную воду, а также несколько слоев молекул «неструктурной» воды, адсорбционно связанной с поверхностью осадка силами различной прочности [47]. Скорость гидролиза солей металлов пропорциональна концентрации катионов металла. Поскольку концентрация вводимого в воду коагулянта обычно невелика, можно считать, что скорость гидролиза коагулянта прямо пропорциональна его концентрации или дозе, вводимой в воду.

С повышением температуры скорость гидролиза возрастает примерно в 2 раза на каждые 10 °С. Необходимым условием более полного протекания процесса гидролиза является удаление образующегося гидроксида металла из сферы реакции или связывание ионов  $H^+$  в недиссоциированные молекулы. Большому гидролизу подвержены коагулянты с меньшей константой диссоциации или с меньшим произведением растворимости труднорастворимого осадка. В соответствии с этим гидролиз солей

трехвалентного железа протекает полнее, чем солей алюминия, и значительно полнее гидролиза солей двухвалентного железа.

Для количественной характеристики степени гидролиза удобно пользоваться концентрацией водородных ионов в растворе или рН. Изменяя рН раствора, можно регулировать течение процесса в желаемом направлении и обеспечить полный гидролиз введенного в воду коагулянта. Для этого необходимо связать образующиеся при гидролизе ионы водорода в недиссоциированные молекулы, а также удалить один из продуктов гидролиза из сферы реакции. Хотя гидроксиды алюминия и железа имеют малую растворимость 0,6—1,5 мг/л), все же эти величины при небольших дозах коагулянта (до 150 мг/л) достаточны для торможения процесса гидролиза. Поэтому рН среды играет большую роль в процессе коагуляции. В этом отношении положительное буферное действие оказывают растворенные в воде бикарбонатные соли. В совокупности с растворенным в воде диоксидом углерода они образуют буферную систему с рН, близким к нейтральной точке. В тех случаях, когда емкости буферной смеси не хватает для нейтрализации образующейся кислоты, воду подщелачивают, вводя известь, соду и т. п.

При гидролизе солей алюминия существенным моментом является димеризация, повторение которой наряду с углублением гидролиза приводит к образованию осадка. Димеры  $[(\text{H}_2\text{O})_n \text{Al}(\text{OH})_2]^{4+}$  образуются из гидролизированных ионов  $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{AlO}]^{2+}$  [48]. Степень гидролиза солей алюминия зависит от их концентрации и температуры среды.

Гидроксид алюминия является типичным амфотерным соединением, поведение которого в различных средах можно представить уравнениями

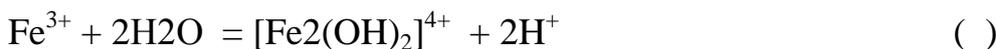


Растворимость гидроксидов Al в кислых средах прямо пропорциональна третьей степени концентрации водородных ионов, а в щелочных средах обратно пропорциональна ей [49]. В изоэлектрической точке гидроксид алюминия имеет минимальную растворимость. По Кольтгофу для  $\text{Al}(\text{OH})_3$  эта точка лежит в пределах значений рН 6,5—7,5 [50]. Для скорости гидролиза солей алюминия также существует некоторый оптимум значений рН, который для концентраций  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  от 400 до 100 мг/л колеблется в

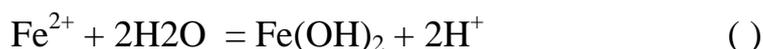
пределах 4,95— 5,40, а предельные значения рН. при которых гидролиз еще протекает, составляют 3 и 6,8.

Состав осадка, образующегося при гидролизе солей трехвалентного железа, является весьма неопределенным [51, 52—55].

Существует точка зрения, согласно которой гидроксид с формулой  $\text{Fe}(\text{OH})_n$  возможно и образуется, но немедленная дальнейшая его конденсация приводит к продукту, состав которого выражается общей формулой  $\text{FeO}_n(\text{OH})_{3-2n}$  [52,53]. Эта формула в какой-то мере отвечает составу аморфного геля, если кроме химически связанных групп  $\text{OH}$ - учитывать еще и координационно связанную воду. Полный гидролиз солей трехвалентного железа — процесс медленный, к устойчивое состояние равновесия в системе достигается через пять-шесть месяцев. Этот ступенчатый процесс протекает в три стадии



Последовательные гидролиз и полимеризация приводят к выпадению осадка гидроксида железа (III). В технике водоподготовки в качестве коагулянта часто используют железный купорос  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , гидролиз которого схематично можно представить следующим уравнением:



Образующийся гидроксид (II) под действием кислорода, растворенного в воде, окисляется в гидроксид (III):



Поскольку растворимость  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  довольно велика, а окисление его с образованием труднорастворимого  $4\text{Fe}(\text{OH})_3$  протекает медленно, применение железного купороса целесообразно при одновременном введении извести или активного хлора, либо обоих реагентов вместе. В щелочной среде, создаваемой известью, ускоряется процесс окисления, и равновесие гидролиза смещается вправо. Процесс окисления еще быстрее протекает при добавлении в воду хлора до. подачи коагулянта или после железного купороса, но до ввода извести. Теоретическое соотношение  $\text{Cl}_2$  :

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 1 : 7,8$ . Серьезными недостатками использования солей железа (II) в качестве коагулянтов являются большой расход хлора и необходимость тщательного технологического контроля, так как даже незначительные нарушения доз реагента приводят к неполному окислению железа, а следовательно к неполному протеканию гидролиза и проскоку двухвалентного железа в очищаемую воду.

В технике водоочистки в качестве коагулянтов наиболее широко применяют сульфат алюминия, сульфат и хлориды железа, алюминиевые квасцы и смесь хлорида и сульфата железа. В редких случаях используют соли магния, цинка и титана [46,34]. Гидролиз солей металлов. В большинстве случаев коагулянты представляют собой соли слабых оснований и сильных кислот. При растворении их в воде происходит гидролиз и образуются малорастворимые основания — гидроксиды алюминия или железа. При этом в результате смещения равновесия диссоциации в воде накапливаются ионы водорода и в растворе появляется кислота.

Растворимость гидроксидов алюминия и железа чрезвычайно мала. Они выделяются из раствора, образуя сначала коллоидные частицы (разбавленные золи гидроксидов), которые под влиянием электролитов, растворенных в воде, коагулируют и выпадают вместе с коллоидами, загрязняющими воду, в осадок. Этот осадок содержит связанную воду, а также несколько слоев молекул «неструктурной» воды, адсорбционно связанной с поверхностью осадка силами различной прочности [56]. Скорость гидролиза солей металлов пропорциональна концентрации катионов металла. Поскольку концентрация вводимого в воду коагулянта обычно невелика, можно считать, что скорость гидролиза коагулянта прямо пропорциональна его концентрации или дозе, вводимой в воду.

С повышением температуры скорость гидролиза возрастает примерно в 2 раза на каждые  $10^\circ\text{C}$ . Необходимым условием более полного протекания процесса гидролиза является удаление образующегося гидроксида металла из сферы реакции или связывание ионов  $\text{H}^+$  в недиссоциированные молекулы. Большшему гидролизу подвержены коагулянты с меньшей константой диссоциации или с меньшим произведением растворимости труднорастворимого осадка. В соответствии с этим гидролиз солей трехвалентного железа протекает полнее, чем солей алюминия, и значительно полнее гидролиза солей двухвалентного железа.

Для количественной характеристики степени гидролиза удобно пользоваться концентрацией водородных ионов в растворе или рН. Изменяя рН раствора, можно регулировать течение процесса в желаемом направлении и обеспечить полный гидролиз введенного в воду коагулянта. Для этого необходимо связать образующиеся при гидролизе ионы водорода в недиссоциированные молекулы, а также удалить один из продуктов гидролиза из сферы реакции. Хотя гидроксиды алюминия и железа имеют малую растворимость 0,6—1,5 мг/л), все же эти величины при небольших дозах коагулянта (до 150 мг/л) достаточны для торможения процесса гидролиза. Поэтому рН среды играет большую роль в процессе коагуляции. В этом отношении положительное буферное действие оказывают растворенные в воде бикарбонатные соли.

В совокупности с растворенным в воде диоксидом углерода они образуют буферную систему с рН, близким к нейтральной точке. В тех случаях, когда емкости буферной смеси не хватает для нейтрализации образующейся кислоты, воду подщелачивают, вводя известь, соду и т. п. Факторы, влияющие на коагуляцию и гетерокоагуляцию коллоидных и микрогетерогенных примесей. Агрегаты, образующиеся при гидролизе коагулянтов, взаимодействуют с коллоидными и тонкодисперсными частицами, приводя к их гетерокоагуляции. На эффективность процесса гетерокоагуляции оказывают влияние количество и состав растворенных в воде примесей, концентрация коллоидных и микрогетерогенных примесей, температура, перемешивание, электрическое поле и т. д.

Влияние растворенных солей на процесс коагуляции определяется, главным образом, анионным составом воды. Наибольшая скорость коагуляции продуктов гидролиза  $FeCl_3$  и  $AlCl_3$  наблюдается при относительно больших концентрациях ионов  $HCO_3^-$  и  $Cl^-$ , а максимальная скорость коагуляции продуктов гидролиза  $Fe_2(SO_4)_3$  и  $Al_2(SO_4)_3$  достигается при приблизительно одинаковых концентрациях  $SO_4^{2-}$ ,  $HCO_3^-$  и  $Cl^-$ . Использование смесей солей алюминия и железа расширяет зоны оптимальных концентраций анионов.

Наиболее сильным коагулирующим действием обладают сульфаты и фосфаты, увеличивающие оптимальные зоны рН. При обработке воды в зоне  $pH < pK_a$  изоэлектрического состояния, когда образующиеся продукты гидролиза имеют положительный заряд, ускорению коагуляции способствует присутствие солей с одновалентными катионами и многовалентными анионами, а в зоне  $pH > pK_a$  изоэлектрического состояния — присутствие

солеи с многовалентными катионами и одновалентными анионами [28]. Очистка воды с применением гидролизующихся коагулянтов является следствием нескольких одновременно протекающих процессов: хемосорбции, образования малорастворимых комплексов, их полимеризации и кристаллизации, флокуляции, взаимодействия образовавшихся полиядерных формаций с поверхностью дисперсной фазы.

Комплекс процессов, протекающих при гидролизе коагулянта, приводит к полимеризации и кристаллизации продуктов гидролиза, образованию малорастворимых коагулянтов, которые обволакивают частицы взвеси и, объединяясь, образуют агрегаты, способные к осаждению. При этом влияние рН на хлопьеобразование сводится к влиянию концентрации ионов  $H^+$  и  $OH^-$  на состав и структуру продуктов гидролиза. Процесс коагуляции характеризуется не только флокуляционным механизмом, но и электростатическими явлениями, приводящими к снижению заряда минеральных частиц, что обусловлено влиянием катионов  $Al^{3+}$  и  $Fe^{3+}$  и их комплексов.

Для создания оптимальных условия коагуляции при высоких концентрациях примесей необходимо увеличить долю заряда положительно заряженных продуктов гидролиза и повысить их заряд, т. е. целесообразно проводить процесс при рН несколько меньшем, чем рН изоэлектрического состояния. Существенное значение при выборе оптимальных условий коагуляции имеет размер частиц дисперсной фазы: с уменьшением размера частиц увеличивается удельный расход коагулянта. Коллоидные примеси, содержащиеся в воде, удаляются в результате сорбции на развитой поверхности образовавшихся комплексов.

**Дзета-потенциал.** Мерой величины заряда является дзета-потенциал. Для коллоидов, присутствующих в природных источниках воды, имеющей величину рН = 5-8, дзета-потенциал обычно составляет от -14 до -30 мВ; чем больше его отрицательная величина, тем больше величина заряда частицы. При уменьшении дзета-потенциала расстояние между частицами может уменьшаться, что увеличивает вероятность их столкновения. В обычной системе очистки воды, имеющей величину рН = 6-8, коагулянты создают положительные заряды, которые снижают отрицательную величину дзета-потенциала.

Коагуляция обычно происходит при небольшой отрицательной величине дзета-потенциала, так что полная нейтрализация заряда обычно не требуется. При передозировке коагулянта поверхность частицы становится положительно заряженной (положительный дзета-потенциал) и частицы вновь переходят в дисперсную фазу. Коагулянты необходимы в системах очистки воды с высокими значениями рН, например, при умягчении воды известью. Частицы карбоната кальция несут отрицательный заряд, а катионные коагулянты могут использоваться для снижения остаточной жесткости, обусловленной присутствием коллоидов. С другой стороны, гидроксид магния несет положительный заряд до тех пор, пока величина рН не превысит 11[57]; поэтому в процессах известкового или известково-содового умягчения воды известью, где происходит осаждение и  $\text{CaCO}_3$ , и  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , происходит совместное осаждение противоположно заряженных частиц. Благодаря такому совместному осаждению в прошлые геологические периоды образовался минерал доломит -  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{MgCO}_3$ . В Разделе, касающемся процессов осаждения, рассмотрены процессы коагуляции и флокуляции многих других веществ, за исключением ила и пигментов, являющиеся основными в программе водоочистки.

Дзета-потенциал определяется косвенным путем на основе данных, полученных при наблюдении за движением частиц под микроскопом. Данные измерений дзета-потенциала успешно используются для регулирования дозировки коагулянта на установке водоочистки. Однако для выбора оптимального коагулянта нельзя ориентироваться только лишь на измеренную величину дзета-потенциала. Наилучшим способом выбора коагулянта остаются лабораторные испытания.

В качественном отношении следует отметить определенную связь между дзета-потенциалом и протекающим током - электрическим током, возникающим при попадании коллоидных частиц в капиллярную трубку или в ограниченное пространство, где имеет место высокая скорость потока воды. Поглощенные заряды или противоположно заряженные ионы

удаляются с поверхности коллоидных частиц и перемещаются с потоком воды до уменьшения его скорости. Поток ионов создает электрический ток, который можно измерить прибором, имеющим название "детектор протекающего тока" (SCD). После нейтрализации заряда на коллоидных частицах ток уменьшается до нуля, как и в случае с дзета-потенциалом. Необходима регулярная проверка детекторов протекающего тока, так как узкие места, через которые проходит вода, могут засоряться. Во многих случаях очистку головки детектора (поршня или плунжера, совершающего возвратно-поступательные движения в закрытом цилиндре), можно производить при помощи ультразвукового очистителя. Регулирование процесса коагуляции проводится по выходному сигналу SCD.

Один из параметров, который необходимо проанализировать в каждой системе, - это фактор времени: скорость или степень нейтрализации зарядов меняется в зависимости от температуры и типа присутствующих в воде коллоидов. Поэтому анализ проб, взятых непосредственно после добавки коагулянта, не дает представительных результатов. Перед анализом в детекторе SCD пробу обычно выдерживают в течение 5-10 минут для установления равновесия.

Для нарушения устойчивости коллоидной системы после ввода коагулянта следует произвести перемешивание. Для агломерации частиц необходимо обеспечить условия для их столкновений; с этой целью и проводят перемешивание. Благодаря броуновскому движению, которое представляет собой беспорядочное движение мелких частиц, возникающее в результате бомбардировки отдельных молекул воды, всегда действует естественное перемешивающее усилие. Однако, как правило, для перемешивания необходимы дополнительные затраты энергии. Наибольший эффект можно получить в результате очень интенсивного перемешивания, при котором быстро происходит распределение коагулянта по всему объему, что ускоряет столкновения частиц. Эффективность процесса коагуляции в значительной степени зависит также от частоты и числа столкновений частиц. Для увеличения числа столкновений частиц в воде с небольшим показателем мутности может потребоваться добавление твердых веществ, например, глины или возврат твердых веществ, ранее выпавших в осадок.

Образующиеся хлопья размером 0,5–3,0 мм и плотностью 1001–1100 г/л имеют очень большую поверхность с хорошей сорбционной активностью. В процессе ее образования и седиментации в структуру включаются взвешенные вещества (ил, клетки планктона, крупные микроорганизмы, остатки растений и т. п.), коллоидные частицы и та часть ионов загрязнений, которые ассоциированы на поверхности этих частиц.

