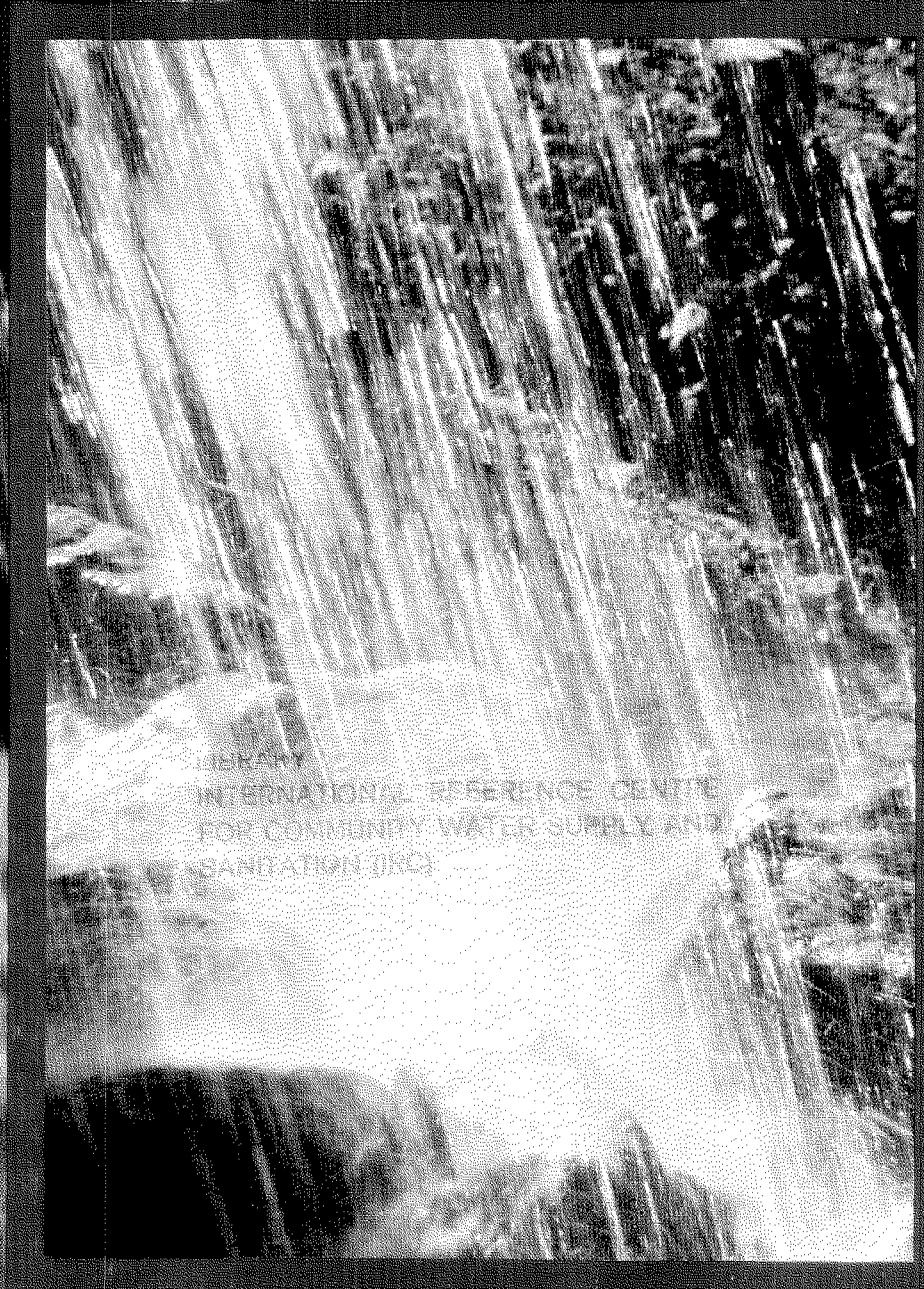


71 ECWATECH94

**МАТЕРИАЛЫ
МЕЖДУНАРОДНОГО КОНГРЕССА
«ВОДА: ЭКОЛОГИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ»**

Москва, 6-9 сентября 1994 г.

Том III



**INTERNATIONAL
CONGRESS
«WATER: ECOLOGY AND TECHNOLOGY»**

Moscow, September 6-9, 1994

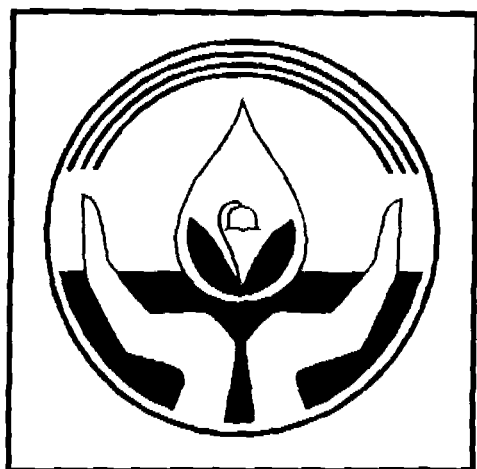
Vol. III

71 ECWATECH94-12383

**МАТЕРИАЛЫ
МЕЖДУНАРОДНОГО КОНГРЕССА
«ВОДА: ЭКОЛОГИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ»**

Москва, 6–9 сентября 1994 г

Том III



**INTERNATIONAL
CONGRESS
«WATER: ECOLOGY AND TECHNOLOGY»**

Moscow, September 6–9, 1994

Vol. III

МАТЕРИАЛЫ
МЕЖДУНАРОДНОГО КОНГРЕССА
«ВОДА: ЭКОЛОГИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ»

Москва, 6-9 сентября 1994 г

Том III



INTERNATIONAL
CONGRESS
«WATER: ECOLOGY AND TECHNOLOGY»

Moscow, September 6-9, 1994

Vol. III

LIBRARY, INTERNATIONAL REPOSITORY OF
CENTRE FOR CONSTRUCTION WATER SUPPLY
AND...
FOR THE...
FOR THE... 1994

RN:

УДК 12803

LO:

71 ECWATECH94

ВОДООТВЕДЕНИЕ И ОЧИСТКА СТОЧНЫХ
ВОД

WATER DISPOSAL AND WASTE WATER
TREATMENT

*Аграноник Р.Я., Гюнтер Л.И.,
действительные члены ЖКА, д.т.н.,
АООТ 'НИИ коммунального водоснабже-
ния и очистки воды'.*

ТЕЗИСЫ

Обработка осадков имеет целью уменьшить их объемы и подготовить к организованному удалению с территорий очистных сооружений для последующего их размещения с целью утилизации, временного или постоянного хранения не утилизируемых осадков и/или их уничтожения.

Сложившаяся в Российской Федерации тяжелейшая ситуация с обработкой осадков городских сточных вод во многом связана с нерешенностью технических и нормативных вопросов, необходимых для осуществления завершающих стадий обработки - стадий удаления и размещения. Только до 10% образующихся осадков, обработанных с использованием современных технологий и оборудования, утилизируются или организованно удаляются с территории очистных сооружений. Основное же количество осадков выпивается на переполненные иловые площадки, вывозятся в отвалы, непригодные шламонакопители и др. Содержащиеся в осадках токсичные вещества, а иногда и патогенные микроорганизмы, проникая в подземные воды, воздух и почву, вызывают значительное загрязнение окружающей среды и ухудшение санитарно-гигиенических условий жизни людей. Имеют место смывы осадков, особенно в паводковый период, в поверхностные источники водоснабжения, что усложняет проблему подготовки питьевой воды. Среди трех указанных путей размещения обработанных осадков наиболее экологически и экономически выгодным является утилизация в качестве удобрения, поскольку в них содержатся ценные органические и минеральные вещества, повышающие продуктивность садов и сельскохозяйственных полей, эффективность лесоразведения, роста декоративных кустарников и цветов. Однако широкому применению этого способа размещения

*Agranonyk R.J. D.Sc.(Eng.), Gunter L.I.
D.Sc.(Eng.),
Academicians Municipal Academy,
Municipal Water Supply & Treatment
Research Institute*

ABSTRACT

Sludge treatment is aimed at reducing its volume and preparing for removal from treatment plant sites and subsequent utilization, for temporary or constant storage of non-utilizable sludge, and/or for its destruction.

In Russian Federation the current heaviest situation with sludge treatment is in many ways connected with unsolved technical and regulatory questions, essential for realization of final treatment stages, i.e. those of sludge disposal. Only 10% of sludge formed and treated using modern technologies and equipment is utilized or removed from treatment plant sites in an organized way. The greatest part of sludge is discharged on to filled up drying beds and to landfills or to unsuitable sludge lagoons, etc.

Toxic substances contained in sludge and pathogenic bacteria sometimes penetrate into ground water, air and soil causing considerable pollution of the environment and deteriorating hygienic conditions of people's life. Sometimes sludge is washed out into surface water supply sources, especially at times of high flood, so that drinking water preparation is hampered.

Among the true mentioned ways of sludge disposal, its utilization as fertilizer is ecologically and economically most feasible, since sewage sludge contains valuable organic and mineral substances increasing productivity of gardens and agricultural fields, effectiveness of foresting, growth of decorative shrubs and flowers, etc. However, a wide use of this disposal methods is obstructed by high content of harmful substances in industrial waste waters discharged into urban sewerage

обработанных осадков мешает высокое, в ряде случаев, содержание вредных веществ, поступающих в городскую канализацию с промышленными сточными водами. Таким образом, решение проблемы осадков в значительной степени связано с резким ограничением поступления на городские очистные сооружения промышленных загрязнений. Для организации временных и долгосрочных хранений не утилизируемых осадков необходимо создание нормативно-методической базы, которая в настоящее время отсутствует. Любое из трех направлений размещения осадков предъявляет определенные требования к качеству осадков, а следовательно, технологии их обработки.

В результате научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ, выполненных в нашей стране, разработано более 20 технологических схем обработки, включающих стадии уплотнения, стабилизации, обезвоживания, обеззараживания осадков с использованием оборудования, выпускаемого заводами РФ и стран ближнего зарубежья. К такому оборудованию относятся высокоэффективные флотаторы и центрифуги для сгущения осадков, ленточные фильтр-прессы и центрифуги для их обезвоживания. Накоплен значительный опыт проектирования, строительства и эксплуатации метантенков для анаэробной стабилизации осадков. К сожалению, российские масштабы применения этих сооружений явно недостаточны, что приводит к недополучению биогаза с в связи с этим к повышенным расходам топлива и энергии на эксплуатационные нужды очистных сооружений.

Определяется область применения аэробной стабилизации осадков в первую очередь на сооружениях малой и средней производительности в теплых районах страны. Разработаны методы обеззараживания осадков и др.

Для повышения качества и технических решений по обработке осадка и их реализации на конкретных объектах при институте созданы специализированные фирмы "БИФАР" и "ЭКОЗОН", выполняющие весь комплекс необходимых работ, включая разработку технологической схемы, подбор

systems. Thus, the solution of sludge problem is to considerable degree connected with strict limitation of industrial pollutants entering sewage treatment plants.

To organize temporary or long-term storage of non-utilizable sludges it is necessary to form a regulatory and methodic basis which does not exist at present. Any of the three ways of sludge disposal has definite requirements to sludge quality and hence to its treatment technique.

As a result of research and development carried out in this country, more than 20 technological treatment ways have been worked out. These include stages of thickening, stabilization, dewatering and disinfection using equipment produced by manufacturers in RF in countries of ex-USSR. Among this equipment there are highly effective flotators and centrifuges for sludge thickening, filter-presses and centrifuges for dewatering. Considerable experience has been gained in design, construction and operation of methane tanks for anaerobic digestion of sludge

Unfortunately, the scale of implementation of these units in Russia is definitely insufficient, which leads to small output of methane and to an increased consumption of fuel and power for treatment plant operation.

Aerobic stabilization of sludge is primarily designated for plants of small and middle capacity in warm regions of the country. Methods of sludge disinfection have also been worked out.

In order to improve quality and engineering in sludge treatment and to realize its implementation, specialized science-and-production firms have been organized at the institute and named "BIFAR" and "ECOZON". These firms carry out all the necessary work, including development of technology, choice

и поставку оборудования и реагентов, его монтаж и ввод в эксплуатацию.

Учитывая предстоящее увеличение количеств осадков в связи с повышением требований к степени очистки сточных вод и ростом городов, во избежание большего обострения экологической и санитарно-гигиенической ситуации проблема осадков требует немедленного решения на федеральном и региональных уровнях. Необходимо в кратчайший срок разработать соответствующие документы нормативного, правового и экономического характера, позволяющие управлять проблемой осадков в соответствии с действующим законодательством в области охраны окружающей среды и природопользования.

an shipment of equipment and chemicals, assembly and commissioning.

In view of expected increase in sludge quantities caused by higher requirements for sewage treatment effect and by urban growth, to avoid greater deterioration of ecological and hygienic situation the sludge problem calls for immediate solution both at federal and regional levels. It is necessary in a shortest time to work out corresponding official documents of regulatory, legal and exotic character, enabling to control the sludge problem according to acting legislation in the field of environmental protection and natural resources.

*Адрианова Т.Н., к.т.н.,
научн. сотр. Институт химии
и химико-металлургических процессов
Сибирского Отделения Академии Наук,
Красноярск,
Примачева Л.Г., к.т.н.,
профессор. Технический университет,
Красноярск*

ТЕЗИСЫ

Щелока целлюлозно-бумажных предприятий зачастую загрязняют реки и водоемы. Разрушаясь в воде до низкомолекулярных органических веществ, в том числе ароматических – фенолов и хинонов – они наносят вред флоре и фауне.

С целью разработки метода утилизации бисульфитных щелоков проведено систематическое исследование их химического и полимерного состава в зависимости от пород древесины, используемых для варки целлюлозы, режимов варки и условий концентрирования.

Бисульфитные щелока – это многокомпонентные системы. Большую часть органических веществ в них составляют лигносульфонаты с различным полимерным составом. При этом фракции лигносульфонатов, органические кислоты и карбогидраты имеют различные свойства. Характеристики компонентов щелоков были изучены в составе бетонных смесей. Найден оптимальный состав щелока в бетоне.

Предложен и изучен метод модифицирования бисульфитных щелоков. Метод позволяет изменить композицию щелоков посредством нитроокисления. В результате модифицирования увеличивается поверхностная активность продукта и происходит стабилизация его свойств, что позволяет стандартизировать концентраты бисульфитных щелоков и использовать их в качестве пластификаторов, диспергаторов и флотореагентов.

ВВЕДЕНИЕ

Бисульфитный способ варки расширяет сырьевую базу целлюлозного производства благодаря использованию лиственной древесины наряду с хвойной. Однако, в связи

*Adrianova T.N.
Institute of Chemistry
and Chemical Metallurgical Processes
of the Siberian Branch
of the Academy of Sciences,
Krasnojarsk,
Primachova I.G. Technical University,
Krasnojarsk*

ABSTRACTS

Waste bisulphite liquors from cellulose industry often pollute rivers and reservoirs. On destructing in water into lowmolecular aromatic substances – phenols and hinons and so on, they harm flora and fauna.

For the development of the method of the Waste Bisulphite Liduors (WBL) reclamation the systematic investigation of their chemical and polymeric composition in its relationship to the sorts of woods, conditions of boiling and evaporation was carried out.

WBL are multicomponent mixtures. Most of organic substances in WBL are Lignosulphonates with different polymeric composition. The fractions of lignosulphonates, organic acids and car-bohydrates have different properties. Their properties were investigated in concrete mixtures. The optimal composition of WBL for concrete were found out.

The method of WBL modification was developed. The method offers the WBL composition change by means of nitrooxidation. As a result of modification the surface activity of the product increases and its properties become stable, thanks to what we can use the modified concentrates of WBL (CWBL) as plastificators, dispergators and flotoreagents.

INTRODUCTION

Bisulphite method of cellulose boiling increases the sources of raw material by usage of hardwood along with softwood. But WBL differ in chemical and fraction composition, in colloi-

с различиями в строении лигнина лиственных и хвойных пород древесины, в его количественном содержании и скоростях делигнификации, щелока от варок хвойных и лиственных пород древесины различаются по химическому, фракционному составу и коллоидным свойствам. Колебания свойств концентратов бисульфитных щелоков (КБЩ) снижают их потребительскую стоимость. Усреднить полимерный и функциональный состав щелоков можно химическим модифицированием. Повышенное содержание альдоновых кислот и достаточно высокая степень сульфонирования лигносульфонатов свидетельствуют о целесообразности использования модифицированных концентратов бисульфитных щелоков (МКБЩ) в качестве поверхностно-активных добавок к твердым и жидким смесям.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сравнительный химический анализ щелоков от лабораторной варки лиственных и хвойных пород древесины, производственных щелоков от варки смешанных пород древесины и их концентратов был осуществлен по стандартным методикам. Определяли следующие характеристики бисульфитных щелоков:

- содержание сахаров (РВ) методом эбулиоскопии,
- количество лигносульфонатов, органических кислот и сахаров методом экстракции,
- содержание функциональных групп,
- элементную композицию на СНН-анализаторе,
- содержание серы и двуокиси серы.

Гель-проникающая хроматография была использована для характеристики молекулярной структуры бисульфитных щелоков и их концентратов. Применяли смесь сепадексов Г-75, Г-100 и Г-200 в соотношении 1:1:2 и элюентный раствор на основе хлористого натрия.

Скорость протекания 1 мл в минуту. Поглощение фиксировалось на волне 280 нм УФ-спектрометра. Для вычисления и графического представления молекулярно-массового распределения (ММР), среднечисловой и средневесовой молекулярных масс и коэффициента дисперсности разработан пакет компьютерных программ.

dal properties, since soft- and hard-wood lignin differ in structure. The fluctuation of WBL properties decreases their consumer value.

EXPERIMENTAL

The comparative analyses of WBL taken from the laboratory boiling of soft and hard woods, industry WBL from boiling of mixture of woods and their concentrates have been made. The following characteristics of WBL were measured according to the standards:

- carbohydrates content (RS) by ebulioscopy,
- lignosulphonates, organic acids and sugars content by extraction,
- functional groups content (-OH, -COOH),
- elemental composition by CHN-analysator,
- S and SO content.

Gel permeation chromatography was used to characterize the WBL and CWBL in regard to their molecular structure. We used the mixture of sephadexes G 75, G 100, G 200 in ratio 1:1:2, eluent solution: 1m NaCl + 0.05m NaHPO + 0.018m NaOH.

Flow rate was 1 ml/min. Detection was by UV (280nm). For calculation and graphic explication of the molecular mass distribution (MMD) in terms of number and weight average molecular masses, M_n and M_w , as well as dispersity ratio (DR), the computer package has been worked out.

The additions of lignosulphonates fractions, aldoacids and carbohydrates were introduced in concrete so that their content percentage was 0.1 - 0.7 % of cement mass. Compression and bending strength, porosity and linear extension were investigated in concretes.

RESULT AND DISCUSSION

Chemical Analysis

Table 1 shows the results of analyses of WBL from hardwood, WBL from softwood, WBL from mixture of sorts of wood and WBL-concentrates. It was established that in WBL from hardwood the carbohydrates content is 18-20% more, organic acids content - 10-15% more, lignosulphonates content - 8-10% less and the degree of sulfonation less than in WBL from

Добавки фракций лигносульфонатов, альюновых кислот и сахаров вводили в бетонные смеси в количестве 0.1 – 0.7% от массы цемента. В полученных образцах бетона определяли прочность на сжатие, изгиб, пористость, линейное расширение.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Химический анализ

В таблице 1 представлены результаты анализов бисульфитных щелоков из хвойной и лиственной древесины, а также из смеси пород древесины и их концентратов. Установлено, что щелока от варки лиственных пород древесины содержат сахаров на 18–20% больше, органических кислот на 10–15% больше, лигносульфонатов на 8–10% меньше и степень их сульфонирования меньше, чем в щелоках от варки хвойных пород древесины. Концентрирование щелоков не изменяет содержание основных компонентов в % от сухих веществ, но функциональность (–OH, –COOH) и содержание серы изменяются в результате конденсационных процессов.

softwood. The evaporation of WBL does not change the main components percentage of solids, but the functionality (–OH, –COOH) and sulphur content change as a result of condensation processes.

The fluctuation of composition of CWBL is as follows: carbohydrates – from 6 to 19%, organic acids from 8 to 20%, lignosulphonates from 46 to 59% of solids.

Solids of WBL have 88–92% organic part. Watersoluble components make up 90–92% of ash substances.

Колебания составов КБЩ находятся в следующих пределах: сахаров от 6 до 19%, органических кислот от 8 до 20%, лигносульфонатов от 46 до 59% от сухих веществ.

Сухие вещества щелоков на 88–92% состоят из органической части и 8 – 12% зольных веществ, причем зола на 90 – 92% состоит из водорастворимых веществ.

ТАБЛИЦА 1. Сравнительный анализ бисульфитных щелоков

Бисульфитный щелок	pH	Содержание, % от сухих веществ					
		РВ до после инверсии	Лигносульфонатов	Орган. кислот	–OH	–COOH	S
Лиственный	4.7	7-18	40-45	15-20	4-5	1-2	12
Хвойный	4.5	7-10	53-59	8-11	5-6	1	14
Смешанный	4.7	6-16	50	10-12	5	1.5	13
30% концентрат	5.3	6-16	50	10-12	4.5	2	10
50% концентрат	5.6	6-16	50	10-12	4.2	1.8	9

Table 1. Comparative analyses of Waste Bisulphite Liquors

WBL	pH	RS		Content, % of solids				
		inversion before	after	Lign-s	Org. acids	–OH	–COOH	S
Hardwood	4.7	3-10	7-18	40-45	15-20	4-5	1-2	12
Softwood	4.5	7-8	9-10	53-59	8-11	5-6	1.0	14
Mixture of woods	4.7	6-10	11-16	50	10-12	5	1.5	13
30% by weight	5.3	6-11	11-16	50	10-12	4.5	2	10
50% by weight	5.6	6-11	11-16	50	10-12	4.2	1.8	9

Молекулярно-массовое распределение

ММ лигносульфонатов колеблются от 3000 до 90000 аем. Значения ММ зависят от условий варки и пород древесины, включенной в процесс. Длительная варка целлюлозы из хвойных пород древесины приводит к получению лигносульфонатов с ММ от 15 до 90 тысяч аем с полидисперсностью 1.20 – 1.30. Варка полуцеллюлозы с использованием лиственной древесины дает лигносульфонаты с ММ от 3 до 60 тысяч аем и коэффициентом полидисперсности от 1.30 до 1.48. Средние ММ (табл 2) лигносульфонатов от варки хвойных пород древесины составляют 30-40 тысяч аем, а от варки лиственных пород – 20-30 тысяч аем.

Концентрирование щелока от 10 до 30% сухих веществ приводит к увеличению коэффициента полидисперсности в связи с одновременным протеканием процессов полимеризации и деструкции. После удаления коллоидно связанной воды (35% концентрат) процент низкомолекулярных фракций и полидисперсность снижаются. Концентраты щелоков содержат лигносульфонаты с ММ от 15 до 110 тысяч аем, средние ММ составляют 50-60 тысяч аем, а коэффициент полидисперсности 1.20-1.30.

Фракционное распределение щелоков и концентратов показано в таблице 2. Средние фракции занимают около 50%.

Приведенные данные показывают, что 50% концентраты более пригодны для модифицирования и последующего использования.

ТАБЛИЦА 2.

Лигносульфонаты	Средние M_w	ММ M_n	Коэффициент полидисп-ти	Содержание		Фр-й III
				I	II	
Хвойные	41490	32620	1.27	26	51	23
Лиственные	32508	21841	1.48	10	56	34
Смешанные	35720	25541	1.40	27	52	21
50% концентрат	47890	39563	1.28	35	48	17
Модификат	29159	24760	1.17	17	68	15

TABLE 2. Molecular Mass Distribution of Lignosulphonates

Lignosulphonates from	Average M_w	ММ M_n	DR	Fraction content,		% Low
				High	Middle	
Softwood	41490	32620	1.27	26	51	23
Hardwood	32508	21841	1.48	10	56	34
Hard-softwood	35720	25541	1.40	27	52	21
50% concentrate	47890	39563	1.28	35	48	17
Modifed	29159	24750	1.17	17	68	15

Molecular Mass Distribution

The region of molecular masses of lignosulphonates (MML) is 3000-90000 a.u.m..

The value of Dispersity Ratio (DR) fluctuates from 1.20 to 1.48. MML depends on the conditions of pulp manufacture and the sorts of wood involved in the process. Longtime softwood boiling results in MML from 15000 to 90000, DR fluctuation being from 1.20 to 1.30. MML from semicellulose boiling (with the usage of hardwood) are 3000 – 60000, DR from 1.30 to 1.48. Average MML (tabl.2) from hardwood boiling are 30000 – 40000, from softwood boiling are 20000 – 30000.

The evaporation of WBL from 10 to 30% by weight produces the increase of DR by simultaneous processes of polymerization and destruction. After the removal of colloidal combined water (35% of solid) the percentage of lowmolecular fractions and DR decrease. Concentrates have MML from 15000 to 110000 a.u.m. CWBL 50% by weight have average MML 50000 – 60000 and DR near 1.20-1.30.

The fraction distributions are even, the middle fraction occupies near 50% (tabl. 2).

These dates show that the concentrates are more suitable to modify and use.

Концентраты щелоков методом экстракции были разделены на основные компоненты – лигносульфонаты, сахара и органические кислоты. Лигносульфонаты разделены на фракции методом гель-хроматографии. Свойства всех компонентов были изучены в бетонных смесях для определения пластифицирующего эффекта и их влияния на свойства бетона.

Установлено, что сахара, присутствующие в КБЩ в основном в форме олигосахаридов, пластифицируют бетонные смеси, но на 40–50% снижают прочность бетона после тепловой обработки, что обусловлено сильным замедляющим эффектом твердения бетонов в начальный период. Альдоновые, уроновые и углеводсульфоновые кислоты являются сильными пластификаторами бетонных смесей. Эффект пластификации увеличивается с ростом содержания добавки в смеси до 0.5% от массы цемента, прочность бетонов при этом повышается. Исследования свойств лигносульфонатов показали, что они зависят от молекулярной массы фракций. Низкомолекулярные фракции имеют небольшой пластифицирующий эффект и снижают прочность бетонов. Высокомолекулярные фракции обладают связующим эффектом и не пластифицируют бетонные смеси. Максимальный пластифицирующий эффект без снижения прочности бетона имеют средние фракции лигносульфонатов с диапазоном молекулярных масс от 20 до 40 тысяч аеи.

Проведенные исследования дали возможность определить основные пути модифицирования КБЩ для получения на их основе пластифицирующих и других поверхностно-активных добавок. Эти пути состоят в окислении олигосахаридов до альдокислот и изменения ММР лигносульфонатов для усреднения их ММ и снижения полидисперсности.

МОДИФИКАЦИЯ

Компоненты КБЩ имеют большую реакционную способность в термических реакциях, реакциях присоединения и т.д. Нами предложен метод термического нитроокисления для модифицирования КБЩ и стабилизации их состава и свойств. В результате модифицирования доля органических кислот увеличивается в 4 раза в связи с окислением

The CWBL were divided by extraction into the components: lignosulphonates, carbohydrates and organic acids. Lignosulphonates were divided into fractions by gel-chromatography. The components of CWBL were studied in concrete mixtures for determination of plastic effect and their influence on strength of concrete.

It was determined that carbohydrates 40–50% reduced the strength of concrete after heat treatment. The effect is caused by considerable retardation of the concrete mixtures solidification in the initial period. Oligosugars plastify effectively the concrete mixtures, but monosugars have no plastic properties. The aldonic and carbosulphonic acids are strong plastifying additions in concrete mixtures and do not reduce the strength of concrete. The plastifying effect and the strength of concrete increase with the growth of additions percentage up to 0.5% of cement mass.

The investigations of lignosulphonates properties showed that they depend on molecular masses of fractions. The lowmolecular fractions have little plastifying effect and reduce the strength of concrete. The highmolecular fractions possess the binding effect and do not plastify concrete mixtures. Maximal plastifying effect without concrete strength reduction is caused by the middle fractions of lignosulphonates which range of molecular masses from 20000 to 40000 a.u.m.

These investigations give the possibility to determine the main ways of modification of CWBL for the production of the plastifying additions and other surface-activity additions. These ways consist in oxydation of oligocarbohydrates to aldoacids and change of molecular mass distribution of lignosulphonates for averaging their MM and reduction of polidispersion.

MODIFICATION

The components of WBL have the great reaction ability in thermal reactions, addition reactions and so on.

We suggested the method of thermal nitrooxidation for the modification of CWBL and the stabilization of their composition and properties. As a result of modification the percentage of organic acids increases

сахаров. Содержание сахаров снижается от 10–14% до 4–6% от сухих веществ. При этом количество летучих кислот увеличивается незначительно.

