

БИОЛОГИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

Кореньков В. Н., Жуков Б. П.

Сточные воды химических производств содержат как взвешенные, так и растворенные вещества, в том числе и взрывоопасные. Концентрация их во много раз превышает предельно допустимые для водоемов, что исключает возможность сброса сточных вод без очистки. Наилучшим решением было бы использование содержащихся в воде веществ и самой очищенной воды в производстве, с превращением заводов в мало или полностью бессточные. В Люберецком научно-производственном объединении (ЛНПО) «Союз» разработана четырехступенчатая схема подготовки, очистки воды и водооборота промышленных стоков (рис. 1), включающая:

1) локальные установки очистки и водооборота производственных вод на каждой фазе производства, которые обеспечивают возврат 70% воды и до 90% ценных веществ в технологические процессы (ранее эти вещества безвозвратно терялись и необходима была очистка всех 100% производственных вод с высоким содержанием токсичных веществ);

2) установку очистки промышленного стока производства, где проходят механическую очистку от взвешенных веществ оставшиеся 30% промстоков, образующиеся от мойки оборудования, помещений, трубопроводов и т. п.;

3) биологические очистные сооружения, где совместно очищаются производственные и хозяйственно-бытовые стоки с полным обезвреживанием всех токсичных компонентов;

4) установку доочистки, а при необходимости глубокой очистки биологически очищенных сточных вод с возвратом этой воды на технологические нужды производств химии и других предприятий.

В локальных установках используются современные способы и аппараты очистки воды: ультра- и гипер-фильтры, мембранные электролизеры и электролизеры с объемным катодом, непрерывно действующие самопромывающиеся фильтры, компактные отстойники.

Для биологической очистки используются биофильтры с пластмассовой загрузкой, аэротенки с пористым наполнителем, а также уникальный, разработанный совместно с Институтом биологии внутренних вод (ИБВВ) АН СССР, способ биологического восстановления кислородсодержащих неорганических соединений, в том числе высокотоксичного шестивалентного хрома, с выделением хрома в осадок в виде гидроксида Cr(III). Другие кислородсодержащие неорганические соли хлорной, азотной и азотистой кислот переводятся в безвредные хлориды, свободный азот. Осуществляется этот процесс открытыми в ИБВВ АН СССР микроорганизмами. Способ защищен 18 патентами в США, Англии, Франции, ФРГ, Италии и др.

Для доочистки биологически очищенной смеси производственных и хозяйственно-бытовых вод применяются высоконагружаемые вертикальные фильтры с щебеночной загрузкой. Для глубокой очистки в свободное