При реакциях образуется избыток водородных ионов. Благодаря наличию в воде буферной системы  $\text{HCO}_3^- - \text{H}_2\text{CO}_3$  с рН близким к 7, рН воды при гидролизе коагулянтов в большинстве случаев уменьшается незначительно. При щелочности более 1,0–1,5 мг-экв/л не возникает затруднений в нейтрализации этого избытка. Щелочность уменьшается соответственно введенной дозе коагулянта:

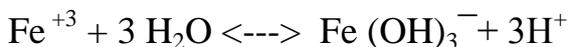
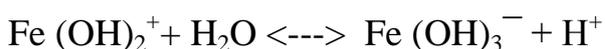
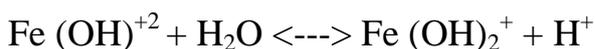
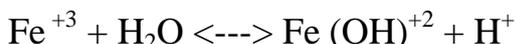


Если щелочности недостаточно (например, в паводковый период), необходимо подщелачивать воду для полного гидролиза всего вводимого коагулянта.

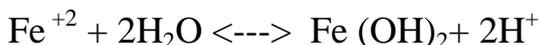
Полнота гидролиза имеет большое значение не только для самой коагуляции, но и для качества очищенной сточной воды, поскольку наличие катионов железа и алюминия в воде жестко регламентировано.

**Коагуляция с солями железа.** В процессе коагуляции используют следующие железосодержащие реагенты: хлорное железо –  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; сульфат двухвалентного железа (железный купорос) –  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ; сульфат трехвалентного железа –  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Реакции, протекающие в жидкой фазе при введении в стоки солей железа, описываются уравнениями:



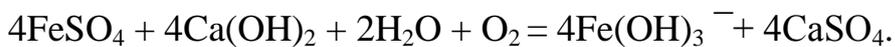
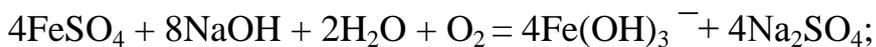
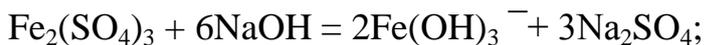
Гидролиз железного купороса описывается уравнением:



Образующийся  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  под действием кислорода воздуха, растворенного в воде, окисляется до  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

При гидролизе железа образуются катионы водорода и щелочность уменьшается. Если щелочности в воде недостаточно для полного проведения процесса, необходимо ввести в воду дополнительные гидроксил-ионы.

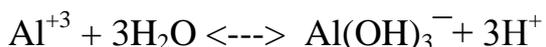
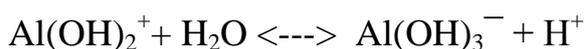
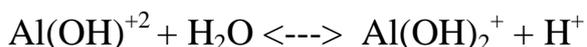
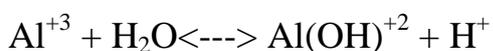
При избытке щелочи происходят реакции:



Окисление двухвалентного железа растворенным в воде кислородом в гидроксид железа  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  происходит с малой скоростью и достигает приемлемых значений только в щелочной среде при  $\text{pH} > 8$ . Гидроксид представляет собой высокопористый осадок с большой поверхностью.

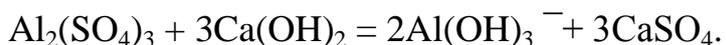
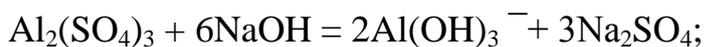
**Коагуляция с солями алюминия.** Основным реагентом, традиционно применяемым на отечественных сооружениях очистки сточных вод, является сульфат алюминия –  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ . В настоящее время предлагается множество коагулянтов, содержащих алюминий: оксихлорид алюминия, гидроксохлорид алюминия –  $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , полигидроксохлорид и др.

Реакции, протекающие в жидкой фазе при введении в стоки солей алюминия, описываются уравнениями:



Процессы протекают аналогично с солями железа.

При избытке щелочи происходят реакции:



Гидроксид алюминия  $\text{Al}(\text{OH})_3$  образуется при  $\text{pH} 5,5-7,5$ . Из-за его амфотерности при  $\text{pH}$  меньше 4,4 осадок не образуется, а образуются

основные растворимые соли, а при рН больше 8,5 гидроокиси растворяются с образованием алюминатов.

Для удаления гуминовых кислот осаждение желательно проводить при рН 5,5–6,0, поскольку при этих условиях гуматы переходят в труднорастворимые и хорошо коагулируемые гуминовые кислоты.

Гидроксид алюминия образует высокопористый осадок с большой поверхностью. Осадок  $Al(OH)_3$  более рыхлый, чем  $Fe(OH)_3$ . Он осаждается с меньшей скоростью и имеет больший объем.

**Современные коагулянты** на основе гидроксохлорида – полигидроксохлорид, гидроксохлорсульфат алюминия, Аква-Аурат и т. п. – позволяют существенно повысить качество и интенсифицировать процесс очистки сточных вод. Они имеют ряд существенных преимуществ перед сульфатом алюминия, а именно:

- значительно большее содержание активного вещества;
- соответственно меньшая доза коагулянта, минимум в 2 раза;
- удобство и технологичность использования;
- меньшие мутность, цветность очищенной воды, объем осадка, время коагуляции;
- минимальное остаточное содержание алюминия –  $< 0,2$  мг/л;
- большой диапазон рабочих температур, вплоть до  $0,5$  °С;
- отсутствие изменения рН.

Их бóльшая стоимость окупается указанными преимуществами, и они являются **наиболее перспективными коагулянтами**.

Следует отметить, что для любого процесса коагуляции первостепенное значение имеет выбор дозы коагулянта и рН воды. Как правило, они подбираются при пробной коагуляции на специальном стенде. На нем же регулярно проводят контрольную коагуляцию для уточнения режима работы при изменении состава воды.

**Контактная коагуляция.** Сократить объем используемого оборудования и расход реагентов позволяет так называемая контактная коагуляция. Она

реализуется при введении раствора коагулянта перед механическим фильтром воды. В этом случае зерна загрузки и адсорбированные на них частицы служат центрами коагуляции – «затравкой». При этом резко ускоряется процесс роста хлопьев, которые образуются непосредственно на зернах загрузки и, соответственно, отпадает необходимость в их отстаивании. Процесс очистки СВ ускоряется в десятки раз.

Незначительное распространение контактной коагуляции в технологии очистки стоков объясняется быстрым загрязнением обычных фильтров и необходимостью их частой регенерации. Однако при использовании фильтров непрерывного действия такой процесс очень перспективен и в настоящее время распространяется на Западе.

### 2.3. ФЛОКУЛЯНТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ОСАЖДЕНИЯ ВЗВЕСЕЙ

Флокуляция широко применяется в процессах очистки сточных вод. Цель флокуляции – сформировать агрегаты или хлопья из тонкодиспергированных и коллоидно устойчивых частиц. Флокуляция – транспортный этап, приводящий к столкновению между устойчивыми частицами, стремящимися к образованию крупных частиц (агрегатов), которые могут быть легко удалены из обрабатываемых СВ при помощи отстаивания, фильтрации или флотации. Флокуляция получила широкое практическое распространение в технологиях водоочистки в 30-е годы 20-го столетия. В настоящее время флокуляция широко используется в технологии очистки СВ промышленного и бытового происхождения.

Механизм действия флокулянтов основан на явлении адсорбции молекул флокулянта на поверхности коллоидных частиц; образование сетчатой структуры молекул флокулянта; слипанию коллоидных частиц за счет сил Ван-дер-Ваальса. При действии флокулянтов между коллоидными частицами образуются трехмерные структуры, способные к более быстрому и полному отделению жидкой фазы. Причиной возникновения таких структур является адсорбция макромолекул флокулянта на нескольких частицах с образованием между ними полимерных мостиков.

Таким образом, флокуляция - это процесс, при котором происходит адсорбционное взаимодействие частицы загрязнений СВ с высокомолекулярными веществами (флокулянтами). При этом, в процессе флокуляции происходит процесс хлопьеобразования (при взаимодействии высокомолекулярных веществ с частицами, находящимися в очищаемой сточной воде), с образованием агрегатов (хлопьев, комплексов), имеющих трехмерную структуру.

Для интенсификации процессов хлопьеобразования и осаждения взвешенных частиц в современной технологии водоочистки в качестве флокулянтов обычно используют коллоидную кремнекислоту, а также природные и синтетические высокомолекулярные соединения с молекулярной массой от десятков тысяч до нескольких миллионов и длиной цепочки из повторяющихся звеньев в десятки тысяч нанометров. Процесс флокуляции следует рассматривать как образование хлопьев при взаимодействии компонентов двух разнородных систем: макромолекул растворимых полимеров и частиц коллоидных растворов и суспензий с четкой поверхностью раздела фаз.

Таким образом, при использовании флокулянтов происходит взаимодействие термодинамически обратимой молекулярно-гомогенной системы с агрегативно неустойчивыми микрогетерогенными и гетерогенными системами. Растворенные в воде флокулянты могут диссоциировать на ионы либо находиться в неионизированном состоянии. В зависимости от химической природы диссоциирующей группы различают анионные и катионные флокулянты. Обычно анионные группы — это —COOH; —SO<sub>3</sub>H; —OSO<sub>3</sub>H; —PO(OH)<sub>2</sub>; катионные: —NH<sub>2</sub>; =NH; =NOH и др. При наличии в структуре кислотных и основных групп макромолекула обладает амфотерными свойствами и знак заряда макроиона зависит от pH среды. В водных растворах вследствие диссоциации образуются высокомолекулярные поливалентные макроионы, вокруг которых (вне и внутри их) концентрируются низкомолекулярные ионы с зарядом противоположного знака, образуя облако, подобно слою компенсирующих ионов около коллоидных частиц.

Возрастание степени диссоциации макроионов обычно приводит к увеличению их размеров, что обусловлено отталкиванием заряженных звеньев полимеров. Образованию более компактных полимеров способствует снижение диссоциации при добавлении в раствор диссоциирующих

флокулянтов сильных электролитов. Флокуляция обусловлена сорбцией одной и той же макромолекулы на двух или более частицах с образованием между ними «мостиков», что и приводит к возникновению в дисперсии крупных быстро седиментирующих агрегатов. В соответствии с этим вначале происходит первичная адсорбция, когда каждая молекула прикрепляется частью сегментов к одной частице, а затем — вторичная, при которой свободные сегменты адсорбированных молекул закрепляются на других частицах, объединяя их полимерными мостиками. Возможность регенерации шлама коагулянта после очистки СВ.

Применение коагулянтов позволяет очищать сточные воды от коллоидных и высокомолекулярных вредных примесей. Однако при этом образуется хлопьевидный осадок, компонентами которого являются продукты гидролиза химических реагентов в сочетании с загрязняющими примесями. Это осадок содержит значительное количество влаги, находящейся как в различных связанных формах с компонентами осадка, так и в свободном состоянии. Захоронение этого объемистого обводненного шлама оказывается все более сложным, так как потребление коагулянтов для очистки промышленных СВ быстро возрастает и условия аккумуляции шламов противоречат требованиям охраны окружающей среды. Поэтому в технологии водоочистки все более актуальной становится задача регенерации и утилизации осадка. Наиболее распространенным методом регенерации осадка при использовании минеральных коагулянтов является их кислотная обработка, что позволяет восстановить до 85% коагулянта и сократить объем исходного осадка до 15—18% [59]. На водопроводах Японии практикуют повторное использование сульфата алюминия, полученного из осадка отстойников, после обработки его серной кислотой до  $pH=2$  [60]. Сернокислотную обработку шлама, содержащего гидроксид алюминия, предлагают и американские исследователи. В соответствии с патентом [59], шлам смешивают с серной кислотой в смесителе, из которого смесь направляют в реактор, где выдерживают в течение 30 мин. В реактор добавляют также золу для улучшения условий последующего фильтрования образовавшегося раствора сернокислого алюминия. Гораздо реже осадки, содержащие гидроксид алюминия, обрабатывают соляной кислотой. При этом в зависимости от того, в каком состоянии находился гидроксид в осадке (аморфном или кристаллическом), образуется соответственно хлорид алюминия или оксихлорид алюминия. Регенерация коагулянта из осадка гидроксида алюминия может быть осуществлена совместно серной кислотой

и отходящими газами ТЭЦ, содержащими сернистый ангидрид, что позволяет сократить расход реагентов [61]. Растворение гидроксида алюминия в осадке в присутствии серной кислоты протекает в определенном интервале рН: от 4,5—4,2 до 3,2—2,5. Стехиометрическое количество серной кислоты для растворения 1 кг  $Al_2O_3$  составляет 2,88 кг. Чрезмерное увеличение количества кислоты приводит лишь к ее избытку в растворе [62].

В результате сернокислотной обработки шлама, содержащего гидроксид алюминия, образуется раствор, в котором присутствуют в основном хорошо растворимые в воде сульфат и окисульфаты алюминия. После растворения шлама остается твердый вторичный осадок. Твердая фаза — это нерастворимые в кислоте органические и минеральные вещества, а также сульфат кальция, образующийся при взаимодействии серной кислоты и солей кальция [63]. Как правило, во вторичном осадке содержание органических веществ больше, чем в исходном осадке. Обработку шлама после обработки воды солями железа также осуществляют серной или соляной кислотой, при избытке против стехиометрии 30—50%. При этом, в соответствии с авторским свидетельством [64], применяют вибронеремешивание, а избыток кислоты после растворения нейтрализуют. Обработку шлама, содержащего железо, осуществляют в области  $pH < 3$  [64]. В некоторых случаях при кислотной обработке шламов в систему добавляют высокодисперсные глинистые минералы (дисперсность 5—60 мкм), например палыгорскит, что позволяет снизить содержание органических примесей в растворе коагулянта [64]. Кроме кислотного метода используют иногда также щелочной метод растворения осадка, содержащего гидроксид алюминия. Так, алюминий, содержащийся в шламе осветлителей, можно перевести в алюминат, обрабатывая шлам при 60—80 °С едким натром. Степень извлечения алюминия при этом приближается к 20%, а объем шлама сокращается на 40% [65]. Японские исследователи рекомендуют обрабатывать шлам, содержащий гидроксид алюминия, насыщенными растворами КОН или NaOH с последующим упариванием отфильтрованного раствора [66], что едва ли экономично, поскольку стоимость щелочей довольно высокая.

Флокуляция — процесс агрегации частиц, в котором в дополнение к непосредственному контакту частиц происходит их адсорбционное взаимодействие с молекулами высокомолекулярного вещества, которое называют флокулянтom. При введении флокулянта в сточные воды резко ускоряется процесс образования и осаждения хлопьев при коагуляции,

увеличивается плотность агрегатов и осадков, расширяется диапазон рН эффективного действия коагулянтов. При наличии в стоках значительного количества взвешенных частиц флокулянты могут обеспечивать их осаждение без введения дополнительных реагентов – коагулянтов.

*Флокулянты бывают неорганическими и органическими, природными и синтетическими, ионогенными и амфотерными.* Неорганические флокулянты – активная кремниевая кислота, АКФК; природные – крахмал, карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ). Синтетические представляют собой органические водорастворимые высокомолекулярные соединения с молекулярной массой от десятков тысяч до миллионов. Они получили наибольшее распространение из-за лучших флокуляционных свойств и широкого выбора различных модификаций. Флокулянты можно разделить на несколько классов: органического и неорганического происхождения, природные и произведенные синтетическими методами.

**Синтетические флокулянты** - это органические растворимые в воде высокомолекулярные соединения, молекулярная масса которых может лежать в диапазоне от тысяч до нескольких миллионов.

К **природным флокулянтам** можно отнести, например, крахмал, декстрин, эфиры целлюлозы, альгинат натрия и гуаровые смолы.

Из **неорганических флокулянтов** можно выделить активную кремниевую кислоту.

Флокулянты могут быть катионными, анионными или не иметь заряда.

Универсальным флокулянтом является нейтральный флокулянт полиакриламид (ПАА). Он выпускается в виде сухого продукта или 8% геля, которые перед использованием растворяют до 0,1% раствора. Сухой продукт имеет преимущества перед гелем, поскольку организация процесса его растворения в сточной воде значительно проще. ПАА широко используется для повышения эффективности процессов коагуляции и реагентного осаждения. Его применяют как при подготовке питьевой и технической воды, так и при очистке СВ и промывных растворов и шламов установок водоподготовки с большим содержанием взвесей. Доза 0,1% раствора ПАА составляет 0,5–1,5 мг ПАА на 100 г взвешенных веществ. Раствор ПАА вводится через 0,5–2,0 минуты после ввода в стоки коагулянта.