Количество органически связанного азота в КБЩ увеличивается от 0.27 до 2.7%. Присутствие нитрогрупп в ароматической структуре лигносульфонатов было доказано получением на их основе зеленого азодисперсанта.

Реакция нитроокисления была также проведена с модельными соединениями лигнина. В ИК-спектрах продуктов были зафиксированы линии поглощения 1340, 1540, 836 обратных см, соответствующие нитрогруппам. Подобные линии были найдены в модифицированных карбогидратах, органических кислотах и лигносульфонатах КБЩ.

Все компоненты теряют серу при модифицировании. Количество карбоксильных и гидроксильных групп увеличивается, что свидетельствует о протекании деструктивных процессов при модифицировании.

Гель-хроматографические исследования показали изменение ММР лигносульфонатов. Низкомолекулярные фракции подвергаются конденсационным процессам при термической обработке, в то время как для высокомолекулярных фракций имеет место деструктивный процесс (табл. 2). Значение средней ММ снижается до 25000 а.е.м., а коэффициент полидисперсности уменьшается до 1,14.

Модифицированные КБЩ имеют повышенную в 2 раза поверхностную активность по отношению к исходному щелоку.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования позволили заключить, что путем несложного модифицирования полидисперсные технические лигносульфонаты можно превратить в продукт с повышенной поверхностной активностью и стабильными свойствами. Это расширяет сферу использования технических лигносульфонатов. Они могут найти применение в качестве пластификаторов, диспергаторов и флотореагентов.

fourfold because of the carbohydrates oxidation. The carbohydrates content decreases from 10–14 to 4–6% of solids.

The quantity of volatile acids increases a little. The quantity of organically combined nitrogen in CWBL increases from 0.27 to 2.7%. The presence of nitrogroups in the aromatical structure of the lignosulphonates is corroborated by the production of green asodyestuff.

The reaction of nitrooxidation was also carried out with modelling compounds of lignin. In IR-spectrum of products the absorption lines were 1340, 1540, 836 cm⁻¹. The similar lines were found for modified carbohydrates, organic acids and lignosulphonates from CWBL.

All components lose sulphur at modification. The percentage of carboxil and hydroxil groups increases. Apparently at modification destruction processes take place.

The gel-chromatography investigations showed the change of MMD of lignosulphonates. The lowmolecular fractions are subject to condensation processes at thermal treatment, as for highmolecular fractions the destruction processes take place (tabl. 2). The value of average MM decreases to 25000 a.u.m.

As a result of the modification of CWBL the MMD gets average and the DR decreases to 1.17. The modified CWBL surface activity is now twice more than at the initial stage.

CONCLUSION

The investigations enable us to conclude that by polydisperse technical lignosulphonates simple modification one can obtain the product with high surface activity and stable properties. That offers the expansion of the technical lignosulphonates sphere of use. They can be applied as plastificators, dispersants, flotoreagents.

*К.Р.АЛИХАНОВ, Н.Н.МИХАЙЛОВ,
М.Н.СМИРНОВА, П.А.ЧЕРЕМНЫХ
РОССИЙСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР
'КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ'*

АННОТАЦИЯ

Сообщаются результаты испытания высокоградиентных магнитных фильтров (ВГМФ) для тонок очистки воды от взвешенных примесей металлов и радионуклидов в разнообразных областях: для удаления взвешенных продуктов коррозии железа и радионуклидов из теплоносителя АЭС; при очистке промышленных стоков металлургического завода; при очистке природной воды для технических нужд. Конструкция ВГМФ включала магнитную систему на постоянных магнитах и фильтрующую матрицу, сделанную из просечно - вытяжной сетки из нержавеющей стали. Эффективность извлечения взвешенных частиц железа и др. металлов составляла от 65 до 95% при достаточно высокой производительности, а эффективность извлечения радионуклидов ниобия (95), циркония (95) и кобальта (60) составляла 95-99%. Полученные результаты говорят о целесообразности применения ВГМФ для очистки воды во многих областях промышленности.

ВВЕДЕНИЕ

Практика показывает, что в промышленности и в бытовом использовании, вода часто бывает загрязнена соединениями металлов (в особенности железа), как в виде взвешенных, так и растворенных примесей. Во многих случаях это является нежелательным явлением. Наиболее эффективным способом очистки воды от взвешенных частиц железа является использование высокоградиентных магнитных фильтров (ВГМФ).

Как показала эксплуатация АЭС, несмотря на меры по защите теплоносителя от частиц продуктов коррозии материалов контура, при проведении планово-предупредительного ремонта приходится удалять большое количество продуктов коррозии, накапливающихся в различных участках контура.

*K.R.Alikhanov, N.N.Mikhailov,
M.N.Smirmova, P.A.Chernnykh
RUSSIAN RESEARCH CENTER 'Kurchatov'
Institute'*

ABSTRACT

A high-gradient magnetic filter (HGMF) has been tested for fine cleaning of water from suspended metal impurities and radionuclides in various fields: in removal of suspended metal corrosion products and radionuclides from NPP heat carrier; in the metallurgical plant waste water treatment; in natural water cleaning. A set of expanded meshes made of soft magnetic corrosion-resistant steel served as the HGMF matrix which was magnetized with permanent magnets.

The efficiency of water purification from suspended metal particles raised from 65 to 95%, and the efficiency of 95 niobium, 95 zirconium and 60 cobalt radionuclides removal was about 95-99%. These results corroborate that HGMF can be used for water cleaning in many industrial branches.

INTRODUCTION

The practice shows that water has often contained impurities of metals compositions (especially of iron), in the form of suspended and dissolved impurities in industrial and municipal using. This is not suitable in many cases. One of the most effective methods of water cleaning from suspended iron particles is the use of high-gradient magnetic filters (HGMF).

The NPP operation has shown that despite the measure on protection of the heat carrier from the circuit materials corrosion products a great amount of corrosion products accumulated in various sections should be removed.

ОЧИСТКА ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ АЭС С ПОМОЩЬЮ ВГМФ.

Исследование состава продуктов коррозии показало, что в основном они содержат различные оксиды и гидроксиды железа (1), некоторые из которых обладают ферромагнитными свойствами, но большинство относится к парамагнетикам. Размер частиц колеблется от долей до нескольких микрон.

В данной публикации сообщаются результаты испытаний модели высокоградиентного магнитного фильтра по очистке теплоносителя от продуктов коррозии и радионуклидов коррозионного происхождения в реальных условиях на пробоотборных линиях контура многократной принудительной циркуляции (КМПЦ) и сепарата СПП ТГ-3 реактора типа РБМК на Ленинградской АЭС. Принципиальная схема испытательного стенда представлена на Рис.1. Матрица ВГМФ представляла собой рулон просечно-вытяжной сетки, изготовленной из ленты коррозионноустойчивой магнитомягкой стали. Фильтр был помещен в поле с индукцией 0.2 Тл постоянного магнита собранного из прямоугольных плиток феррита бария. Скорость потока составляла 0.01-0.06 м/с при температуре 25...35 оС. Усредненные результаты определения содержания железа в теплоносителе до и после фильтра приведены в таблице 1.

NPP HEAT CARRIER CLEANING WITH HGMF

The investigation of corrosion products composition has revealed that they contain mainly various iron oxides and hydroxides, some of them have ferromagnetic properties, but the majority of them belongs to paramagnetics. The particle sizes vary from fractions to several microns.

The present paper reports test results of the high gradient magnetic filter model for purification of the heat carrier from corrosion products and radionuclides resulting from corrosion under real conditions on sampler lines of multiple forced circulation circuit (MFC) and condensate of steam separator (SS) of the Channel High Power Reactor (CHPR) at the Leningrad NPP. The test rig schematic diagram is shown on FIG.1.

The HGMF matrix represented the mesh - type roll with the rhomb-like cell diagonal sizes of 1.5*3 mm made of the magnetically soft corrosion-resistive steel. The filter was placed in the magnetic field of 0.2 T of magnetic system composed of permanent magnets. The flow rate was 0.01-0.06 m/s at a temperature of 20-35oC. The averaged results determining an iron content in the heat carrier before and after the filter are given in Table 1.

ТАБЛИЦА 1. Результаты очистки теплоносителя от примесей железа с помощью ВГМФ.

Поток теплоносителя	Скорость фильтрации, м/с	Продолжительность фильтрационного цикла, час	Содержание Fe до ВГМФ, мкг/л	содержание Fe после ВГМФ, мкг/л	эффективность, %
СПП	0.01	800	28.7	7.7	73
КМПЦ	0.01	910	8.2	2.7	67
КМПЦ	0.06	190	8.7	3.6	60

Table 1. The results of NPP heat carrier cleaning from iron imurity by HGFM.

Heat carrier flow	Filtration rate, m/s	Filtercycle duration, h	Fe content, input, mkg/l	Fe content, output, mkg/l	Purification efficiency, %
condensate (SS)	0.01	800	28.7	7.7	73
water (MFC)	0.01	910	8.2	2.7	67
water (MFC)	0.06	190	8.7	3.6	60

По снижению содержания продуктов коррозии при прохождении теплоносителя через ВГМФ получены данные о высокой степени очистки теплоносителя, достигающей 73% при исходной концентрации выше 10 мкг/л. При исходной концентрации менее 10 мкг/л эффективность очистки снижается и составляет в среднем порядка 65%, однако во многих случаях содержание железа было ниже предела обнаружения (~2 мкг/л) используемого стандартного метода анализа.

В процессе фильтрации теплоносителя контура МПЦ проводились замеры мощности дозы гамма - излучения от матрицы фильтра. Результаты замеров приведены на графике (Рис.2). Измерения удельной активности теплоносителя, связанной наличием различных радионуклидов, до и после прохождения через ВГМФ показали, что поглощение тех радионуклидов, содержание которых наиболее высокое в исходном теплоносителе, а именно Zr(95), Nb(95), Co(60) (удельная активность $\sim 10^{**(-5)}$ - $10^{**(-4)}$ Ки/л) достигло 99% (см. таблицу 2).

The data obtained earlier on high degree of purification of model suspension, reaching 70-90% at an initial concentration over 10 mkg/l were confirmed by the reduction in iron corrosion products content when the heat carrier passed through the HGMF. At an initial concentration less than 10 mkg/l the purification efficiency decreases and amounts on an average to 65%; however, in many cases the iron content was lower than detection limit (about 2 mkg/l) of the used standard analysis method.

In the process of the MFC circuit heat carrier filtration measurements of gamma - radiation dose rate were taken from various sections of the filter matrix. The measurements results are given on the plot (FIG.2). The measurements of the heat carrier specific activity associated with the presence of various radionuclides, before and after passing the HGMF showed that the absorption of those radionuclides the content of which is the highest in the initial heat carrier, such as Zr(95), Nb(95), Co(60) (specific activity about $10^{**(-5)}$ - $10^{**(-4)}$ Cu/l), amounted to 99% (see TABLE 2.).

ТАБЛИЦА 2. Результаты очистки теплоносителя от радионуклидов с помощью ВГМФ.

Радионуклид	Средняя удельная активность в контуре МПЦ, Ки/л	Эффективность очистки, %
54Mn	$3.8 \cdot 10^{**(-8)}$	28
58Co	$3.9 \cdot 10^{**(-8)}$	39
60Co	$3.7 \cdot 10^{**(-6)}$	80
95Zr	$3.9 \cdot 10^{**(-5)}$	99
95Nb	$1.9 \cdot 10^{**(-4)}$	99

Table 2. The results of heat carrier cleaning from radionuclides by HGMF.

Radionuclides	Mean specific activity in MFC, Cu/l	Efficiency of extraction to HGMF, %
54Mn	$3.8 \cdot 10^{**(-8)}$	28
58Co	$3.9 \cdot 10^{**(-8)}$	39
60Co	$3.7 \cdot 10^{**(-6)}$	80
95Zr	$3.9 \cdot 10^{**(-5)}$	99
95Nb	$1.9 \cdot 10^{**(-4)}$	99

Гидравлическое сопротивление матрицы очень мало и практически не изменяется до ее предельного заполнения продуктами коррозии. При скорости потока 0.3 м/с гидравлическое сопротивление использованной матрицы составляет всего 0.016 МПа. Малое гидравлическое сопротивление матрицы ВГМФ из просечно-вытяжной сетки говорит в пользу их применения в циклах с высокой скоростью потока, какими являются контуры АЭС.

Эти результаты подтверждают, что использование ВГМФ с матрицами из сеток просечно-вытяжного типа будет способствовать существенному улучшению радиационной обстановки на АЭС (2,3).

ОЧИСТКА ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД С ПОМОЩЬЮ ВГМФ.

Также в настоящей работе были проведены эксперименты по очистке промышленных стоков металлургического завода от примесей железа и тяжелых металлов. Сточная вода металлургического завода использованная в эксперименте, прошла существующую на заводе систему очистки, состоящую из нейтрализации воды путем добавления извести и отстаивания. Однако уровень очистки не отвечал санитарным нормам по составу и свойствам сбрасываемой воды.

В экспериментах использовалась модель ВГМФ аналогичная описанной выше, с матрицей из просечно-вытяжной сетки, которая намагничивалась магнитным полем соленоида или магнитной системой на основе постоянных магнитов Nd-Fe-B, причем величина магнитной индукции в рабочем объеме фильтра составляла порядка 0.5 Тл.

Пробы сточной воды анализировали спектральным методом. Содержание твердых частиц в сточной воде определяли весовым методом. Результаты анализов воды, поступающей в ВГМФ и прошедшей через фильтр приведены в таблице 3. Скорость потока сточной воды через ВГМФ в ходе эксперимента составляла порядка 0.1-0.3 м/с.

The matrix hydraulic resistance is very low and practically is not changed until its limiting load with corrosion products. Thus, at the flow velocity of 0.3 m/s the hydraulic resistance comes up to not more than 0.016 MPa. The low hydraulic resistance of the HGMF with expanded mesh - type matrix shows that their application is appropriated in circuit with a high flow velocity including the NPP circuits.

These results corroborate that the use of HGMF with such matrix will favor the significant improvement of the radiation situation at the NPP.

INDUSTRIAL WASTE WATERS CLEANING WITH HGMF.

Also, in the present work experiments on waste water purification from iron and heavy metal impurities from a metallurgical plant were carried out. The waste water from the metallurgical plant, used in the experiment had been preliminary treated in the purification system available at the plant, where the waste water was neutralized by adding lime with subsequent sedimentation. However the purification level did not meet the sanitary standards for the composition and properties of the waste water.

The water samples were passed through the HGMF model, similar to one used in precedent experiments. The matrix was magnetized by the magnetic field of a solenoid or a magnetic system with permanent Nd-B-Fe magnets with magnetic induction of 0.5T.

Waste water samples were analyzed by the spectral method. The content of solid particles in the waste water before and after filtration was determined by weighting method. The results of the analysis of the water delivered to the HGMF and passed through the filter are listed in Table 3. The waste water flow rate through the HGMF was about 0.2-0.3 m/s during the experiment.

ТАБЛИЦА 3. Результаты очистки сточной воды металлургического завода с помощью ВГМФ.

Содержание металлов мг/л	Fe	Cr	Cu	Mn	Ni	Содержание твердых частиц, мг/л
до ВГМФ	4.9	0.32	0.05	0.061	0.015	19.0
после ВГМФ	0.35	0.024	0.013	0.024	0.024	<1.0
эффективность	93	92.5	74	61	61	>95

Table 3. The results of metallurgical plant waste water cleaning with HGMF.

Metal average content, mg/l	Fe	Cr	Cu	Mn	Ni	Solid particles content mg/l
input	4.9	0.32	0.05	0.061	0.015	19.0
output	0.35	0.024	0.013	0.024	0.024	<1.0
HGMF efficiency %	93	92.5	74	61	61	>95

Видно, что эффективность очистки промышленной сточной воды с помощью ВГМФ достигала 93% [4]. Большим достоинством ВГМФ на постоянных магнитах является возможность их автономной работы.

ОЧИСТКА ПРИРОДНОЙ ВОДЫ С ПОМОЩЬЮ ВГМФ.

Были предприняты эксперименты по очистке природной воды из Якутии (вблизи г.Надым) от металлосодержащих примесей с целью получения пригодной для технического использования воды.

Исходная вода характеризовалась значительной жесткостью, существенным содержанием железа, алюминия, марганца и цинка как в растворенной так и во взвешенной формах. Ввиду того, что основные примеси - частицы гидроокислов металлов обладают парамагнитными или ферромагнитными свойствами, они могут быть эффективно удалены с помощью высокоградиентных магнитных фильтров.

В экспериментах использовалась модель ВГМФ аналогичная описанной выше, с матрицей из просечно-вытяжной сетки, которая намагничивалась магнитной системой

It is seen that the efficiency of waste water purification by the HGMF with permanent magnets reached 95%. Nearly complete absence of iron in the purified water was also noticed. A great advantage of the HGMF with permanent magnets over similar filters is the possibility of their autonomous performance and operation efficiency.

The estimation of the capability of the HGMF with the matrix in the form of expanded meshes shows that it may be high enough due to a very low hydraulic resistance of this filter and high flow rate which can reach 0.2-0.3 m/s.

NATURAL WATER CLEANING WITH HGMF.

Also, in the present work were carried out experiments on the cleaning of natural water from Yakutia (near Nadum) from metals containing impurities, in order to obtain the water acceptable for technical use.

A natural water has been characterized as considerably heavy, with a big content of iron, aluminum, manganese and zinc both in suspended and dissolved forms. Because the mains impurities - particles of metals hydroxides possess paramagnetic and ferromagnetic properties, they could be successfully removed with high - gradient magnetic filters. The water samples were passed through the HGMF model, similar to one used in precedent experiments. The matrix was magnetized by the magnetic field of a magnetic

на основе постоянных магнитов Nd-Fe-B, причем величина магнитной индукции в рабочем объеме фильтра составляла порядка 0.5 Тл. В таблице 4 приведены результаты анализов исходной воды и после очистки ВГМФ.

system with permanent Nd-B-Fe magnets with magnetic induction of 0.5T. The results of the analysis of the water delivered to the HGMF and passed through the filter are listed in Table 4. The water flow rate through the HGMF was about 0.01-0.05 m/s during the experiment.

ТАБЛИЦА 4. Результаты очистки природной воды из Якутии с помощью ВГМФ.

Состав воды, мг/л	Fe	Mn	Zn	Al
исходная фаза	0.31	0.01	0.3	0.06
исходная взвесь	7.3	0.5	0.33	0.22
после ВГМФ	1.45	0.07	0.33	0.18
эффективность фильтра, %	81	86	48	37

Table 4 The results of natural water cleaning with HGMF.

Состав воды, мг/л	Fe	Mn	Zn	Al
исходная фаза	0.31	0.01	0.3	0.06
исходная взвесь	7.3	0.5	0.33	0.22
после ВГМФ	1.45	0.07	0.33	0.18
эффективность фильтра, %	81	86	48	37

Эксперименты проводились при скорости фильтрации 0.01-0.05 м/с. Полученные данные позволяют говорить о том, что ВГМФ может быть эффективно использован при очистке природной воды от взвешенных частиц соединений металлов. Длительность непрерывного цикла фильтрации (без регенерации матрицы фильтра) зависит от исходного содержания примеси в воде и может составлять от одного дня до месяца. Регенерация матрицы ВГМФ осуществляется путем обработки в ультразвуковой ванне, причем весь процесс занимает несколько минут. В процессе работы был сконструирован опытный образец высокоградиентного магнитного фильтра рассчитанный на производительность порядка 1 м³/ч. Требуемая производительность может быть обеспечена за счет параллельной установки ряда фильтров.

Data obtained during the experiments allow to say that HGMF could be effective in use on natural water cleaning from suspended metal containing particles, such as hydroxides of natural origin. The durability of the continuous filtration cycle (without matrix regeneration) depends on initial impurity content and could raise from one day to a month. The regeneration of filter matrix can be performed with an ultrasound bath, providing the whole process should take no more then some minutes. A HGMF pilot scale model with performance of 1 m³/h was build during the investigation. A needed performance of filtering system could be reach by installation of several parallel devices.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

Эксперименты показывают, что ВГМФ может быть эффективно использован для тонкой очистки воды от взвешенных частиц соединений металлов природного или искусственного происхождения и от радионуклидов в различных областях деятельности. В отличие от других фильтрующих систем аналогичного назначения в процессе работы фильтр практически не снижает гидравлический напор в линии и не потребляет электроэнергии.

Наиболее целесообразно использование таких фильтров для работы на линиях с небольшой производительностью и при большой скорости потока. Установка отличается простотой в эксплуатации и позволяет значительно улучшить качество воды при небольших затратах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гусев Б.А., Ефимов А.А., Ларина Р.С., Михайлов Н.Н. и др. 1988, Исследования высокоградиентных магнитных фильтров для очистки воды от парамагнитных частиц. Атомная энергия, т.64, вып.1, с.69.
2. Alikhanov K.R., Mikhailov N.N., et al. 1992, HGMF model tests for heat carrier cleaning on Leningrad NPP. IEEE Trans. on Magnetics., v.28, p.668.
3. Алиханов К.Р., Михайлов Н.Н., Смирнова М.Н. и др. 1992, Испытание модели высокоградиентного магнитного фильтра для очистки теплоносителя на Ленинградской АЭС. Атомная энергия, т.73, вып.3. с.239.
4. Alikhanov K.R., Mikhailov N.N., et al. 1993, Magnetic filtration of steel plant waste waters. Proc. European Water Filtration Congress, 15-16 march, Ostend, Belgium, p.65.

CONCLUSION.

High gradient magnetic filter is devoted to natural or waste water cleaning from suspended contamination, such as metals compositions of natural origin or produced due to corrosion of iron, aluminum, zinc and other metals (especially heavy metals).

In difference of other filtering systems magnetic filter does not consume energy and has an insignificant hydraulic resistance, while its performance is rather high. Magnetic filter use stainless steel mesh, produced by the unique technology. High gradient magnetic filters can be combined with other methods of water cleaning, such as using of magnetic micro particles as an adsorbent or "ferrite process", which consists of formation of ferrite particles including dissolved heavy metals ion.

HGMF should be successfully used in a circuit with a limited performance and a considerable flow rate. The device is very simple in use and allows to considerably improve the quality of water, providing the low capital costs.

REFERENCES

1. Gusev B.A., Efimov A.A., Larina R.S., Mikhailov N.N. et al. 1988. The study of HGMF to purify water from paramagnetic particles. Atomnaya energiya v.64.vyp.1, p.69.
2. Alikhanov K.R., Mikhailov N.N., et al. 1992, HGMF model tests for heat carrier cleaning on Leningrad NPP. IEEE Trans. on Magnetics., v.28, p.668.
3. Alikhanov K.R., Mikhailov N.N., et al. 1992, Ispytanie modely....Atomnaya energiya v.73, vyp.3, p238
4. Alikhanov K.R., Mikhailov N.N., et al. 1993, Magnetic filtration of steel plant waste waters. Proc. European Water Filtration Congress, 15-16 march, Ostend, Belgium, p.65.

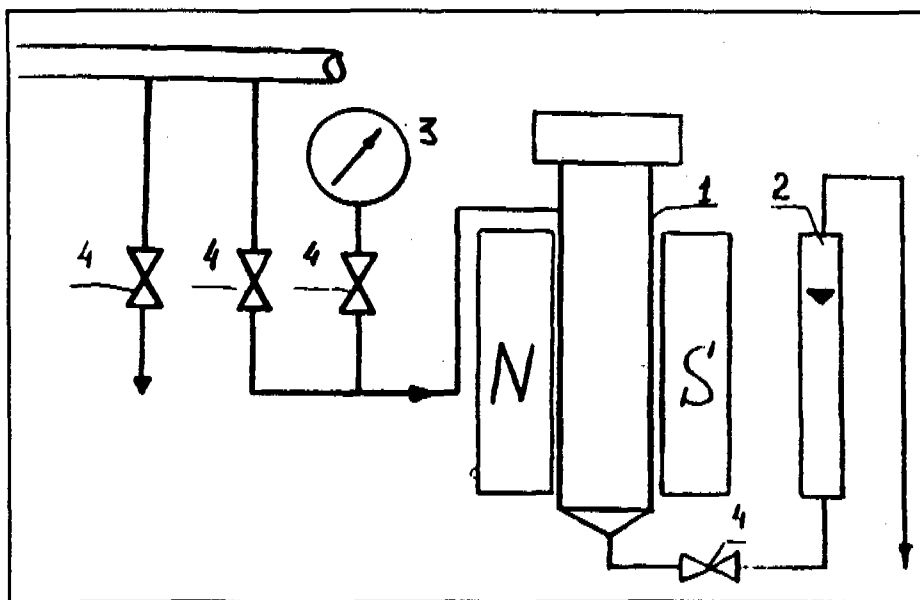


РИСУНОК.1. Принципиальная схема стенда с моделью ВГМФ:

- 1 - модель ВГМФ;
- 2 - ротаметр;
- 3 - манометр;
- 4 - запорно-регулирующие вентили.

FIG.1. Schematic diagram of the rig with HGMF model:

- 1.-HGMF model;
- 2.-rotameter;
- 3.-manometer;
- 4.-stop-control valves.

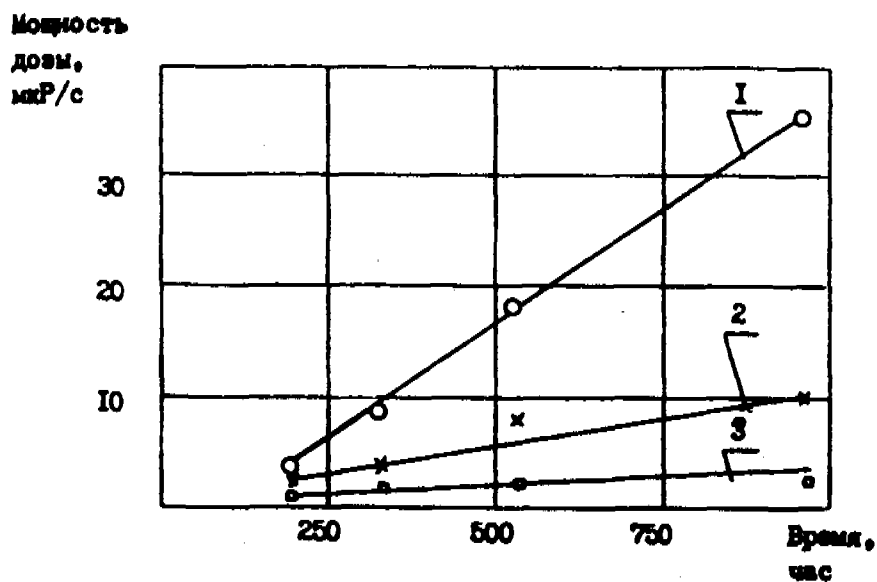


РИСУНОК.2. График изменения мощности дозы гамма - излучения от матрицы ВГМФ в ходе фильтрации.

FIG.2. Gamma - radiation dose rate from HGMF matrix 'during filtration cycle.

ЗАМКНУТЫЕ СИСТЕМЫ
ПРОИЗВОДСТВЕННОГО ВОДОПОЛЬЗОВАНИЯ
ЖИВОТНОВОДЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ
НА ОСНОВЕ ГИДРОПОННЫХ УСТАНОВОК

*Асонов А.М., к.т.н.,
Бондаренко В.В., к.с.н.,
Дучинская Л.А.,
РосНИИВХ*

Утилизация отходов животноводства является серьезной проблемой в нашей стране, так как использование их на полях орошения не отвечает санитарно-гигиеническим и эпидемиологическим требованиям, а также из-за недостаточного количества земельных площадей, пригодных для приема животноводческих стоков.

В Российском научно-исследовательском институте комплексного использования и охраны водных ресурсов (РосНИИВХ) разработана и внедрена в производство бессточная технология водообеспечения животноводческих комплексов.

Суть данной технологии заключается в разделении навоза на твердую и жидкую фракции, использование твердой фракции после биотермического обеззараживания на полях. Жидкая фракция навоза после биологической подготовки и термического обеззараживания используется в качестве питательного субстрата для выращивания зеленого корма в гидропонике с полной ее утилизацией.

Авторами предлагается замена искусственного освещения растений естественным, что позволяет значительно снизить затраты на выращивание зеленого корма без ухудшения его качества.

Технико-экономический расчет варианта использования стоков на полях орошения и варианта использования стоков в гидропонике показал явные преимущества последнего. Экономичность предлагаемой бессточной технологии заключается не только в снижении капитальных и эксплуатационных затрат, но и в значительной экономии свежей воды. Бессточные технологии водообеспечения животноводческих комплексов внедряются на ряде комплексов крупного рогатого скота и свинопунктов России.