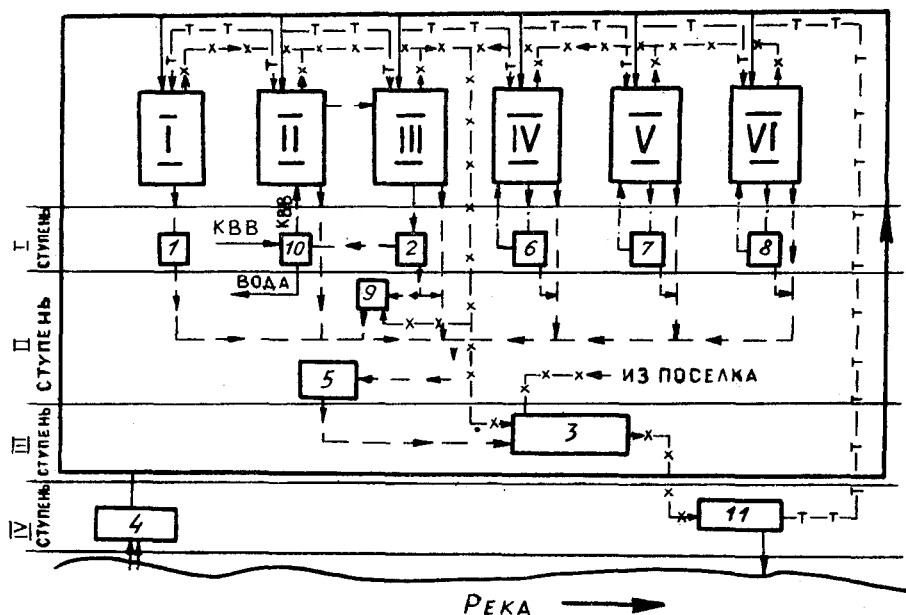


Рис. 1. Четырехступенчатая схема подготовки, очистки воды и водооборота промстоков: I—VI — фазы производства; 1, 2, 6, 7, 8, 10 — локальные установки очистки и водооборота производственных вод; 9 — установка биологической очистки кислородсодержащих неорганических соединений; 5 — установка механической очистки общего стока производства; 3 — биологические очистные сооружения; 11 — установка доочистки и глубокой очистки сточных вод; 4 — водозабор

пространство между зернами загрузки вводится активный уголь, который регенерируется на месте без выгрузки из фильтра химическим способом. Качество воды после такой обработки соответствует требованиям к воде рыбохозяйственных водоемов (биологическая потребность в кислороде за 5 сут. (БПК₅) равна 2, количество взвешенных веществ 5, азота нитритов 0,02, нитратов 9 и нефтепродуктов 0,05 мг/л).

Разработанные высокоэффективные непрерывно действующие фильтры и аппараты биологической очистки воды, используемые в химических производствах, явились основой для создания установки интенсивного выращивания рыбы с замкнутым водооборотом. Эти установки могут функционировать как в рыбоводах (для выращивания мальков), так и на любом промышленном предприятии (для производства товарной рыбы). Схема установки представлена на рис. 2.

Рыбопродуктивность в установке составляет 200 кг карпа с одного кубического метра бассейна в год, в то время как в прудовых хозяйствах она составляет не более 200 г/м³ в год, т. е. в 1000 раз меньше. Созданные установки превосходят лучшие зарубежные образцы по качеству оборотной воды, компактности, эффективности выращивания рыбы. Они запатентованы в странах СЭВ. На созданную в ЛНПО «Союз» технологию интенсивного рыбоводства заключено более 17 договоров. Особенно заинтересовали эти установки тепловые электростанции.

В очистке сточных вод химических производств наибольший интерес представляет принципиально новый, экологически чистый метод обезвреживания сточных вод восстановлением кислородсодержащих неорганических соединений открытыми культурами микроорганизмов. Сточные воды некоторых производств загрязнены хорошо растворимыми в воде токсичными неорганическими солями, содержащими в молекуле связан-

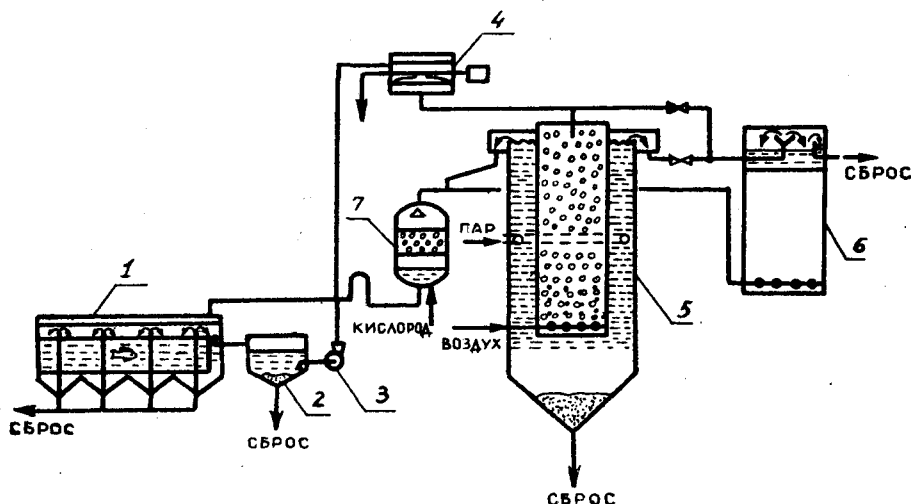


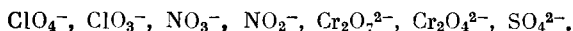
Рис. 2. Схема установки интенсивного выращивания рыбы: 1 — рыбоводный бассейн; 2 — бак грязной воды; 3 — насос; 4 — непрерывно действующий самопромывающийся фильтр; 5 — аэротенк-отстойник; 6 — денитрификатор; 7 — оксигенатор