Анионные флокулянты – сополимеры акриламида с акриловой кислотой, имеющие молекулярную массу 3000000–200000000, заряд 0–100%. Эти флокулянты способны закрепляться на поверхности частиц не только с помощью водородных связей, но и благодаря химическому взаимодействию (хемосорбции) анионов с катионами, находящимися на поверхности частиц.

Катионные флокулянты – сополимеры акриламида с диметиламино-этилметакрилатом и другими катионными мономерами – имеют молекулярную массу 300000–10000000 и заряд 0–100%. Выпускаются отечественные флокулянты катионного типа ВА-3, ВА-102, ВПК-402, КФ. В отличие от ПАА, они вызывают образование крупных хлопьев без введения в сточные воды коагулянтов и могут использоваться самостоятельно. Такой процесс имеет существенные преимущества по сравнению с коагуляцией, поскольку не меняется солевой состав воды и в нее не вводятся дополнительные примеси. Катионные полиэлектролиты, помимо образования агрегатов по механизмам, аналогичным вышеизложенным, способствуют флокуляции благодаря нейтрализации отрицательного заряда частиц.

Флоккулирующая способность активной кремниевой кислоты зависит преимущественно от образования в процессе их созревания агрегатов коллоидных размеров, представляющих собой цепеобразные, разветвленные структуры, способные взаимодействовать с коллоидными частицами и грубодисперсными взвесями гидроксидов алюминия, железа, магния и других металлов с образованием крупных, прочных и тяжелых хлопьев.

Очевидно, что процессы (а) нейтрализации зарядов, или коагуляции, и (б) образования флокул, или флокуляции, настолько различны, что каждая из этих систем, где проводится удаление твердых веществ после химической обработки, имеет свои ограничения по физическим параметрам.

Эти ограничения представлены в **Таблице**

Различающиеся условия	Коагуляция	Флокуляция
Характер частиц	Многочисленные	Разрозненные мелкие частицы крупные частицы
Тип	Нейтрализатор	Объединитель

используемого химического вещества	заряда, с низким молекулярным весом	частиц, с высоким молекулярным весом
Необходимая энергия	Быстрое перемешивание	Медленное помешивание
Градиент скорости	Высокий	Низкий
Время процесса	Секунды	Минуты

#### 2.4. ПРЕДЕЛЬНО ДОПУСТИМЫЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ВЕЩЕСТВ

**Синтетические поверхностно-активные вещества (СПАВ).** СПАВ представляют собой обширную группу соединений, различных по своей структуре, относящихся к разным классам. Эти вещества способны адсорбироваться на поверхностях раздела фаз и понижать вследствие этого их поверхностную энергию (поверхностное натяжение). В зависимости от свойств, проявляемых синтетическими поверхностно-активными веществами при растворении в воде, их делят на анионоактивные вещества (активной частью является анион), катионоактивные (активной частью молекул является катион), амфолитные и неионогенные, которые совсем не ионизируются[18].

**Анионоактивные поверхностно-активные вещества** в водном растворе ионизируются с образованием отрицательно заряженных органических ионов. Из анионоактивных СПАВ широкое применение нашли соли сернокислых эфиров (сульфаты) и соли сульфокислот (сульфонаты). Радикал R может быть алкильным, алкиларильным, алкилнафтильным, иметь двойные связи и функциональные группы.

**Катионоактивные СПАВ** - вещества, которые ионизируются в водном растворе с образованием положительно заряженных органических ионов. К ним относятся четвертичные аммониевые соли, состоящие из углеводородного радикала с прямой цепью, содержащей 12-18 атомов углерода; метильного, этильного или бензильного радикала; хлора, брома, иода или остатка метил- или этилсульфата[18].

**Амфолитные СПАВ** ионизируются в водном растворе различным образом в зависимости от условий среды: в кислом растворе проявляют катионоактивные свойства, а в щелочном - анионоактивные.

**Неионогенные СПАВ** представляют собой высокомолекулярные соединения, которые в водном растворе не образуют ионов.

В водные объекты СПАВ поступают в значительных количествах с хозяйственно-бытовыми (использование синтетических моющих средств в быту) и промышленными сточными водами (текстильная, нефтяная, химическая промышленность, производство синтетических каучуков), а также со стоком с сельскохозяйственных угодий (входят в состав инсектицидов, фунгицидов, гербицидов и дефолиантов в качестве эмульгаторов).

Главными факторами понижения их концентрации являются процессы биохимического окисления, сорбция взвешенными веществами и донными отложениями. Степень биохимического окисления СПАВ зависит от их химического строения и условий окружающей среды. По биохимической устойчивости, определяемой структурой молекул, СПАВ делят на мягкие, промежуточные, жесткие с константами скорости биохимического окисления, составляющими соответственно не менее  $0.30 \text{ сутки}^{-1}$ ;  $0.3-0.05 \text{ сутки}^{-1}$ ; менее  $0.05 \text{ сутки}^{-1}$ . К числу наиболее легко окисляющихся СПАВ относятся первичные и вторичные алкилсульфаты нормального строения. С увеличением разветвления цепи скорость окисления понижается, и наиболее трудно разрушаются алкилбензолсульфонаты, приготовленные на основе тетрамеров пропилена. При понижении температуры скорость окисления СПАВ уменьшается и при  $0-5$  градусов Цельсия протекает весьма медленно. Наиболее благоприятные для процесса самоочищения от СПАВ нейтральная или слабощелочная среда ( $\text{pH}=7-9$ ). С повышением содержания взвешенных веществ и значительным контактом водной массы с донными отложениями скорость снижения концентрации СПАВ в воде обычно повышается за счет сорбции и соосаждения. При значительном накоплении СПАВ в донных отложениях в аэробных условиях происходит окисление микрофлорой донного ила. В случае анаэробных условий СПАВ могут накапливаться в донных отложениях и становиться источником вторичного загрязнения водоема[18].

Максимальные количества кислорода (БПК), потребляемые  $1 \text{ мг/дм}^3$  различных ПАВ колеблется от 0 до  $1.6 \text{ мг/дм}^3$ . При биохимическом окислении образуются различные промежуточные продукты их распада: спирты, альдегиды, органические кислоты и др. В результате распада СПАВ, содержащих бензольное кольцо, образуются фенолы.

В поверхностных водах СПАВ находятся в растворенном и сорбированном состоянии и в поверхностной пленке воды водного объекта.

Попадая в водоемы и водотоки, СПАВ оказывают значительное влияние на их физико-биологическое состояние, ухудшая кислородный режим и органолептические свойства, и сохраняются там долгое время, так как разлагаются очень медленно. Отрицательным, с гигиенической точки зрения, свойством ПАВ является их высокая пенообразующая способность. Хотя СПАВ не являются высокотоксичными веществами, имеются сведения о косвенном их воздействии на гидробионты. При концентрациях 5-15 мг/дм<sup>3</sup> рыбы теряют слизистый покров, при более высоких концентрациях может наблюдаться кровотечение жабр.

**Неионогенные поверхностно-активные вещества (НПАВ).** Токсическое действие неионогенных поверхностно-активных веществ определяется главным образом неполярной частью молекулы, при этом оно более выражено при наличии в последней ароматического кольца.

**ПДК<sub>в</sub> большинства НПАВ** (препараты ОП-7, ОП-10, ОС-20, оксанол КШ-9, оксанол Л-7, проксамин 385, проксанол 186, синтамин, синтанолы, ВН-7 и др.) **0.1 мг/дм<sup>3</sup>**, **лимитирующий признак вредности — органолептический (пенообразование).** Поскольку указанные соединения имеют один норматив с одним и тем же показателем вредности, при санитарно-химическом контроле можно ограничиваться определением их суммарного содержания.

**Полиакриламид** - твердое аморфное белое или частично прозрачное вещество без запаха, растворимое в воде. Молекулярная масса составляет до 5500000. ПАА используется как флокулянт при осветлении сточных вод, коагулянт в металлургии, флотореагент, диспергатор, загуститель. Он содержится в сточных водах сульфатцеллюлозных заводов и обогатительных фабрик. В воде ПАА постепенно гидролизуеться до аммониевой соли полиакриловой кислоты. ПДК<sub>в</sub> — 2 мг/дм<sup>3</sup> (лимитирующий признак вредности — санитарно-токсикологический), ПДК<sub>вр</sub> — 0.88 мг/дм<sup>3</sup>[20].

**Смолистые вещества.** Некоторые растения вырабатывают сложные по химическому составу смолистые вещества. Наиболее токсичны для рыб и представителей планктона смолистые вещества, выделяемые хвойными породами (сосна, ель). Смолистые вещества поступают в поверхностные воды в результате лесосплава, а также со стоками гидролизной промышленности (переработка непищевого растительного сырья). ПДК<sub>вр</sub> (для смолистых

веществ, вымываемых из хвойных пород древесины) — ниже 2 мг/дм<sup>3</sup> (лимитирующий показатель вредности — токсикологический).

**Хлорорганические соединения.** Хлорорганические соединения относят к суперэкоотоксикантам - чужеродным веществам, которые отличаются уникальной биологической активностью, распространяются в окружающей среде далеко за пределы своего первоначального местонахождения и уже на уровне микропримесей оказывают негативное воздействие на живые организмы. К хлорорганическим соединениям относят полихлорированные диоксины, дибензофураны, бифенилы, а также хлорорганические пестициды. Диоксины хорошо растворимы в органических растворителях и **практически нерастворимы в воде**. Среди других характеристик диоксинов следует указать на их высокую адгезионную способность, в том числе к почве, частичкам золы, донным отложениям, что способствует их накоплению и миграции в виде комплексов с органическими веществами и поступлению в воздух, воду и пищевые продукты.

Однако опасность диоксинов состоит не столько в острой токсичности, сколько в **кумулятивном действии и отдаленных последствиях**. В настоящее время признано недопустимым присутствие диоксинов в продуктах питания, воздухе и питьевой воде. Однако достичь этого при наличии в окружающей среде больших количеств указанных ксенобиотиков практически невозможно. Поэтому санитарно-гигиеническими службами и органами охраны природы большинства развитых стран установлены нормы допустимого поступления диоксинов в организм человека, а также предельно-допустимые концентрации или уровни их содержания в различных средах .

**Хлорированные бифенилы (трихлордифенил, бихлордифенил).** В воду хлорированные бифенилы попадают главным образом за счет сброса промышленных отходов в реки, а также из отбросов судов. Они накапливаются в иловых отложениях водоемов (в воде рек и лиманов содержится 50 - 500 мг/дм<sup>3</sup>). В почву хлорированные бифенилы попадают при использовании ила в качестве удобрения и с полей орошения. Снижение содержания их в почве происходит благодаря испарению и биотрансформации: период полураспада около 5 лет. Хлорированные бифенилы обнаружены во всех объектах окружающей среды и всех звеньях биологических цепей, в частности, яйцах птиц; они весьма устойчивы к воздействию факторов окружающей среды[20].

Хлорированные бифенилы - высокотоксичные соединения, поражающие печень и почки. Их хроническое действие сходно с действием хлорпроизводных нафталина. Они вызывают порфирию: активируют микросомные ферменты печени. С повышением содержания хлора в молекуле хлорбифенилов это последнее свойство усиливается. Хлорбифенилы обладают эмбриотоксическим действием. По-видимому, токсическое действие хлорированных бифенилов связано с образованием высокотоксичных полихлордибензофуранов и полихлордибензодиоксинов. Медленно накапливаются в организме. Хлорированные бифенилы оказывают выраженное влияние на репродуктивную функцию.

**Углеводороды (нефтепродукты).** Нефтепродукты относятся к числу наиболее распространенных и опасных веществ, загрязняющих поверхностные воды. Нефть и продукты ее переработки представляют собой чрезвычайно сложную, непостоянную и разнообразную смесь веществ (низко- и высокомолекулярные предельные, непредельные алифатические, нафтеновые, ароматические углеводороды, кислородные, азотистые, сернистые соединения, а также ненасыщенные гетероциклические соединения типа смол, асфальтенов, ангидридов, асфальтеновых кислот). **Понятие "нефтепродуктов" в гидрохимии условно ограничивается только углеводородной фракцией (алифатические, ароматические, алициклические углеводороды).**

Большие количества нефтепродуктов поступают в поверхностные воды при перевозке нефти водным путем, со сточными водами предприятий нефтедобывающей, нефтеперерабатывающей, химической, металлургической и других отраслей промышленности, с хозяйственно-бытовыми водами. Некоторые количества углеводородов поступают в воду в результате прижизненных выделений растительными и животными организмами, а также их посмертного разложения.

В результате протекающих в водоеме процессов испарения, сорбции, биохимического и химического окисления концентрация нефтепродуктов может существенно снижаться, при этом значительным изменениям может подвергаться их химический состав. Наиболее устойчивы ароматические углеводороды, наименее — н-алканы.

Нефтепродукты находятся в различных миграционных формах, растворенной, эмульгированной, сорбированной на твердых частицах взвесей и донных отложений, в виде пленки на поверхности воды. Обычно в момент

поступления масса нефтепродуктов сосредоточена в пленке. По мере удаления от источника загрязнения происходит перераспределение между основными формами миграции, направленное в сторону повышения доли растворенных, эмульгированных, сорбированных нефтепродуктов. Количественное соотношение этих форм определяется комплексом факторов, важнейшими из которых являются условия поступления нефтепродуктов в водный объект, расстояние от места сброса, скорость течения и перемешивания водных масс, характер и степень загрязненности природных вод, а также состав нефтепродуктов, их вязкость, растворимость, плотность, температура кипения компонентов. При санитарно-химическом контроле определяют, как правило, сумму растворенных, эмульгированных и сорбированных форм нефти.

Содержание нефтепродуктов в речных, озерных, морских, подземных водах и атмосферных осадках колеблется в довольно широких пределах и обычно составляет сотые и десятые доли миллиграмма на литр. В незагрязненных нефтепродуктами водных объектах концентрация естественных углеводородов может колебаться в морских водах от 0.01 до 0.10 мг/дм<sup>3</sup> и выше, в речных и озерных водах от 0.01 до 0.20 мг/дм<sup>3</sup>, иногда достигая 1-1.5 мг/дм<sup>3</sup>. Содержание естественных углеводородов определяется трофическим статусом водоема и в значительной мере зависит от биологической ситуации в водоеме[20].

Неблагоприятное воздействие нефтепродуктов сказывается различными способами на организм человека, животный мир, водную растительность, физическое, химическое и биологическое состояние водоема. Входящие в состав нефтепродуктов низкомолекулярные алифатические, нафтеновые и особенно ароматические углеводороды оказывают токсическое и в некоторой степени наркотическое воздействие на организм, поражая сердечно-сосудистую и нервную системы. Наибольшую опасность представляют полициклические конденсированные углеводороды типа 3,4-бензапирена, обладающие канцерогенными свойствами. Нефтепродукты обволакивают оперение птиц, поверхность тела и органы других гидробионтов, вызывая заболевания и гибель.

Отрицательное влияние нефтепродуктов, особенно в концентрациях **0.001-10 мг/дм<sup>3</sup>**, и присутствие их в виде пленки сказывается и на развитии высшей водной растительности и микрофитов. В присутствии

нефтепродуктов вода приобретает специфический вкус и запах, изменяется ее цвет, рН среды, ухудшается газообмен с атмосферой. Предельно допустимая концентрация нефтепродуктов в водоемах общесанитарного пользования равна 0.3 мг/дм<sup>3</sup>, в рыбохозяйственных водоемах - 0.05 мг/дм<sup>3</sup>. Присутствие канцерогенных углеводородов в воде недопустимо.

**Алюминий.** Источники поступления алюминия в природные воды:

1. частичное растворение глин и алюмосиликатов;
2. атмосферные осадки;
3. сточные воды различных производств.

В природных водах алюминий присутствует в ионной, коллоидной и взвешенной формах. Миграционная способность невысокая. Образует довольно устойчивые комплексы, в том числе органоминеральные, находящиеся в воде в растворенном или коллоидном состоянии.

Одним из распространенных соединений алюминия является боксит —  $Al(OH)_3$ . Растворимость его является функцией рН. При низких значениях рН < 4.5 в растворе преобладают ионы  $Al^{3+}$ , при рН = 5-6 в растворе преобладают ионы  $Al(OH)_2^+$ , при рН > 7 в растворе преобладают ионы  $Al(OH)_4^-$ . Концентрация алюминия в поверхностных водах обычно колеблется в пределах  $n \cdot 10^{-2}$  —  $n \cdot 10^{-1}$  мг/дм<sup>3</sup>, в некоторых кислых водах иногда достигает нескольких граммов в 1 дм<sup>3</sup>. Ионы алюминия обладают токсичностью по отношению к многим видам водных живых организмов и человеку. ПДК<sub>в</sub> составляет 0.5 мг/дм<sup>3</sup> [18].