Основным инженерно-экологическим путем охраны окружающей среды является повсеместное внедрение во всех сферах народного хозяйства малоотходных и безот-

RECYCLING WATER
USE SYSTEMS AT LIVESTOCK COMPLEXES
ON THE BASIS OF HYDROPONIC
INSTALLATIONS

*Asonov A.M., Tech.Dr.,
Bondarenko V.V., Dr.Agr.,
Duchinskaya L.A.,
RosNIIVKh*

Utilization of farming waste is a serious problem in our country as the use of the waste on disposal fields does not meet sanitary-hygiene or epidemiological requirements. Besides, the area of farming lands suitable for disposal of the wastes is insufficient.

The researchers at the Russian Research Institute for Complex Utilization and Protection of Water Resources (RosNIIVKh) have developed and introduced a discharge-free technology of water supply to livestock complexes.

According to this technology, manure is separated into solid and liquid fractions. After a biothermal disinfection the solid fraction is used on fields. The liquid fraction undergoes biological treatment and thermal disinfection and then is used as a nutrient substrate for hydroponic growing of green forage with full utilization.

The authors propose to replace artificial illumination by natural lighting. This would allow a considerable decrease in expenditures for growing green forage with no impairment in its quality.

A techno-economic estimation of the method envisaging the use of farm sewage on disposal fields and the proposed method of utilizing the sewage in a hydroponicum revealed an evident advantage of the latter. The economical efficiency of the proposed discharge-free technology consists not only in reduction of capital and operating costs but also in considerable saving of fresh water.

Discharge-free water supply technologies are introduced at some cattle and hog farms in Russia.

The main engineering-ecological means of the environmental protection is a universal introduction of low-discharge and discharge-free technologies in all spheres of the national

ходных технологий. Одним из важнейших элементов безотходной технологии для всех отраслей является создание замкнутых систем водопользования (ЗСВ) как на отдельных предприятиях, так и в промышленных узлах. Известно, что простым увеличением количества очистных сооружений проблему охраны и рационального использования водных ресурсов решить нельзя, поэтому создание ЗСВ является в настоящее время главным направлением водохозяйственной деятельности.

В настоящее время достигнуты определенные успехи в создании и эксплуатации таких систем на промышленных предприятиях. Проводятся исследования и эксплуатируются бессточные системы водообеспечения ряда объектов агропромышленного комплекса.

Сложнее дело обстоит с этим направлением на объектах животноводства. Современные экономически приемлемые методы очистки сточных вод животноводческих комплексов не могут пока обеспечить подготовку их до кондиций, позволяющих их широкое использование в системах оборотного технического водоснабжения, в основном по санитарно-эпидемиологическим, токсикологическим и органолептическим показателям. Отсутствие высокоэффективных и надежных методов и сооружений очистки жидких отходов животноводческих комплексов в большинстве случаев не позволяет их сброс в поверхностные водные объекты.

Специфический характер основных водопотребителей на животноводческих комплексах, т.е. животных, предъявляет жесткие требования к повторному использованию сточных вод для целей водоснабжения, мытья оборудования и помещений. Вследствие этих причин создание замкнутых систем водопользования представляет значительные трудности.

Учитывая высокую удобрительную ценность сточных вод данного вида, они находят достаточно широкое применение для удобрительно-оросительных поливов сельскохозяйственных культур. Это направление является практически единственным для всей территории нашей страны с ее различными геологическими и климатическими

economy. One of the most important elements of a discharge-free technology is construction of recycling water use systems (RWUS) both at individual enterprises and in industrial centers. As is known, a simple increase in the number of water purification works will not solve the problem of protection and rational use of water resources. Therefore at present the development of RWUS is the main lead in the water management.

A certain success has currently been achieved in the development and operation of such systems at industrial enterprises. Discharge-free water supply systems have been tested and operated at some facilities of the agri-industrial complex.

A more complicated situation arises in this respect at livestock facilities. Modern economically acceptable methods used for treatment of sewage from livestock complexes cannot so far ensure purification of the sewage to the standards that would allow its wide application in recycling water supply systems. This is due mainly to sanitary-epidemiologic, toxicologic and organoleptic parameters. The lack of highly efficient and reliable methods and facilities for treatment of liquid waste from livestock complexes makes it impossible in the majority of instances to discharge the waste to surface water bodies.

A specific character of the main water users at livestock complexes, i.e. of animals, imposes stringent requirements on the re-use of wastewater for water supply, washing of equipment and premises. For these reasons the creation of recycling water use systems presents great difficulties.

Owing to a high fertilizing efficiency of the wastewater of this type, it finds a sufficiently wide application for fertilizer irrigation of farm crops. This practice is almost the only one on the entire territory of our country with its different geological and climatic conditions. However, the absence of sufficient areas for utilization of all wastewater of a complex, long

условиями. Однако отсутствие зачастую достаточных площадей для утилизации всех сточных вод комплекса, продолжительные зимы, практически нефилтруемые почвы на больших территориях страны создают трудности устройства в таких условиях полей орошения.

Наряду с этим данные, приводимые гигиенистами, свидетельствуют, что бактериальная обсемененность даже осветленных стоков из навозохранилищ очень высока, в них не погибает основное количество патогенной микрофлоры, и поэтому использование жидкой фракции навоза и тем более твердой фракции навоза на полях даже после выдерживания в течение 6–12 месяцев в навозохранилищах не дает гарантии от загрязнения как почвы, так и водных объектов. Подача же стоков на поля орошения в зимний период по снегу при таянии его весной зачастую приводит к загрязнению водных объектов органическими, биогенными веществами и патогенной микрофлоры. Сложность соблюдения рекомендуемых норм полива сточной водой на значительных площадях, невозможность учета атмосферных осадков может привести либо к перегрузке полей орошения по их перерабатывающей способности, либо к образованию поверхностного стока, попадающего в водоемы. Накопление и хранение сточных вод в полевых навозохранилищах не отвечает современным требованиям экологии и отрицательно влияет на окружающую среду. Все эти факты свидетельствуют о том, что во многих случаях рекомендуемый для практически повсеместного использования способ утилизации сточных вод животноводческих комплексов на орошение нельзя признать приемлемым как с санитарно-гигиенической, так и с точки зрения обеспечения гарантированной защиты поверхностных и подземных вод от загрязнения.

Кроме санитарно-гигиенических аспектов, на наш взгляд, технология утилизации сточных вод животноводческих комплексов на полях орошения имеет еще целый ряд дополнительных недостатков, к числу которых можно отнести следующие:

– строительство достаточно дорогой оросительной системы с низким коэффициентом использования;

winter periods, and practically impermeable soils on vast territories of the country make organization of disposal fields difficult.

The data obtained by hygienists show that bacterial dissemination even of clarified sewage from manure storages is very high. The major part of pathogenic microflora do not die in manure storages and therefore the use of the liquid fraction, let alone the solid one, on the fields even after keeping for 6–12 months in manure storages does not guarantee against pollution of soils and water bodies. If the wastewater is fed to disposal fields in winter over snow, thawing of the snow in spring often leads to pollution of water bodies with organic and biogenic substances and pathogenic microflora. It is difficult to observe the recommended norms of wastewater irrigation on considerable areas and it is impossible to take into account atmospheric precipitate. Hence, disposal fields can be overloaded as to their processing capacity and a surface runoff contaminating water bodies can be formed. Accumulation and keeping of wastewater in field manure storages do not satisfy modern ecological requirements and have a negative effect on the environment. All these facts suggest that in many cases the universally recommended method for utilization of livestock wastewater on disposal fields cannot be accepted both on the sanitary-hygiene grounds and from the viewpoint of a guaranteed protection of surface and underground waters from pollution.

In addition to the sanitary-hygiene aspects, we believe that utilization of livestock wastewater on disposal fields has a series of other drawbacks, such as:

1. Construction of a sufficiently expensive irrigation system with a low utilization ratio.

2. High irrigation norms for irrigated lands (in the Urals the figure is 1800–2000 m³/ha per year), this leading to a considerable consumption of water.

- высокие нормы полива на орошаемых землях (для Урала 1800–2000 м³/га в год), которые приводят к значительной потребности в воде;

- выращивание трав, а также их консервирование требует применения на больших площадях сложной сельскохозяйственной техники, а также участия специалистов высокой квалификации по существу в самые напряженные периоды сельскохозяйственных работ;

- травяная мука, сенаж и силос, приготовленные из трав, выращенных на полях орошения, в процессе консервирования и хранения, даже в оптимальных условиях, теряют до 40% витаминов. Учитывая возможность нарушения оптимальных сроков скашивания, эти потери могут доходить до 60%.

Для комплексного решения проблемы охраны водных ресурсов от загрязнения жидкими отходами животноводства в РосНИИВХ разработана новая бессточная технология водообеспечения животноводческих комплексов.

Разработка водохозяйственного баланса животноводческого комплекса, направленного на создание замкнутой системы производственного водопользования (ЗСВ), должна осуществляться, исходя из основных принципов их создания. При этом следует иметь в виду следующее:

- необходимость замены водных технологических процессов на безводные;

- многократное, каскадное без очистки использование сточных вод;

- создание локальных очистных сооружений по очистке сточных вод от специфических ингредиентов производства;

- максимальное использование для технического водоснабжения нетрадиционных источников – хозбытовых и ливневых сточных вод;

- очистка сточных вод должна сводиться к регенерации отработанных растворов и воды с целью их повторного использования в производстве;

- методы, применяемые для регенерации технологических растворов, воды, должны обеспечивать одновременное извлечение или использование ценных компонентов.

3. Growing of herbs and their conservation require application of complicated agricultural machinery on large areas and participation of highly qualified specialists essentially during the busiest periods of farm works.

4. Ground grass, haylage and fermented forage prepared from herbs grown on disposal fields lose up to 40% vitamins during their conservation and storage even under optimal conditions. If one takes into account that the optimal terms of cutting can be violated, the losses can attain 60%.

For a comprehensive solution of the problem of protecting water resources from pollution with livestock wastes the workers at the Russian Research Institute for Complex Utilization and Protection of Water Resources (RosNIIVKH) have developed a new discharge-free technology for water supply to livestock complexes.

A water economic balance for a livestock complex, which is targeted at creation of a recycling water use system (RWUS), should be worked out considering basic principles underlying development of the systems:

1. Replacement of water technological processes by waterless ones.

2. Multiple cascade use of untreated wastewater.

3. Construction of local purification works for removal of specific ingredients from wastewater.

4. A maximum use of nontraditional sources (domestic and storm drain waters) for technical water supply.

5. Treatment of wastewater should consist in regeneration of used solutions and water for their re-use in the production process.

6. The methods employed for regeneration of process solutions and water should provide a simultaneous extraction or utilization of valuable components.

For realization of the given principles, the researchers at the RosNIIVKH proposed the following technology for preparation and utilization of the manure liquid fraction at livestock complexes.

The dung is separated mechanically into liquid and solid fractions in a specially designed dung duct with a false bottom. Only the solid fraction of the dung is transported outside the

Для реализации этих принципов нами предложена следующая технология подготовки и утилизации жидкой фракции навоза на животноводческих комплексах.

Навоз на твердую и жидкую фракции разделяется в навозоудаляющем канале специальной конструкции с ложным днищем механическим способом. За пределы комплекса на площадки отправляется только твердая фракция навоза, которая после биотермического обеззараживания используется на полях в качестве органического удобрения. После разделения жидкая фракция навоза смешивается с производственными и хозяйственно-бытовыми водами комплекса, разбавляясь при этом в 2 - 3 раза до зольности порядка 5 - 6 г/л, что создает необходимость биологической подготовки. Поэтому после осветления в отстойнике стоки направляются во вращающийся биофильтр, где снижается основная масса органических загрязнений, а также содержание аммонийного азота до нужной концентрации.

Биологически подготовленная жидкая фракция навоза обеззараживается на пароструйной установке. После обеззараживания поступает в приемную емкость гидропонникума и используется в качестве питательного субстрата для выращивания зеленого корма. Посадочным материалом служит зерно злаковых культур. Освещение растений при выращивании гидропонного корма в теплицах только естественное. Содержание каротина в зеленой массе в осенние месяцы составляет 250 мг/кг. С падением освещенности за счет сокращения продолжительности светового дня до 7 часов и снижения интенсивности освещения содержание каротина в декабре падает до 200 мг/кг. В апреле и мае, которые характеризуются наибольшей суточной освещенностью и богатым световым спектром с преобладанием УФ-излучения, содержание каротина повышается до 320 мг/кг.

Исследования по введению в рацион животных гидропонного корма показали устойчивое повышение надоев молока у коров.

Следует отметить, что создание ЗСВ животноводческих помещений экономически приемлемо при максимальном сокращении использования воды на технологические нужды. В предлагаемой технологии осуществлена замена водных технологических про-

complex to special grounds. The solid fraction undergoes a biothermal disinfection and then is used on farm fields as an organic fertilizer.

The separated liquid fraction of the dung is mixed with industrial and domestic wastes of the complex and is diluted 2 or 3 times to obtain the ash content of 5-6 g/l. The ammonium nitrogen concentration is 2-3 g/l and therefore a biological treatment is necessary. So, after clarification in a settlement tank the wastewater is fed to a rotating biofilter, where the mass of organic pollutants and the concentration of ammonium nitrogen are lowered to the required level.

The biologically treated liquid fraction of the dung is disinfected in a steam-jet installation. The disinfected liquid fraction is fed to a receiving tank of the hydroponicum and is used as a nutrient substrate for growing green forage. Grains of cereals serve as the seed material.

Only natural lighting is used for growing hydroponic forage in greenhouses. In autumn months the carotene content of the green mass is 250 ug/kg. As duration of the light day drops to 7 hours and the illumination intensity lowers in December, the carotene content decreases to 200 ug/kg but rises to 250 ug/kg in January-February. In April and May, which are characterized by the highest daily illumination and a rich light spectrum with predominance of the UV irradiation, the carotene content increases to 320 ug/kg.

Investigations concerned with the introduction of the hydroponic forage in the animal's ration showed a stable increase in the milk yield of cows.

Note that the creation of RWUS at livestock premises is economically acceptable and provides a maximum decrease in the use of water for technological needs. The proposed method envisages replacement of water technological processes by waterless ones. In particular, the method contemplates keeping of fattening animals on slatted floors, a decision which considerably lowered the requirements in drinking water used for cleaning of premises

цессов на безводные. В частности, технология предусматривает содержание животных, поставленных на откорм на решетчатых полах, что значительно сократило потребности комплекса в воде питьевого качества на уборку помещений, а соответственно, и количество навозосодержащих сточных вод. Переход на удаление навоза в разделительном навозоуборочном канале механическим способом также позволил сократить количество образующихся навозосодержащих сточных вод.

Кроме того, при создании ЗСВ животноводческих комплексов использованы технологии, обеспечивающие не очистку жидкой фракции навоза, а ее подготовку с целью получения питательного субстрата для выращивания зеленого гидропонного корма. Часть хозяйственных стоков комплекса после специальной подготовки используется для процесса проращивания зерна и разбавления жидкой фракции навоза с целью снижения в ней концентрации зольных элементов до норм питательного субстрата. Основным технологическим объектом на комплексе, обеспечивающем полную утилизацию навозосодержащих сточных вод, является гидропоникум – цех белково-витаминных кормов. В нем в процессе круглогодичного выращивания зеленого корма гидропонным методом стоки потребляются растениями на прирост биомассы и транспирацию.

Технико-экономический расчет затрат на утилизацию отходов животноводства от комплексов крупного рогатого скота и свиноккомплексов показал значительное снижение капитальных и эксплуатационных затрат при внедрении на комплексах бессточной технологии водообеспечения в сравнении с использованием отходов животноводства на полях орошения. Кроме снижения общих затрат на утилизацию отходов, при бессточной технологии следует отметить значительную экономию по забору свежей воды на комплексах.

Данная технология была апробирована на сточных водах животноводческих комплексов крупного рогатого скота, свиноккомплексов и птицефабрик.

В настоящее время институтом выполнен рабочий проект на свиноккомплексе 1000 голов для подсобного хозяйства ТПО Оренбургавтотранс (г.Оренбург), начато проекти-

and, consequently, the amount of dung-containing wastewater. The use of a mechanical method for removal of manure in a separating dung duct was also favourable for decrease in the amount of dung-containing wastewater.

Besides, RWUS of livestock complexes employ technologies which ensure preparation, rather than treatment, of the manure liquid fraction for production of a nutrient substrate for growing hydroponic green forage. Part of the domestic wastes of the complex undergoes a special treatment and is used for germination of grain and dilution of the manure liquid fraction to lower the concentration of ash elements to the norms adopted for the nutrient substrate.

The main technological body at the complex, which ensures a full utilization of dung-containing wastewater, is a hydroponicum – the shop producing protein-vitamins forage. The shop grows green forage on an all-year-round basis by the hydroponic method, where plants consume wastewater to increase their biomass and for transpiration.

A techno-economic estimation of expenditures for utilization of farming wastes from cattle and hog complexes shows that introduction of the discharge-free water supply technology at livestock complexes leads to a considerable decrease in capital and operating costs compared to the use of livestock wastes on disposal fields. In addition to a decrease in the total costs of wastes utilization, which is achieved with the discharge-free technology, note also a great economy in withdrawal of fresh water at the complexes.

The proposed technology was tested on wastewaters from cattle, hog and poultry farms.

At present the RosNIIVKH has completed a contractor design of a subsidiary hog farm for 1000 heads at TPO «Orenburgavtotrans» (Orenburg) and began the design of a recycling water use system for a hog complex rated at 10000 heads per year (Angarsk).

рование замкнутой системы водопользования для свиноккомплекса производительностью 10000 голов в год (г.Ангарск).

СОЗДАНИЕ РАЦИОНАЛЬНОЙ ТЕХНОЛОГИИ
И СТРУКТУРЫ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО
ПРОИЗВОДСТВА С ЦЕЛЬЮ УЛУЧШЕНИЯ
ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ
ВОДНЫХ РЕСУРСОВ МОСКВЫ

*Беляев Владимир Андреевич, канд.
техн. наук;
Департамент перспективного развития
Москвы.
Дьяченко Александр Васильевич, канд.
хим. наук;
Виноградов Сергей Станиславович -
канд. техн. наук;
НИИ 'Импульс'.*

В 1993 году в рамках городской программы было обследовано около 350 гальванических цехов и участков, расположенных на территории всех 10 административных округов Москвы и обеспечивающих потребности промышленного комплекса города.

В целом гальваническое производство Москвы характеризуется следующими параметрами:

объем производства 16,2 млн. кв. в год,
в том числе цинкование 42%, хромиро-
вание 6%, никелирование 11%, медне-
ние 6%, кадмирование 1%;
количество работающих:
всего 5,5 тыс. человек,
в том числе рабочих 3,8 тыс. человек;
общие площади гальванических цехов и
участков 381 тыс. кв. м,
в том числе производственные 226 тыс.
кв. м;
потребление воды 13,3 млн. куб. м в год.

Существующее гальваническое произ-
водство характеризуется нерациональной и
неэкономичной структурой, находится, как
правило, на низком техническом уровне и
является одним из основных источников
загрязнения водного бассейна.

Основная масса покрытий (73,4%)
производится на 10,2% предприятий с
производительностью свыше 100 тыс. кв. м
в год, на которых занято 34% от общего
количества работающих.

Объем готовых продукции составляет в
среднем 43 кв. м покрытий в год с 1 кв. м

CREATING RATIONAL TECHNOLOGY
AND
STRUCTURE OF ELECTROPLATING
PRODUCTION WITH THE AIM IMPROVING
ECOLOGICAL CONDITIONS OF MOSCOW
WATER RESOURCES

*Vladimir A. Belyaev, Ph.D. (Chem. Eng.);
Department of Prospective Development of
Moscow.
Alexandr V. Dyachenko, Ph.D. (Chem.);
Sergei S. Vinogradov, Ph.D. (Chem. Eng.)
'Impuls' Research Institute, Moscow.*

In 1993, within frames of City Program
about 350 electroplating shops and plants,
located in the territory of all 10 administrative
areas of Moscow and meeting demands of
the City Industrial Complex were studied.

Thus electroplating production in Moscow
is characterized by the following parameters:

volume of product 16.2 mill. sq. m per an-
num,
including zinc plating - 42%, chromium
plating - 6%, nickel plating - 11%, copper
plating - 6%, cadmium plating - 1%;
number of workers:
total - 5.5 thousand people,
including labourers - 3.8 thousand people;
total areas of electroplating plants and
shops is 381 thousand sq. m,
including production - 226 thousand
sq. m;
water demand - 13.3 Mill. cub. m per an-
num.

The existing electroplating is characterized
by irrational and uneconomical structure, as a
rule, is at low technical level and is one of
the major sources of water pollutions.

Majority of coatings (73.4%) is carried
out in 10.2% of enterprises with capacity
higher than 100 thousand sq. m per annum,
in which 34% of the total number of work-
ers are employed.

Average volume of finished products is 43
sq. m of coating per year with 1 sq. m area of
the plant and varies from 539 to 0.05.

площади цеха и колебается от 539 до 0,05.

Потребление воды составляет в среднем 0,85 куб.м на 1 кв.м покрытия и колебается от 0,07 до 23.

В среднем по Москве потребление химикатов отличается большой расточительностью. Так по солям цинка удельный расход в 66, по солям хрома в 47, по солям никеля в 60 и по солям и по солям меди в 300 раз превышает максимальный норматив расхода.

Функционирующие в Москве гальванические производства имеют ряд особенностей.

Во-первых, низок уровень технического оснащения и слабо внедряются прогрессивные технологии.

Во-вторых, очистные сооружения используют неэффективно или вообще не предусмотрены проектами.

В-третьих, практически отсутствует рациональная система переработки отходов. На предприятиях безотходные технологии не применяются, а возвратный оборот воды существует в незначительных объемах. По существу все предприятия не заинтересованы в предупреждении экологического ущерба.

Основными задачами по стабилизации и улучшению экологической ситуации в городе в связи с функционированием гальванопроизводств являются следующие:

- контроль за движением токсичных веществ в Москве, за накоплением отходов, за состоянием водных ресурсов;
- поэтапное снижение загрязнения до предельно допустимого уровня, а затем до уровня безопасного для состояния человека и экосистем.

Для решения этих задач необходимо прежде всего решить проблему предупреждения ущерба путем внедрения прогрессивных технологий, массового внедрения прогрессивных методов очистки и ввода очистных сооружений, закрытия неэффективных и экологически вредных производств, организацией разумной внутригородской кооперации а также с помощью создания эффективной системы переработки отработанных электролитов и гальваношламов. Для решения этих задач привлекаются ведущие в этой области

Average water demand in Moscow is 0.85 cub.m per 1 sq.m of plating and varies from 0.07 to 23.

Averagely, in Moscow chemicals are in great demand. Thus, specific consumptions of zinc, chromium, nickel and copper salts are 66, 47, 60 and 300 times higher than the maximum normal consumption.

Electroplating productions, operating in Moscow have many special characteristics. In the first place, engineering installation level is low and progressive technologies are poorly realized in practice.

Secondly, the central treatment facilities are either not used effectively or not considered at all in the projects. Thirdly, practically rational waste processing system is not available. At enterprises, wasteless technologies are not used and while water return is available in big volumes. In reality all enterprises are not interested in guiding against ecological loss.

The main task on stabilization and improvement of ecological situation in the city as regards operation of electroplating production are the following:

- control over movements of toxic compounds in Moscow, waste accumulation, conditions of water resources;
- step-by-step pollution reduction down to the maximum permissible level, and then to level, safe for human condition and ecosystem.

In order to tackle these problems it is necessary to start by guiding against loss by applying progressive technologies, mass introduction of progressive treatment methods and facilities, closing ineffective and ecologically hazardous productions, organizing sensible intra-city cooperation as well as creating effective system for processing spent electrolytes and plating sludges. In order to solve these problems, leading Moscow enterprises and organizations: Russian Mendeleev University of Technology, "VNIChT", "VNIIEТО" Company, "ECOTEXProm" Company, "Mosko-

предприятия и организации Москвы: РХТУ им.Д.И.Менделеева, ВНИИХТ, АО ВНИИЭТО, НПО "Экотехпром", Москомприрода и НИИ "Импульс".

Выполнение этих задач должно подкрепляться применением экономических инструментов управления экологической безопасностью, заключающих в сочетании административно-правовых и экономических методов.

Административно-правовые методы предполагают прямое принудительное регулирование в соответствии с законодательными и правовыми актами и включают в себя системы запретов, ограничений на природопользование, систему контроля и мониторинга за состоянием природной среды, систему штрафных санкций.

Экономические методы регулирования охраны окружающей среды, как показывает опыт стран с развитой рыночной экономикой, осуществляются в двух формах.

Первая - включает методы регулирования, которые являются продолжением административного управления и представляют собой ряд организационных мер, предназначенных для воздействия на производителей и потребителей с целью стимулирования экологически безопасного хозяйствования. К ним относятся такие экономические инструменты, как налоговая, кредитная, амортизационная и страховая политика. Централизованно введенные экономические инструменты имеют саморегулирования.

Вторая форма - рыночное саморегулирование использования ассимиляционного потенциала окружающей среды при централизованном распределении квот на загрязнение. В этом случае возникает рынок "прав на загрязнение" и появляется возможность снизить уровень загрязнения с наименьшими для региона затратами: предприятия с высокими издержками на очистку будут "покупать права на загрязнение" у предприятий с низкими издержками.

Высокая загрязненность окружающей среды токсичными веществами требует принятия незамедлительных мер по снижению экологического риска. Однако кризисное состояние экономики ограничивает ресурсные возможности по реализации

mpriroda' and 'Impuls' Research Institute have to be involved.

Solution to these tasks should be connected to economic instruments for controlling environmental safety, combining administrative/legal and economic methods.

The administrative/legal methods suggest direct forced control in accordance to the Law and Legal Acts which includes systems of prohibitions, limitation to natural resources use, control and monitoring environmental condition, fine sanctioning.

The economic methods of environmental control, as the experience of countries with developed market economy shows, are done in two forms.

The first form includes regulatory methods, which are the continuation of the administrative control and is a series of organizational measures meant to act on producers and consumers with the aim of stimulating ecologically safe economy. These economic instruments such as tax, credit, depreciation and fine policy belong to this form. Introduced centralized economic instruments have a fixed character and are not the result of market self regulation.

The second form is market self regulation of using assimilated potential of the environment at the centralized pollution quota distribution. In this case, "Right-on-Pollution" market evolves and possibility arises to reduce pollution with minimum regional expenditure: enterprises with big expenditure for treatment buy Rights on Pollution from enterprises with small treatment expenditure.

High environmental pollution by toxic substances requires quick measures on environmental risks reduction.

However, resources possibilities for realiz-

природоохранной деятельности⁷ В зависимости от позитивных сдвигов в экономике и развития рыночных отношений внедрение конкретных экономических механизмов по ограничению экологически вредных гальванических производств будет проходить поэтапно.

На первом этапе решается задача достижения уровня загрязнений в пределах установленного лимита. Устанавливается плата за загрязнения в пределах лимита и штрафы в случае его превышения. Любая природоохранная деятельность стимулируется с помощью налоговой, кредитной и амортизационной политики. Достижение установленного для данного района лимита загрязнений решается за счет нормирования потребления химикатов и расхода воды, унификации растворов, повышения культуры производства, внедрения технологий восстановления работоспособности отработанных электролитов, повышения эффективности работы очистных сооружений, стимулирование связей по кооперации а также за счет закрытия наиболее опасных и устаревших производств. В этих целях на основе имеющейся информации составляются карты экологического риска, в соответствии с которыми выявляются районы повышенного риска.

На втором этапе решается задача достижения нормативов ПДС. В дополнении к экономическим механизмам, действующим на первом этапе, формируются основы рыночного саморегулирования природоохранной деятельности. Этот процесс осуществляется на основе торговли 'правилами на загрязнение', лицензиями на использование природных ресурсов. В результате этого осуществляются экономически выгодные природоохранные мероприятия по внедрению альтернативных гальваническим технологий нанесения покрытий, локальные методы очистки промывных вод, регенерации и утилизации ценных компонентов, организации центров по переработке отходов гальванопроизводства. На втором этапе завешается создание эффективной системы контроля и мониторинга и должны осуществляться жесткие санкции по выполнению Закона 'Об охране природной среды'.

На третьем этапе ставится задача пере-

ing environmental protection activities are limited due to critical economic condition.

Depending on positive shifts to economic mechanisms for limitation on ecologically hazardous electroplating productions will be on stage-by-stage basis

In the first stage, the task of attaining established pollution limit is being solved. Payment for pollution within limits and fines, in case the activity is stimulated by tax, credit and depreciation policy. Achieving the established pollution limit for a given region is solved by controlling chemicals and water consumption, solutions unification, raising production culture, introducing recovery technologies of workability of spent electrolytes, increasing operation effectiveness of treatment facilities, stimulating connection by cooperation as well as by closing down the most hazardous and oldest productions. For these reasons, on the based on information, maps on environmental risk are shown.