ный кислород, например, солями хлорной, хлористой, азотной и азотистой кислот. Предельно допустимая концентрация (ПДК) для водоемов хозяйственного водопользования (в числителе) и рыбохозяйственного значения (в знаменателе) составляет (в мг/л): для перхлоратов 5/0,08, хлоратов 20/0,35, нитратов 45/40, нитритов 3,3/0,08, шестивалентного хрома 0,05/0,001.

Наиболее простым и экономичным способом очистки воды от кислородсодержащих неорганических соединений могло бы быть их биохимическое восстановление. Но этот процесс известен только для трех классов соединений: нитратов (нитратредукция), сульфатов (сульфатредукция), углекислоты (метаногенез). Каждый класс соединений восстанавливается только своей специфичной, уникальной культурой микроорганизмов при обеспечении строго определенных условий их развития и жизнедеятельности. Обнаружить микроорганизмы, способные восстанавливать другие кислородсодержащие неорганические соединения, зарубежным ученым не удалось.

Для оценки принципиальной возможности биохимического восстановления кислородсодержащих анионов хлорной, хромовой и некоторых других кислот нами был проведен термодинамический расчет изменения изобарно-изотермического потенциала биохимических реакций при окислении органических веществ.

Показано, что целый ряд кислородсодержащих веществ в этих реакциях имеют положительный выход энергии и их можно расположить в следующем порядке по уменьшению ее выхода:



Но это не означает, что кроме денитрификаторов и сульфатредукторов могут существовать микроорганизмы, способные восстанавливать другие интересные нас анионы.

Однако советскими учеными в Институте биологии внутренних вод АН СССР открыты микроорганизмы, способные использовать связанный кислород солей хлорной кислоты — *Vibrio dechloraticans* Kusnezovi, а также хроматов и бихроматов — *Bacterium dechromaticans* (Rom) [1, 2].

С использованием этих уникальных штаммов разработаны технологи-

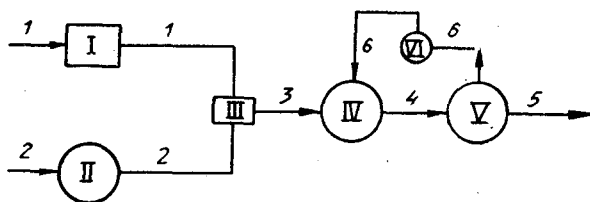


Рис. 3. Технологическая схема очистки сточных вод от шестивалентного хрома: I — усреднитель; II, V — отстойники; III — смеситель; IV — биовосстановитель; VI — насос; 1 — хромсодержащие сточные воды; 2 — хозяйственно-бытовые воды; 3 — смесь хромсодержащих и бытовых вод; 4 — очищенные воды со специфичным илом и гидроксидом хрома; 5 — очищенный сток; 6 — специфичный ил

ческие процессы, аппараты и установки для очистки сточных вод от этих соединений (рис. 3).

Для открытых штаммов В. И. Романенко [3] были подобраны оптимальные среды, изучены морфологические, культурные и биологические признаки, отношение к сахарам, найдены наилучшие условия жизнедеятельности, что позволило нам не только разработать, но и интенсифицировать процессы обезвреживания воды от этих соединений [4].

На лабораторных, полупроизводственных и опытно-промышленных установках исследовались закономерности процессов биохимического восстановления оксианионов, влияния на эти процессы физико-химических факторов (температуры, окислительно-восстановительного потенциала, pH, органических субстратов и др.).