**Тяжелые металлы.** Термин тяжелые металлы, характеризующий широкую группу загрязняющих веществ, получил в последнее время значительное распространение. В различных научных и прикладных работах авторы по-разному трактуют значение этого понятия. В связи с этим количество элементов, относимых к группе тяжелых металлов, изменяется в широких пределах. В качестве критериев принадлежности используются многочисленные характеристики: атомная масса, плотность, токсичность, распространенность в природной среде, степень вовлеченности в природные и техногенные циклы. В некоторых случаях под определение тяжелых металлов попадают элементы, относящиеся к хрупким (например, висмут) или металлоидам (например, мышьяк).

В работах, посвященных проблемам загрязнения окружающей природной среды и экологического мониторинга, на сегодняшний день к **тяжелым металлам** относят более 40 металлов периодической системы Д.И. Менделеева с атомной массой свыше 50 атомных единиц: **V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Cd, Sn, Hg, Pb, Bi** и др. При этом немаловажную роль в категорировании тяжелых металлов играют следующие условия: их высокая токсичность для живых организмов в относительно низких концентрациях, а также способность к биоаккумуляции и биомагнификации. Практически все металлы, попадающие под это определение (за исключением свинца, ртути, кадмия и висмута, биологическая роль которых на настоящий момент не ясна), активно участвуют в биологических процессах, входят в состав многих ферментов. По классификации Н.Реймерса, тяжелыми следует считать металлы с плотностью более 8 г/см<sup>3</sup>. Таким образом, к тяжелым металлам относятся **Pb, Cu, Zn, Ni, Cd, Co, Sb, Sn, Bi, Hg**.

Формально определению **тяжелые металлы** соответствует большое количество элементов. Однако, по мнению исследователей, занятых практической деятельностью, связанной с организацией наблюдений за состоянием и загрязнением окружающей среды, соединения этих элементов далеко не равнозначны как загрязняющие вещества. Поэтому во многих работах происходит сужение рамок группы тяжелых металлов, в соответствии с критериями приоритетности, обусловленными направлением и спецификой работ. Так, в ставших уже классическими работах Ю.А. Израэля в перечне химических веществ, подлежащих определению в природных средах на фоновых станциях в биосферных заповедниках, в разделе **тяжелые металлы** поименованы **Pb, Hg, Cd, As**. С другой стороны, согласно решению Целевой группы по выбросам тяжелых металлов, работающей под эгидой Европейской Экономической Комиссии ООН и занимающейся сбором и анализом информации о выбросах загрязняющих веществ в европейских странах, только **Zn, As, Se и Sb** были отнесены к **тяжелым металлам**. По определению Н. Реймерса отдельно от тяжелых металлов стоят благородные и редкие металлы, соответственно, остаются **только Pb, Cu, Zn, Ni, Cd, Co, Sb, Sn, Bi, Hg**. В прикладных работах к числу тяжелых металлов чаще всего добавляют **Pt, Ag, W, Fe, Au, Mn**[18].

Ионы металлов являются неизменными компонентами природных водоемов. В зависимости от условий среды (рН, окислительно-восстановительный потенциал, наличие лигандов) они существуют в разных степенях окисления и входят в состав разнообразных неорганических и металлорганических соединений, которые могут быть истинно растворенными, коллоидно-дисперсными или входить в состав минеральных и органических взвесей.

Истинно растворенные формы металлов, в свою очередь, весьма разнообразны, что связано с процессами гидролиза, гидролитической полимеризации (образованием полиядерных гидроксокомплексов) и комплексообразования с различными лигандами. Соответственно, как каталитические свойства металлов, так и доступность для водных микроорганизмов зависят от форм существования их в водной экосистеме.

Многие металлы образуют довольно прочные комплексы с органикой; эти комплексы являются одной из важнейших форм миграции элементов в природных водах. Большинство органических комплексов образуются по хелатному циклу и являются устойчивыми. Комплексы, образуемые почвенными кислотами с солями железа, алюминия, титана, урана, ванадия, меди, молибдена и других тяжелых металлов, относительно хорошо растворимы в условиях нейтральной, слабокислой и слабощелочной сред. Поэтому металлорганические комплексы способны мигрировать в природных водах на весьма значительные расстояния. Особенно важно это для маломинерализованных и в первую очередь поверхностных вод, в которых образование других комплексов невозможно.

Для понимания факторов, которые регулируют концентрацию металла в природных водах, их химическую реакционную способность, биологическую доступность и токсичность, необходимо знать не только валовое содержание, но и долю свободных и связанных форм металла.

Переход металлов в водной среде в металлокомплексную форму имеет три следствия:

1. может происходить увеличение суммарной концентрации ионов металла за счет перехода его в раствор из донных отложений;
2. мембранная проницаемость комплексных ионов может существенно отличаться от проницаемости гидратированных ионов;
3. токсичность металла в результате комплексообразования может сильно измениться.

Так, хелатные формы **Cu**, **Cd**, **Hg** менее токсичны, нежели свободные ионы. Для понимания факторов, которые регулируют концентрацию металла в природных водах, их химическую реакционную способность, биологическую доступность и токсичность, необходимо знать не только валовое содержание, но и долю связанных и свободных форм.

Источниками загрязнения вод тяжелыми металлами служат сточные воды гальванических цехов, предприятий горнодобывающей, черной и цветной металлургии, машиностроительных заводов. Тяжелые металлы входят в

состав удобрений и пестицидов и могут попадать в водоемы вместе со стоком с сельскохозяйственных угодий.

Повышение концентрации тяжелых металлов в природных водах часто связано с другими видами загрязнения, например, с закислением. Выпадение кислотных осадков способствует снижению значения pH и переходу металлов из сорбированного на минеральных и органических веществах состояния в свободное.

**Железо.** Главными источниками соединений железа в поверхностных водах являются процессы химического выветривания горных пород, сопровождающиеся их механическим разрушением и растворением. В процессе взаимодействия с содержащимися в природных водах минеральными и органическими веществами образуется сложный комплекс соединений железа, находящихся в воде в растворенном, коллоидном и взвешенном состоянии. Значительные количества железа поступают с подземным стоком и со сточными водами предприятий металлургической, металлообрабатывающей, текстильной, лакокрасочной промышленности и с сельскохозяйственными стоками.

Фазовые равновесия зависят от химического состава вод, pH, Eh и в некоторой степени от температуры. В рутинном анализе во *взвешенную форму* выделяют частицы с размером более 0.45 мк. Она представляет собой преимущественно железосодержащие минералы, гидрат оксида железа и соединения железа, сорбированные на взвесах. Истинно растворенную и коллоидную форму обычно рассматривают совместно. *Растворенное железо* представлено соединениями, находящимися в ионной форме, в виде гидроксокомплекса и комплексов с растворенными неорганическими и органическими веществами природных вод. В ионной форме мигрирует главным образом Fe(II), а Fe(III) в отсутствие комплексообразующих веществ может в значительных количествах находиться в растворенном состоянии. Железо обнаруживается в основном в водах с низкими значениями Eh.

В результате химического и биохимического (при участии железобактерий) окисления Fe(II) переходит в Fe(III), который, гидролизуясь, выпадает в осадок в виде Fe(OH)<sub>3</sub>. Как для Fe(II), так и для Fe(III) характерна склонность к образованию гидроксокомплексов типа [Fe(OH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, [Fe<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup>, [Fe(OH)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, [Fe<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>, [Fe(OH)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> и других, сосуществующих в растворе в разных концентрациях в зависимости от pH и в целом определяющих состояние системы железо-гидроксил. Основной формой нахождения Fe(III) в поверхностных водах являются комплексные

соединения его с растворенными неорганическими и органическими соединениями, главным образом гумусовыми веществами. При  $pH = 8.0$  основной формой является  $Fe(OH)_3$ . Коллоидная форма железа наименее изучена, она представляет собой гидрат оксида железа  $Fe(OH)_3$  и комплексы с органическими веществами. Содержание железа в поверхностных водах суши составляет десятые доли миллиграмма, вблизи болот - единицы миллиграммов. Повышенное содержание железа наблюдается в болотных водах, в которых оно находится в виде комплексов с солями гуминовых кислот - гуматами. Наибольшие концентрации железа (до нескольких десятков и сотен миллиграммов в  $1 \text{ дм}^3$ ) наблюдаются в подземных водах с низкими значениями  $pH$  [18].

Являясь биологически активным элементом, железо в определенной степени влияет на интенсивность развития фитопланктона и качественный состав микрофлоры в водоеме.

Концентрация железа подвержена заметным сезонным колебаниям. Обычно в водоемах с высокой биологической продуктивностью в период летней и зимней стагнации заметно увеличение концентрации железа в придонных слоях воды. Осенне-весеннее перемешивание водных масс (гомотермия) сопровождается окислением  $Fe(II)$  в  $Fe(III)$  и выпадением последнего в виде  $Fe(OH)_3$ . Содержание железа в воде выше  $1-2 \text{ мг Fe/л}$  значительно ухудшает органолептические свойства, придавая ей неприятный вяжущий вкус, и делает воду малопригодной для использования в технических целях. ПДК<sub>в</sub> железа составляет  $0.3 \text{ мг Fe/дм}^3$  (лимитирующий показатель вредности — органолептический), ПДК<sub>вр</sub> для железа -  $0.1 \text{ мг/дм}^3$  [18].

### ГЛАВА 3. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ РАСХОДА КОАГУЛЯНТА ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Определение оптимальных условий коагуляции примесей воды является одной из важных технологических задач в практике водоочистки. Это достигается введением требуемой дозы коагулянта, соответствующей параметрам обрабатываемой суспензии и заданному эффекту очистки. Отклонение значений вводимой дозы коагулянта от оптимальных как в большую, так и в меньшую сторону, вызывает ухудшение качества коагулянта приводит к неполной астабилизации, большее сверх

оптимальной – к рестабиллизации частиц загрязнений [34]. Рассмотрим процессы, протекающие при коагуляции примесей воды.

## 2.1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ, ПРОТЕКАЮЩИЕ ПРИ КОАГУЛЯЦИИ ПРИМЕСЕЙ ВОДЫ.

Коагуляция как процесс, обеспечивающий дестабилизацию и агрегацию частиц дисперсной фазы, сопровождается сложными физико-химическими превращениями. Причинами агрегативной устойчивости дисперсных частиц является одноименный заряд или (и) наличие развитой гидратной оболочки. Сближению частиц на достаточно малое расстояние препятствуют силы электростатического отталкивания и расклинивающие давление. Поверхностный заряд частиц образуется в результате:

- наличия внутри кристаллической решетки частиц дисперсной фазы дефектов (изоморфное замещение). Это явление можно наблюдать у глинистых минералов [67].

- ионизация полярных групп, расположенных у поверхности частиц. Так, например, белки имеют свободные карбоксильные (-COOH) и аминогруппы  $\text{NH}_3^+$ . В зависимости от значений pH среды белковый коллоид может приобретать отрицательный или положительный заряд [68].

- избирательной адсорбции ионов, способных достраивать кристаллическую решетку данного вещества [69].

Наличие поверхностного заряда обуславливает образование двойного электрического слоя вокруг частиц, препятствующих их сближению и слипанию. Наиболее признанной теорией о строении двойного электрического слоя является теория Штерна. Согласно этой теории ионы противоположного знака, притягиваемых к поверхности под действием электростатических и адсорбционных сил. По мере удаления от поверхности

частицы плотность ионов противоположного знака снижается вследствие ослабления сил электростатического притяжения. На этом промежутке различают плотный и размытый (диффузный) слой противоионов. На участке плотного слоя наблюдается линейное падение электрического потенциала. Размытый слой часто называют диффузным, где происходит постоянный обмен ионов из раствора. При относительном перемещении мицеллы под действием внешних сил обычной граница скольжения находится в диффузном слое, потенциал на этой границе называют электрокинетическим или дзета-потенциалом.

По современным представлениям снижение заряда частиц при введении электролитов происходит из-за:

- сжатия двойного слоя за счет повышения концентрации ионов противоположного знака в растворе (концентрационная коагуляция);
- избирательной адсорбции ионов противоположного знака к поверхности частиц (нейтрализационная коагуляция).

При коагуляции слабо заряженных частиц ( $\varphi_0 < 50$  мВ) процесс снижения агрегативной устойчивости определяются адсорбционными явлениями, а сильно заряженных – сжатием двойного электрического слоя [69].

Критическое значение  $\varphi_0$  - потенциала, при котором исчезает энергетический барьер за счет преимущественной адсорбции противоионов добавленного электролита в условиях коагуляции слабо заряженных частиц может быть определено по уравнению [67]:

$$\varphi_{0 \text{ крит}} = \sqrt{C \frac{A\theta}{\varepsilon}} \quad (2.1)$$

где  $C$  – константа;

$A$  – постоянная вандервальского притяжения;

$\varepsilon$  - диэлектрическая проницаемость раствора;

$1/\theta$  - толщина диффузных слоев ионов.

В условиях сильнозаряженных частиц, когда коагуляция протекает преимущественно по нейтрализационному механизму, необходимая концентрация электролита для исчезновения энергетического барьера может быть определена по уравнению Б.В.Дерягина и Л.Д.Ландау [70]:

$$\gamma = C \frac{\varepsilon^3 \kappa T}{A^2 e^6 Z^6} \quad (2.2)$$

где  $C$  – константа, мало зависящая от асимметрии электролита, то есть от отношения зарядов катиона и аниона.

Результаты экспериментального определения порога коагуляции свидетельствуют, что они хорошо согласуются с теоретически подсчитанными при коагуляция электролитами с одно и двухвалентными ионами [69].

В реальных системах снижение агрегативной устойчивости дисперсных частиц чаще всего может протекать по обоим – концентрационному и нейтрализационному механизмам [69]. Поэтому вычисление требуемого количества коагулянта весьма затруднительно

Требуемая доза коагулянта связана с устойчивостью дисперсных систем, то есть взаимодействием частиц дисперсной фазы между собой. Это взаимодействие определяется соотношением сил притяжения и отталкивания. Наибольшее признание и распространение получила теория,

учитывающая электростатическую составляющую расклинивающего давления и энергию молекулярного притяжения. Согласно этой теории коагуляции, созданной Б.И.Дерягиным, Л.Д.Ландау, Фервеем и Овербеком (сокращенно ДЛФО) общая энергия взаимодействия суммирования энергий молекулярного притяжения  $\langle U_m \rangle$  и электростатического отталкивания  $\langle U_i \rangle$ .

Энергия взаимного притяжения двух сферических частиц определяется по уравнению [34]:

$$U_m = -\beta \frac{A}{6} \left[ \frac{2r^2}{L^2 - 4r^2} + \frac{2r^2}{L^2} + \ln \frac{L^2 - 4r^2}{L^2} \right] \quad (2.3)$$

где  $A$ -константа Гамакера;

$r$ -радиус частиц;

$L$ -расстояние между центрами частиц;

$\beta$ -поправочный коэффициент на эффект электромагнитного запаздывания.

Энергия электростатического отталкивания двух сферических частиц может быть определена по уравнениям [34]:

$$U_i = \frac{Z}{r^2} L \langle U_0, \chi L^1 \rangle, \text{ при } 0 \leq \chi L^1 \leq 3 \quad (2.4)$$

$$U_i = \frac{\epsilon r \varphi_0}{2} \ln \left[ 1 + \exp \langle U^1 \rangle \right] \text{ при } \chi L^2 > 3 \quad (2.5)$$

где  $L$ -размерный параметр, зависящий от  $U_0$  и  $\chi L^1$ ;

$U_0 = eZ\varphi_0 / \langle kT \rangle$ -безразмерный потенциал поверхности;

$\chi$ -величина, обратная дебаевскому радиусу двойного слоя;

$\varepsilon$  -диэлектрическая проницаемость воды;

$\varphi_0$  -потенциал поверхности частицы;

$e$  -заряд электрона;

$K$  -константа Больцмана;

$T$  -абсолютная температура;

$Z$  -валентность коагулирующих ионов.