In the second stage, the task of attaining ... level is tackled. In addition to economic mechanisms functioning in the first stage, market self regulation fundamentals of environmental protection activities are being formed. This process is being carried out based on 'Right to Pollution' business by issuing licences to use natural resources. Due to this profitable environmental protection measure by introducing alternative electroplating technologies, local methods of rinsewaters treatment, valuable components recovery and utilization, organizing centres for creating effective control and monitoring system are done and strict sanction on execution of Environmental Protection Law must be enforced.

In the third stage, reorientation problem

ориентации природоохранной деятельности с системы нормативов на достижение стандартов качества окружающей среды (экологическая реконструкция). В этих целях необходимы коррективы законодательной и правовой основы в сторону ужесточения требований к качеству окружающей среды и санкций к нарушителям закона. На этом этапе в дополнение к рассмотренным выше механизмам должно быть введено страхование экологического риска, во многом определяющее и реализующее возможности снижения ущерба человеку, природе и экономике.

Рассмотренные мероприятия по созданию рациональной технологии и структуры гальванического производства требуют безотлагательного выполнения, в противном случае такие загрязненные регионы, как Москва и Московская область, в переходный период могут оказаться в катастрофическом состоянии, а экологические службы будут окончательно развалены.

of environmental protection activity with system of attaining level of qualitative environmental standards is presented. For these reasons, correcting regulatory legal basis to the side of already standing requirements for environmental quality and sanctions on breakers of the law. In this stage, in addition to the above mentioned mechanisms, ecological risk insurance must be introduced, in determining and realizing possibilities of reducing losses to man, nature and economy.

The discussed measures for creating rational electroplating production technology and structure require immediate execution, otherwise such polluted regions as Moscow and the Moscow Regions in the Transition period may, find themselves in catastrophic conditions, while ecological service will be completely

*Беркелиева Лейла Карягдыевна, к.т.н.,
Евжанов Ходжанепес, д.т.н., Выгоновская
Инна Германовна Институт химии Академии
наук Туркменистана*

В связи с развитием мелиорации возрастает расход воды на полив сельскохозяйственных культур. Дополнительным источником воды могут стать коллекторно-дренажные воды (КДВ) после опреснения. Показана возможность опреснения КДВ электродиализным методом.

Опреснению подвергалась дренажная вода Дерьялыкского коллектора Дашховузского вelayата Туркменистана с содержанием до 4 г/л. Минеральный состав воды зависит от сезона и колебался от 2,1 до 4,09 г/л. Вода относится к сульфат-хлоридному классу. Исследована возможность опреснения КДВ без предварительного умягчения. Электродиализ вели с использованием стандартных гетерогенных мембран МА-40 и МК-40 при различных режимах опреснения.

В режиме электродиализного концентрирования с увеличением времени поляризации наблюдается постепенный рост напряжения (DV) на электрохимической ячейке, и при плотности тока $I=3 \text{ mA/cm}^2$ возросло на 25%, причем на анионитовой мембране DV практически не изменилось, а на катионитовой возросло в 1,3 раза.

Дальнейшее увеличение времени поляризации сопровождается резким ростом напряжения на ячейке и мембранах, за счет выпадения осадков в рассольной камере. Осадок в основном состоял из сульфата кальция (58%), карбоната кальция и магния. Раствор в рассольной камере при циркуляционном режиме сконцентрировался в 2,73 раза. Данный тип коллекторно-дренажных вод нельзя подвергать электродиализному опреснению без проведения предварительного умягчения. Степень концентрирования рассола при высоком содержании сульфат-иона ограничивается пределом растворимости CaSO_4 . Это препятствует широкому внедрению электродиализного опреснения сульфатосодержащих жестких вод. Прове-

*Berkelleva Leyla Karyagdievna, candidate of
the technical sciences, Evzhanov Khojanepes,
Dr. of technical sciences, Vagonovskay Inna
Germanovna, Institute of Chemistry of
Academy of Sciences of Turkmenistan*

Due to the development of melioration the water consumption is increased for the irrigation of the agricultural cultivations. Collector-drainage waters (CDW) can be additional source of water after desalination. The possibility of demineralization of CDW by means of electro dialysis method is shown.

Drainage water from the Deraluk collector of Dashovuz velayat of Turkmenistan was desalted, salt content was about 4 g/l. Concentration of the mineral compounds in water depends on the season and in the course of time it fluctuated from 2.1 to 4.09 g/l. Water is referred to sulphate and chlorine class. Desalination of CDW was researched without removing the waters hard. Electrodialysis was performed with using standard heterogenetic membranes MA-40 and MC-40 in various operating conditions of desalting.

The increase of time polarization in condition of electro dialysis concentration gradual growth of voltage (V) was observed on the electrochemical cell and at density current $i=3 \text{ mA/sm}^2$ it increased on 25%. On anion exchange membrane V did not change, but on the cation exchange membrane it increased in 1.3 time.

The further increase of polarization is accompanied by rapid growth of voltage on the cell and membranes due to the sediments falling out in the brine section. Sediments consist mostly of calcium sulphate (58%), calcium and magnesium carbonates. Under the circulating operating conditions the solution in the brine section has been concentrated in 2.73 times. This type of CDW cannot be desalted by electro dialysis without removing waters hard. The degree of the brine concentration on high content of sulphate ion is limited by solibility of

дённое предварительное умягчение КДВ известково-содовым методом позволило получить остаточный рассол концентрацией 43,953 г/л.

Использование модифицированных мембран МК-100М и МА-100М, обладающих избирательной проницаемостью к однозарядным ионам, для электродиализного опреснения воды Дарьялыкского коллектора показало возможность опреснения КДВ без предварительного умягчения. При проведении электродиализного опреснения с использованием зарядселективных мембран напряжение на электрохимической ячейке практически не изменялось, концентрация рассола составила 54,25 г/л.

CaSO₄. That creates obstacles for electrodiagnosis sulphate contents hard waters. Removing of the waters hard CDW by the reagent method permitted to obtain brine with concentration of 43.953 g/l.

The use of modified membranes MA-100M and MC-100M selective to onevalent ions for electrodiagnosis demineralization waters of Deraluk collector showed the possibility of desalination of CDW without removing waters hard. Electrodiagnosis with the charged selective membranes does not change the voltage on the electrochemical cell and mineralization of brine was 54.25 g/l after 330 hours.

ДИАЛОГОВАЯ КОМПЬЮТЕРНАЯ ПРОГРАММА
«МЕТАН 2.2» – ЭФФЕКТИВНОЕ СРЕДСТВО
АВТОМАТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ И
УПРАВЛЕНИЯ АНАЭРОБНЫМ ПРОЦЕССОМ

*В.А.Вавилин, д.ф.-м.н.,
В.Б.Васильев, к.ф.-м.н.,
С.В.Рытов.*

*Институт водных проблем
Российской Академии Наук,
Москва*

Построена имитационная модель и соответствующая диалоговая компьютерная программа, предназначенная для оптимизации производства биогаза из широкого спектра загрязняющих веществ и эффективного управления анаэробным процессом. Модель показала хорошее соответствие экспериментальным данным при разложении некоторых типов органических загрязнений.

ВЕДЕНИЕ

Процесс анаэробного разложения органического вещества лежит в основе получения возобновляемой энергии из коммунальных отходов и отходов промышленного и сельскохозяйственного производства. При этом сами отходы значительно сокращаются в объеме, предотвращая загрязнение окружающей среды. В городах бывшего СССР образуется около 40 млн.т твердых бытовых отходов в год (Горбатюк и др., 1989), а ежегодный выход навоза с сельскохозяйственных ферм оценивается в 1,5 млрд.т (Ковалев, Пожевникова, 1990). Только на Московских станциях аэрации образуется около 25 тыс.т осадков в сутки.

Вместе с тем, в бывшем СССР до настоящего времени анаэробная обработка загрязнений применяется в ограниченных масштабах. Одна из причин этого – отсутствие квалифицированного персонала, способного предотвращать возможную неустойчивость анаэробного процесса. На Западе интенсивно развиваются анаэробные реакторы нового поколения, в которых создается большая биомасса и значительно сокращается время пребывания сточной жидкости. Немаловажное значение при этом приобретает развитие качественной и количественной теории

USER-FRIENDLY COMPUTER PROGRAM
«METHANE 2.2» AS A TOOL FOR STUDY AND
MONITORING OF SLUDGE AND WASTE
WATER ANAEROBIC DIGESTION

*V.A.Vavilin, Dr.Sci.,
V.B.Vasiliev, Ph.D.
S.V.Rytov*

*Water Problems Institute of Russian
Academy of Sciences,
Moscow*

An universal basic model and a computer program of anaerobic digestion of complex organic matter is suggested. The model can be used for optimization of biogas production and monitoring of sludge and waste water anaerobic digestion. It was able to provide a good comparison with experimental data examined.

INTRODUCTION

The anaerobic digestion process stabilizes a wide variety of organic matter and simultaneously produces methane from them. It has been used for the treatment of sewage sludge, industrial and agricultural wastes. Many environmental pollution problems can be avoided at the result. About 40 mln. tons of municipal solid waste and more than 1.5 mlrd. tons of manure are produced in the former Soviet Union States (Horbatuk et al., 1989; Kovalev and Nozhevnikova, 1990). About 25,000 tons of sludge are produced in the municipal waste water treatment plants of Moscow.

It should be noted that until now the anaerobic digesters are used is not often in Russia. The main reason of that it is a non-qualified personal of waste water treatment plants. The high-rate anaerobic digesters which have a large biomass and short hydraulic retention time are applied in the industrial countries. The development and application of mathematical models is a very useful tool for improving the anaerobic digestion process. Modeling study are important because the experiments on anaerobic process are very lengthy, labor intensive and expensive.

анаэробного процесса. Созданные на ее основе имитационные модели могут значительно сократить и ускорить проведение дорогостоящих экспериментов.

Лаборатория моделирования водных экологических процессов Института водных проблем РАН имеет многолетний опыт работы по созданию современных имитационных моделей разложения органического вещества сообществом микроорганизмов (Вавилин и др., 1993). К настоящему времени создана новая версия диалоговой компьютерной программы анаэробного разложения органических загрязнений «МЕТАН 2.2» (Васильев и др., 1993; Vavilin et al., 1994).

ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОДЕЛИ

1. Рассматриваются основные стадии анаэробного процесса: гидролиз, ацидогенез и метаногенез (рис.1). При этом учитываются процессы роста, отмирания и адаптации различных групп микроорганизмов.

2. Предусмотрены три версии гидролиза, включая простейшую модель 1-го порядка.

3. Органическое вещество в растворенной и взвешенной форме задается в виде смеси белков, жиров и углеводов (рис.2), имеющих определенный предел сбраживания. Включен лизис и гидролиз отмирающей клеточной биомассы.

4. Скорости трансформации основных лимитирующих субстратов рассматриваются в виде произведения функций субстратного лимитирования и ингибирования, а также температурной зависимости (рис.3). Учитывается ингибирующее влияние парциального давления водорода, pH, концентраций неионизированных молекул аммония, сероводорода и пропионата. При этом в качестве пропионата рассматривается весь спектр жирных органических кислот, отличных от ацетата.

5. Расчет pH осуществляется, учитывая основные буферные системы. Буферная емкость среды может оцениваться по карбонатной щелочности. Значение pH может быть зафиксировано.

6. Проточность жидкости и биомассы рассматриваются независимо, что позволяет рассчитывать высокоэффективные реакторы нового поколения.

Simulation models of organic matter degradation are developing in Water Problems Institute of Russian Academy of Sciences during many years (Vavilin et al., 1993). In this paper the results of applications of new version «METHANE 2.2» model is presented (Vasiliev et al., 1993; Vavilin et al., 1994).

«METHANE» MODEL FEATURES:

1. Hydrolysis, acidigenesis and methanogenesis are included (Fig.1). Rate of changes in the biomass concentrations takes into account bacterial growth, death and mutual transformations.

2. Three versions of hydrolysis kinetics are considered including the simplest first-order kinetics.

3. Dissolved and particulate organic matter is supposed to be a mixture of carbohydrates, proteins and lipids which have the limits of fermentation. Lysis and hydrolysis of cell biomass are taken into account (Fig.2).

4. The rate of the main limiting substrate transformation by bacteria groups is presented as a product of substrate limitation and inhibition functions and temperature dependence. Inhibition effects of the molecular hydrogen pressure, pH, concentration of non-ionized molecules of ammonia, hydrogen sulfide and propionate are considered (Fig.3). It is supposed that propionate presents the whole spectrum of volatile fatty acids others than acetate.

5. Physico-chemical reaction system of pH level with ammonia, hydrogen sulfide, carbonic and volatile fatty acids buffer systems is considered. The buffer capacity of the system can be evaluated using a bicarbonate alkalinity. The pH level can be fixed.

7. Анализируются периодический и проточный реакторы, используя методы приближенного интегрирования 1-го и 2-го порядка. Пользователь может изменить точность интегрирования дифференциальных уравнений. Для проверки точности предусмотрен расчет баланса углерода в системе.

8. Для стационарного состояния проточного реактора пользователь может проанализировать зависимость переменных системы от таких параметров как возраст ила, время пребывания сточной жидкости, температура и др.

9. Модель реализована в виде диалоговой компьютерной программы с дружественным интерфейсом для IBM PC AT. Пользователь за минуту машинного времени может получить динамическое поведение анаэробной системы, которое в реальных условиях протекает десятки и сотни дней.

10. Предусмотрена процедура ускоренной визуальной калибровки модели и ее проверки. Компьютерная программа включает библиотеку обработанных экспериментальных данных с различными сточными водами и соответствующие значения констант и параметров.

11. Все текущие значения переменных могут быть выведены на экран в текстовой форме и распечатаны (рис.4), что помогает проанализировать вклад тех или иных процессов, в частности различных буферных систем в поддержании pH и ингибирующего влияния различных компонентов.

12. В программе «МЕТАН» содержится подробная «ПОМОЩЬ», в текстовой и графической форме, которая позволяет быстро освоить процедуру работы с моделью.

ПРИМЕР ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МОДЕЛИ «МЕТАН 2.2» ДЛЯ МОНИТОРИНГА ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ АНАЭРОБНЫХ РЕАКТОРОВ

Для эффективной работы анаэробных реакторов предложен мониторинг за такими переменными как pH, буферная емкость, скорость выхода газа и его состав, флуоресценция. Буферная емкость в анаэробных реакторах в основном определяется буферной системой H_2CO_3/HCO_3^- , давая бикарбонатную щелочность для $pH = 5.75$ (Jenkins et al.,

6. The flow-rate of biological solids through the reactor is considered to be independent of the flow-rate of bulk liquid phase. So, the model can be useful for analysis of high-rate digesters performance.

7. Batch and continuous-flow reactors can be analysed using the first and the second forward integration method with variable time step. User can change the integration accuracy. In continuous-flow system the carbon balance is calculated for a checking of the integration accuracy.

8. The dependence of different model variables on the such parameters as SRT, HRT, temperature can be analysed for the steady-states of continuous-flow reactor.

9. The model was realized in a form of the user-friendly computer program for IBM PC AT and it allows the user for one minute of computer time to see a complex dynamic behaviour of anaerobic system during dozens days.

10. The procedure of visual model calibration is developed. Computer program includes the library of experimental data with different organic wastes treated and corresponding values of constants and parameters. The model was able to provide a good comparison with data examined.

11. The current values of all variables can be displaced on the screen in the text form and printed (Fig.4). Using these data it is easy to analyse the input of corresponding processes like the definite buffer systems for a keeping of pH level.

12. «METHANE 2.2» contains the «HELP» procedure for a description of the program features in the text and in the graphic forms.

USING «METHANE 2.2» FOR ON-LINE MONITORING OF ANAEROBIC DIGESTION

For anaerobic digesters, on-line monitoring of pH, buffering capacity, gas production and composition and fluorescence have been

1983). Мониторинг бикарбонатной щелочности может быть эффективным способом предупреждения перегрузки системы (Hawkes et al., 1994).

В качестве примера используем модель «МЕТАН 2.2» для описания лабораторной ацетатно/сульфатной системы при высокой нагрузке по сульфатам.

Сообщество анаэробных микроорганизмов, адаптированных к низкой сульфатной нагрузке было изучено Паркиным и др. (Parkin et al., 1990) при залповой перегрузке сульфатами. Когда входящая концентрация сульфатов была 1250 мг/л, анаэробное сообщество прекращало свое существование. Имитационная модель «МЕТАН 2.2» хорошо описала этот феномен (рис.5). При этом механизм «слома» был следующим.

При высокой концентрации H_2S , когда pH понижается до некоторого значения, наступает прямое ингибирование метан-продуцирующих (MPB) и сульфат-редуцирующих бактерий (SRB) кислыми значениями pH. В это время рост MPB и SRB значительно снижается, поскольку возникает положительная обратная связь между концентрацией ацетата и сульфата и значениями pH через активность микроорганизмов. При низких pH = 4.8 метаболизм ацетата и сульфата MPB и SRB полностью прекращается, и их концентрация уменьшается из-за разбавления и автолиза. В результате «слома» анаэробной системы концентрация MPB и SRB стремится к 0. В то же время концентрации ацетата и сульфата в реакторе стремятся к своим концентрациям на входе системы. В целом, пороговая концентрация H_2S играет роль триггера, запускающего положительную обратную связь, указанную выше.

Анализируя динамику бикарбонатной щелочности, видно, что при $t = 34$ дня ее значение начинает резко уменьшаться до 0, когда pH = 5.75. Понизив общее давление системы до $P = 0,65$ атм., можно избежать слома анаэробной системы (рис.6).

ВЫВОДЫ

Имитационная модель «МЕТАН 2.2» является эффективным инструментом изучения и практической реализации анаэробных процессов разложения сложных органических загрязнений.

suggested. Buffering capacity in digesters is mainly determined by H_2CO_3/HCO_3^- buffer system giving bicarbonate alkalinity for pH=5.75 (Jenkins et al., 1983). Monitoring of bicarbonate alkalinity can be an effective tool for early warning of overloading (Hawkes et al., 1994).

As an example let us use «METHANE 2.2» model for a description of laboratory acetate/sulfate system under the large influent sulfate loading.

A system of anaerobic microorganisms adapted to low sulfate loads was subjected to a step increase in sulfate concentration. When the input sulfate concentration increased from 200 mgS/l to 625 mgS/l the system did not fail, but under the input sulfate concentration of 1,250 mgS/l the high hydrogen sulfide concentration inhibited methanogenic organisms. The model was able to provide a good comparison with experimental data (Fig.5).

The failure mechanism is following. At the highest H_2S concentration when the pH level decreases to some value the direct inhibition effect of methane producing, MPB, and sulfate-reducing bacteria, SRB, by low pH values occurs. At this time, the growth rate of MPB and SRB decrease dramatically because of the positive feed-back loop arises between the acetate and sulfate concentrations and a the pH level through microorganisms activity. At the low pH=4.8 MPB and SRB stop the acetate and sulfate metabolism completely and their numbers decrease because of dilution by inflowing feed and autolysis. After the system failure, the microorganism quantity comes to zero. Acetate, sulfate and sulfides concentrations as well as the pH value become equal to the corresponding influent values.

The threshold H_2S concentrations plays the role of a trigger stimulating the positive feed-back loop mentioned above. This loop causes overall process failure.

At $t=34$ days the alkalinity value begins to decrease dramatically to zero where the pH=5.75. A lowering of a total gas pressure to $P=0.65$ bar it is possible to recover the system (Fig.6).

ЛИТЕРАТУРА

Вавилин В.А., Васильев В.Б., Рытов С.В. (1993) Моделирование деструкции органического вещества сообществом микроорганизмов. М.: Наука.

Васильев В.Б., Вавилин В.А., Рытов С.В., Пономарев А.В. (1993) Имитационная модель анаэробного разложения органических веществ сообществом микроорганизмов. Основные уравнения. Водные ресурсы, 20, с.714-725.

Горбатюк О.В., Минко О.И., Лифшиц А.В., Елютина Н.Ю. (1989) Ферментеры геологического масштаба. Природа, 9, с.71-79.

Ковалев А.А.; Пожевникова А.Н. (1990) Технологические линии утилизации отходов животноводства в биогаз и удобрения. Москва. Центральное правление агропромышленного научно-технического общества.

Angelidaki I., Ellegaard L. and Ahring B.K. (1993) A mathematical model for dynamic simulation of anaerobic digestion of complex substrates: focusing on ammonia inhibition. *Biotechn. Bioeng.* 42, 159-166.

Denac M., Miguel A. and Dunn I.J. (1988) Modelling of dynamic experiments on the anaerobic degradation of molasses waste water. *Biotechnol. Bioeng.* 31, 1-10. Hawkes F.R., Guwy A.J.,

Hawkes D.L. and Rozzi A.G. (1994) On-line monitoring of anaerobic digestion: application of a device for continuous measurement of bicarbonate alkalinity. In: Proc. of Intern. Symp. on Anaerobic Digestion, Cape Town, pp.2-9.

Hill D.T. and Barth C.L. (1977) A dynamic model for simulation of animal waste digestion. *J.WPCF*, 49, 2129-2143.

Jenkins S.R., Morgan J.M. and Sawyer C.L. (1983) Measuring anaerobic sludge digestion and growth by simple alkalimetric titration. *J.WPCF*. 55, 448-453.

Parkin C.F., Lynch N.A., Kuo W.C., Van Keuren E.L. and Bhattacharya S.K. (1990) Interaction between sulfate reducers and methanogens fed acetate and propionate. *J.WPCF*, 62, 780-788.

Vavilin V.A., Vasiliev V.B., Rytov S.V. and Ponomarev A.V. (1994) Simulation model «Methane» as a tool of effective biogas production during anaerobic conversion of complex organic matter. *Bioresource Technol.*, 48, 1-8.

REFERENCES

Angelidaki I., Ellegaard L. and Ahring B.K. (1993) A mathematical model for dynamic simulation of anaerobic digestion of complex substrates: focusing on ammonia inhibition. *Biotechn. Bioeng.* 42, 159-166.

Denac M., Miguel A. and Dunn I.J. (1988) Modelling of dynamic experiments on the anaerobic degradation of molasses waste water. *Biotechnol. Bioeng.* 31, 1-10.

Hawkes F.R., Guwy A.J., Hawkes D.L. and Rozzi A.G. (1994) On-line monitoring of anaerobic digestion: application of a device for continuous measurement of bicarbonate alkalinity. In: Proc. of Intern. Symp. on Anaerobic Digestion, Cape Town, pp.2-9.

Hill D.T. and Barth C.L. (1977) A dynamic model for simulation of animal waste digestion. *J.WPCF*, 49, 2129-2143. Horbatuk O.V., Minko O.I., Lifshitz A.V. and Elutina N.Yu. (1989) Fermenters of geological scale. *Priroda*, 9, 71-79 (in Russian).

Jenkins S.R., Morgan J.M. and Sawyer C.L. (1983) Measuring anaerobic sludge digestion and growth by simple alkalimetric titration. *J.WPCF*. 55, 448-453.

Kovalev A.A. and Nozhevnikova A.N. (1990) Technological lines of agricultural waste utilization to biogas and fertilizers. Moscow. Central Office of All-Union Agroindustrial Society (in Russian). Parkin C.F., Lynch N.A., Kuo W.C., Van Keuren E.L. and Bhattacharya S.K. (1990) Interaction between sulfate reducers and methanogens fed acetate and propionate. *J.WPCF*, 62, 780-788.

Vasiliev V.B., Vavilin V.A., Ponomarev A.V. and Rytov S.V. (1993) Simulation model of anaerobic degradation of organic matter by microorganism consortium. Basic equations. *Water Resources*, 20, 633-643.

Vavilin V.A., Vasiliev V.B. and Rytov S.V. (1993) Modeling of Organic Matter Destruction by Microorganism Community. Moscow: Nauka Publisher.

Vavilin V.A., Vasiliev V.B., Rytov S.V. and Ponomarev A.V. (1994) Simulation model «Methane» as a tool of effective biogas production during anaerobic conversion of complex organic matter. *Bioresource Technol.*, 48, 1-8.

ПОДРИСУНОЧНЫЕ ПОДПИСИ

Рис.1. Сообщество микроорганизмов анаэробного реактора.

Рис.2. Формирование взвешенных и растворенных компонентов в анаэробном реакторе.

Рис.3. Качественная зависимость некоторых параметров на скорость трансформации лимитирующего субстрата.

Рис.4. Информация на дисплее в текстовой форме при давлении 3 атм. и ступенчатом увеличении входящей концентрации аммиака с 2500 мгN/л до 600 мгN/л.

Рис.5. Слом системы при ступенчатом увеличении входящей концентрации сульфатов с 200 мгS/л до 1250 мгS/л и общем давлении 1 атм.

Рис.6. Динамика бикарбонатной щелочности и восстановление ацетатно-сульфатной системы при понижении общего давления до 0.65 атм.

FIGURE CAPTIONS

Fig.1. Microbial ecology of the anaerobic digestion process.

Fig.2. Ways of formation of suspended and dissolved components in the anaerobic system.

Fig.3. Quality effects of some parameters on limiting substrate transformation rate.

Fig.4. Computer information in the text form under 3 bar pressure and at the step-wise changing of an influent ammonia concentration from 2,500 mgN/l to 6,000 mgN/l.

Fig.5. System failure after the step-wise increase of the influent sulfate concentration from 200 mgS/l to 1,250 mgS/l and with a total gas pressure of 1 bar.

Fig.6. Dynamics of a bicarbonate alkalinity and acetate/sulfate system recovery at a lowering of a total gas pressure to 0.65 bar.