Процесс биохимического восстановления оксианионов описывается системой из трех дифференциальных уравнений, характеризующих зависимость скорости потребления питательного субстрата dZ/dt ; кинетики потребления химически связанного кислорода dE/dt ; скорости прироста (отмирания) специфичных бактерий $dX\delta/dt$. Решение этой системы уравнений с учетом материального баланса для аппаратов непрерывного и периодического действия позволило получить уравнение для инженерных расчетов установок, где могут обезвреживаться соли хлорной кислоты (до безвредных хлоридов), нитриты и нитраты — до свободного азота. В качестве питательного субстрата используются легкоокисляемые органические вещества, присутствующие в бытовых стоках, избыточный активный ил, отработанная биопленка с обычных биологических очистных сооружений, стоки мясокомбинатов и другие.

В народном хозяйстве начал применяться разработанный в ЛНПО «Союз» биологический способ очистки сточных вод от Cr(VI), так как сточные воды, содержащие этот опасный токсикант, широко распространены не только в химической промышленности, но и в целом ряде других производств (в частности в гальваническом).

Применение предлагаемого способа очистки хромсодержащих сточных вод позволяет снизить затраты на строительство установок и технологическое оборудование в 3—5 раз, эксплуатационные затраты, в зависимости от расхода сточных вод, концентрации хрома и требуемой степени очистки, снижаются в 5—7 раз (за каждый кубический метр обезвреживаемой хромсодержащей воды) по сравнению с наиболее дешевыми установками химической очистки сточных вод от Cr(VI). Стоимость очистки 1 м³ хромсодержащих производственных вод в смеси с хозяйственно-бытовыми водами не превышает 5—10 коп.

Микроорганизмы, восстанавливающие Cr(VI) в Cr(III), безвредны и не могут служить возбудителями заболеваний, что подтверждено компетентными медицинскими учреждениями. В ЛНПО «Союз» с 1974 г. безотказно работает установка периодического действия биологической очистки

от Cr(VI). В течение 10 лет работает установка непрерывного действия очистки сточных вод от Cr(VI) цеха металлопокрытий на Запорожском автозаводе «Коммунар», с экономическим эффектом 65 тыс. руб. Второй год работает на Актюбинском заводе хромовых соединений (АЗХС) установка непрерывного действия очистки подземных вод от Cr(VI) производительностью 8 тыс. м³/сут. Очищенная вода и образующийся гидрооксид хрома используются в технологических процессах. Получаемый экономический эффект — 4,4 млн. руб. в год. На Московском заводе «Фрезер» внедряется установка периодического действия. Намечено дальнейшее расширение установок очистки стоков от Cr(VI) на автозаводе «Коммунар» и АЗХС. Будет проводиться работа в рамках Всесоюзной программы «Биотехника», совместно с Институтом биологии внутренних вод АН СССР, по изысканию способов очистки стоков от Cr(VI) в различных отраслях промышленности и для переработки хромосодержащих отходов АЗХС, которых накопилось 5 млн. т.

Разрабатывается технико-экономическая оценка целесообразности строительства на Люберецкой станции аэрации установки обезвреживания отработанных хромосодержащих растворов биологическим методом для 900 заводов Москвы и Московской области с утилизацией выделяемого хрома. Ожидаемый экономический эффект — 30 млн. руб. в год. С итальянской фирмой «Оливетти» заключено в 1988 г. соглашение на внедрение способа биологической очистки от Cr(VI) на территории Италии. В настоящее время три итальянских фирмы выразили желание приобрести лицензии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кореньков В. Н., Романенко В. И., Кузнецов С. И. // Микробиология. 1976. Т. 45. Вып. 2. С. 204—209.
2. Романенко В. И., Кореньков В. Н. // Микробиология. 1977. Т. 46. Вып. 3. С. 414—417.
3. Романенко В. И., Кузнецов С. И. // Экология микроорганизмов пресных водоемов. Л.: Наука, 1974. С. 47—48.
4. Кореньков В. Н., Воробьева Л. Ф., Романенко В. И. // I Всесоюз. конф. «Микробиология очистки вод». Тез. докл. Киев: Наукова думка, 1982. С. 125.

Люберецкое научно-производственное объединение «Союз»