При малых расстояниях между частицами энергию молекулярного притяжения можно определить по уравнению [68]:

$$U_m = -A \frac{r}{12L^3} \quad (2.6)$$

Результирующая потенциальная кривая, изображающая энергию взаимодействия  $\langle U \rangle$  частиц, характеризуется наличием двух потенциальных ям, так называемых дальнего  $\langle U_{minII} \rangle$  и ближнего  $\langle U_{minI} \rangle$  минимумов энергии. Между названными минимумами находится так называемый максимум  $\langle U_{max} \rangle$ , являющийся энергетическим барьером сближению и слипанию (агрегации) частиц. Глубина ближнего (первичного) минимума во много раз превышает глубину вторичного [34]. Это явление объясняется тем, что силы электростатического отталкивания убывают по экспоненциальному закону (уравнение 2.5), а силы молекулярного притяжения – по степенному закону (уравнение 2.3). вероятность сближения частиц до ближнего минимума ничтожно мала. К тому же наличие развитой гидратной оболочки препятствует их сближению на уровне ближнего минимума. Е.Д.Бабенковым [34] на основе теоретических и экспериментальных исследований показана возможность коагуляции частиц продуктами гидролиза коагулянта в  $U_{minII}$

Очевидно, малая прочность и способность к тиксотропному восстановлению коагуляционных структур свидетельствует о фиксации частиц на дальнем минимуме.

Анализ уравнений (2.5) и (2.6) показывает, что при достаточно малых расстояниях между частицами силы отталкивания и притяжения пропорциональны радиусу частиц в первой степени, следовательно, требуемая концентрация электролита для уравнивания этих сил на зависит от размера частиц, что не всегда подтверждается экспериментов [34]. Нельзя согласиться с мнением некоторых исследователи [34] о том, что определение оптимальной дозы коагулянта, основанной на классической модели двойного электрического слоя, подразумевает независимость энергии взаимодействия между частицами от концентрации дисперсной фазы. Результирующая энергия между частицами зависит от расстояния, на которое они сближены, которое в свою очередь связано с концентрацией, размером частиц и плотностью дисперсной фазы.

По современным представлениям в отличие от электролитной коагуляции, где дестабилизация частиц происходит вследствие нейтрализации их заряда ионами, коагуляция гидролизующими коагулянтами сопровождается образованием новой твердой фазы – продуктов гидролиза коагулянтов (ПГК), обладающей специфическими свойствами.

При гидролизе минеральных коагулянтов ( $Al_2(SO_4)_3$ ,  $FeCl_3$  и т.д.) наряду с образованием гидроксидов металлов могут образовываться более сложные соединения несущие положительный, отрицательный или нейтральный заряды и обладающие различной коагулирующей способностью по сравнению  $Al(OH)_3$  или  $Fe(OH)_3$ . Образованию гидрохсокомплексов предшествует фаза образования аквакомплексов.

Исследованиями установлено, что при гидролиза сульфата алюминия наиболее вероятно образование оксисульфатов, количество которых в основном контролируется значением рН [71]. Это же относится и к железосодержащим коагулянтам. В результате конденсации простых продуктов гидролиза в условиях пресыщения раствора возникают полиядерные гидрооксидные соединения, обладающих гораздо большей коагулирующей способностью, чем катионы. Увеличение рН от 4 до 7 приводит к росту степени полимеризации гидрооксокомплексов алюминия по схеме [34]:



В кислой среде, по мнению Brosset'a вероятно образование  $Al(OH)_2Al^{3+}$ , а в щелочной  $[Al(OH)_2]OH^{n-}$ . Потенциометрические исследования позволили установить, что в продуктах гидролиза отношение  $[OH^-] : [Al^{3+}]$  равно 2,5, которому соответствует образование гидрооксокомплекса  $Al_6(OH)_{18}^{3+}$ .

На этом не исчерпывается роль химических взаимодействий при коагуляции. Имеются данные о том, что коагуляция может протекать посредством водородных мостиков, возникающих между ОН-группами гидрооксокомплексов и кварцевых частиц подобно механизму флокуляции. На процесс и кинетику образования ПГК оказывают влияние примеси воды, подлежащие удалению. Сами продукты гидролиза коагулянтов преимущественно выделяются на гетерогенных частицах примесей [71].

Таким образом, процесс коагуляции гидролизующими коагулянтами сопровождается сложными физико-химическими превращениями. На оптимальную дозу коагулянта оказывают влияние много факторов. Влияние отдельных факторов сводится к образованию различных коагулирующих свойств у ПГК. В свете сказанного требуемое количество продуктов

гидролиза, а равно и количество вводимого коагулянта, видимо, является сложной функцией различных факторов. Рассмотрим наиболее часто встречающиеся факторы, их влияние на оптимальную дозу коагулянта и процесс в целом.

### 3.2. АНАЛИЗ ФАКТОРОВ, ВЛИЯЮЩИХ НА ОПТИМАЛЬНУЮ ДОЗУ КОАГУЛЯНТА

Оптимальная доза коагулянта зависит от множества факторов, одновременный учет которых в практике водоочистки не представляется в настоящее время возможным. В этой связи нашло широкое распространение регулирование дозы коагулянта по одному или нескольким параметрам. Зависимость оптимальной дозы от определенных факторов устанавливается методами линейного и нелинейного регрессионного анализа результатов многолетних наблюдений.

Коагуляция гидролизующими коагулянтами основана на образовании нерастворимых гидроксидов металлов противоположного знака по отношению к удаляемым частицам. Растворимость этих гидроксидов в основном определяется рН среды. О наличии тесной связи между дозой коагулянта и рН отмечается в работах [39,72]. В зависимости от рН, McCooke [73] разбил на 4 зоны стабильности: зона деленной коагуляции, зона стабильности, зона быстрой коагуляции и зона отсутствия коагуляции.

Анализируя константы равновесия реакции гидролиза солей алюминия при различных значениях рН, можно сделать вывод, что растворимость гидроксидов алюминия при  $\text{pH} < 7$  прямо пропорциональна третьей степени, а при  $\text{pH} > 7$  обратно пропорциональна первой степени концентрации водородных ионов. Изoeлектрическая область для гидроксида алюминия, отвечающая минимальной растворимости, соответствует  $\text{pH} = 6,5 \div 7,8$

[42,127]. Начало осаждения и растворения при этом происходит при значениях рН  $3 \div 4,5$  и  $7,8 \div 10$  соответственно.

Для коагулянтов, имеющих одинаковые катионы, значение рН, при котором ПГК имеют минимальную растворимость, прежде всего зависит от валентности анионов, входящего в состав коагулянта. Так, по данным [34] для  $FeCl_3$  эта величина равна 7,0 для  $Fe_2(SO_4)_3$ -6,2, для  $FeSO_4$  -9,5.

На оптимальные значения рН гидроксидов алюминия и железа могут оказывать влияние солевой состав, температура и т.п. Заметное влияние оказывает на коагуляцию концентрация отдельных анионов, особенно тех, которые входят в состав коагулянтов. Анионный состав влияет сильнее на коагуляцию солями алюминия, чем железа; применение смешанных коагулянтов снижает чувствительность последних к анионному составу воды по сравнению с индивидуальными коагулянтами [69].

Действие ионов  $Cl^-$  на процесс коагуляции примесей имеет место при высоких его концентрациях (до 2000 мг/л). Согласно выводам И.Т.Гороновского ионы  $Cl^-$  при высоких рН оказываются сенсибилизирующее, а при низких- стабилизирующее действие. Максимальная скорость коагуляции в случае зелей из  $AlCl_3$  и  $FeCl_3$ , наблюдается при высоких концентрациях ионов  $Cl^-$  и  $HCO_3^-$ , а для  $Al_2(SO_4)_3$  и  $Fe_2(SO_4)_3$  при примерно равных концентрациях  $Cl^-$ ,  $HCO_3^-$  и  $SO_4^{2-}$ . При чрезмерно высоких концентрациях  $Cl^-$  и  $SO_4^{2-}$  и низких рН коагуляция не наступает [75].

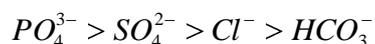
По мнению [74], влияние  $NO_3^-$  на процесс коагуляции наблюдается только при высокой его концентрации. Сильное действие анионов  $NO_3^-$  установлено при контактной коагуляции.

Ионы  $SO_4^{2-}$  способны образовывать комплексные соединения с ионами алюминия, но при повышении  $SO_4^{2-}$  снижается. По [72], при  $pH < 6,5$

улучшение коагуляции за счет повышения концентрации ионов  $SO_4^{2-}$  происходит потому, что они являются противоионами по отношению к положительно заряженным коллоидам. А по мнению [56], этому способствует образование комплексов:  $Al(OH)_3SO_4$  и  $Al_2(OH)_4SO_4$ , которые обладают большей сорбционной емкостью, чем  $Al(OH)_3$ . При концентрациях  $SO_4^{2-}$  более 240 мг/л оптимальная зона pH при коагуляции  $Al_2(OH)_4SO_4$  сдвигается в кислую сторону. Так, при добавлении 36 мг-экв/л изоэлектрическая точка продуктов гидролиза алюминия сдвигается примерно на одну единицу [34]. По мере увеличения их концентрации требуемая доза алюмината натрия снижается и принимает минимальное значение при pH 5,5÷7,5 [72]. При коагуляции  $AlCl_3$  и  $FeCl_3$  снижение дозы коагулянта за счет добавления ионов  $SO_4^{2-}$  имеет место при pH<7.

Аналогично ионам  $SO_4^{2-}$ , но более сильное действие на процесс коагуляции оказывают ионы  $PO_4^{3-}$ , что согласно [74] связано с их способностью образовывать с алюминием нерастворимые соединения, которые легко выпадают в осадок. По мере увеличения концентрации  $PO_4^{3-}$  происходит сдвиг оптимальных значений pH в кислую сторону, без расширения диапазона. Доза коагулянта, необходимая для удаления  $PO_4^{3-}$ , в основном, зависит от его концентрации, причем другие компоненты не оказывают заметного влияния. В кислых растворах наиболее устойчивым соединением, образующимся при коагуляции сульфатом алюминия и присутствии ортофосфатов является  $Al_3(OH)_4(PO_4)_2$ . При увеличении значений pH до 6,0 происходит гидролиз этой соли с образованием  $Al(OH)_3$  и адсорбированного на его поверхности  $AlPO_4$ . В результате повышения концентрации  $PO_4^{3-}$  возможно образование  $Na_3Al_5(PO_4)_6$  который при увеличении значения pH распадается до  $Al(PO_4)_2$ .

Снижение коагулирующей способности продуктов гидролиза алюминия изменяется примерно в том же ряду, в котором эти анионы изменяют суммарную энтропию воды:



Теорию для объяснения влияния анионов на оптимальное значение рН при коагуляции сульфатом алюминия с учетом валентности и способности анионов образовывать соединения с алюминием разработали в 1946 г. Основные положения этой теории состоят в следующем:

1. Если анион, присутствующий в воде, может образовывать прочную координационную связь с алюминием и не замещается гидрооксидионами, то оптимальное значение рН будет резко снижаться с повышением концентрации этих анионов.

2. Если анион образует прочную связь с алюминием, но может замещаться гидрооксидионом, то оптимальное значение рН повышается с увеличением валентности анионов.

3. Если анион образует слабую связь с алюминием, то оказывает слабое действие на оптимальное значение рН в сильноокислых средах.

В случае анионов, образующих прочную координационную связь с катионами коагулянта, химическое равновесие является более важным, чем сжатие двойного электрического слоя посредством промежуточных соединений. Анионы же, образующие слабую связь, оказывают противоположное действие.

Влияние катионов на коагуляцию примесей воды намного слабее, чем анионов. Добавление кальция и магния способствует уменьшению дозы коагулянта при высоких значениях рН. Влияние кальция при высоких концентрациях ионов  $SO_4^{2-}$  И.Т.Гороновский [75] объясняет формированием  $CaSO_4$  в адсорбционных слоях коллоидных мицелл, которые являются на

центрами зародышеобразования при коагуляции. Влияние катионов на коагуляцию глинистых суспензий при  $pH < 7$  уменьшается в ряду  $Ca^{2+} > Mg^{2+} > Na^+$ , а при  $pH > 7$   $Mg^{2+} > Ca^{2+} > Na^+$ .

Таким образом, эффект действия анионов и катионов на оптимальное значение  $pH$  коагуляции объясняется их способностью вступления в координированную связь с катионами коагулянта и образованием гидрооксикомплексов, осаждающихся при более низких  $pH$ , чем гидроксид алюминия, а на оптимальную дозу коагулянта тем, что анионы, входя в состав продуктов гидролиза коагулянтов, придают им различные дестабилизирующие свойства.

На оптимальную дозу коагулянта оказывают влияние и физические показатели воды, связанные с температурой. Так, при понижении температуры с  $30^{\circ}$  до  $1^{\circ}C$  вязкость воды увеличивается более чем в два раза, а плотность незначительно. Требуемую дозу коагулянта для достижения одинакового эффекта осветления, при коагуляции глинистой суспензии (300 мг/л) не обходимо было увеличить вдвое, а при концентрации 25 мг/л и температурах 20 и  $2^{\circ}C$  – на 25%. Ухудшение коагуляции при низких температурах по мнению И.Т.Гороновского [75] вызвано повышенной гидратацией частиц при низких температурах, приходящих к снижению числа эффективных соударений, что доказывается увеличением объема осадка при низких температурах.

Статическая обработка данных позволила установить зависимость оптимальной дозы коагулянта  $Al_2(SO_4)_3$  от некоторых вышеупомянутых факторов для:

- высокоцветной днепровской воды [67]:

$$D_k = 0,9Ц + 13,6Щ - 0,4Т - 0,9Сl + 4$$

- высокоомутной воды р.Москвы [67]:

$$D_k^1 = 20,6 + 0,004M + 0,5Щ - 0,0007T - 1,76pH$$

где  $D_k$  и  $D_k^1$  -доза очищенного сернокислого алюминия, мг/л товарного продукта и мг/л  $Al_2O_3$  соответственно;

$Щ$  -цветность воды, град;

$M$  -мутность, мг/л;

$T$  -температура воды, °С

$Щ$  -щелочность воды, мг-экв/л

Однако, выведенные эмпирические уравнения не отражают механизма явлений, протекающих при коагуляции примесей воды и пригодны только для частного случая, то есть для воды определенного источника водоснабжения (или в определенный период).

С увеличением содержания взвешенных веществ требуемая доза коагулянта, обычно растет. Однако этот рост не подчиняется линейному закону. Наиболее удовлетворительно характер зависимости оптимальной дозы коагулянта от концентрации взвешенных веществ может быть описан степенной функцией следующего вида [34]:

$$D = K \cdot C_g^m \quad (2.9)$$

где  $D$  -оптимальная доза коагулянта, мг/л;

$C_g^m$  -концентрация взвешенных веществ, мг/л;

$K$  и  $m$  -эмпирические коэффициенты.

Степенной характер зависимости оптимальной дозы коагулянта от концентрации примесей получен также при электролитическом

коагулировании, при реагентном умягчении воды, а также при замене концентрации примесей “ $C_e$ ” на цветность [67] и удельную поверхность частиц [34] или суммарный заряд частиц определенного методом «коллоидного титрования». По мнению [34], уравнение (2.9) справедливо только для высоких концентраций взвешенных веществ (более 100-200 мг/л)

Обработка результатов исследований многих авторов, выполненных Е.Д.Бабенковым [34], показала что при концентрации взвешенных веществ более 100-200 мг/л коэффициент “ $K$ ” колеблется от 1,0 до 10,0 а показатель степени “ $m$ ” может достигать 1,0 то есть зависимость между оптимальной дозой коагулянта и концентрацией взвешенных веществ выражена линейной функцией.

По мнению Е.Д.Бабенкова [34], оптимальная доза коагулянта складывается из двух величин:  $D_1$  - обеспечивающий обвалакивание частиц загрязнений ПГК, и  $D_2$  - дополнительное количество коагулянта для поддержания равновесного состояния процесса.

$$D = D_1 + D_2 = K_1 C_e C_a + k C_e^2 + K_2 (C_a + k C_e)^2, \quad (2.10)$$

где  $C_a$  и  $C_e$  -концентрация продуктов гидролиза коагулянтов и загрязнений;

$K_1$  и  $K_2$  -коэффициенты;

$k$  -коэффициент, характеризующий среднестатическое соотношение размеров частиц загрязнений и продуктов гидролиза коагулянтов.