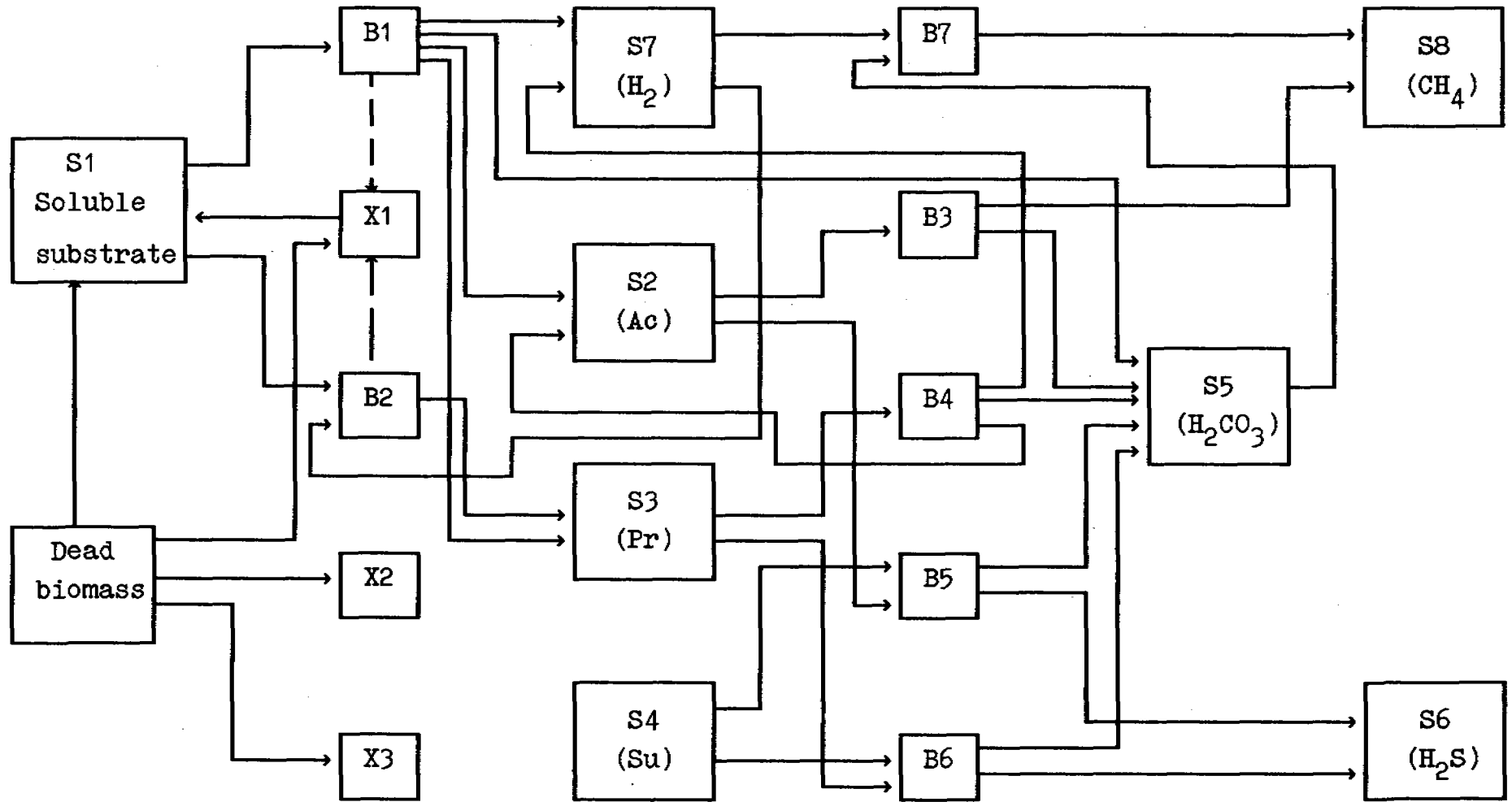


Fig.1

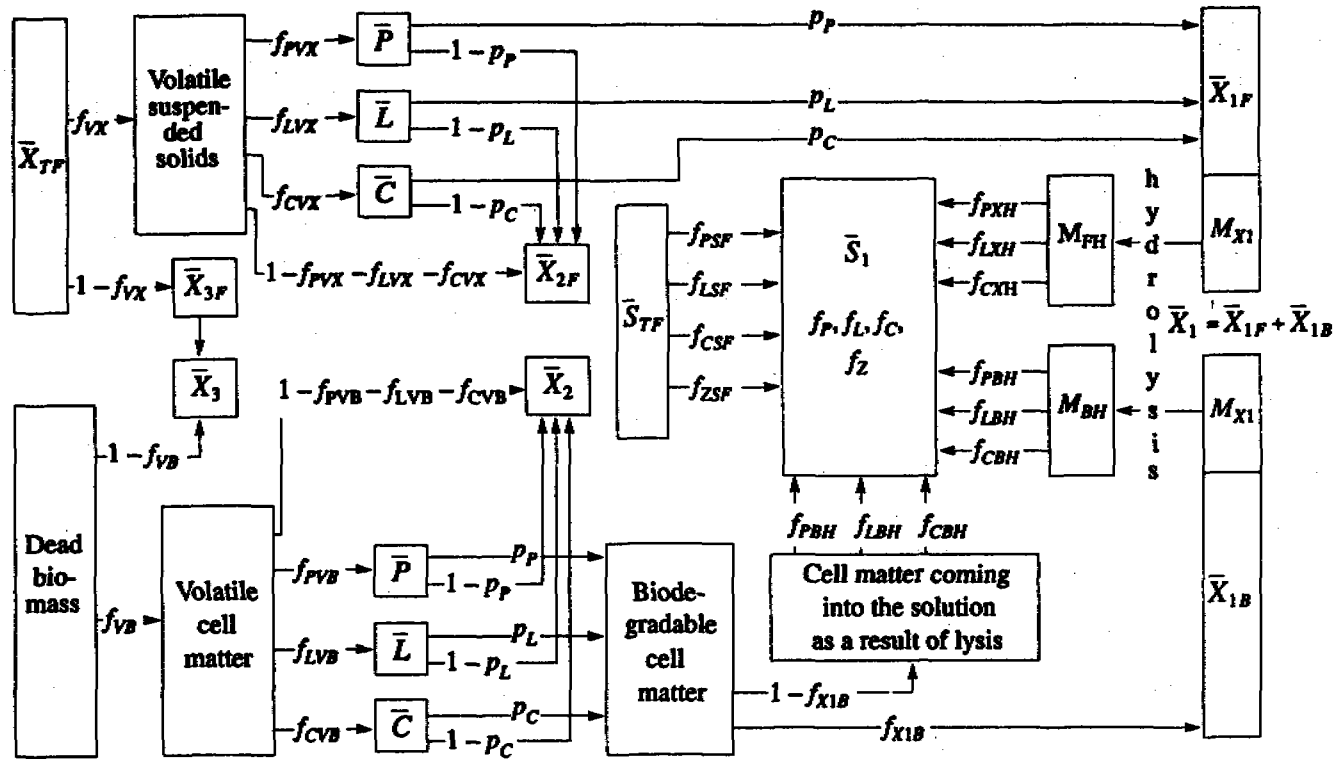


Fig. 2

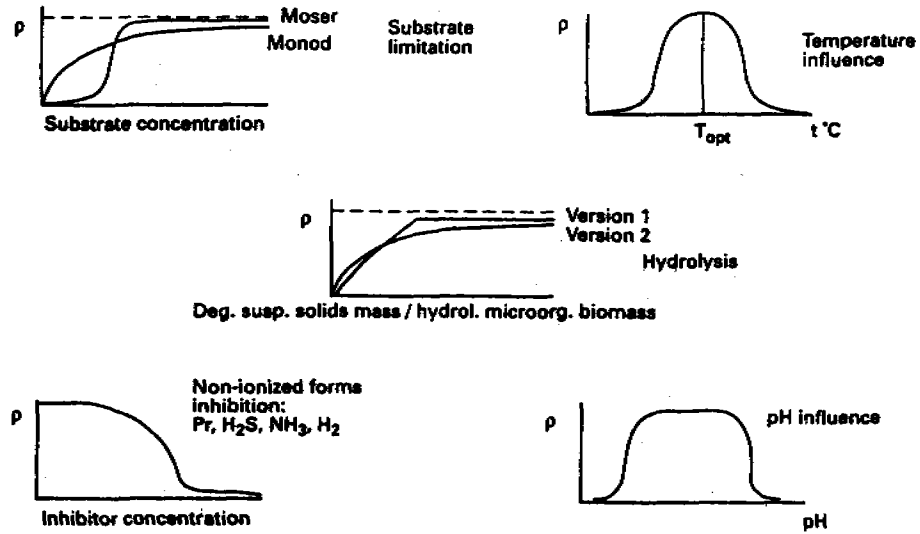


Fig.3

Fig 4.

CONTINUOUS FLOW EXPERIMENT

Reactor volume = 1.000 l

Temperature = 55°C

pH = 7.60

Feed flow rate is constant

Solids retention time = Hydraulic retention time

Current time = 120.0 days

Feed flow rate = 0.067 l/d

Hydraulic retention time = 14.93 days

MIXED LIQUOR COMPONENTS CONCENTRATION

Total SS	46620.70	38433.09 mg/l
Volatile SS	30600.70	22413.00 mg/l
Acidogenic A	0.10	1711.47 mg/l
Acidogenic P	0.10	80.77 mg/l
Methanogens A	0.10	1206.72 mg/l
Syntrophs	0.10	149.60 mg/l
Sulf.-red. A	0.10	0.35 mg/l
Sulf. -red P	0.10	0.84 mg/l
Methanogens H	0.10	36.28 mg/l
Degradable SS	19300.00	7926.98 mg/l
Nondegrad. SS	11300.00	11300.09 mg/l
Mineral SS	16020.00	16020.09 mg/l
Dissolved OS	5400.00	22.60 mg/l
Acetate	4500.00	142.16 mg/l
Propionate	2500.00	100.50 mg/l
Sulfate	20.00	8.62 mg-S/l
Carbonate	50.00	15868.67 mg/l
Sulfide	0.10	9.01 mg-S/l
Am. Nitrogen	6000.00	5760.07 mg-N/l
Phosphorus	555.00	555.00 mg-P/l
H ₂ S	0.00	0.86 mg-S/l
NH ₃	2882.35	731.74 mg-N/l
Pr.Non.Ionized	0.05	0.14 mg/l
HCO ₃ ⁻	49.95	15000.54 mg/l
Alkalinity	14096.22	15619.05 mgHCO ₃ ⁻ /l

PARAMETERS OF GASEOUS PHASE

	Partial pressure bar	Specific flow rate l/(l day)	Volume released l
CH ₄	2.237149	0.23	28.0
CO ₂	0.636085	0.06	7.8
H ₂ S	0.000453	0.00	0.0
NH ₃	0.005740	0.00	0.1
H ₂ O	0.120553	0.01	1.5
H ₂	0.000019	0.00	0.0
Inert	0.000000	0.00	0.0
Total	3.000000	0.30	37.5

ORGANIC MATTER COMPOSITION

Proteins	1 %
Lipids	1 %
Carbohydrates	98 %
Other	0 %

CARBON BALANCE

Influent	105.72 mgC/l
Effluent	106.33 mgC/l

Fig. 5

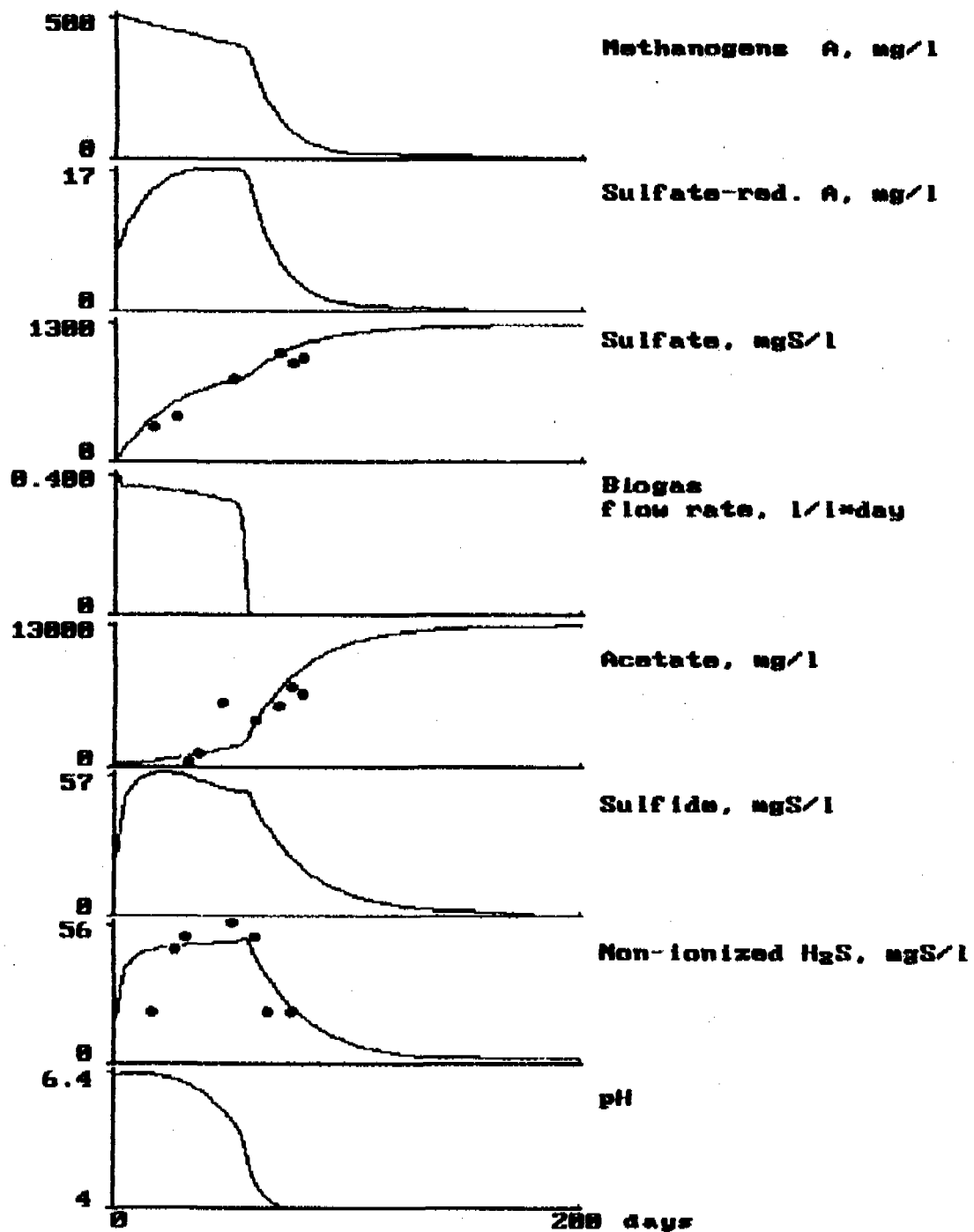
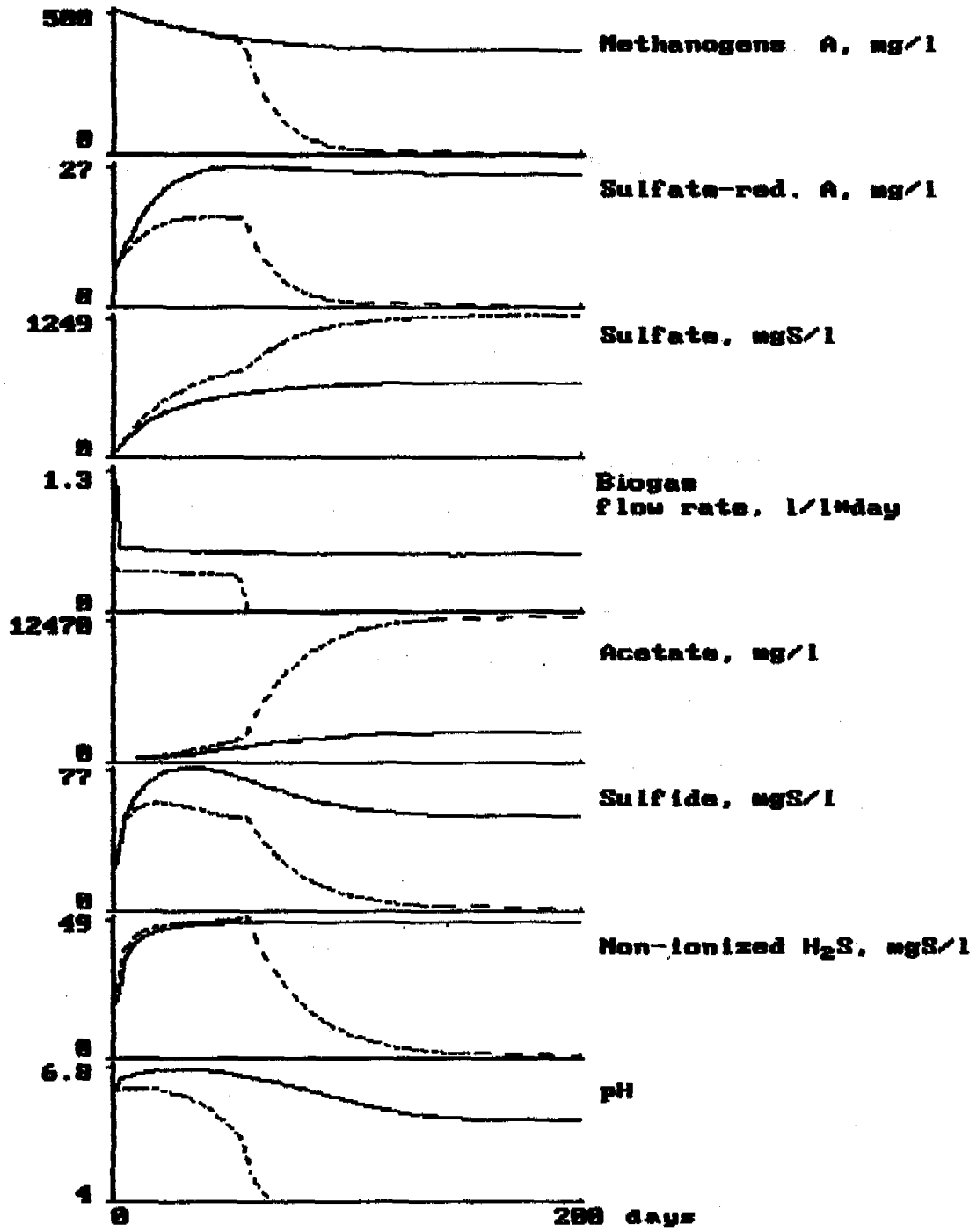


Fig.6



ПЕСКОЛОВКИ ДЛЯ КОММУНАЛЬНЫХ ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ СТОЧНЫХ ВОД

Конструкции и способ эксплуатации на примерах берлинских очистных станций.

Удаление песка и других минеральных частиц является существенной предпосылкой нормальной эксплуатации очистного сооружения сточных вод. Несоблюдение этого требования приводит к нарушениям в последующих ступенях очистки вследствие отложения наносов и закупорки, а то и преждевременному износу трубопроводов и насосного оборудования. В работе рассматриваются различные конструкции имеющихся образцов пескоулавливающих устройств и проводится их оценка.

Также рассматриваются возможности уменьшения количества песка в сточной воде, как и представлены различные очистительные технологии для удаления выплывенного песка из песколовков.

В заключение рассматриваются установки для широкомасштабного удаления песка из сточных вод и показаны возможности выплывания остаточных веществ с широкой их утилизацией.

В целом предложенные конструкции могут способствовать оптимизации имеющихся установок или давать рекомендации при строительстве новых песколовков с учетом местных условий.

Варнов
Дипл. инженер (Германия)

SAND TRAPS FOR DOMESTIC SEWAGE WATER TREATMENT PLANTS

Constructions and operation practice of sewage water treatment plants in Berlin.

Removal of sand and other mineral deposits from sewage water is an essential precondition for normal operation of the treatment plants. Ignorance of this can bring to operation breakdowns at the further stages of sewage water treatment due to silt sedimentation and plugging of pipelines and pumping aggregates or even their premature wear. Different constructions of sand traps are considered and estimated in the paper. Also ways are shown how to decrease the sand volume in sewage water and how to remove the trapped sand from the plants.

In conclusion plants of extensive sand removal and possibilities of trapping insoluble residues and their utilization on a large scale are discussed.

In the whole the provided constructions of sand traps can help to optimize existing plants and serve as recommendations when planning construction of new plants with regard of the local conditions.

Warnov
D-pl Ing. (Germ.)

SEWAGE SEPARATION MODULUS RIG

Vysotsky L.I. Iljasov G.A.
(Dr.Sc.,prof) (K.Sc.)
Saratov technical university

The article described construction and parameters of sewage separation modulus rig, which was designed by scientists of Saratov technical university.

The sewage rig undergoes an industrial test successfully.

The sewage separation modulus rig is designed for separating sewage from live-stock, poultry farms and complexes into solid and liquid phases. A new problem of sewage disposal and utilisation of final products as valuable fertilizers has been solved qualitatively. Such solution prevents contamination of environment and also allows to reduce the threat of ground and surface water contamination by water soluble organic substances, ammoniumic nitrogen and phosphorus. The main equipment of the shop can be used for separating sewage of industrial enterprises for the purpose of secondary using

of educts and creation of water using systems without sewers at enterprises.

The equipment of the shop consists of successively installed and technologically connected one with another arrangements: trap 4, condenser (fietering hydrocyclone) 5, centrifuge 7.

The trap represents a vertical cylindrical apparatus with two elliptic bottoms. Inside the apparatus along its centre there is a cylindrical fire-grate with grooves 10 mm wide, which pintles of cylindrical rack having the possibility of alternative motion enter.

Manometers installed on the popelines point out the necessity of trap cleaning. The trap is periodically being cleaned from outside educts by means of slide-valve, located on the carbine of lower bottom. The trap is made of carbon steel.

An inertial centrifugal condenser represents a vertical cylindrical body where there is a cylindrical filtering sieve with a groove 0.4 ± 0.1 mm wide.

The body of condenser is made of carbon steel, filtering sieve - of steel 12X17, nozzle - 12X18H10T.

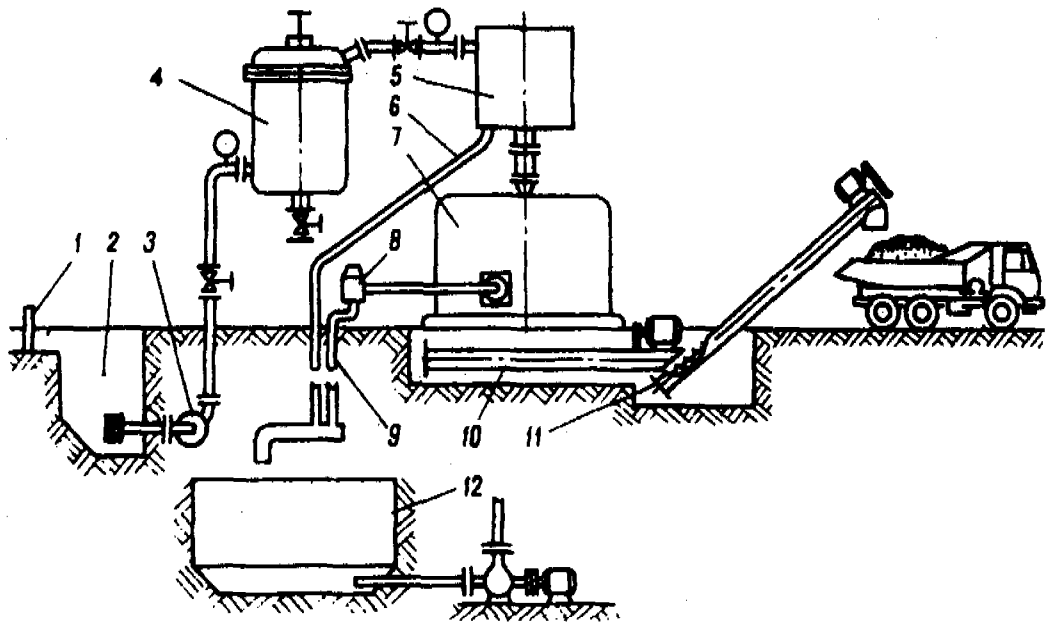


FIG Technological scheme of sewage separation into solid and liquid fractions:

1 - grid; 2 - sewage receiver; 3 - faecal pump; 4 - trap; 5 - condenser; 6 - pipeline; 7 - filtering centrifuge; 8 - aroseparator; 9 - pipeline; 10 - horizontal conveyor; 11 - inclined conveyor; 12 - collapsible reservoir.

The principal merits of a given apparatus are as follows: absence of moving parts, small sizes of condenser, high efficiency of suspension detention, great productivity.

A centrifuge - a filtering vertical inertial centrifuge with a blade rotor the diameter of which is 710 mm. In this respect there are 12 blades with a filtering sieve, the groove of

which is 0.4 ± 0.1 mm wide. The electric motor with a capacity of 40 kw rotates the rotor by means of centrifugal pulley-muff, fixed on the shaft of electric motor and wedge-belt drive to the pulley of rotor shaft.

Assemblies and details of the blade rotor of the centrifuge adjoining in the process of work the processing material are made of steel. The main material of centrifuge body is carbon steel.

The simplicity of centrifuge structure provides its high reliability in work.

TECHNOLOGICAL PROCESS of sewage separation modulus rig. Manure with humidity of 94-98% removed from housing by hydrowashout enter the sewage receiver 2 from the collapsible collector through the grid 1 with grooves 16-20 mm wide. By faecal pump 3 sewage under pressure of 0,3 MPa is given to the trap in which separation of solid particles, the size of which is more 10 mm. takes place.

From the trap swage enters the condenser through the tangential branch pipe with speed of 10-30 m/s. 75-80% of liquid phase is extracted from sewage on the filtering sieve of condenser.

Sewage condensed to the humidity of 89-92% is additionally separated into solid and liquid phases in the continuously operating centrifuge 7, the rotor of which is supplied with 12 filtering blades.

Condensed sewage is dehydrated to humidity of 65-70% on the centrifuge and then sediment under the action of gravity is thrown down on the moving horizontal worming conveyer 10 which feeds it to the inclined conveyer 11 and then to the bunker accumulator or means of transport.

Liquid phase separated by the centrifuge is greatly aerated therefore on its outlet from the centrifuge there is a aeroseparator of centrifugal type. After the aeroseparator liquid phase is drained by gravity along the pipeline 9 to the collapsible reservoir 12. Liquid phase from condenser enters the same reservoir along the pipeline 6.

After disinfection the liquid part of sewage is repeatedly used during hydrowash-out or as fertilizers.

The solid part of sewage is carried by mobile transport to the processing and storing grounds and then it is used for fertilisation of fields. After the centrifuge one receives the solid part of sewage, humidity of which is 65-70%. Such humidity is the most favourable for biothermal processing of manure providing its rendering harmless. In addition during carrying by mobile transport manure doesn't educe unnecessary free moisture and it doesn't worsen sanitary situation in the region of livestock and poultry complexes.

TABL Technical characteristic

Shop productivity along initial sewage modulus rig, m^3/h	50j100
Humidity of initial sewage, %	94j98
Humidity of dehydrated sediment, %	65j70
Efficiency of purification, %	60j65
Sizes of the main equipment, mm(length x width x height)	
Centrifuge	-2160x1695x1920
Condenser	1062x900x1632
Trap	812x712x1865-2135
Mass of installation, kg	
Centrifuge	2020
Condenser	273
Trap	325
Working temperature, C	0j20

For the maintenance of 4 installations an operator is required (the number of mounted installations in farms depends on the volume of sewage entering from complexes of these farms).

Technical elaboration has been defended by author's licenses. Application of the latest elaborations essentially increases productivity of the

main equipment and purification efficiency and also expands the field of its application in other branches of industry chemical, food, communal economy provided there are appropriate constructions of the main equipment. Modulus rig may be produced in mobile variant for periodical farms and cooperative farms.

КОМПЛЕКСНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОЧИСТКИ
СТОЧНЫХ ВОД ТЕКСТИЛЬНЫХ
ПРЕДПРИЯТИЙ С УТИЛИЗАЦИЕЙ ИЗВЛЕКАЕ-
МЫХ КОМПОНЕНТОВ

*Автор: Воронов Ю.В., доктор технических наук, профессор;
Смирнов В.А., кандидат технических наук, доцент;
Берман О.Н., инженер;
Сулейман С.А., инженер.
(Московский Государственный Строительный Университет)*

Сточные воды предприятий текстильной промышленности отличаются большим разнообразием состава. Наиболее загрязненными являются сточные воды суконных и тонко-суконных фабрик, в них содержатся красители, моющие средства, волокна, нефтепродукты, кислоты, щелочи, соли тяжелых металлов и др. Сточные воды отличаются значительными колебаниями как по расходам, так и по санитарно-химическим показателям; они интенсивно окрашены, обладают высокой пенообразующей способностью и, как правило, агрессивны.

При решении задачи очистки сточных вод красильно-отделочной тонко-суконной фабрики был проанализирован состав сточных вод не только от цехов, но и от отдельных аппаратов и технологических операций. Анализ показателей состава сточных вод и динамики их изменений позволил наметить и решить следующие задачи:

разделение водных потоков по цехам и технологическим процессам, обе спечивающим возможность повторного использования отработавших вод в объеме 30-50% общего их количества;
разработки технологий механической, химической и физико-химической очистки высококонцентрированных сточных водобеспечивающих нормативы сброса в городскую водоотводящую сеть;
разработки технологий глубокой очистки сточных вод с целью повторного их использования; разработки технологий утилизации извлекаемых из сточных вод компонентов, флотоконденсата, осадка для производства строительных материалов и изделий.

COMPLEX TREATMENT TECHNOLOGY OF
TEXTILE INDUSTRY WASTE
WATER WITH UTILISATION OF REMOVED
CONSTITUENTS

*Authors: Voronov J.V. Doctor of sciences, full professor.
Smirnov V.A. Ph. D. associate professor.
Berman O.N. engineer.
Sooleyman S.A. engineer.
(Moscow State University of Civil Engineering)*

Waste waters of textile industry are characterized by wide variety of constituents. The most polluted sewage is formed in the productions of woolen and thin woolen cloths and it contains dyes, detergents, fibers, hydrocarbons, acids, bases, heavy metallssalts ets.

This industrial waste water has wide range of fluctuations in volume and in sanitary and chemical characteristics, intensive coloring and high foming capacity and, as a rule, corroding qualities Tackling the waste water treatment problems of this production has necessitated sampling of sewage grom the factory as a hole, from every production shop and from each particular kind of equipment as well as from each technological process.

Analitical result of samples and the study of fluctuations in waste water content permitted to resolve the following tasks: to divide waste water from shops and techological operations in flows so as to re-use up to 30-50% of its voleme:

to work out technologies of preliminary, chemical and physico-chemical treatment of highly concentrated waste water to the level permitting its discharge in the municipal sewage system;
to work out technology of tertiary treatment eusuring the reense of effluent in water supplying system;
to elaborate technology of utilisation of removed waste water constituents such as flotated scum and sludges for building materials production.

Все исследования проводились непосредственно на фабрике в лабораторных, полупроизводственных и производственных условиях. Разработана комплексная технология очистки сточных вод тонкосуконной красильно-отделочной фабрики с частичным повторным использованием отработавших и очищенных сточных вод и утилизацией извлекаемых компонентов. Получены расчетные параметры для проектирования очистных сооружений и опытные образцы строительных изделий на основе извлекаемых из сточных вод волокнистых веществ, флотоконденсата, осадка. Тем самым решены вопросы уменьшения потребления воды в производстве, уменьшения сброса производственных сточных вод в городскую водоотводящую сеть и улучшения местной экологической обстановки. В докладе проводятся основные результаты полупроизводственных испытаний по локальной очистке производственных сточных вод красильного и отделочного цехов тонкосуконной фабрики, а также результаты производственных испытаний по повторному использованию отработавших сточных вод в технологических операциях крашения шерстяного волокна и отделки тканей. Дается технологическая схема очистки производственных сточных вод фабрики с разделением водных потоков. Описываются Технологии изготовления строительных материалов и изделий на основе компонентов, извлекаемых из производственных сточных вод. Приводятся результаты механических, физико-химических и санитарно-гигиенических испытаний полученных образцов строительных материалов и изделий и рекомендуемая область их применения.

All research was carried out directly at the factory in laboratory, pilot-scale and full plant-scale conditions. As a result a complex technology of waste water treatment with partial reuse of effluent and utilisation of removed waste constituents was elaborated for dyeing-polishing shops of thin woolen cloths production. The necessary data for calculation and designing of treatment facilities were obtained and the samples of building materials from fibrous debris, floated scum and sludges were fabricated.

Thus, the problem of reducing water requirements for production and of decreasing the volume of effluent discharge into municipal sewage network was solved as well of a melioration of local ecological situation.

This report reflects the main results of pilot-scale studies of local treatment of industrial waste water of dyeing-polishing shops of thin woolen cloths production factories as well as the results of plant-scale studies of reuse of waste water in the technology of dyeing of wool and of polishing processes of woolen cloths production. Proposed design of waste water treatment envisages its separation in some flows. It gives the description of building materials production from the removed wastes.

The results of physical, chemical and sanitary examinations of received samples of building materials are cited together with the recommendations as to the domain of their employment.

ЭЛЕКТРОПОВЕРХНОСТНЫЕ
ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ
КАК ОСНОВА ДЛЯ ВЫБОРА УСЛОВИЙ
ИХ АГРЕГИРОВАНИЯ В ПРОЦЕССАХ
ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Голикова Е.В., к.х.н.,
ВНЦ «ГОИ им. С.И. Вавилова»
Иогансон О.М., ГТУРП,
Чернобережский Ю.М., д.х.н., ГТУРП

ТЕЗИСЫ

На основе проведенного комплексного исследования электро-поверхностных свойств и агрегативной устойчивости широкого ряда дисперсий оксидов и гидроксидов показана корреляция между степенью ионизации ионогенных поверхностных групп (q_s) в точке нулевого заряда (ТНЗ) и агрегативной устойчивостью дисперсий в условиях ТНЗ. Подтверждена гипотеза о связи между $q_{s\text{ТНЗ}}$ и протяженностью граничных слоев воды у поверхности частиц, а следовательно, и характером агрегации в условиях, близких к ТНЗ. Отмечаются особенности протекания процессов гетерокоагуляции в различных системах, а также коагуляции под действием ПАВ и температуры.

Предлагается использовать выявленные закономерности для оптимизации процессов очистки природных и сточных вод от высокодисперсных фракций взвешенных частиц.

При очистке бытовых и производственных сточных вод, также как и в процессах водоподготовки возникает серьезная проблема выделения в осадок высокодисперсных частиц зелей и суспензий. Если взвешенные частицы образуют ионостабилизированную дисперсную систему, то расчет факторов устойчивости этих систем производится по классической теории Дерягина-Ландау-Фервея-Овербека (ДЛФО). Однако было показано, и, в частности, в наших работах, что для ряда минеральных, биологических и других дисперсий природного и технического происхождения под действием электролитов может происходить обратимая агрега-

ELECTROCHEMICAL PROPERTIES
OF DISPERSE SYSTEMS
AS A BASIS
OF AGGREGATIVE CONDITIONS SELECTIONS
AT SEWAGE PURIFICATION

Golikova E.V., Ph.D. of Chemical Sciences,
Ioganson O.M.,
Chernoberezhskii Y.M.,
Professor of Chemical Sciences

ABSTRACT

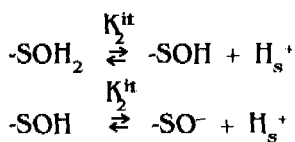
On the basis of performed investigations of electrochemical properties and aggregative stability for the wide range of oxides and hydroxides the correlation between ionization degree of ionogen surface groups (q_s) in the point of zero charge (PZC) and aggregative dispersion stability at PZC conditions is presented. The hypothesis of correlation of correlation between $q_{s\text{PZC}}$ and extent of water boundary layers (BL) near particles surface and, consequently, the aggregation behavior in conditions close to PZC. The peculiarities of heterocoagulation in various systems and coagulation under exposure to surface active agents (SAA) and temperature are pointed out.

The revealed regularities are suggested to use for natural water and sewage purification from fine disperse fractions of suspended particles.

At purification of household and industrial sewage and water preparing a serious problem of fine disperse particles of soles and suspensions precipitation arises. If suspended particles form ionostabilized disperse system, the calculation of stability ratio for these systems is performed in the framework of Deriagin-Landay-Verwey-Overbeek classic theory (DLVO). But it was revealed, in particular in our works, that for the range of mineral, biological and other dispersions of nature and industrial origin under exposure to electrolyte reversible aggregation caused both secondary and primary minima on energy curves of particles interaction can take place.

ция, обусловленная как первичным, так и вторичным потенциальным минимумом на кривой энергии взаимодействия частиц. В последнем случае агрегация частиц, в основном, определяется потенциалом (зарядом) частиц, их размером, концентрацией и валентностью электролита и также может быть описана с позиций теории ДЛФО.

Наблюдаемая нами для широкого ряда дисперсий обратимая агрегация в первичном минимуме объясняется вкладом структурной составляющей расклинивающего давления, обусловленной перекрытием граничных слоев воды (ГС) у поверхности частиц. Для дисперсий SiO_2 , ZrO_2 , природного алмаза агрегативная устойчивость была найдена даже в условиях изоэлектрического состояния (или при $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$). В этом случае вклад положительной структурной составляющей, препятствующей сближению частиц, особенно велик. Естественно предположить, что структура и свойства ГС должны являться функцией состояния поверхности, и, следовательно, величина и знак структурной составляющей будут определяться природой поверхности дисперсной фазы. Так ранее нами было высказано предположение о взаимосвязи структуры образующихся граничных слоев и, соответственно, устойчивости оксидных дисперсных систем в ТНЗ, с функцией состояния поверхностных гидроксильных групп, со значением величины $\Delta\text{pK} = \text{pK}_{\text{a2}} - \text{pK}_{\text{a1}}$, характеризующей степень ионизации поверхностных гидроксильных групп ($-\text{S}-\text{OH}$) за счет реакций кислотно-основного взаимодействия:



In the latter case the particles aggregation is mainly determined by potential (charge) and size of particles, electrolyte concentration and valence and also may be described in the framework of DLVO.

The reverse aggregation observed in the primary minimum for the wide range of dispersions can be explained from contribution of positive structural component of disjoining pressure arising due to water boundary layers (BL) overlapping near particles surface. The aggregative stability for dispersions of SiO_2 , ZrO_2 and nature diamond was found even in the case of isoelectric state (or at pH_{PZC}). The contribution of positive structural component preventing particles approaching each other is particular large for this case. It would appear reasonable that BL structure and properties are to be functions of surface condition, and, consequently, the value and sign of structural component will be determined by nature of disperse phase surface. Previously we assumed that there is a correlation between structure of arising BL and, correspondingly, oxide disperse systems stability in PZC and function of surface hydroxyl groups state with $\Delta\text{pK} = \text{pK}_{\text{a2}} - \text{pK}_{\text{a1}}$, describing ionization degree of hydroxyl groups ($-\text{S}-\text{OH}$) resulting from acid-base interaction :

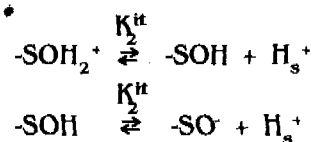


ТАБЛИЦА 1. Значения ИЭТ, ТНЗ, ΔpK , $q_{\text{ТНЗ}}$ и их связь с агрегативной устойчивостью.

Дисперсия	ИЭ	ТНЗ	ΔpK	Устойчивость at PZC	$q_{\text{ТНЗ}}$
SiO_2	2.0		6.4	устойчива	$6.3 \cdot 10^{-4}$
природный алмаз	< 2	< 2	6.0	устойчива	10^{-3}
ZrO_2	6.5	6.5	6.4	устойчива	$6.3 \cdot 10^{-4}$
гамма- $\text{AlO}(\text{OH})$	8.1	8.2	4.6	устойчива	$4.9 \cdot 10^{-3}$
Nb_2O_5	3.5	4.2	3.5	медленная коагуляция	$1.7 \cdot 10^{-2}$
TiO_2	5.6	5.6	3.0	медленная коагуляция	$3.0 \cdot 10^{-2}$
Cr_2O_3	6.1	6.0	2.7	не устойчива	$4.1 \cdot 10^{-2}$
альфа- Fe_2O_3	8.0	7.8	2.2	не устойчива	$6.9 \cdot 10^{-2}$
альфа- Al_2O_3	7.7	7.6	1.1	не устойчива	0.18
альфа- $\text{FeO}(\text{OH})$	7.0	7.6	0.66	не устойчива	0.24

TABLE 1. The values of IEP, PZC, ΔpK , q_{TH3} and their relationship to the aggregative stability.

mineral dispersion	IEP	PZC	ΔpK	stability at PZC	q_{TH3}
SiO ₂	2.0		6.4	stable	6.3·10 ⁻⁴
natural diamond	< 2	< 2	6.0	stable	10 ⁻³
ZrO ₂	6.5	6.5	6.4	stable	6.3·10 ⁻⁴
gamma-AlO(OH)	8.1	8.2	4.6	stable	4.9·10 ⁻³
Nb ₂ O ₅	3.5	4.2	3.5	slow coagulation	1.7·10 ⁻²
TiO ₂	5.6	5.6	3.0	slow coagulation	3.0·10 ⁻²
Cr ₂ O ₃	6.1	6.0	2.7	unstable	4.1·10 ⁻²
alpha-Fe ₂ O ₃	8.0	7.8	2.2	unstable	6.9·10 ⁻²
alpha-Al ₂ O ₃	7.7	7.6	1.1	unstable	0.18
alpha-FeO(OH)	7.0	7.6	0.66	unstable	0.24

С целью проверки этого предположения было проведено исследование агрегативной устойчивости и электроповерхностных свойств широкого ряда оксидов и гидроксидов (таблица и рис.1).

To prove this assumption the electrochemical properties and aggregative stability for the wide range of oxides, and hydroxides were investigated (see Table 1 and Figure 1).

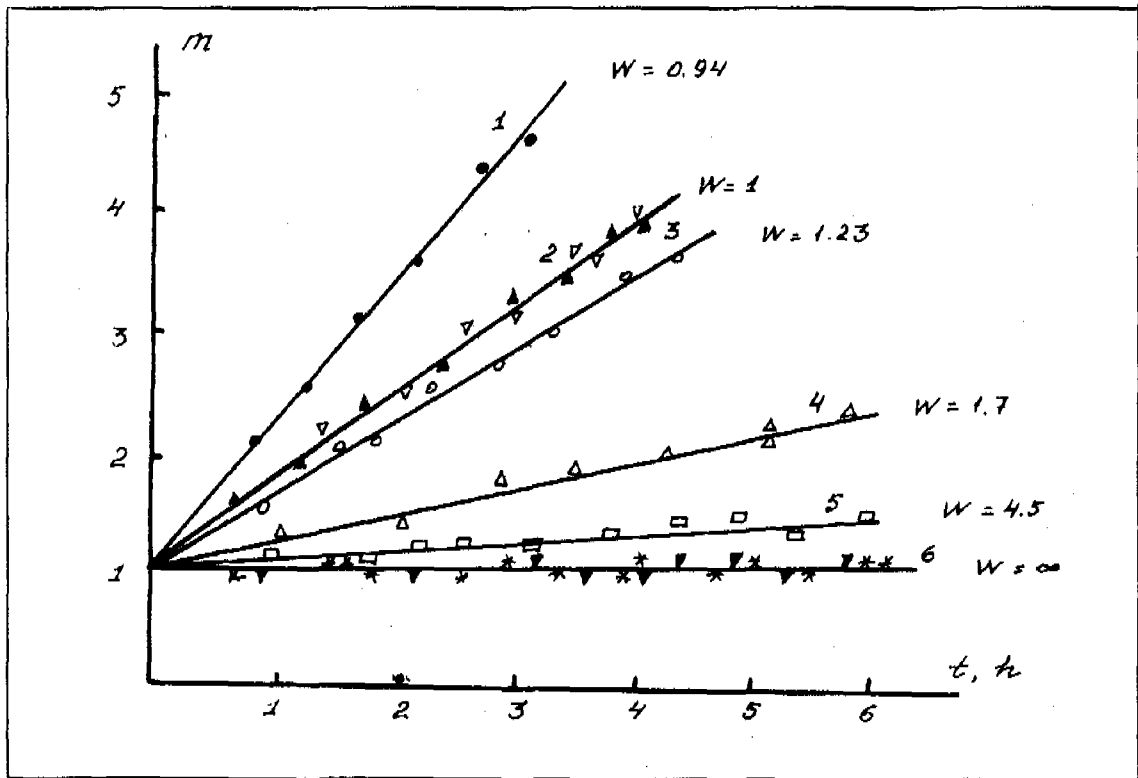


РИС. 1. Зависимость степени агрегации частиц оксидов (m) от времени в ТНЗ

при $C_{\text{KCl}} = 10^{-3} \text{M/l}$; 1 - FeO(OH); 2 - альфа-Al₂O₃, Cr₂O₃; 3 - альфа-Fe₂O₃; 4 - TiO₂; 5 - Nb₂O₅; 6 - SiO₂, природный алмаз, ZrO₂; W - экспериментальные факторы устойчивости.

FIG. 1. The dependence of oxide particles aggregation (m) on time at coagulation in PZC

at $C_{\text{KCl}} = 10^{-3} \text{M/l}$; 1 - FeO(OH); 2 - alpha-Al₂O₃, Cr₂O₃; 3 - alpha-Fe₂O₃; 4 - TiO₂; 5 - Nb₂O₅; 6 - SiO₂, natural diamond, ZrO₂. W - experimental stability ratio of dispersion.

Метод потенциометрического титрования позволил найти удельные величины поверхностного заряда оксидов в водных растворах индифферентных электролитов, определить $pH_{ТНЗ}$, величину разности

$$\Delta pK = pK_{a2} - pK_{a1}$$

и значения доли ионизированных поверхностных гидроксильных групп

$$\text{в ТНЗ} - q_{ТНЗ} = (2 \cdot 10^{\Delta pK/2})^{-1}$$

Очевидно, что чем больше значение ΔpK , тем меньше доля ионизированных поверхностных гидроксильных групп в ТНЗ и, наоборот, при очень малых (отрицательных) значениях этой величины

$$q_{ТНЗ} = q_{ТНЗ} \approx 0.5.$$

Метод микроэлектрофореза использовался для определения электрокинетического потенциала частиц оксидов в широкой области pH и концентраций индифферентного электролита, определения значений изоэлектрических точек (ИЭТ). Метод поточной ультрамикроскопии был использован для исследования устойчивости тонкодисперсных малоконцентрированных систем, фотометрия и седиментационный анализ – для исследования устойчивости суспензий.

Полученные данные позволили определить характер агрегации частиц (обратимый, необратимый), степени агрегации, скорости коагуляции дисперсий. В сводной таблице приведены результаты исследования электроповерхностных свойств и агрегативной устойчивости дисперсий оксидов, а также рассчитанные на основании данных кислотно-основного потенциометрического титрования микропорошков величины ΔpK и ТНЗ.

На рисунке 1 приведены данные по кинетике агрегации некоторых из исследованных оксидов.

Эти данные и данные таблицы подтверждают гипотезу о взаимосвязи доли ионизированных поверхностных гидроксильных групп $q_{ТНЗ}$ и агрегативной устойчивости дисперсий оксидов в условиях, близких к ТНЗ. Для систем с относительно большим $q_{ТНЗ}$ ($\sim 10^{-1}$) агрегативная устойчивость описывается теорией ДЛФО и определяется вкладом ионно-электростатической составляющей расклинивающего давления, тогда

The specific values of surface oxide charge in water systems of indifferent electrolytes, the value of PZC, the difference

$$\Delta pK = pK_{a2} - pK_{a1}$$

the shares of ionized surface hydroxyl groups

$$\text{in PZC} - q_{ТНЗ} = (2 \cdot 10^{\Delta pK/2})^{-1}$$

were determined by potentiometric titration. It is evident that the higher ΔpK value the smaller share of ionized surface hydroxyl groups in PZC and vice versa at very small (negative) values

$$\text{of } \Delta pK - q_{ТНЗ} = q_{ТНЗ} \approx 0.5.$$

The method of microelectrofores was applied to determine electrokinetic potential of oxide particles in the wide range of pH and indifferent electrolyte concentration and to find values of isoelectric points (ISP). To investigate fine disperse low concentrated systems stability the flow ultramicroscopy was applied, photometry and sedimentation analysis – for suspensions stability investigations.

The derived data made possible to determine aggregation nature (reversible, irreversible), aggregation degree, velocity of dispersions coagulation. The results of electrochemical properties and aggregative stability of oxide dispersions and values of ΔpK and PZC calculated on the basis of acid-base potentiometric titration of micro powders are accumulated in summary Table 1.

The data of aggregation kinetics of some investigated oxides are given in Figure 1.

These data confirm the hypothesis of correlation between share of ionized surface hydroxyl groups $q_{ТНЗ}$ and aggregative stability of oxide dispersions in conditions close to PZC. The aggregative stability of systems with comparatively high (10^{-1}) is described in the framework of DLFO and determined from ionic – electrostatic component contribution, whereas the systems with small $q_{ТНЗ}$ ($< 10^{-3}$) are characterized by extent BL and considerable

как для систем с малыми q , ($\sim 10^{-3}$) харак-терны протяженные граничные слои и существенный вклад в устойчивость структурных сил. Структура образующихся ГС, повидимому, обусловлена униполярной ориентации молекул воды за счет их взаимодействия с недиссоциированными поверхностными гидроксильными группами. Следует отметить, однако, что условия сближения час-тиц в процессе броуновского столкнове-ния также могут зависеть от величины pK частиц: при больших значениях ΔpK ($>5-6$) более вероятным является условие посто-янства заряда поверхности, а, следовательно, и большие силы ионно-электростати-ческого отталкивания на малых расстояниях между частицами. Для промежуточных значе-ний q , (как, например, в случае Nb_2O_5 и TiO_2) доля недиссоциированных поверхностных гидроксильных групп оказывается доста-точной для образования ГС у поверхности, однако, в условиях ТНЗ в этом случае структурные силы преобладают над молеку-лярными только на сравнительно малых расстояниях, приводя к появлению потен-циальной «ямы», ответственной за наблюда-емый обратимый характер агрегации.

Найденное четкое корреляционная за-висимость между значениями ΔpK и агрега-тивной устойчивостью в ТНЗ (ИЭТ) позволяет сделать заключение о важной роли поверх-ностных характеристик частиц для пред-сказания характера и особенностей их агре-гации под действием электролитов.

Очевидно, что электроповерхностные свойства частиц в значительной степени определяют тип и характер процесса гетеро-коагуляции. Нами показано ранее, что при определенных величинах потенциала частиц, а также констант молекулярного взаимодей-ствия может наблюдаться обращение пра-вила Шульце-Гарди, явление адагуляцион-ной стабилизации.

При коагуляции дисперсий ионогенны-ми ПАВ зависимости электрокинетического потенциала от концентрации ПАВ могут быть с большой долей вероятности использованы для определения условий агрегирования и осаждения взвешенных частиц. Как было показано нами на примере модельных систем «природный алмаз + ЦТАБ» и «гамма- Al_2O_3 + SDS» (рис. 2), коагуляция более вероятна в первичном минимуме, причем ее степень максимально в области изоэлек-трического

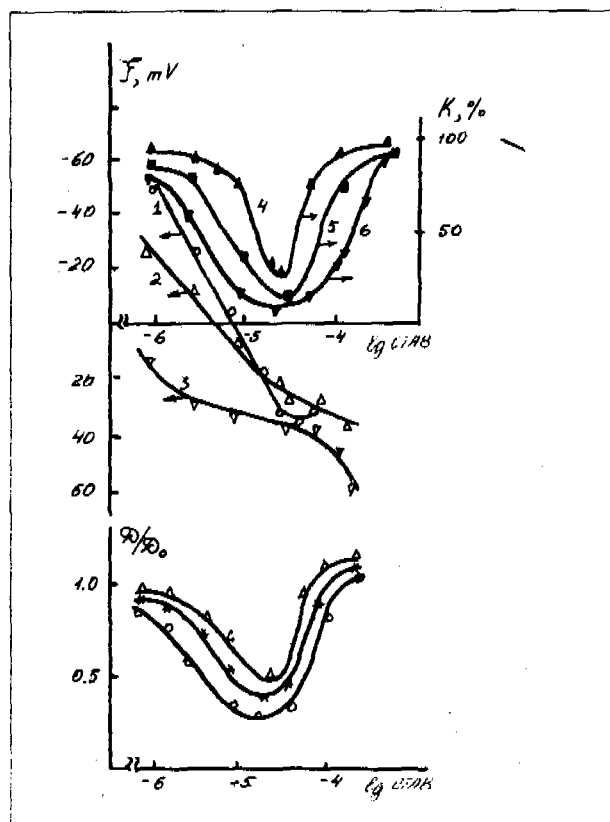
contribution into structure forces stability. The structure of arising BL seems to be result of unipolar orientation of water molecules due to their interaction with nondissociated surface hydroxyl groups. It is necessary to point out, that conditions of particles appo-aching each other at Brown's collision also may be dependent on particles ΔpK value: the greater ΔpK ($>5-6$) the more probably is surface charge constancy, and consequently greater forces of ionic-electrostatic repulsing at small distances between particles. For intermediate values of q , (as for Nb_2O_5 and TiO_2) the share of nondissociated hydroxyl groups proves to be sufficient to form BL near surface, but in conditions of PZC The structure forces predo-minate over molecular ones only at compara-tively small distances and cause the appea-rance of potential minimum which is responsible for reversible aggregation character.

The revealed clear correlation between ΔpK value and aggregative stability in PZC (IEP) makes possible to conclude the main role of surface properties of particles at prediction of character and particularities of their aggregation under exposure to electrolyte.

It is evident that the type and character of heterocoagulation are also determined by electrochemical properties of interacting particles. It was shown that at some values of particles potentials and constants of molecular interaction, the reversed Schulze-Hardy law and phenomenon of adagulation stabilization can be observed.

At dispersion coagulation by ionic surface agents, the electrokinetic potential dependen-cies on SAA concentration may be used to determine conditions of aggregating and sus-pended particles precipitation with high pro-bability. As was demonstrated with example of simulating systems «nature diamond + CTAB» and «gamma - Al_2O_3 + SDS» (see Fig. 2), coa-gulation is most likely to occur in the primary minimum and coagulation maximum is ob-served at isoelectric state.

состояния. Рост абсолютного значения электрокинетического потенциала после перезарядки поверхности приводит к стабилизации системы как за счет роста заряда поверхности, так и степени ее лиофилизации при адсорбции ПАВ.



Коагуляция высокодисперсных систем, содержащих частицы с лиофильной или лиофилизированной границей раздела фаз, представляет значительные трудности. Использование ПАВ или флокулянтов не всегда дает необходимый эффект. В этом случае существенное влияние на положительную структурную составляющую расклинивающего давления может оказать эффект повышения температуры. Как видно из данных рис.3, незначительный подъем температуры (на 30°C) при достаточно высоком содержании электролита вызывает процесс коагуляции в системе, устойчивой при 20°C даже в изотермическом состоянии. Эффект воздействия температуры на коагуляцию дисперсий с модифицированных частиц обусловлен (частичным или полным) разрушением ГС, появлением возможности реализации более глубокого первичного минимума и, следовательно, росту степени агрегации частиц. Эффект может быть широко использован на практике для разрушения устойчивых систем (выделения твердой фазы в осадок).

Increasing of electrokinetic potential total value after surface recharging causes system stabilization because of the surface charge and the degree of its lyophilization increasing at SAA adsorption.

РИС. 2. Зависимость электрокинетического потенциала (ζ), относительной оптической плотности (D/D_0) и коэффициента фильности (K) суспензии природного алмаза от концентрации цетилтриметил-аммоний бромид: 1, 4 - pH 5.8 (H_2O); 2, 5 - KCl, 10^{-2} м/л; 3, 6 - pH 2 (HCl).

FIG. 2. The dependence electrokinetic potential (ζ), relative optical density (D/D_0) and lyophilic coefficient (K) of nature diamond suspension on CTAB concentration: 1, 4 - pH 5.8 (H_2O); 2, 5 - KCl, 10^{-2} M/l 3, 6 - pH 2 (HCl)

Coagulation of fine disperse systems containing particles with lyophil or lyophilized phase boundary proves to be very hard. Application SAA or flocculants is not efficient for all cases. If this takes place, the temperature rise can affect significantly on positive structure component of disjoining pressure. As follows from data in Figure 3, the non-significant temperature rise (30°C) at sufficiently high concentration of electrolyte can cause the coagulation in system, which is stable at 20°C even in isoelectrical state. The temperature effect on coagulation of dispersions with lyophilized particles occurs here because of BL destruction (total or partial), the appearance of possibility of potential minimum depth increasing and, consequently, the increasing degree of particles aggregation. This dependence can be put to practical use for destruction of stable disperse systems (solid phase precipitation).

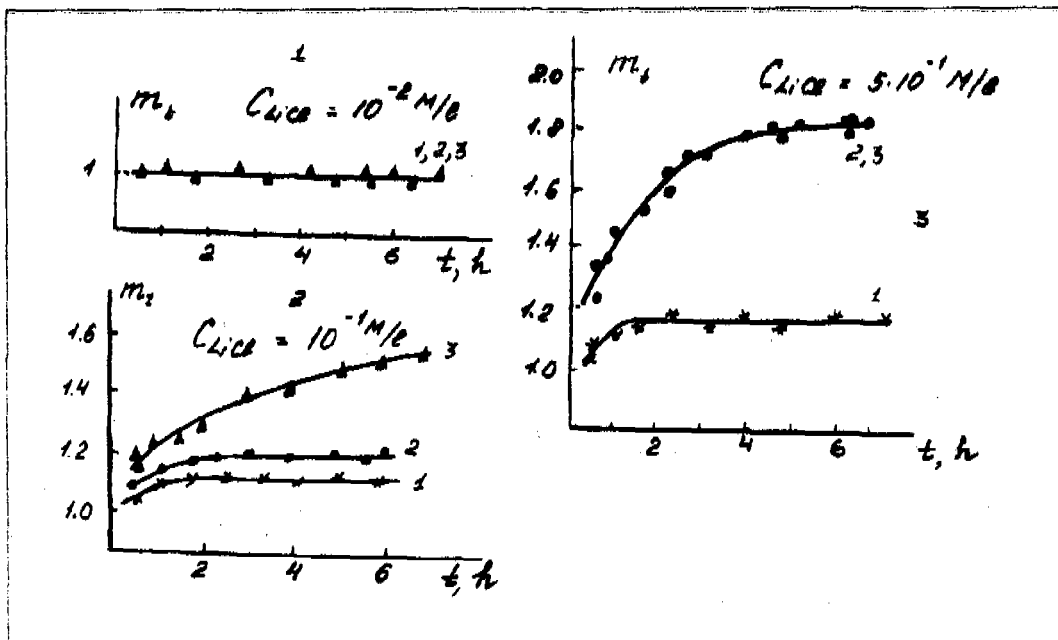


РИС. 3. Зависимость степени агрегации частиц природного алмаза (m) от времени (t) в растворах LiCl при pH 3 и температурах 20(1), 40(2), и 50°C(3).

FIG. 3. Dependence of diamond particle aggregation degree (m_1) on time in solution LiCl at pH 2 and temperatures of 20 (1), 40 (2) and 50°C (3).

Таким образом, электроповерхностные характеристики взвешенных частиц являются необходимой основой для определения способа и условий коагуляции дисперсий, содержащих частицы различной степени лиофилизированности. Выявленные закономерности могут быть использованы для оптимизации процессов очистки природных вод, промышленных и бытовых стоков.

So electrochemical properties of suspended particles can be used in deciding on the method and conditions of coagulation of dispersions containing lyophilized particles with various degree of lyophilization. A regularities revealed can be applied to nature, industrial and household sewage purification processes optimization.

ШАХТНЫЕ ВОДЫ.БИОТЕХНОЛОГИЯ
ОЧИСТКИ И ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕДКИХ
ЭЛЕМЕНТОВ.

*Горшков В.А., к.т.н.
Институт экологии и генетики
микроорганизмов УрО РАН*

*Чижов Н.Н., к.х.н.
Институт химии твердого тела УрО РАН*

Кислые шахтные воды, являясь гидроминеральным сырьем, из-за отсутствия приемлемых технологий переработке не подвергаются и сбрасываются в водоемы, как сточные воды. Из общего объема кислых шахтных вод в странах СНГ наибольшее их количество (100 млн куб в год) образуется в Кизеловском угольном бассейне. Вместе с шахтными водами в бассейн р. Камы ежегодно сбрасывается свыше 1,5 тыс. т. редких и редкоземельных элементов, таких, как европий, иттрий, лантан, скандий, самарий, церий, тербий, иттербий и другие, более 100 тыс. т. железа, до 20 тыс. т. алюминия. Величина pH этих вод изменяется от 2,1 до 5,5, а температура от 4 до 12500 С.