Согласно уравнению (2.10) связь оптимальной дозы коагулянта концентрации взвешенных веществ характеризуется зависимостью у образной формы [34]. Минимум дозы коагулянта отвечает некоторой критической концентрации взвешенных веществ. При коагуляции

монтмориллонитовой и каолиновой взвеси критическая концентрация взвешенных веществ находится в пределах 30-50 мг/л(рис.2.1.). Практическое использование уравнения (2.10) для определения оптимальных расходов коагулянтов затруднено.

Дисперсность удаляемых примесей оказывает существенное влияние на оптимальную дозу коагулянта. В качестве управляющего параметра здесь выступает диаметр частиц или их удельная поверхность. Изменение размера коагулируемых частиц от 1,0 до 10,0 мкм приводит к увеличению значения  $U_{\min II}$  с 3,0 до 33 кг. По мнению исследователей [76], дисперсность удаляемых примесей оказывает влияние на характер коагуляции. Так, при диаметре полистирольных латексов менее 1000 Å характера необратимая коагуляция, то есть фиксация частиц происходит в  $U_{\min I}$ , а при  $d > 1000$  Å-в  $U_{\min I}$  и  $U_{\min II}$ .

Однако, мнения исследователей о характера влияния дисперсности примесей на дозу коагулянта расходятся. Е.Д.Бабенков [34] считает, что при высоких концентрациях дисперсной фазы, когда  $C_e > C_{кр}$ , увеличение дисперсности примесей приводит к росту дозы коагулянта, а при  $C_e < C_{кр}$ , наоборот, к его снижению. В первом случае требуемая доза коагулянта пропорциональна 0,5÷1,0 степени диаметра частиц, в втором – 6,0 степени. Однако, по мнению С.С.Воюцкого [69], при низких концентрациях суспензии энергетический барьер для тонких частиц выше.

С повышением концентрации дисперсной фазы расстояние между частицами уменьшается. По мнению С.С.Воюцкого [69], при высоких концентрациях вследствие “тесноты” дисперсной фазы частицы могут саморазвольно скатываться в первичный энергетический минимум, причем это явление в низкодисперсных системах наблюдается при меньших концентрациях, чем в высокодисперсных системах. Рост концентрации

сказывается на скорости и вероятности слипания частиц [34]. По нашему мнению, состояние системы во многом определяется концентрацией твердой фазы и степенью ее дисперсности. Необходимая для коагуляции глубина вторичного минимума уменьшается как при увеличении концентрации частиц, так и при увеличении их размера [77].

Что касается влияния электрокинетического потенциала на требуемую дозу коагулянта, то и здесь мнению экспериментаторов расходятся. Доза перхлорида алюминия (мг/л) для коагуляции частиц размером  $40 \div 100$  мкм численно равна удвоенному значению  $\zeta$ -потенциала, выраженного в мВ. Однако, исследователи [32] считают, что  $\zeta$ -потенциал не может быть использован в качестве управляющего параметра, это обосновывает тем, что оптимальные условия коагуляции не соответствуют минимальным значениям электрокинетического потенциала.

Таким образом, на оптимальную дозу коагулянта могут оказывать влияние чрезвычайно большое разнообразие факторов. Одновременный учет которых в настоящее время не представляется возможным, и нецелесообразно, так как в определенных, конкретных условиях влияние отдельных факторов настолько мало, что ими можно пренебрегать. В этой связи необходимо рассмотреть наиболее значимые факторы, сильно влияющие на оптимальную дозу коагулянта.

### 3.3. ОБОСНОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ФАЗОВО-ДИСПЕРСНОГО СОСТОЯНИЯ ПРИМЕСЕЙ НА РАСХОД КОАГУЛЯНТА

Выбор управляющих параметров процесса коагуляции и поддержание оптимальной дозы коагулянта имеет не только экономическое, но и технологическое значение. Впервые академиком Л.А. Кульским дана исчерпывающая классификация фазово-дисперсного состояния примесей воды [67]. Согласно этой классификации все существующие в природе

примеси воды можно отнести на четыре класса. В зависимости от фазово-дисперсного состояния примесей можно определять методы очистки воды. То есть фазово-дисперсное состояние примесей во многом определяет дальнейшие методы очистки. Под фазовым состоянием следует понимать агрегатное состояние (жидкость, твердое тело, молекула и т.д), а дисперсность означает величину частиц примесей и она обратно пропорциональна диаметру частиц. С увеличением диаметра дисперсность уменьшается и наоборот.

Анализ всех факторов, влияющих на процесс коагуляции, позволяет условно сгруппировать их в три группы:

**1. Фактор среды.** К нему относится химический состав, температура, вязкость, плотность воды и т.д.

**2. Фактор примесей.** Под этим фактором подразумеваются количественные и качественные характеристики примесей, подлежащих удалению (природа примесей, их концентрация, дисперсность, плотность, форма частиц и многое другое.).

**3. Технологический фактор.** Характеризует условия смешивания реагента с водой и отделения коагулированной взвеси. Сюда относятся условия смешения коагулянта, хлопьеобразования, методы отделения образовавшихся взвесей (осветлитель, отстойник или фильтр).

Предложенное группирование носит условный характер, так как факторы отдельных групп взаимосвязаны. Некоторые факторы могут быть отнесены одновременно к нескольким группам или на их образование оказывают влияние факторы других групп. Так, например, заряд частиц (фактор 2-й группы) образуется в результате избирательной адсорбции ионов из раствора (фактор 1-й группы), концентрация примесей (фактор 2-й

группы) оказывает влияние на вязкость всей системы в целом (фактор 1-группы).

При отнесении различных параметров в ту или иную группы определяющим являлась степень его проявления, то есть степень его влияния на оптимальную дозу коагулянта. Так, концентрация примесей оказывает на дозу коагулянта косвенное влияние через фактор среды (за счет изменения вязкости системы). Но его максимальное воздействие проявляется в факторе примесей.

В зависимости от конкретных условий каждая группа факторов может оказывать определенное влияние на оптимальную дозу коагулянта. Так, при резких колебаниях физико-химического состава воды, по-видимому, «вес» 1-го фактора возрастает, при больших колебаниях характеристик удаляемых примесей на первый план выступает 2-й фактор и, соответственно, при стабильных значениях 1-го и второго факторов, увеличивается значение 3-го фактора.

В практике водоочистке на конкретном объекте зачастую имеют дело с водой, химический состав и физические показатели которой изменяются незначительно или их изменение происходит периодически с известной повторяемостью. Например, сезонное колебание мутности, температуры воды. Остается неизменным и технологический фактор, связанный с характеристиками параметрами аппаратурного оформления водоочистных сооружений. В свете изложенного, оптимальная доза коагулянта для обработки воды конкретного объекта, в основном, предопределяется характеристикой примесей, подлежащих удалению. В этой связи расход коагулянта будем относить не к объему обрабатываемой суспензии, а к количеству удаляемых примесей. Из уравнения (2.9) получим, что

$$D^{y_0} = D/C_e = K / C_e^{1-m} \quad (2.11)$$

$D^{v0}$  - удельная доза коагулянта, мг/мг.

Учитывая, что эмпирический коэффициент  $m < 1,0$  [34], увеличение концентрации дисперсной фазы будет способствовать уменьшению удельной дозы коагулянта. В отличие от общепринятой зависимости «доза коагулянта-концентрация взвеси» график функции (2.11) не имеет экстремумов. Согласно приведенной зависимости возрастание удельных расходов реагента при обработке разбавленных суспензий происходит вследствие повышения их агрегативной устойчивости за счет увеличения толщины двойного электрического слоя. Высокая концентрация дисперсной фазы приводит к деформации (сжатию) двойного электрического слоя за счет тесноты частиц, перераспределения ионов, образующих этот слой. Как показана выше, при прочих равных условиях увеличение размера частиц приводит к росту вторичного энергетического минимума [34] и, следовательно, к снижению расхода коагулянта.

Таким образом. Удельный расход коагулянта связан с концентрацией, дисперсностью и плотностью примесей.

Если предположить, что равномерно распределенное по объему частицы загрязнений представлены сферическими частицами со средним размером. Равным эквивалентному диаметру полидисперсной системы, то безразмерный параметр  $(l'/d)$  отношение расстояния между центрами частиц к их диаметру, это учитывает одновременно три характеристики (концентрацию, дисперсность и плотность) частиц. Расстояние между частицами исследователи определяют по формуле:

$$l' = \left[ \frac{1000 \cdot \pi \cdot d^3 \cdot \rho}{6 \cdot C_E} \right]^{1/3} \quad (2.12)$$

И безразмерный параметр:

$$l'/d = \left( \frac{1000 \cdot \pi \cdot \rho}{6 \cdot C_B} \right)^{1/3} \quad (2.13)$$

Где  $l'$  -расстояние между центрами смежных частиц, м

$d$ -диаметр частиц, м;

$\rho$ -плотность частиц, кг/м<sup>3</sup>;

$C_B$ - концентрация дисперсной фазы, кг/м<sup>3</sup>.

Удельная доза коагулянта и безразмерный параметр  $l'$  связана линейной зависимостью.

Рассмотрим выражение (2.13) последнее получено путем деления уравнения на " $d$ ". В результате из правой части уравнения исчез параметр, характеризующий размер частиц, то есть функция  $D^{y0} = f(l'/d)$  учитывает лишь влияние концентрации и плотности частиц. Следует учитывать что изучение связи  $D_{opt}$  с параметром  $l'/d$  авторы [29,33,56] проводили при изменяющемся  $l'/d$ . при этом изменение  $l'/d$  скорее связывалось с изменением концентраций дисперсной фазы, чем с изменением ее дисперсности.

Приняв за основу принцип обобщенных параметров, а также то, что энергия взаимодействия двух частиц определяется удаленностью их поверхностей, нами в качестве управляющего параметра, характеризующего фазово-дисперсный состояние и концентрацию примесей. Принято расстояние между поверхностями двух смежных частиц:

$$l = l' - d \quad (2.14)$$

или

$$l = \left( \frac{1000 \cdot \pi \cdot d^3}{6 \cdot C_B} \rho \right)^{1/3} - d = 10d \left[ \left( \frac{\pi}{6 \cdot C_0} \right) - 0,1 \right], \quad (2.15)$$

где  $C_0 = C_B/\rho$  – объемная концентрация дисперсной фазы,  $\text{м}^3/\text{м}^3$ .

Безусловно, расстояние между частицами (параметр  $l$ ) выражает устойчивость дисперсной системы. Наблюдаемое исследователями различный характер влияния дисперсности примесей на дозу коагулянта или на агрегативную устойчивость можно обосновать с помощью графика. Так, более высокую вероятность самопроизвольного агрегирования высокодисперсных систем, чем низкодисперсных, можно также объяснить разной степенью изменения  $l$  при равных концентрациях дисперсной фазы.

С одной стороны повышение дисперсности примесей приводит к увеличению числа частиц и уменьшению расстояния между частицами. А увеличение числа частиц ведет к росту числа центров зародышеобразования, частоты столкновения, что способствует коагуляции примесей (снижению дозы коагулянта). С другой стороны уменьшение размера частиц увеличивает устойчивость системы за счет увеличения поверхностной составляющей общей энергии частиц дисперсной фазы.

Повышение плотности дисперсной фазы при постоянной значении концентрации дисперсной фазы увеличивает расстояние между частицами. Несомненна роль плотности дисперсной фазы на соотношение факторов, определяющих устойчивость системы.

Таким образом, параметр  $l$  позволяет учитывать концентрационную характеристику и фазово-дисперсное состояние примесей. Последнее выражение выражено через размер частиц ( $d$ ) и плотность примесей ( $\rho$ ), а концентрационная характеристика – объемной концентрацией ( $C_0$ ). Характер связи удельной дозы коагулянта от параметра ( $l$ ) не исследован. Использование параметра ( $l$ ) в отличие от ( $l'/d$ ), по нашему мнению, позволит

учесть концентрацию и фазово-дисперсное состояние удаляемых примесей и более полно отразить их влияние .

### 3.4 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ФАЗОВО-ДИСПЕРСНОГО СОСТОЯНИЯ ПРИМЕСЕЙ НА РАСХОД КОАГУЛЯНТА

Изучение влияния дисперсности и концентрации примесей на расход коагулянта осложняется тем, что сточные воды автозавода представляют собой сложную гетерогенную дисперсную систему, имеют сложный состав, подвержены постоянным изменениям. В этой связи для получения достоверных результатов влияния фазово-дисперсного состояния примесей исследования велись на модельных растворах с заданной крупностью, количеством и плотностью частиц. Для приготовления суспензии использовался минеральный замутнитель – каолин и органические окрашивающие вещества – гуминовые кислоты.

Эталонный замутнитель готовился по ГОСТ 2646-44 с тем различием, что задаваясь временем отстаивания, получали взвеси различной крупности. Пофракционное разделение каолиновой суспензии осуществляли методом отмучивания и декантации определенного, верхнего слоя жидкости по происшествии вычисленного промежутка времени по методике [79]. Для предотвращения самопроизвольной агрегации частиц в суспензию добавлялся стабилизатор (только в суспензии с минеральными примесями). Требуемое количество стабилизатора определялся опытным путем.

Суспензия предварительно замоченного каолина тщательно перемешивалась со стабилизатором в гомогенизаторе в течение 10 мин, затем разбавлялась дистиллированной водой (со стабилизатором) и заливалась в цилиндрическую емкость для отстаивания. Через 85 мин верхний слой жидкости высотой 10 см декантировался. Оставшаяся часть жидкости вновь разбавлялась и доводилась до первоначального уровня той же разбавляющей водой, тщательно перемешивалась и отстаивалась опять 85 мин. По мере накопления определенного количества декантата производилась та же операция, но при времени отстаивания 341 мин, а в третьем случае серия опытов длилась 142 часа.

Средний размер частиц суспензии методом отмучивания составлял соответственно 9,04; 2,56 и 0,7 мкм и растворе гуминовых кислот со средней крупностью ассоциатов 0,005 мкм и плотностью 1400 кг/м<sup>3</sup>. Концентрация

примесей для суспензии каолина изменялась от 50 до 4000 мг/л, а гуминовых кислот от 50 до 500 мг/л. на основании результатов пробного коагулирования каолиновой суспензии в растворе гуминовых кислот приведены в таблице 3.1. За оптимальную дозу принята минимальная доза коагулянта для достижения в течении двух часов концентрации 10-15 мг/л. Средние расстояния между поверхностями смежных частиц ( $l$ ) в зависимости от концентрации, крупности и плотности вычислялись по уравнению (2.15).

Таблица 3.1.

Определение оптимальной дозы коагулянта  $Al_2(SO_4)_3$

Материал дисперсной фазы	Средний размер частиц, мкм	Концентрация дисперсной фазы, мг/л	Расстояние между поверхностями смежных частиц, мкм	Оптимальная доза коагулянта в	
				Мг/л	Мг/мг примесей
1	2	3	4	5	6
каолин	0,7	2340	5,02	158,3	0,081
То же	0,7	1050	6,777	190,0	0,18
То же	0,7	690	7,89	139,34	0,202
То же	0,7	355	10,02	126,64	0,358
То же	0,7	240	11,22	63,33	0,475
То же	0,7	126	14,44	82,29	0,654
То же	0,7	43	20,96	63,33	1,476
То же	2,56	4250	14,60	101,67	0,0253
То же	2,56	2125	19,05	215,37	0,119
То же	2,56	1587	21,26	190	0,1596
То же	2,56	1250	23,23	253,0	0,2026
То же	2,56	1125	28,53	158,34	0,26

То же	2,56	415	34,67	158,34	0,381
То же	2,56	207,5	44,33	158,34	0,763
То же	9,04	1700	73,16	158,34	0,0931
То же	9,04	1085	86,41	126,67	0,1459
То же	9,04	322,5	133,93	126,67	0,3928
То же	9,04	178	265,22	126,67	0,8896
Гуминовые кислоты	0.005	403,0	0.056	253.32	0,629
То же	0.005	315	0,062	190,0	1,206
То же	0.005	189,0	0,074	126,67	0,67
То же	0.005	171,0	0,076	126,67	0,741
То же	0.005	109,0	0.089	101,33	0.925
То же	0.005	83.5	0,103	57.0	0,683
То же	0.005	15,0	0,178	38.0	2.533

Результаты исследований изображенная в координатах «удельная доза коагулянта – параметр  $l$ ». Как видно из графика зависимость удельной дозы ( $D_{уд}$ ) от параметра с некоторой погрешностью может быть описана линейным уравнением следующего вида:

$$D_{уд} = A * l - B, \quad (3.1)$$

Где  $A$  и  $B$  – эмпирические коэффициенты.