Используемая в настоящее время технология переработки кислых шахтных вод известкованием характеризуется высокими эксплуатационными затратами и не снижает высокого содержания минеральных солей. Образующийся в результате обработки воды осадок представлен в основном из инертной части извести, что ограничивает пути его утилизации.

Разработанная нами и опробованная в промышленных масштабах технология комплексной переработки шахтных вод основана на концентрировании находящихся в растворе металлов путем их перевода в твердую фазу в виде осадка с последующим селективным разделением. На первом этапе концентрирования металлов использован метод биофлокуляции с помощью биомассы сульфатредуцирующих бактерий (СРБ). Для коррекции pH и доочистки воды применен электролизный аппарат с двумя потоками жидкости католита и анолита. Католит является очищенной водой и удовлетворяет требованиям для сброса в водоемы рыбохо-

MINE WATERS.BIOTECHNOLOGY OF
PURIFICATION AND RARE-EARTH ELEMENTS'
EXTRACTION

*V.A.Gorshkov,
Institute of Ecology and Genetics of
Microorganisms, Ural Department of the
Russian Academy of Sciences
N.N.Chizhov,
Institute of Solid Chemistry,
Ural Department of the
Russian Academy of Sciences Perm*

Acid mine waters, appearing to be hydromineral raw materials, for the lack of suitable technologies are not undergone the treatment and are dropped into the reservoirs as waste waters. Of the overall volume of acid mine waters in FSU their greatest amount (100 mln cub.m per year) is formed in Khizel coal basin. Together with mine waters over 1,5 ths t of rare and rare-earth elements, such as europium, yttrium, lanthanum, samarium, cerium, terbium, ytterbium etc., over 100 ths. t of ferrum, up to 20 ths. t of aluminium are dropped annually into the Kama river basin pH amount of these waters alters from 2.2 to 5.5 and the temperature - from 4 to 12 degrees C.

At present the utilizing technology of acid mine waters' treatment by liming is characterized by high operating costs and does not lower the high mineral salts concentration. The resulted sediment after the treatment is provided mainly by the inert part of the lime which limits the ways of its utilization.

The developed by us and approved on an industrial scale the technology of complex acid mine waters' treatment is based on the concentration of metals presenting in the solution by means of their transfer into solid phase in the form of sediment with the subsequent selective division. In the first stage of metals concentration the method of bioflocculation with the help of sulfate reducing bacteria biomass (BSB) was used. Electrolyzing apparatus with two fluid flows of catholyte and anolyte was used for pH correction and final water purification. Catholyte is a purified water, with meets the requirements for the drop to the reservoirs of fish-economic purpose and

заявленного назначения и использования для технического водоснабжения. Анолит используется в технологии для извлечения металлов. В качестве питательной среды при непрерывном культивировании СРБ выбраны отходы хозяйственно-бытовой деятельности предприятия: хозяйственно-бытовая жидкость, свиной навоз и шахтная вода в определенных соотношениях. Образующийся в результате обработки воды осадок представлен в основном оксигидратами железа и алюминия с примесями цветных металлов, рассеянных и редкоземельных элементов.

Второй этап технологии основан на переводе осадка в раствор с использованием анолита; извлечении скандия с помощью сорбента; отделении от железа группы редкоземельных элементов. Хвостом технологии являются оксигидраты железа и алюминия, используемые для производства строительных материалов и пигментов для лакокрасочных материалов.

the usage of technical water-supply. Anolyte is used in the technology of metal extraction. As a nutrient medium at continuous cultivation of BSB the wastes of economic-domestic fluid, pork manure and mine water in definite correlations were selected. The resulted sediment on water treatment is presented mainly by ferrum and aluminium oxyhydrates with the admixtures of non-ferrous metals, scattered and rare-earth elements.

The second stage of the technology is based on the sediment transfer into the solution with the use of anolyte; scandium extraction by sorbent; rare-earth elements' separation of the ferrum. The products of the final stage of the technology appear to be ferrum and aluminium oxyhydrates that are used for the production of building materials and also the pigments for varnish paints.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Юмская станция опреснения воды (шт.Аризона), расположенная на р.Колорадо вблизи с границей между США и Мексикой, представляет собой опреснительную станцию, действующую на основе механизма обратного осмоса. Ее производительность составляет 275 млн.л (72,4 млн.галлонов) пресной воды в сутки. В состав станции входит мощная система подготовки воды, которая играет важную роль в обеспечении длительной надежной работы мембраны. Описаны основные компоненты станции и обсуждаются результаты проведенных недавно исследований.

ВВЕДЕНИЕ

Юмская опреснительная станция (ЮОС) является крупнейшей в мире, работающей на основе механизма обратного осмоса. ЮОС имеет проектную производительность 275 млн.л (72,4 млн.галлонов) пресной воды в сутки, для чего на ней должно перерабатываться 390 млн.л соленой воды (203 млн.галлонов). Производительность станции может быть увеличена до 363 млн.л (98 млн.галлонов) пресной воды в сутки. ЮОС расположена вблизи р.Колорадо приблизительно в 8 км (5 миль) к западу от г.Юма (шт.Аризона). Город Юма расположен в нижнем течении р.Колорадо на крайнем юго-западе США недалеко от границы между США и Мексикой.

Станция предназначена для опреснения соленых дренажных вод, собираемых с оросительных систем, после чего они сбрасываются обратно в р.Колорадо. Станция была построена в соответствии с Законом по борьбе с засолением в бассейне р.Колорадо (Поправка к Закону 93-320, июнь 1974) для обеспечения требований соглашения между США и Мексикой (TS 994, 1944 с поправкой 242, которую внес в 1973 г. Минит). Соглашение требует от США, чтобы вода р.Колорадо поступала на территорию Мексики с соленостью, которая бы превышала соленость р.Колорадо в створе плотины Империял не более, чем на 115+30 часть/млн.. Эта плотина

ABSTRACT

The Yuma Desalting Plant, located on the Colorado River near the border between the USA and Mexico, is a reverse osmosis desalting plant with the capacity to produce about 275 million liters (72.4 million gallons) of desalted water per day. The plant has a rather extensive pretreatment facility, which is an important factor in maintaining satisfactory long-term membrane performance. The main features of the plant are described, and results of recent research investigations are discussed.

INTRODUCTION

The Yuma Desalting Plant (YDP) is the world's largest reverse osmosis desalting plant. YDP is designed to produce about 275 million liters (72.4 million gallons) of desalted water per day from about 390 million liters (103 million gallons) of brackish feedwater. Plant capacity can be expanded to produce about 363 million liters (96 million gallons) of desalted water per day. YDP is near the Colorado River about 8 km (5 miles) west of Yuma, Arizona. Yuma is on the lower Colorado River in the extreme southwestern part of the United States near the border between the United States and Mexico.

The purpose of the plant is to desalt saline irrigation water before the water drains into the Colorado River. The plant was built under the Colorado River Basin Salinity Control Act (Public Law 93-320, June 1974) to meet the requirements of a treaty between the United States and Mexico (TS994, 1944, as amended by Minute 242, 1973) to control the salinity of the Colorado River. The treaty requires the United States to deliver Colorado River water to Mexico at a salinity level not to exceed 115+30 ppm above the salinity level of the Colorado River at Imperial Dam, about 43 kilometers (27 miles upstream). The YDP uses practical technologies to recycle the unusable irrigation

располагается на расстоянии приблизительно 43 км (27 миль) выше по течению от опреснительной станции. На ЮОС используются практические технологии для переработки непригодных к дальнейшему использованию дренажных вод оросительных систем и для их возврата после очистки обратно в р. Колорадо.

Для опреснения дренажных вод, соленость которых в среднем составляет 3000 часть/млн. на ЮОС используется процесс обратного осмоса (ОО). Процесс ОО позволяет удалить из собираемой воды свыше 90 % соли. В результате этого на выходе со станции соленость опресненной воды составляет приблизительно 300 часть/млн. Соль концентрируется в сточных водах ОО-установки, соленость которых находится на уровне 10000 часть/млн. Опресненная вода затем смешивается с дренажной водой с целью понижения солености последней до требуемого уровня. После этого смешанные воды сбрасываются обратно в р. Колорадо.

На выходе из напорного резервуара ОО-установки сточные воды находятся под значительным давлением и подаются на турбины. Турбины, утилизирующие энергию сточных вод, размещаются на насосной станции резервуара чистой воды. Это позволяет снизить затраты на энергию, используемую для приведения в действие насосов этой насосной станции.

Сточные воды сбрасываются по отводному дренажному коллектору. Дренажный коллектор представляет собой облицованный бетоном канал длиной 95 км (57 миль), который выходит на болотистую низменность Санта-Клара-Марш, расположенную на побережье Калифорнийского залива. Отводной дренажный коллектор используется также для сброса на Санта-Клара-Марш неочищенных соленых дренажных вод водохранилища Морелос.

Основными частями ЮОС являются водозаборное сооружение, которое забирает соленую воду из водосбросного канала; мощная система подготовки воды; опреснительная установка и исследовательская станция, которая носит название «Учебно-испытательная станция».

ЮОС запроектирована как исследовательский комплекс и, одновременно, как производственное предприятие. Испытательная станция представляет собой опреснительную установку меньшего масштаба, на кото-

рой реализован полный технологический процесс. Она используется для исследования процессов очистки воды, для оценки новых мембран, а также для обучения операторов опреснительных установок и проведения исследований опреснительных процессов. Целью исследований является дальнейшее снижение стоимости опреснительных установок.

drainage water, and to add this cleaned up water to the Colorado River water supply. YDP uses reverse osmosis (RO) process to remove salt from the drainage water, which has an average salinity of about 3000 ppm. The RO process removes more than 90 % of the salt in the return flow, and produces product water having a salinity of about 300 ppm. Salt becomes concentrated in the RO plant reject water, which has a salinity level of about 10,000 ppm. Product water is blended with untreated drainage water to lower the salinity of the drainage water to a desired level, and the blended water is returned to the Colorado River.

The reject water is under high pressure when it leaves the RO pressure vessel. The water is jetted into energy recover turbines at the clearwell pumping plant, which helps to reduce energy costs for running the pumps. Reject water is emptied into a bypass drain. The bypass drain is a 95-kilometer (59-mile) long concrete lined canal that empties into the Santa-Clara-Marsh at the Gulf of California. The bypass drain is also used to bypass untreated saline drainage water at Morelos Dam to the Santa-Clara-Marsh.

The main features of the YDP are the intake works that takes saline water from the return flow canal, a fairly extensive saline water pretreatment plant, the desalting plant, and a research facility called the Test Train Plant.

YDP is designed as a research facility as well as a production plant. The Test Train Plant is a smaller sized complete desalting plant that is used to investigate water treatment process, to evaluate new membranes, to train plant operators, and to conduct desalting research. Research is oriented towards reducing the costs of future RO plants.

рой реализован полный технологический процесс. Она используется для исследования процессов очистки воды, для оценки новых мембран, а также для обучения операторов опреснительных установок и проведения исследований опреснительных процессов. Целью исследований является дальнейшее снижение стоимости опреснительных установок.

Главную роль в процессе опреснения играет обратноосмотическая мембрана. Такая мембрана изготавливается из ацетата целлюлозы и представляет собой трехслойную конструкцию. Верхний и нижний слои мембраны выполнены из ацетата целлюлозы, армированной дакроновой тканью; между этими слоями располагается средний слой из пластифицированной вязанной трикотажной ткани. Мембраны герметизируются с трех сторон, укладываются на свободную сетку промежуточного слоя, распределяющего соленую воду, а затем спирально навиваются на полую водопроводную трубу, причем открытый конец секции мембраны располагается рядом с полостью трубы. Спирально навитые мембраны, называемые мембранными элементами, помещаются в высоконапорный резервуар, изготовленный из стеклопластика.

Находящиеся под напором соленые воды подаются в напорный резервуар по сетчатому распределительному слою между слоями спирально навитой мембраны. Давление проталкивает чистую воду через мембрану, а соль остается перед ней, поскольку не может проникнуть сквозь мембрану. Обессоленная вода продолжает двигаться по мельчайшим порам трикотажного пластифицированного полотна, образующего средний промежуточный слой мембраны, и выходит из напорного резервуара через трубу, расположенную в центре мембранного элемента. Ионы солей не проникают сквозь мембрану и переносятся вдоль распределительного слоя. Соленость потока при этом повышается и он в конце концов покидает мембранный элемент и уходит в сточные воды.

Рабочее давление процесса обратного осмоса зависит от концентрации солей, растворенных в воде, поступающей на опреснение. С ростом концентрации солей возрастает и естественное осмотическое давление воды. Это приводит к необходимости повышать соответствующее рабочее давление ОО; чтобы преодолеть влияние естественного осмотического давления соленой воды и протолкнуть воду через мембрану. Установки ОО обычно эксплуатируются при рабочих давлениях от приблизительно 1380 кПа до 2760 кПа (от 200 до 400 фунт/кв.дюйм) для солоноватых вод и при давлениях около 5520 кПа (800 фунт/кв.дюйм) для морской

The heart of the desalting plant is the reverse osmosis membrane. The membrane are made of cellulose acetate and are constructed as a three-layered system. The top and bottom layers consist of cellulose acetate membrane backed with a dacron fabric, separated by a middle layer of plasticized tricot knitted fabric. The membranes are sealed on three sides, placed upon a loose mesh brine spacer, and then spirally wound around a hollow water tube with the open end of the membrane unit is placed next to the hollow tube. The spirally wound membranes, called membrane elements, are loaded into fiberglass pressure vessels.

Pressurized saline water is fed into the vessel along the brine spacer between the layers of the spirally wound membranes. The pressure forces pure water through the membrane but the salt stays behind as it cannot pass through the membrane. The desalted water then travels through minute passage ways in the plasticized tricot in the middle layer and exits the pressure vessel through the hollow tube in the center of the element. The salt ions do not pass through the membrane and are carried along brine spacer. The salt stream becomes concentrated and eventually exits the membrane element as plant reject water.

The operating pressure for the reverse osmosis process is a function of the dissolved salt content of the feed water. As the salt content of the feed water increases, the natural osmotic pressure of the water increases. This causes a corresponding increase in the RO pressure requirement to overcome natural osmotic pressure effects of the saline water and force water through the membrane. RO units typically run at a pressure of about 1380 to 2760 kilopascals (200 to 400 psi) for brackish water and about 5520 kilopascals (800 psi) for sea water. The YDP operates at an average pressure 2500 kilopascals (360 psi).

The operation costs of a high-purity reverse osmosis water treatment plant are closely associated with energy costs for the RO pressure requirements and the service life of the membranes. Both the energy costs and service life are a function of the quality of the feedwater. Energy costs increase as the salinity of the water increases, and service life is shortened by membrane fouling and degrada-

воды. ЮОС обычно эксплуатируется при средних давлениях на уровне 2500 кПа (360 фунт/кв.дюйм).

Эксплуатационные издержки станций высококачественной очистки вод с использованием процесса обратного осмоса в значительной мере определяются затратами на энергию для создания необходимого рабочего давления и сроком службы мембранных элементов. Как затраты на энергию, так и срок службы мембран зависят от солености воды, поступающей на обработку на опреснительную установку. Затраты на энергию возрастают с ростом солености воды, одновременно с этим загрязнение и деградация материала укорачивают срок службы мембранных элементов из-за неблагоприятного воздействия веществ, находящихся в соленой воде. На срок службы мембран оказывают влияние три типа проблем:

1. Загрязнение мембран. Взвешенные твердые частицы откладываются на поверхности мембран и затрудняют проникновение чистой воды через мембрану. Эти загрязнения включают взвешенные наносы и коллоидные частицы, а также биологические загрязнения типа водорослей и микроорганизмов.

2. Деградация материала мембран. Определенные химические вещества, например растворенный в воде хлор, и микроорганизмы могут неблагоприятно воздействовать на материал мембран и приводить к его разрушению.

3. Растворенные соли. Растворенные в воде соли могут представлять собой проблему, поскольку рабочее давление установки ОО прямо зависит от их концентрации, а жесткость воды приводит к усилению тенденции образования осадка в установках ОО. Умягчение воды будет ослаблять эту неблагоприятную тенденцию.

tion from contaminants in the feedwater. The three major types of problems affecting the life of the membranes are :

1. Membrane fouling. Suspended solids form deposits on the membrane surfaces and obstruct the passage of water through the membrane. These contaminants include suspended sediments and colloidal particles, and biological contaminants such as algae and other microorganisms

2. Membrane degradation. Certain chemicals, such as dissolved chlorine, and microorganisms can attack and degrade the membranes.

3. Dissolved salts. Dissolved salts are of concern as the RO operating pressure is directly related to salt content, and the hardness of the the water increases the tendency for scale formation.

As the operation of the RO plant is greatly affected by the quality of the feedwater, a fairly comprehensive water pretreatment process is required to remove suspended particles, soften the water, and control biological organisms.

Поскольку условия эксплуатации установок ОО в значительной мере определяются качеством воды, поступающей на опреснительную станцию, для удаления взвешенных частиц, умягчения воды и борьбы с биологическими организмами необходимо использовать специальные процессы водоподготовки.

Водозаборная система

Солоноватые дренажные воды забираются из канала и проходят через сетчатые фильтры из нержавеющей стали с целью удаления водорослей и наносов. Эти фильтры автоматизированы и оборудованы системой обратной промывки при проведении периодических чисток. Затем солоноватые воды самотеком по подземным трубопроводам поступают на установку хлорирования воды.

Хлорирование

Солоноватые воды обрабатываются хлором для уничтожения микроорганизмов и предотвращения развития водорослей. Цветение воды представляет собой основную проблему для дренажных вод оросительных систем.

Отстойники

Солоноватые воды протекают по системе отстойников, в которых осаждаются наиболее крупные взвешенные частицы. На дне отстойников автоматические скребки отгребают донные наносы к бортам отстойников. Затем наносы отсасываются по трубам и сбрасываются на иловые площадки. Частично очищенные соленые воды перетекают через стенки отстойников и попадают в водозаборное устройство насосной станции и подаются в осветлители.

Осветлители

ЮОС имеет в своем составе три очень больших осветлителя диаметром 56 м (185 фут) и глубиной 8 м (26 фут). В осветлителях в солоноватую воду добавляют негашеную известь и железный купорос с целью умягчения воды и ослабления тенденции к образованию осадка в установках ОО. Непосредственно перед подачей воды в осветлитель негашеная известь смешивается с водой в известегасильных аппаратах, образуя известковую суспензию, которая вводится в поток солоноватой воды. Гранулы железного купороса также добавляют в поток солоноватой воды. Известь осаждает избыток кальция и других минералов, определяющих жесткость воды. Осадок в основном представлен угле-

Intake system

The saline drainage water is taken from the canal and passed through stainless steel screens to remove algae and debris in the canal. The screens are automated and are equipped with a back wash system for periodic cleaning. The saline water then flows by gravity through underground pipes to the chlorination unit.

Chlorination

The saline water is treated with the chlorine to kill micro-organisms and to stop the growth of algae. Algae infestations are a major problems in the irrigation return water.

Grit Sedimentation Basins

The saline water flows through the series of the grit sedimentation basins where the coarser suspended particles are allowed to sediment out. At the bottom of the basins, automated rakes scrape the sediment build-up to the side. The sediment is piped to a sludge handling area and discarded. The partially cleaned saline water flows over the basins walls into an intake pumping plant and on to the solids contact reactors.

Solids Contact Reactors

YDP has three very large, 56-meter (185-ft.) diameter and 8-meters (26-ft.) deep solid contact reactors. The solid contact reactor introduce quicklime and ferric sulfate into the saline feedwater to soften the water and reduce the tendency for scale to form in the RO units. Just before the feedwater is introduced into the solid contact reactors, quicklime is mixed with water to form a lime slurry in a lime slaker building, and then introduced into the saline water stream. Ferric sulfate pellets are also added to the saline water stream. The lime precipitates excess calcium and water hardness minerals. The sludge is mainly calcium carbonate. The ferric sulfate acts as a coagulant and helps to settle precipitates and

кислым кальцием. Железный купорос действует как коагулянт и способствует выпадению осадка и взвешенных частиц на дно осветлителя. Дополнительное количество железного купороса и извести может быть добавлено в центре осветлителя.

Сгустители осадка и шламохранилища

Осадок в осветлителях сгребается к центру и затем подается в сгуститель осадка. Сгуститель осадка повышает консистенцию осадка за счет дальнейшего осаждения. Насосы откачивают сгущенный осадок по подземным трубопроводам к прудам-испарителям в местах хранения шлама. Шламохранилища располагаются на расстоянии около 35 км (22 мили) к юго-востоку от опреснительной станции. Когда пруды-испарители заполняются полностью шламом, шлам можно оставить на некоторое время в покое для дальнейшей сушки, а затем пруд покрывается слоем грунта, в результате чего шламохранилище сливается с окружающим пустынным ландшафтом. В альтернативном случае шлам можно направить на дополнительную переработку с целью использования в воздухоочистителях либо для обработки сельскохозяйственных угодий.

Регулирование pH и двухкомпонентные безнапорные фильтры

Осветленные солоноватые воды из осветлителей подаются по трубам, которые называют лотками, в двухкомпонентные безнапорные фильтры. Непосредственно перед поступлением воды в фильтр показатель pH воды снижается с 10 до 7,5 при помощи добавления серной кислоты. Серная кислота препятствует образованию карбоната кальция, который может забить поры фильтра. Двухкомпонентные фильтры состоят из 28 фильтрующих ячеек, выполненных из мелкозернистого песка и антрацита. Эти фильтрующие ячейки удаляют из солоноватой воды очень мелкие частицы. Каждая ячейка имеет производительность приблизительно 13,5 млн.л (3,6 млн. галлонов) воды в сутки. Ячейки периодически очищаются при помощи обратной промывки.

suspended particles to the bottom of the reactors. Additional lime and ferric sulfate may be added at the center of each reactor.

Sludge Thickener and Disposal Site

The sludge in the solid contact reactors is scraped to the center and moved to the sludge thickener. The sludge thickener concentrates the sludge further by settling. Pumps force the concentrated sludge through the underground pipeline to evaporation ponds at the disposal site. The disposal site is located at 35 kilometers (22 miles) southeast of the desalting plant. When the evaporation ponds are filled with sludge, the sludge may be either allowed to dry and then covered with soil to blend into desert landscape, or recycled for use in air pollution scrubbers or for agricultural soil treatment.

pH Control and Dual Media Gravity Filters

Clarified saline water flows from the solids contact reactors through pipes called launders to the dual media gravity filters. Just before the water enters the dual gravity filters, the pH of the water is reduced from 10 to 7.5 by the addition of the sulfuric acid. The sulfuric acid prevents the formation of calcium carbonate, which would plug the filters. The dual media filter consist of the 28 filter cells constructed from the fine sand and anthracite coal. The cells remove very fine suspended particles from the saline water. Each cell is capable of filtering about 13.5 million liters (3.6 million gallons) of water per day. The cells are periodically cleaned by backwashing.

Резервуар чистой воды и силос для хранения ГМФН

Отфильтрованная солоноватая вода поступает с двухкомпонентных фильтров в резервуар чистой воды. Резервуар чистой воды представляет собой крупный подземный бетонный резервуар емкостью 13,5 млн.л (3,6 млн. галлонов). На этой стадии подготовки воды в нее может быть внесено дополнительное количество хлора, если есть необходимость в подавлении развития микроорганизмов и водорослей. В качестве умягчителя воды в нее добавляют гексаметафосфат натрия (ГМФН). В результате этого показатель pH доводится до 5,5. Это делается с целью предотвращения образования осадка на опреснительных мембранах ОО. Регулирование величины pH является очень важным моментом, поскольку при повышении pH сверх 5,5 на мембранах может образовываться осадок, а при дальнейшем снижении pH ниже 5,5 может произойти повреждение мембран.

Дехлорирование

По первоначальному проекту предполагалось снизить содержание свободного хлора в воде до 0,5 мг/л за счет добавления в воду двуокиси серы непосредственно перед тем, как солоноватая вода будет подана на установку обратного осмоса, поскольку свободный хлор может неблагоприятно воздействовать на мембрану и привести к снижению ее срока службы. Однако проведенные позднее исследования показали, что более удачным решением будет преобразование свободного хлора в хлорамин с использованием сульфата аммония (Suemoto et al, 1993). Хлорамин является менее агрессивным по отношению к материалу мембраны, чем свободный хлор, и в тоже время служит прекрасным средством борьбы с развитием водорослей и бактерий в мембранных элементах.

ОПРЕСНИТЕЛЬНАЯ СТАНЦИЯ

Высоконапорные насосы

Высоконапорные насосы резервуара чистой воды нагнетают воду на опреснительную установку под давлением в среднем 2500 кПа

Clearwell and SHMP Silos

The filtered saline water flows from the dual media filters to the clearwell. The clearwell is a large underground concrete storage tank that holds 13.5 million liters (3.6 million gallons) of water. Additional chlorine may be added at this stage if needed to stop the growth of micro-organisms and algae. SHMP (sodium hexametaphosphate) is added at the water as antiscalant and the pH adjusted to 5.5 to prevent scale buildup in the RO desalting membranes. The pH adjustment is critical as scale may form on the membranes if the pH rises above 5.5, and if pH drops below 5.5, the membranes may be damaged.

Dechlorination

The original project called for reduction of the chlorination to 0.5 mg/L free chlorine by adding sulfur dioxide just before the feedwater was introduced to the reverse osmosis unit, as free chlorine may attack the membranes and reduce their service life. Subsequent research indicated it is more beneficial to control the free chlorine by converting free chlorine to chloramine using ammonium sulfate (Suemoto et al, 1993). Chloramine is less aggressive towards membranes than free chlorine and serves as a biocide to prevent mold and bacteria from growing in the membrane units.

DESALTING PLANT

High pressure pumps

High pressure pumps at the clearwell deliver water to the desalting plant at the average pressure of 2500 kilopascals (362 psi). The

(362 фунт/кв.дюйм). Затраты на энергию при эксплуатации опреснительной станции в основном идут именно на приведение в действие этих высоконапорных насосов.

Опреснительная станция

Подготовленная солоноватая вода подается в напорный резервуар под давлением 2500 кПа (362 фунт/кв.дюйм).

Опреснительная станция включает приблизительно 9000 спиральных мембранных элементов, которые выпускаются двумя американскими фирмами. На станции имеется приблизительно 1700 стеклопластиковых напорных резервуаров. Длина напорного резервуара составляет приблизительно 7 м (23 фута). Большие напорные резервуары имеют диаметр приблизительно 32 см (13 дюймов), а малые напорные резервуары имеют диаметр приблизительно 22 сантиметра (8,5 дюймов).

После завершения процесса опреснения сточная вода под давлением подается для утилизации ее энергии на специальную установку, размещенную недалеко от высоконапорных насосов. Поток движущейся с большой скоростью воды приводит во вращение турбины установки по утилизации энергии сточной воды. Эта энергия используется для питания высоконапорных насосов, что позволяет снизить общий расход энергии и затраты на ее приобретение.

Частице воды требуется приблизительно 4,5 часа, чтобы пройти весь технологический процесс от забора воды через опреснительную установку до получения пресной воды (Бюро мелиорации).

КАПИТАЛЬНЫЕ ЗАТРАТЫ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ИЗДЕРЖКИ

Стоимость производства пресной воды в значительной мере зависит от способа эксплуатации опреснительной станции. Станция предназначена для эксплуатации только в таком режиме, при котором удовлетворяются требования, установленные для воды р. Колорадо. Поэтому предусмотрена возможность работы станции в разные периоды времени либо с полной нагрузкой, либо с пониженной. При определенных обстоятельствах станция может быть закрыта на период продолжительностью до нескольких лет. В периоды простоя, тем не менее, необходимо нести некоторые эксплуатационные затраты.

energy cost for running the plant are largely for operating the high pressure water pumps.

Desalting plant

The treated saline water is introduced into the pressure vessels at the pressure of 2500 kilopascals (362 psi).

The desalting plant contains about 9000 wound membrane elements produced by two U.S. membrane manufacturers. The plant has about 1700 fiberglass pressure vessels. The length of the pressure vessels is about 7 meters (23 feet). The larger vessels have a diameter of about 32 centimeters (13 inches) and the smaller pressure vessels have a diameter of about 22 centimeters (8.5 inches).

After passing through the desalting process, a stream of pressurized reject water is sent through energy recovery units on the high pressure pumps. The stream of fast moving water turns turbines of the energy recovery units and powers the pumps. This helps reduce overall energy consumption and costs.

It takes about 4 1/2 hours for a unit of water to travel from the intake through the plant to the disch

arge as desalted water (Bureau of Reclamation).