Корреляционный анализ свидетельствует о наличии сильной линейной связи между удельной дозой коагулянта и параметром  $l$  при фиксированной дисперсности примесей (табл.3.2.). Коэффициент корреляции  $r$  довольно высок и находится в пределах 0,89-0.96. Регрессионный анализ измерений

позволил определить эмпирические коэффициенты, входящие в уравнение (3.1).

Таблица 3.2.

Корреляционный и регрессионный анализ между значениями удельного расхода коагулянта и параметра

Материал дисперсной фазы	Диаметр примесей, мкм	Коэффициент корреляции	Эмпирический коэффициент	
			<i>A</i>	<i>B</i>
каолин	9,04	0,9829	0,067	0,4370
То же	2,56	0,9694	0,024	0,3619
То же	0,7	0,9584	0,0859	0,4836
Гуминовая кислота	0.005	0.8993	15,2008	0.4188

Результаты исследований показывают, что с увеличением дисперсности удаляемых примесей угол наклона найденный линейных зависимостей к оси абсцисс возрастает, то есть значение коэффициента «*A*» увеличивается. При этом значение коэффициента «*B*» как для минеральных, так и для органических примесей изменяется от 0,3619 до 0,4370.

Представим дозу коагулянта в мг/л, для чего умножим обе части уравнения (3.1) на величину концентрации примесей «*C*». В результате получим:

$$D = A * l * C_{\text{с}} - B * C_{\text{с}} \quad (3.2)$$

Как известно, скорость образования малорастворимых продуктов гидролиза коагулянта в присутствии посторонней твердой фазы ускоряется и является функцией удельной поверхности твердых частиц «*s<sub>0</sub>*» величины относительного пресыщения раствора «*ΔC*»[34]:

$$V_{\text{кр}} = \frac{s_0 * \Delta C}{\left(\frac{1}{K_{\text{кр}}}\right) + \left(\frac{1}{D}\right)}, \quad (3.3)$$

Где  $V_{\text{кр}}$  - скорость дальнейшей кристаллизации;

$K_{кр}$  и  $D$  - соответственно константа кристаллизации и диффузии.

Следовательно, выражение ( $B \cdot C_0$ ) в уравнении можно рассматривать как величину ( $D_c$ ), снижающую расход коагулянта за счет увеличения числа частиц твердой фазы – центров зародышеобразования. В этом случае произведение ( $A \cdot l \cdot C_0$ ) можно трактовать теоретической дозой коагулянта ( $D_{теор}$ ), а  $D_c$  - фактической. Таким образом, фактическая доза коагулянта равна теоретической, уменьшенной на величину, пропорциональной количеству взвешенных веществ:

$$D = D_{теор} - D_c \quad (3.4)$$

Анализ уравнения (3.2) показывает, что при низких концентрациях взвесей фактическая доза коагулянта приближается к теоретической. Увеличение концентрации дисперсной фазы приводит к росту теоретически рассчитанного расхода коагулянта, однако фактический расход при этом увеличивается с меньшей скоростью, что связано с увеличением числа центров зародышеобразования.

Для уменьшения дисперсии при описании зависимости между удельной дозой коагулянта и параметров в каолиновых суспензиях и коллоидном растворе гуминовых кислот нами предпринята попытка описания этой связи степенной функцией следующего вида:

$$D_{уд} = K_1 (l)^m \quad (3.5)$$

Где  $K_1$  и  $m$  – эмпирические коэффициенты.

Математическая обработка результатов исследований позволила определить значения коэффициентов, входящих в уравнение для суспензий с исследуемой дисперсностью примесей. С увеличением дисперсности примесей  $K_1$  коэффициент возрастает. То есть количество коагулянта, приходящегося на единицу веса твердой фазы увеличивается. Анализ коэффициентов  $K_1$  и  $m$  позволили определить, что первый обратно пропорционален  $d^3$ , а значение второго изменяется незначительно, в этой связи принято среднее значение коэффициента  $m$ , равное 2,22.

Таблица 3.3.

Значения коэффициентов регрессии

Диаметр частиц, мкм	коэффициенты	
	$K_1$	$m$
9,04	$1,18 \cdot 10^{-6}$	2,62
2,56	$2,42 \cdot 10^{-4}$	2.11
0,70	$3.52 \cdot 10^{-3}$	1.99
0,005	137,45	2,16

Следовательно, удельную дозу коагулянта можно выразить как функцию от расстояния между поверхностями смежных частиц и их диаметром, то есть уравнением:

$$D^{vd} = K_2 (l)^{2,22} * d^3 \quad (3.6)$$

Или

$$D^{vd} = K_2 (l/d)^{2,22} * (1/d)^{0,78} \quad (3.7)$$

Где  $K_2 = K_1 d^3$

Экспериментальные исследования позволили установить значения коэффициента в уравнении . Так, при коагулировании каолиновой суспензии сульфатом алюминия, коэффициент  $K_2$  составляет  $2 \cdot 10^{-3}$ ; раствора гуминовых кислот –  $17,5 \cdot 10^{-6}$ .

Полученное уравнение учитывает влияние концентрации, размера частиц и плотность удаляемых примесей на расход коагулянта посредством составляющих  $l/d$  и  $1/d$  . Это позволяет его применение при определении дозы коагулянта, для обработки суспензий с изменяющейся дисперсностью примесей. При фиксированной дисперсности примесей, представляя дозу коагулянта в мг/л можно показать, что

$$D = K_3 * C^{0,25} \quad (3.8)$$

То есть . зависимость дозы коагулянта от содержания взвешенных примесей выражена известной степенной функцией, где показатель степени равен 0,25.

Следовательно можно утверждать, что удельный расход коагулянта пропорционален произведению  $(l/d)^{2,22} * (1/d)^{0,78}$ . В отличие от известного параметра  $l/d$ , полученная зависимость позволяет учитывать влияние дисперсности примесей на расход коагулянта через составляющую  $(1/d)$

### 3.4. ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ ХИМИЧЕСКИХ ШЛАМОВ

В связи с выводом ряда промышленных предприятий из городов, а также реализацией программ комплексного улучшения окружающей среды населенных пунктов, разделением промышленных и коммунальных стоков существенно изменился их химический состав: снизилось содержание соединений химических элементов, относящихся к потенциальным загрязнителям экосистем. Сейчас за рубежом, в зависимости от региональных геоэкологических особенностей стран, в агропроизводстве (земледелии) используют от 10 до 90 % накапливающихся ОСВ, а в среднем (в Западной Европе) – 30-40 %. В мире прослеживается устойчивая тенденция к ежегодному росту этого показателя в общих объемах утилизации. По прогнозам, в США к 2010 году он составит не менее 60%.

Химический состав ОСВ зависит от вида сточных вод, методов очистки, сезона накопления и т.д. Состав осадка изменяется в процессе его обработки. В сыром, в среднем, обычно содержится порядка 3,2% общего и 0,07% подвижного азота (в расчете на сухую массу); соответственно, в сброженных осадках – 3,1 и 0,3 %; в подсушенных на иловых площадках – 2,3 и 0,5 %; в термически высушенных – 1,7 и 0,8 %. Процентное содержание отдельных химических элементов зависит от влажности. Увеличение влажности осадков даже в пределах 2-5% существенно повышает затраты при транспортировке, складировании и внесении в почву в качестве «нетрадиционного» органического удобрения.

Важным показателем для применения ОСВ служит рН (реакция среды)

применяемого осадка. При внесении осадков СВ на почвах с  $pH < 5,5$  они должны быть предварительно известкованы, что особенно важно при внесении осадков безреагентных с низким значением  $pH$ . При внесении реагентных осадков, которые прошли предварительную обработку известью, целесообразно рассчитать количество извести ( $CaCO_3$ ), которое поступает в почву вместе с внесением осадков. Во всех агрохимических зонах страны такие осадки вносятся, прежде всего, под озимые культуры, а также технические, которые потребляют много кальция (кроме льна и картофеля).

Обработка осадков, выделяемых в процессах очистки сточных вод, проводится с целью получения конечного продукта, наносящего минимальный ущерб окружающей среде или пригодного для утилизации (использования) в других производствах. Эта цель достигается осуществлением трех основных процессов в различных технологических последовательностях: обезвоживанием, обеспечивающим минимальный объем осадков; стабилизацией, придающей осадкам способность не выделять вредные продукты разложения при длительном хранении; обеззараживанием, делающим осадок безопасным по санитарно-бактериологическим показателям. Конечным результатом технологических процессов является утилизация осадка. В случаях, когда она по каким-либо техническим, экологическим или экономическим причинам невозможна, ОСВ ликвидируются (сжигание, депонирование). Принципиальная схема процессов обработки осадков дана на рис. 1.

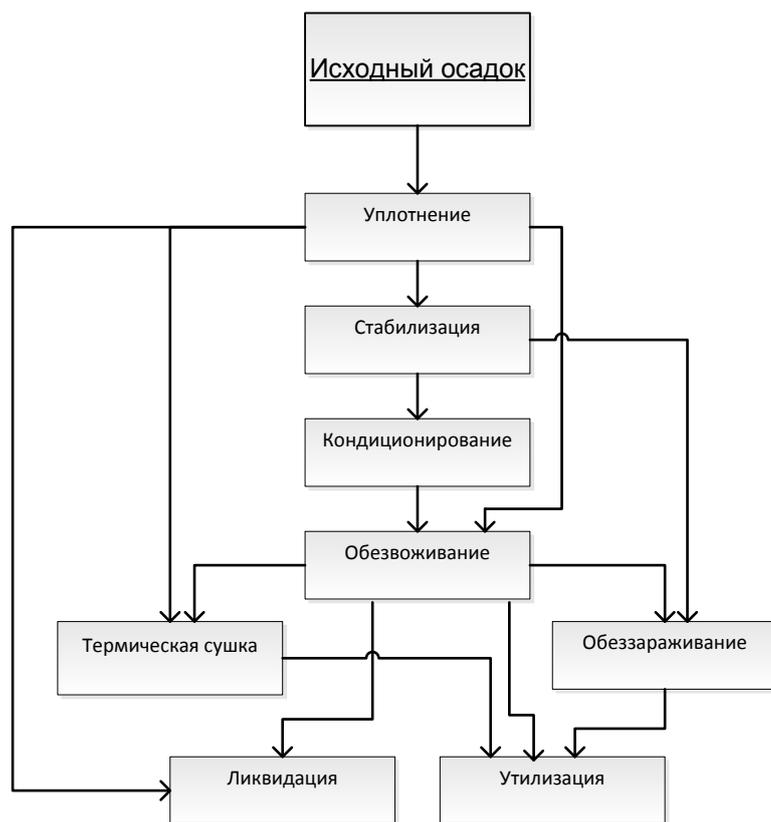


Рис. 1. Схема процессов обработки осадков сточных вод



Рис. 2. Классификация осадков городских сточных вод

В зависимости от технологических и экологических свойств ОСВ определяют условия их утилизации. При этом основными экологическими

критериями являются их обеззараженность, а также отсутствие в них сверхнормативного содержания тяжелых металлов (ТМ). При использовании ОСВ в качестве органоминерального удобрения в агроландшафтах необходимо исходить из прогноза их ожидаемого влияния на химический состав почвы, который может определяться за период 10-15 лет. В условиях низкого содержания ТМ в ОСВ доза их внесения определяется, исходя из потребности культур в элементах минерального питания.

Использование ОСВ в «зеленом строительстве» городов является одним из перспективных направлений их утилизации. Организации, занимающиеся озеленением и благоустройством территорий, нуждаются в больших количествах плодородного грунта. В настоящее время для этих целей зачастую снимается плодородный слой целинных почв. Происходит нарушение земель и выведение их из сельскохозяйственного оборота. В дальнейшем они должны подвергаться рекультивации, что связано со значительными материальными затратами. Кроме того, весьма значительные финансовые ресурсы расходуются на транспортировку грунтов к месту непосредственного использования.

Проблема переработки и утилизации жидких (отработанные растворы) и твердых отходов (осадки), образующихся в процессе обезвреживания промышленных стоков машиностроительных производств, приобретает в настоящее время большое значение. Неорганизованное складирование отходов этих производств приводит к повсеместному загрязнению гидросферы и земельных ресурсов токсичными веществами – ионами тяжелых металлов.

Огромное количество образующихся при очистке СВОсадков требуют размещения. Его можно осуществлять по двум направлениям: утилизация и захоронение на специальных полигонах, что в настоящее время наиболее труднорешаемая задача. Складирование шламов машиностроительных производств на полигонах без предварительной обработки представляет угрозу окружающей среде, так как металлы могут вымываться талыми и ливневыми водами и поступать в водоёмы и водотоки, подземные воды, включаться в биосферные циклы.

Утилизация либо захоронение являются необходимыми стадиями после сушки осадков. Утилизация осадков стоков машиностроительных производств подразумевает под собой дальнейшее их использование и может развиваться по двум направлениям:

- ликвидация шламов путем связывания цементом, асфальтом, стеклом, пластмассами и отвердения спеканием;

- применение для приготовления керамических красок, пигментов огнеупорного материала, линолеума, красок и сплавов как искусственных заполнителей.

Большое внимание уделяется разработке способов использования отходов в производстве строительных и других материалов (Например, в Югославии и Германии гальванические шламы, содержащие гидроксиды тяжелых металлов, используются в качестве добавки в сырьевую массу для изготовления кирпича. Добавка шлама до 5% не оказывает токсического действия).

Ниже приведена таблица, в которой рассмотрены примеры основных направлений утилизации шламов машиностроительных производств:

Таблица 1.

Направления утилизации шламов машиностроительных производств

№ п/п	Суть метода	Результат	Где применяется	Кем применяется	Особенности
	Использование машиностроительных шламов, содержащих оксиды тяжелых металлов, в качестве добавки в сырьевую массу для изготовления кирпича		Строительная промышленность	Словакия, Словения	Добавка шлама до 5 % не оказывает токсического воздействия и не влияет на прочность кирпича
2	Добавка шламов в количестве 3-10 % в массу при производстве керамического кирпича		Производство кирпича	Россия	Влияния на технологические и эксплуатационные свойства не оказывает
4	Изготовление черепицы с применением шламов	Улучшение свойств формовочной массы, сокращение времени сушки черепицы на 2-3 часа, сокращение времени обжига на 50-70%, расширение цветовой гаммы		Россия	Оптимальное количество шлама – 2% сухой массы; цвет обожжённой черепицы тёмно-красный без налётов
5	Использование железосодержащего осадка в производстве стеновых керамических изделий	Более раннее накопление жидкой фазы, интенсификация процессов спекания и вспучивания			Введение 3-6 % осадка при производстве изделий даёт возможность повысить предел прочности при сжатии до 40-60%

6	Изготовление керамзита с использованием осадка СВ(содержание 20-40 %)		Применение в строительстве		Экономический эффект, обусловленный сокращением расходов на добычу и транспортировку глины
7	Использование шламов с большим содержанием гидроксида железа для получения гексаферрита бария		Изготовление строительной керамики, производство красителей-пигментов		Исследовано в МХТИ им. Д.И. Менделеева
8	Производство стеклохромзита	Наличие железа, хрома и никеля в шламе позволяет использовать его при производстве декоративного облицовочного материала			
9	Шламы, полученные при нейтрализации известковым молоком отработанных травильных растворов, использовались в качестве добавки в портландцементы как инертный наполнителей бетоносмесей и глинистых масс		Завод «Запорожсталь»	Украина	
10	Изготовление асфальтобетона				До 30% шламов
11	Добавка шламов в кладочные растворы (1-15%)		Промышленность стройматериалов		После выдержки образца в воде отмечается высокая токсичность воды. При термообработке в течение 2-х часов (800°C) шламы оказались нетоксичными
12	Гидрометаллургический метод получения металлов путём	Суть метода: извлечение (выщелачивание) металлов из руд концентратов и отходов при их обработке водными растворами химических реагентов с последующим выделением из раствора металла или его хим. соединения			
13	Пирометаллургический метод получения металлов из шламов	Суть метода: обезвоживание и сушка шламов, низкотемпературная восстановительная обработка с получением порошковых металлургических концентратов, их переплавка с получением чистых металлов и сплавов			

Однако существуют обстоятельства, сдерживающие утилизацию:

- осадки по качеству ниже, чем применяемое кондиционное сырье;
- агрегатное состояние осадков после механического обезвоживания зачастую не отвечает требованиям, а оборудование, необходимое для соответствующей подготовки осадков к утилизации (сушилки, дробилки, прессы) на узлах обезвоживания отсутствует;

- существует опасность ухудшения токсикологических характеристик продукции, выпускаемой с использованием осадков;
  - утилизация требует сложных технических решений;
- предприятия, где получают осадки и где их можно утилизировать, ведомственно разобщены.

Осадок сточных вод аазоавода имеет вид густой жижи 80-85 % влажности, не технологичен к погрузке, транспортировке и внесению. Результаты анализов валового химического состава ОСВ, полученные в химической лаборатории и химической лаборатории кафедры водоснабжения, химии и охраны водных ресурсов, представлены в табл.6

Таблица 6

6. Валовой химический состав ОСВ, 2008 г.

Показатели химического состава	ОСВ	ПДК
В % на абсолютно-сухую массу		
SiO <sub>2</sub>	8,82	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,73	
CaO	4,66	
MgO	0,65	
В мг/кг сухого вещества		
Zn <sup>2+</sup>	2656,0	2500
	2200,0	1000
Cu <sup>2+</sup>	854,0	300
	16	240
Ni <sup>2+</sup>	112	750
	925	750
Co <sup>2+</sup>		
Cr <sup>3+</sup>		
Pb <sup>2+</sup>		

Химический состав ОСВ, в зависимости от поступающих промышленных на очистные сооружения, а также методов определения колеблется в достаточно широком диапазоне. ОСВ характеризуется широким набором макро- и микроэлементов, включая и тяжелые металлы.

Из таблицы 6 следует, что наличие ионов тяжелых металлов в осадке сточных вод выше уровня ПДК.

Следует отметить, что в ОСВ содержится 1,0-1,34% общего азота, 0,21-0,23% общего фосфора, 0,32-0,36% общего калия при pH – 4,8-5,0.

Анализируя методы утилизации шламов с точки зрения экологических последствий, следует заметить, что ряд специалистов отдают предпочтение технологиям, в которых обязательным элементом является термическая обработка. Но следует иметь в виду, что при отжиге изделий может происходить значительный выброс летучих высокотоксичных цветных металлов и их соединений в окружающую среду. Использование низкотемпературных технологий утилизации шламов введением их в бетонные и асфальтобетонные смеси для дорожных покрытий также не обеспечивает экологическую безопасность при эксплуатации. Таким образом, возможности прямой утилизации шламов в виде добавок в сырьевые смеси при массовом производстве строительных материалов ограничено, технологии же получения из шламов красителей, гексаферрита бария, стеклокремнезита не получили широкого распространения из-за жестких требований к составу шламов, сложности процессов и относительно малой потребности в данных продуктах.

Рассмотренные выше технологии предполагают безвозвратные потери невозобновляемых и дефицитных сырьевых ресурсов, запасы которых в недрах ограничены. Поэтому особого внимания заслуживают технологии, обеспечивающие извлечение из шламов металлов или их соединений, пригодных для повторного использования (гидрометаллургический и пирометаллургический методы).

## ВЫВОДЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ

1. Сточные воды автомобилестроительных заводов по своему составу являются экологически опасными. Состав стоков включает как тяжелые металлы, нефтепродукты, серосодержащие вещества, кислоты и щелочи.

2. Очистка сточных вод традиционными методами не позволяет гарантированную утилизацию экологически опасных веществ.

3. Технологические процессы должны проводиться в оптимальных условиях. Это касается всех процессов: нейтрализации, коагуляции, флокуляции, деструктизации эмульсий.

4. Для оптимизации процесса коагуляции выделены в качестве управляющих параметров концентрация и дисперсность присей.

5. Установлены зависимости между дозой коагулянта и управляющими параметрами.

6. Химический состав осадков стоков завода СамАВТО не стабилен. ОСВ очистных сооружений автозавода содержит широкий набор макро- и микроэлементов, включая тяжелые металлы. Содержание общего азота в них колеблется в пределах 1,0 – 1,34%, фосфора – 0,21-0,23% и калия – 0,32-0,36%. В ОСВ обнаруживаются особо контролируемые ионы металлов: свинца, хрома, кадмия, ртути и другие. По своему химическому составу ОСВ не пригодны в качестве местного органо-минерального удобрения.

7. Осадки сточных вод не обладают удобрительной ценностью. При использовании осадков в качестве удобрений они способствуют повышению концентрации ионов  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ . Эти изменения как в качественном, так и в количественном отношении выводит из строя почву.

8. Осадки сточных вод могут быть использованы в качестве строительного материала, при строительстве дорог



## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Конституция Республики Узбекистан 1994 г.
2. Закон Республики Узбекистан «Об охране природы» от 9 декабря 1992 года № 754-П.
3. Закон Республики Узбекистан «Об экологической экспертизе» от 25 мая 2000 года № 73-П.
4. Постановление Кабинета Министров Республики Узбекистан №491 от 31.12.2001 г. "Об утверждении Положения о государственной экологической экспертизе в Республике Узбекистан".
5. Закон Республики Узбекистан "Об особо охраняемых природных территориях» от 3 декабря 2004 года № 710-П.
6. Постановление Кабинета Министров Республики Узбекистан « Об утверждении Положения о государственном мониторинге окружающей природной среды в республике Узбекистан» от 3 апреля 2002 года № 111.
7. Санитарные правила и нормы охраны поверхностных вод от загрязнителей (СанПиН №0056-96)
8. Постановлением Президента Республики Узбекистан 12.06.2008 г. № ПП-890 «О мерах по дальнейшему улучшению обеспечения населения сельских районов и городов качественной питьевой водой и экономному использованию природного газа».
9. 2009 йил 26 январдаги ПП-1046 сонли Қарори
10. Проект заявления о воздействии на окружающую среду реконструкции завода СП "СамКочАвто" в г. Самарканде. - Ташкент, 1998.
11. РД 118.0027719.5-91. Руководящий документ охраны природы. Порядок разработки и оформления проекта норм предельно-допустимых сбросов загрязняющих веществ, сбрасываемых со сточными водами в водный объект - Ташкент, 1994 г.
12. Правила приема производственных сточных вод в систему канализации г. Ташкента. Утверждены решением исполкома Ташгорсовета от 25.05.89 г. №206/10.
13. Правила приема производственных сточных вод в систему канализации г. Ташкента. Утверждены решением исполкома Ташгорсовета от 25.05.89 г. №206/10.
14. Гигиенические и санитарно-технические требования к источникам централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения населения. - Ташкент, 1996.
15. Вредные вещества в промышленности. Органические вещества. /Под ред. Э.Н. Левиной и др. - Л.: Химия, 1985.
16. Вредные химические вещества. Неорганические соединения. / Под ред. В.А. Филова и др. - Л.: Химия, 1989.

- 17.Беспмятнов Г.П., Кротов Ю.А. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. - Л.: Химия, 1985.
- 18.Вредные вещества в промышленности. / Под ред Н.В. Лазарева. - Л.: Химия, 1976.
- 19.Гигиенические и санитарно-технические требования к источникам централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения населения. - Ташкент, 1996.
- 20.Грушко Я.М. Вредные органические соединения в промышленных сточных водах. Ленинград: Химия, 1976.
- 21.Д.Н.Смирнов, В.Е.Генкин, “Очистка сточных вод в процессах обработки металлов”, М:Металлургия, 1989
22. “Удаление металлов из сточных вод” под ред. Дж.К.Кушни, М:Металлургия, 1987
- 23.Карелин Я.А., Попова И.А., Евсеева Л.А. и др. Очистка сточных вод нефтеперерабатывающих заводов - М.: Стройиздат, 1982.
- 24.Захаров С.Л. Очистка сточных вод нефтебаз // Экология и промышленность России. - 2002. - январь С. 35-37.
- 25.Экологическая оценка и экологическая экспертиза О.М.Черп, В.Н.Виниченко, М.В.Хотулёва и др.3-е издание, пер. и доп. Эколайн, 2000 г.
- 26.Когановский А. М. и др. Коллоидн. ж., 1979, т. 41, № 1, с. 314—318.
- 27.Клименко Н. А., Лупашку Ф. Г., Когановский А. М. — Коллоидн. ж., 1980, т. 42, № 1, с. 135—139.
- 28.Абдуллаев К.М., Малахов И.А., Дячков В.И. О возможности коагулирования хозяйственно-бытовых сточных вод на водоочистительных установках электростанций. – Электрические станции, 1980, №3, с.17-20.
- 29.Мочалов И.И., Дроздов Г.М.Экспериментальные исследования по улучшению процесса коагулирования бытовых сточных вод.-В кН.: строительство в районах восточной сибери и крайнего Севера.Красноярск. 1972, №21 с.145-154.
- 30.Jenkis D.,Jee F.M. Instigations info the lime precipitation of raw municipal wastewater. “Progr. Water Technol”,1977,9,№3,195-507.
- 31.Kedlaya K.I. Muruthi G.S.N. The problems of effluent disposal in a leater finishing unit”Tanner”.1978,33,№3.123-125.
- 32.Алесина И.П. и др. Определение оптимальной дозы сернокислого алюминия при очистке сточных вод сульфатно-целлюлозного производства коагуляцией. – Химия и технология воды, 1980, 2, №3, с.267-269.
- 33.Ларгин и.Ф., Огурцов В.В.,Корзин В.В. Исследование процесса очистки сточных торфяных вод методом химической коагуляции.-В сб.6

- применение торфа и продуктов его химической переработки в народном хозяйстве. Калинин, 1978, с.39-42.
- 34.Бабенков Е.Д. Очистка воды коагулянтами. Изд.Наука. М.,1977,-356 с.
- 35.Wheatland A.B. Borne B.I. Treatment of farm effluents. "Chem. And Industry", 1964,29,№2 357-362.
- 36.Jenkis D.,Jee F.M. Instigations info the lime precipitation of raw municipal wastewater. "Progr. Water Technol", 1977,9,№3,195-507.
- 37.No-Stnell solids from pig slurry Converter tank." Farms Weeckly", 1974,81,11:93.
- 38.Богоев Ст., Ненков Н., Тонеева М. и др. Изследвания върху пречистването на отпадъчни води. –Материалы симпоз. «Симпозиум пречистване на битови и промишлени отпадъчни води». Варна, 1974, с.54-62.
- 39.Rebbun M.,Narkis N.,Sheindori Ch.,Combination of physicochemical and biological processes for wastewater treatment and reuse."Progr. Water technol". 1978,10,№1-2,173-184.
- 40.Mitchell L.F. Effect of alum addition on aerobic digestion of activated sludge. "Water and Sewage Works". 1977,124,№7,58,60-62.
- 41.Mirzadeh A.Maeda I.,Fazeli A. effects of sodium bentonite and ferric chloride on activated sludge treatment of wastewater. "I. Ferment Technol.", 1977,55,№3,258-264.
- 42.Bohumil Podstaver.Dehydratacia tekutoho hnojа .Polnospoarsto 1977 ,11,988-1005.
- 43.Neis.Ume.Geppert B.,Hahn H.H.Wirtschaft-lichkeit des fallmitteleinsatzes in kommunalen klaranlagen. "GWF Wasser-abwasser", 1981,122,№5 s.242-250.
- 44.Радионов А.И.,Кузнецов Ю.П. Использование различных отходов в физико-химических методах очистки сточных вод.-тр. моск. хим. технол. ин-та им.Д.И.менделеева.-1979,№109, с.35-40.
- 45.Staab.K.F. Barotke D. Abwasserbehandlung bei der industrien Tierproduction an Beispiel von Schweinmastbetrieben."Wasser und Boden' , 1978,30,№5,105-108.
- 46.Мацнев А. И. Очистка сточных вод флотацией. Киев, Будивельник, 1976. 132 с.
- 47.Егоров Ю. В Статистика сорбции микрокомпонентов оксигидрата. М., Атомиздат, 1975. 198 с.
- 48.Рольтгоф И. М., Сендэл Е. Б. Количественный анализ. М.-Л., Госхпмиздат, 1948. 668 с.
- 49.Турчинович В. Т. Водоснабжение промышленных предприятий и населенных мест. III. Улучшение качества воды. М.-Л., 1939. 348 с.
- 50.Lengweiler H., Buser W., Feitknecht W. — New Chim. acta, 1961, v. 44, N 3, p. 796—802.

51. Егоров Ю. В. Статистика сорбции микрокомпонентов оксигидратами. М., Атомиздат, 1975. 198 с.
52. Glemser O. — Nature, 1959, v. 183, N 4666, p 943—948.
53. Feitknecht W. — Z. anorg. allgem. Chem., 1960, Bd. 306, N 3—4, S. 220—224.
54. Glemser O. — Z. anorg. allgem. Chem., 1960, Bd. 306, N 3—4, S. 228—232.
55. Ropars G., Rougee M., Momenteau M. — J. Chim. Phys. chim. biol., 1968, v. 65, N 5, p. 816—820.
56. Дриз И.А. Улучшение процесса коагулирования коллоидальных загрязнений при очистке воды. — Водоснабжение и санитарная техника, 1969, №1, с.30-31.
57. Кульский Л. А. и др. Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды. Киев, Наукова думка, 1980. 680 с.
58. Кульский Л. А. и др. Физико-химические основы очистки воды коагуляцией. Киев. Изд-во АН УССР, 1950. 108 с.
59. Пат. 3959133, 1976 г. (США).
60. Horikoshi Tsutomu, Ebinuma Osatu, Jamakoshi Masaru — Калина чикёси, 1978, 32, N 10, 593—598.
61. Любарский В. М. Осадки природных вод и методы их обработки. М., Стройиздат, 1980. 129 с.
62. А. с. 611891, 1978 г. (СССР).
63. Pigeon P. E., Linstead K. D., Benetf E. R. — J. Amer. Water Works Assoc, 1978, v. 70, N 7, p. 397—403.
64. А. с. 648525 (СССР).
65. Muller L., Man B. — Wasserwirt-Wassertechn., 1976, Bd. 26, N 9, S. 312—313.
66. Пат. 52-49429, 1972 г., (Япония).
67. Кульский Л. А. Теоритические основы и технология кондиционирования воды. -3-е изд., переаб. и доп. Киев: Наукова Думка, 1980. -564 с.
68. Болдырев А.И. Физическая и коллоидная химия. Учебн.пособ. М.: Высшая школа, 1974. -504 с.
69. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. 2-е изд. перераб. и доп. М.: Химия, 1976. -512 с.
70. Дерягин В.В. Ландау Л.Д. Теория устойчивости сильно заряженных лиофобных коллоидов и слипание сильно заряженных частиц в растворах

- электролитов.-Журнал экспериментальной и теоритический физики, 1945,15,№ 11,с.663-681.
- 71.Клячко В. А., Апельцин И. Э. Очистка природных вод. М. Стройиздат. 1971. 579 с.
- 72.Process design manual for suspended solids removal.-“Buras and Roends”,1971,10, part.I,183-208.
73. McCooke N.J.West J.R. The coagulation of kaolin suspension with aluminum sulfate. Water Res. 1978,12,№10,793-797.
- 74.Hanna G.P., Rubin A.J. Aqueous chemistry and precipitation of aluminum phosphate. “Chem. Wastewater Technol”. Ann.Arbor,Mich.1978,59-80.
- 75.Гороновский И.Т. Физико-химическое обоснование автоматизации технологических процессов обработки воды. Киев. Наукова Думка, 1975.-216 с.
- 76.Гродский А.С., Шабанова Н.А., Александрова Е.М.Об обратимости коагуляции синтетических латексов. –Коллоидный журнал, 1979, т.41, №3, с416-420.
- 77.Мищук Н.А. Критерий быстрой электрокоагуляции во вторичном минимуме для лиофобных частиц.-Коллоидный журнал, 1979,т.41,№4, с.716-720.
- 78.Алесина И.П. и др. Определение оптимальной дозы сернокислого алюминия при очистке сточных вод сульфатно-целлюлозного производства коагуляцией. – Химия и технология воды, 1980, 2, №3, с.267-269.
- 79.Коузов П.А. основы анализа дисперсного состава промышленных пылей и измельченных материалов. Л.,Химия, 1974. 280 с.