PLANT COSTS

The cost of producing desalted water depends greatly on the manner in which the plant is operated. The plant is intended to operate only as needed to meet the Colorado River quality requirement, and may be operated at full or reduced capacity intermittently. Under some circumstances, the plant could be shut down for periods of several years. A certain amount of plant operation and maintenance costs would be incurred during periods of shut down.

Including construction and capital amortization costs, and estimated operation expenses, it has been estimated that it would cost about

С учетом амортизационных отчислений на строительные работы и капитальные вложения, а также с учетом предполагаемых эксплуатационных издержек, полные затраты на эксплуатацию станции при работе в непрерывном режиме при полной нагрузке составят 48 млн.долл. США из расчета на год. Основываясь на первоначальных проектных проработках и эксплуатационных требованиях, эта оценка показывает, что производительность станции составит 78500 акро-футов или 94 млн.куб.м пресной воды в год при стоимости одного акро-фута пресной воды приблизительно 610 долл. (0,0018 долл./галлон или 0,0005 долл./л) (CH2M Hill 1993).

Капитальные вложения в компоненты ЮОС (см. Табл. 1) распределяются следующим образом: земля и благоустройство – приблизительно 5%; станция подготовки воды – 16%; станция опреснения воды – 49% (включая приблизительно 2% на насосы); мембраны ОО – 21% (включая приблизительно 1% на запасные мембраны и хранилище запасных мембран) и 9% – на оборудование и сооружения для удаления и захоронения шлама.

Эксплуатационные издержки оцениваются приблизительно на уровне 17 млн. долл. в год при работе на 1/3 полной мощности и на уровне приблизительно 26 млн. долл. в год при работе станции на полную мощность (CH2M Hill 1993). В настоящий момент эксплуатационные издержки при работе на полную мощность оцениваются в 25,7 млн. долл. в год, а в будущем ожидается их рост до 32 млн.долл. вследствие роста цен и удорожания удаления шлама.

Раскладка ожидаемых эксплуатационных издержек приводится в Табл.2. В этой таблице приведены расходы на эксплуатацию станции, замену и модернизацию оборудования, расходуемые материалы и энергию, а также на удаление шлама в процентах от общей суммы эксплуатационных издержек.

Стоимость и срок службы мембран являются важными факторами в стоимости опреснительной установки ОО и любое снижение их стоимости или увеличение срока службы приведут к существенному повышению экономической эффективности установки обратного осмоса. На долю мембран приходится приблизительно 20% капитал-

\$48 million to run the plant at full capacity under continuous operation conditions for one year. Based on the original design assumptions and operational criteria, this estimate indicates the plant would produce 78,500 acre-ft. or $(94 \times 10^6 \text{ m}^3)$ of desalted water at a cost of about \$ 610/acre-ft. (\$ 0.0018/gallon or 0.0005/liter) (CH2M Hill 1993).

The capital costs for the components of the YDP (see Table 1) are broken down into approximately 5% for land and improvements, 16% for the pretreatment plant, 49% for the desalting plant (includes about 2% for pumps), 21% for reverse osmosis membranes (includes spare membranes and about 1% for membrane storage facilities), and 9% for sludge handling and disposal facilities.

Operating costs are estimated at about \$17 million per year for operation at 1/3 capacity, and \$26 million per year at full capacity (CH2M Hill 1993). The current plans for the plant are to operate at 1/3 capacity. The operating costs at full capacity are estimated at \$25.7 million per year at present time, and in the future the costs are expected to increase to about \$32 million per year, due to anticipated cost increase in the cost of sludge removal.

A breakdown of the estimated operating costs is given in Table 2. The Table shows estimated costs for plant operations, equipment replacement and modification, membranes, expendable supplies and power, and sludge disposal as a percentage of the total operating costs.

The cost and service life of membranes are a significant factor in the cost of a RO plant, and any reduction in cost or improvement in service life will greatly improve the economic feasibility of a RO plant. Membranes represent about 20% of the capital investment cost of the YDP and from 10 to 20% of the operating costs for the plant. The total cost for installed membranes for full capacity operation are \$18 million. Based on 3-year life expectancy, replacement costs would amount to \$6 million annually under full capacity operation. The current trend in membrane prices is downward, and the present installed cost of membrane for YDP has now dropped to an estimated \$9.5 million.

ных вложений в ЮОС и от 10 до 20 % эксплуатационных издержек станции. Общая стоимость установленных мембран при работе на полную мощность составляет 18 млн.долл. Основываясь на 3-летнем ожидаемом сроке службы мембран расходы на их замену при работе на полную мощность могут оставить 6 млн.долл. в год. В настоящее время наблюдается тенденция к снижению цен на мембраны и текущая стоимость установленных мембран к настоящему моменту упала и оценивается в 9,5 млн.долл..

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАТНОГО ОСМОСА

Много внимания уделяется снижению стоимости мембран. Ожидается, что в будущем их стоимость будет снижаться. Дальнейшее уменьшение затрат на мембраны может быть достигнуто за счет разработки более дешевых композиционных мембран, за счет увеличения их срока службы путем уменьшения показателя удаления солей с 98% до 96% и за счет снижения показателя pH поступающей воды с 5,5 до 4,8, что снизит деградацию мембран вследствие гидролиза (CH2M Hill).

Усилия исследователей были направлены на борьбу с закупоркой пор мембран, на предотвращение деградации мембран и на способах хранения мембран ОО (Suemoto et al, 1993). Закупорка пор мембран, особенно вызываемая органическими и биологическими причинами, является проблемой общей для всей промышленности (Gagnon et al, 1993). На поверхности мембран могут накапливаться коллоидные частицы, окислы металлов, органические макромолекулы и другие вещества, что может привести к замедлению просачивания воды через мембрану.

Очистка мембран рассматривалась как рутинная процедура при эксплуатации установки ОО, однако было установлено, что для условий ЮОС в этом практически не было необходимости. Это объясняется высоким качеством подготовки воды, поступающей на ЮОС для опреснения. Было установлено, что более важным является ослабление тенденции к закупорке пор мембран до того, как это приведет к возникновению серьезной проблемы, чем пытаться очистить и промыть мембрану после того, как она уже засорилась. Очистка не является хорошим

RO RESEARCH

Much attention has been directed towards the reduction of membrane costs. Membrane prices are expected to be lower in future. Further price reduction may be realized through the development of less expensive composite membranes, through prolonging the service life of membranes by lowering the salt rejection criteria from 98% to 96%, and by lowering the feedwater pH from 5.5 to 4.8 which would reduce membrane deterioration from hydrolysis (CH2M Hill).

Research efforts have been directed towards combatting membrane fouling, preventing degradation of membranes, and storage of RO membranes (Suemoto et al, 1993). Fouling of membranes, especially from organic and biological causes, is oxides, organic macromolecules, and other substances may accumulate on membrane surfaces and hinder the flow of water through the membrane.

Membrane cleaning has been thought to be a routine requirement for a RO plant operations, but has not been found to be necessary at YDP. This is because of the rather extensive feedwater pretreatment at YDP. It has been found to be more important to reduce the tendency for fouling before it comes a problem, than to attempt to back flush and clean the membranes after they have become fouled. Cleaning is not a particularly good solution since it is only partially effective, usually offers only temporary relief, and cleaning chemicals may damage membranes.

Membrane tests conducted on the site before YDP was built revealed a potential problem with membrane fouling and a consequent decline in the flow of product water. This was found to be caused mostly by fouling from suspended particles, and to a lesser extent from contamination by organics and membrane compaction. The dual media filtration treatment was found to be effective in reducing fouling. Later tests have shown only a slight long term reduction in product water flow within the manufacturer's projections. More recently research is being conducted on the use of ultrafiltration to remove colloidal particles. An ultrafiltration unit has been added to the Test Train and is being studied for possible inclusion in the feedwater pretreatment system.

выходом из такой ситуации, поскольку она дает лишь частичный эффект, приводя лишь к кратковременному улучшению, а используемые при этом химические чистящие вещества могут повредить мембрану.

Исследования мембран, которые проводились непосредственно на месте строительной площадки ЮОС до ее постройки, показали, что могут возникнуть проблемы вследствие закупорки пор мембран и последующего снижения расхода опресняемой воды, просачивающейся через мембрану. Было установлено, что это происходит главным образом за счет закупорки пор взвешенными частицами и, в меньшей степени, за счет загрязнения органическими веществами или уплотнения самой мембраны. Было установлено, что фильтрование на двухкомпонентных фильтрах весьма эффективно уменьшает опасность закупорки пор мембран. Проведенные позднее исследования показали лишь незначительное снижение расхода опресняемой воды через мембраны, как и ожидал производитель. Недавно проведенные исследования по использованию ультрафильтрации для удаления коллоидных частиц. Ультрафильтровальная установка была смонтирована на Учебно-испытательной станции и исследуется на возможность включения в состав системы для подготовки воды.

Поскольку мембраны подвержены закупорке, подготовка воды становится чрезвычайно важным делом. По этой причине важным становится и мониторинг качества воды, поступающей на опреснительную станцию. Однако скорость снижения расхода воды через мембраны вследствие закупорки пор обычно весьма мала и ежедневный мониторинг качества воды мало, что может дать для эксплуатации системы подготовки воды. В этой связи становятся важными недорогие средства оперативного измерения опасности закупорки пор мембран. Опыт эксплуатации показал, что обычные методы исследования качества воды, например измерение ее мутности, не обеспечивают надежной индикации возникновения опасности закупорки пор. Наиболее многообещающими в этом плане являются методы определения коэффициента закупорки или показателя плотности ила. Испытания при этом заключаются в подаче исследуемой воды при постоянном давлении на мембранный фильтр и в измерении снижения

As the RO membranes are susceptible to fouling, pretreatment of feedwater has become very important. Consequently, it has become very important to monitor the quality of the feedwater. However, the rate of decline in RO performance from membrane fouling is generally very gradual and much too slight to be used as a day-to-day guide for pretreatment operation. A rapid, inexpensive means to measure the potential for fouling has become very important. Experience has shown that the customary water quality tests, such as turbidity do not give a good indication of the tendency for membrane fouling. The most promising test appears to be plugging factor or silt density index tests. The test consists of feeding a water sample at constant pressure through a membrane filter, and measuring the decrease in filter flow versus time to determine a filter plugging rate. An automated procedure has been developed (Kaakinen et al 1994).

Tests have shown a potential problem with membrane degradation as indicated by a fairly rapid increase in salt passage after 30 to 130 hours of operation (Suemoto et al 1993). Studies revealed the formation of holes along the brine channel spacer in the lead membranes. The probable cause for the formation of the holes appears to be free chlorine. At this time, sulfur dioxide was being used in dechlorination process. Subsequent tests indicated that the free chlorine could be more effectively controlled by using ammonium sulfate instead of sulfur dioxide, as the ammonium sulfate converts chlorine into chloramine. The use of chloramine as a disinfectant eliminated the membrane degradation problem.

The successful operation of a high-purity RO plant requires a periodic membrane maintenance program to prevent or minimize membrane fouling and degradation. Studies elsewhere have indicated that scale prevention is important for long-term efficient operation of RO plants, and that water softening or use of acid and scale inhibitor are good ways to prevent scale formation within the RO units. Some investigators have recommended low pressure membrane cleaning using a low pH citric acid flush and high pH flush using ammonium hydroxide and a detergent (Gagnon et al 1993).

расхода воды через него во времени. Таким образом определяется скорость закупорки пор. Была разработана автоматизированная система проведения таких исследований (Kaakinen et al 1994).

Исследования показали возможность возникновения проблем, связанных с деградацией мембран, на что указывает быстрый рост количество соли, проникающей сквозь мембрану, который начинается спустя от 30 до 130 часов после начала испытания (Suemoto et al 1993). При испытаниях обнаружилось образование дырок в рабочих мембранах вдоль слоя, распределяющего соленую воду. Представляется, что возможной причиной образования дырок является активный хлор. В это время для дехлорирования воды использовалась двуокись серы. Последующие исследования показали, что с активным хлором можно эффективно бороться при помощи сульфата аммония вместо двуокиси серы, поскольку сульфат аммония связывает активный хлор в виде хлорамина. Использование хлорамина в качестве дезинфицирующего средства устраняет проблемы, связанные с деградацией мембран.

Успешная эксплуатация станции высококачественного опреснения воды при помощи процесса ОО требует реализации программы периодического обслуживания мембран для предотвращения или минимизации закупорки пор мембран и их деградации. Проведенные во многих местах исследования показали, что предотвращение образования осадка является важным в деле обеспечения длительной эффективной эксплуатации установок ОО и что надежными способами достижения этого являются умягчение воды или использование кислот и ингибиторов осадкообразования. Некоторые исследователи рекомендуют низконапорную промывку мембран с использованием лимонной кислоты, имеющей малые значения pH, и промывку с использованием моющих средств и гидроксида аммония, имеющей большой показатель pH (Gagnon et al 1993).

Хранению мембран следует уделить большое внимание при эксплуатации станции, включая как хранение запасных мембран, так и сохранение рабочих мембран в периоды простоя станции. При этом важно правильно выбрать консервант для мембран. Консервант должен минимизировать гидролиз мембран при их хранении и предотвра-

Membrane storage is an important consideration in the operation of the plant, both in regards for the storage of spare membranes and for times when the plant is not being operated. The selection of a membrane preservative is important. The preservative is intended to minimize hydrolysis of the membrane during storage and to prevent the growth of microorganisms that could attack the membranes. Formaldehyde is a very effective preservative for membranes as it meets these requirements very well, but has been declared a carcinogen by the Occupational Safety and Health Administration and is therefore considered inappropriate for use at YDP. Formaldehyde also presents some difficult disposal problems. A number of chemicals have been investigated for use as biocides at YDP, and sodium bisulfite, a proprietary mixture of hydrogen peroxide and peracetic acid, and sodium dichloroisocyanurate appear promising (Rowley 1993). At the present time, a 0.1% glutaraldehyde solution is used as a preservative (Suemoto et al 1993).

As sludge disposal will become an additional cost in the future, research on reducing cost of sludge disposal has been directed in several directions. Research is being conducted to increase evaporation pond rates and dry sludge densities to reduce the cost of construction of more evaporation ponds. Recalcination and recycling the sludge has also been studied. Recycling appears feasible as estimated costs for recalcination and recycling are approximately US \$70 per metric ton versus cost of US \$100 for lime. Further studies are planned using a 1-ton per day sludge calciner (Suemoto et al 1993).

ACKNOWLEDGEMENT

The author is deeply indebted to the staffs of the Denver Office and the Yuma Project Office of the Bureau of Reclamation for their technical assistance and suggestions in the preparation of this paper, and would especially like to acknowledge the contributions made by Ed Backstrom, recently retired, and by Lisa Henthorne, Chuck Moody, Bill Boegli, and Frank

тить развитие микроорганизмов, которые могут оказать неблагоприятное воздействие на мембраны. Весьма эффективным консервантом для мембран является формальдегид, поскольку он хорошо удовлетворяет этим требованиям, однако Управление профессиональной безопасности и здравоохранения признало его канцерогенным веществом, поэтому его применение на ЮОС было признано неприемлемым. Кроме того, удаление формальдегида связано с определенными проблемами. Для использования в качестве биоцида на ЮОС были исследованы некоторые химические вещества. Наиболее многообещающими были признаны бисульфит натрия, определенная смесь перекиси водорода и перуксусной кислоты, а также дихлоризоцианат натрия (Rowly 1993). В настоящее время в качестве консерванта используется 0,1 %-ный раствор глутарового альдегида (Suemoto et al 1993).

Leitz of the Denver Office. Their technical expertise and research were a major contribution to the design, construction, and successful operation of the YDP. The author solely responsible for technical accuracy of the paper.

REFERENCES

1. Bureau of Reclamation, «The Yuma Desalting Plant: Technology in action», Yuma Projects Office, Yuma AZ.
2. CH2M Hill, «Technical Review of Operation, Maintenance, and Cost the Yuma Desalting Plant, Yuma, Arizona», report prepared for the US Dept. of the Interior, Bureau of Reclamation Lower Colorado Region, Boulder City NV, May 1993.
3. Steve Gagnon, Edward Plank and Al Kling, «Membranes: Case Study – Reverse Osmosis Problems», Ultrapure Water, v.10 n.3, Oct. 1993.

ТАБЛИЦА 1. Приблизительная раскладка стоимости отдельных компонентов Юмской опреснительной станции в процентах от общей суммы

Компонент	Процент стоимости ЮОС
Земля, подъездные пути, вспомогательные сооружения, водоснабжение и железнодорожные пути и т.д.	5
Система подготовки воды	16
Опреснительная станция ⁴⁷	
Насосы	2
Мембраны	20
Хранение мембран	1
Система удаления и захоронения шлама	9
Итого	100

TABLE 1. Approximate Percentage of Costs for Component Facilities Yuma Desalting Plant

Component	Percentage of YDP Costs
Land, including access, utilities, service water, railroads, etc.	5
Pretreatment Plant	16
Desalting Plant	
Pumps	2
Membranes	20
Membrane Storage	1
Sludge Handling & Disposal	9
Total	100

**ТАБЛИЦА 2. Оценка эксплуатационных издержек
Раскладка издержек на эксплуатацию отдельных
компонентов Юмской опреснительной станции**

Компоненты станции	Процент от суммы эксплуатационных издержек		
	Текущие цены 1/3 мощности	Текущие цены Полн. мощн.	Ожидаемые цены Полная мощность
Эксплуатация станции	53	35	28
Замена и модернизация оборудования	10	12	9
Мембраны	15	10	20
Расходуемые материалы, химические реактивы и энергия	22	43	34
Удаление шлама	-	-	9
Итого 100 100 100			

TABLE 2. Estimated Operational Costs Breakdown of Costs for Operation of Plant Components Yuma Desalting Plant

Operational Component	Percent of Total Estimated Operational Costs		
	Present Costs, 1/3 Capacity	Present Costs, Full Capacity	Future Costs, Full Capacity
Plant Operations	53	35	28
Equipment, Replacement & Modifications	10	12	9
Membranes	15	10	20
Expendables, Chemicals & Power	22	43	34
Sludge Disposal	-	-	9
Totals	100	100	100

Поскольку удаление шлама в будущем будет требовать дополнительных затрат, были предприняты исследования в различных направлениях с целью снижения этих издержек. В частности, были проведены исследования по увеличению скорости испарения воды с поверхности прудов-испарителей и увеличению плотности сухого осадка для сокращения расходов на создание дополнительных прудов-испарителей. Были исследованы проблемы рекальцинирования и повторного использования осадка. Повторное использование осадка оказалось экономически целесообразным, поскольку оценки затрат на повторное кальцинирование и использование осадка дают величину приблизительно равную 70 долл.США на 1 т, тогда как современная стоимость извести составляет 100 долл.США. Планируются дальнейшие исследования использования кальциниатора, имеющего производительность 1 т/сутки (Suemoto et al 1993).

4. Lisa Henthorne Rowley, «Eleven Biocides are Investigated for microbial Effacacy and Membrane Compactibility to Use at the Yuma Desalting Plant», 1993 IDA World Conference on Desalination and Water Reuse, Yokagama, Japan, Nov. 1993.

5. Stan Hightower, Kevun Price, Lisa Henthorne, «The U.S. Bureau of Reclamation's Research Programs in Water Treatment and Desalting Technologies», United States/ Middle East Joint Seminar on Desalination Technology, Washington, DC, Apr. 1994.

6. John W. Kaakinen, Charles Moody, John Franklin and Anton C.F.Ammerlaan, «Silt Density Index Instrumentation to Estimate the Fouling Potential of Reverse Osmosis Feedwater», 8th Annual Ultrapure Water Expo '94, Philadelphia PA, May 1994.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор многим обязан техническому персоналу Денверского управления и Юмского технического управления Бюро мелиорации США за техническую помощь и предложения, внесенные при подготовке настоящего доклада, и хочет особенно высоко оценить вклад, который внес Эд Бэкстрем, недавно ушедший на пенсию, а также вклад Лизы Хенторн, Чака Муди, Билла Боегли и Фрэнка Лейтса из Денверского управления. Их технический опыт и исследования составили основной вклад в проектирование, строительство и успешную эксплуатацию ЮОС. Автор несет полную личную ответственность за точность технической информации, приведенной в настоящем докладе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bureau of Reclamation, «The Yuma Desalting Plant: Technology in action», Yuma Projects Office, Yuma AZ.

2. CH2M Hill, «Technical Review of Operation, Maintenance, and Cost the Yuma Desalting Plant, Yuma, Arizona». report prepared for the US Dept. of the Interior, Bureau of Reclamation Lower Colorado Region, Boulder City NV, May 1993.

3. Steve Gagnon, Edward Plank and Al Kling, «Membranes: Case Study - Reverse Osmosis Problems», Ultrapure Water, v.10 n.3, Oct. 1993.

4. Lisa Henthorne Rowley, «Eleven Biocides are Investigated for microbial Efficacy and Membrane Compactibility to Use at the Yuma Desalting Plant», 1993 IDA World Conference on Desalination and Water Reuse, Yokagama, Japan, Nov. 1993.

7. H.Suemoto, L.A.Hauseth and C.D.Moody, «Research experiences from Operational difficulties, Yuma Desalting Plant, USA», 1993 IDA World Conference on Desalination and Water Reuse, Yokahama, Japan, Nov.,1993.

5. Stan Hightower, Kevun Price, Lisa Henthorne, «The U.S. Bureau of Reclamation's Research Programs in Water Treatment and Desalting Technologies», United States/ Middle East Joint Seminar on Desalination Technology, Washington, DC, Apr. 1994.

6. John W. Kaakinen, Charles Moody, John Franklin and Anton C.F.Ammerlaan, «Silt Density Index Instrumentation to Estimate the Fouling Potential of Reverse Osmosis Feedwater», 8th Annual Ultrapure Water Expo '94, Philadelphia PA, May 1994.

7. H.Suemoto, L.A.Hauseth and C.D.Moody, «Research experiences from Operational difficulties, Yuma Desalting Plant, USA», 1993 IDA World Conference on Desalination and Water Reuse, Yokahama, Japan, Nov.,1993.

КОМПЛЕКСНЫЙ ПОДХОД К СОЗДАНИЮ
МАЛООТХОДНОГО ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗО-
ПАСНОГО РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩЕГО ГАЛЬВА-
НИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА С ЦЕЛЮ ЗА-
ЩИТЫ ВОДНОЙ СРЕДЫ.

*Дьяченко Александр Васильевич,
канд. хим. наук; НИИ "Импульс".
Беляев Владимир Андреевич,
канд. техн. наук
Департамент перспективного развития
Москвы,*

Гальваническое производство является одним из значительных источников загрязнения окружающей среды токсичными отходами. В основном, это сточные воды, образующиеся на операциях промывки деталей и при разбавлении залповых сбросов отработанных электролитов.

К началу 1994 г. водопотребление гальванопроизводства предприятий России на операциях промывки составляло около 2,5 млрд. куб. м/год. Это очень большой расход воды, удельное значение которого значительно превышает 2 куб. м на кв. м покрываемой поверхности. Такое положение приводит к превышению проектной мощности очистных сооружений и, соответственно, их низкой эффективности, в результате чего сбрасываются недоочищенные сточные воды. Основной причиной непомерно большого расхода воды является отсутствие или незначительное количество ванн противоточной каскадной промывки и душирующих устройств, периодический сброс концентрированных растворов, а также отсутствие на предприятиях нормированного водопотребления как из-за отсутствия расходомеров, дозаторов и других устройств, так и из-за низкой производственной и технологической дисциплины.

В этой связи создание малоотходного экологически безопасного гальванопроизводства - одна из основных проблем, решение которой позволяет улучшить состояние окружающей среды. Однако, этому препятствует отсутствие концепции создания такого производства; большое количество технических решений, существующих в настоящее время, не связаны между собой в единую систему.

Различные варианты концепции предлагались УИИВХ (г. Ровно), Литстанкопроектом и ИХХТ (г. Вильнюс), "Казмеханобром" (г. Алма-Ата) и др. Однако, с одной стороны, эти предложения носили общий характер, а с другой - не учитывали взаимосвязи состояния гальванических цехов и уровня и специфики предлагаемых

COMPLEX APPROACH TO CREATING
WASTELESS ECOLOGICALLY SAFE RESOURCE-
CONSERVING ELECTROPLATING PRODUCTION
WITH THE AIM OF PROTECTING WATER
RESOURCE

*Alexandr V. Dyachenko, Ph.D. (Chem.);
"Impuls" Research Institute, Moscow.
Vladimir A. Belyaev, Ph.D. (Chem. Eng.);
Department of Prospective Development of
Moscow*

Electroplating production is one of the main sources of environmental pollution by toxic wastes. Mainly, this is waste waters formed during rinse operation of workpieces and dilution of spent electrolytes discharge.

Towards the beginning of 1994 water consumption for electroplating production of Russia enterprises in rinse operation was 2.5 billion cub. m per year. This is a very big figure, specific value of which is greater than 2 cub. m per sq. m of coated surface. This situation brings about rise in sewage works capacity, their low effectiveness, as result of which not well purified waste waters are discharged. The main reason for this high water consumption is lack or small number of cascade rinse baths and carsass spray devices, batch-type discharge of concentrated solutions, as well as lack of water use data norms at enterprises due to absence of flowmeters, measuring machines and other devices as well as low production and technological disciplines.

As a result of this, creating less wasteful ecologically safe electroplating production is one of the main problems, solution of which can improve environmental condition. However, this is hindered by lack of concept of creating such production; many technical solutions currently available, are not connected with one another to form a single system. Different concepts variations were proposed by "UNIIVH" (Rovno), "Litstankoproekt" and "ИХХТ" (Vilnius), "Kazmekhnobrom" (Alma-Ata) etc. However, from one side these proposals have common characteristics and from other side they did not consider interrelationship between electroplating plants condition and level and specification of suggested measures. A move to develop concept, free from all errors, is

мероприятий. Попытка разработать концепцию, свободную от этих недостатков, предпринята РХТУ им. Д.И. Менделеева и НИИ "Импульс".

Данная концепция разработана на основе всестороннего сравнительного технико-экономического анализа средств и методов очистки промывных и сточных вод, учитывающего габариты, энергозатраты, необходимые производственные площади, исходные и остаточные концентрации обезвреживаемых сточных вод, себестоимость очистки и т.п. факторы.

Первичной задачей при организации малоотходного гальванопроизводства является разработка на основе исходных данных оптимальной для данных условий производства принципиальной технологии основных процессов нанесения гальванопокровов и технологической схемы очистки, предусматривающей рациональный выбор методов очистки и соответствующего оборудования, позволяющего обеспечить очистку сточных вод, регенерацию концентрированных растворов, сбор и подготовку шламов к утилизации. При этом потоки промывочных вод должны быть организованы таким образом, чтобы (с учетом химизма реакций и, соответственно, состава потоков) достигнуть максимально возможной в данных условиях взаимной нейтрализации.

При разработке принципиальной технологии и системы очистки необходимо предусмотреть реализацию следующих основных мероприятий, создающих предпосылки для организации малоотходного гальванопроизводства:

1. Сокращение расхода воды на промывочные операции. При этом концепция предполагает использование разработанного НИИ "Импульс" методического материала по сокращению расхода воды на промывочные операции и организации нормированного водопотребления в действующих цехах гальванопокровов, который может успешно использоваться на предприятиях различных отраслей промышленности и позволяет сократить расход воды на промывку в среднем по цеху в 3-5 раз, а также организовать нормированное водопотребление без применения каких-либо дозирующих устройств за счет внедрения графика периодичности непроточной промывки.

2. Замену цианистых электролитов или организация их локальной очистки. Это позволяет исключить на стадии нейтрализации операцию реагентной очистки цианистых стоков и, соответственно, их сброс, а также резко уменьшить попадание ионов кальция в водоемы.

undertaken by Russian Mendeleev University of Chemical Technology and "Impuls" Research Institute.

This concept is developed based on detailed comparative technico-economic analysis of resources and methods of rinse and waste water treatment, considering dimensions, energy consumptions, required production areas, initial and residual concentration of treated waters, treatment cost etc.

The primary task in organizing less wasteful electroplating production is the development of typical process treatment flow diagram based on initial optimum data for given operation conditions. This technology considers rational selection of treatment methods and appropriate equipment ensuring purification, concentrated solutions recovery, sludges collection and preparation for utilization. Here, rinse waters flows must be organized in such a way that (considering the chemistry of reactions, and accordingly, the flow contents) maximum possible in the conditions for mutual neutralization is achieved.

When developing typical treatment technology and system, it is necessary to consider the realization of the following basic measures that created grounds to organizing less wasteful electroplating production:

1. Reduction of water consumption on rinse operation. Here, the concept proposes the use of methodological material developed by the "Impuls" Research Institute. This is based on water consumption reduction in rinse operation and organization of water use norms at operating electroplating plants. It can be successfully used at enterprises of various industrial sectors and makes provision for water consumption reduction on washing at plant averagely by 3-5 times and also to organize water use norms without using any proportioning devices due to introduction of batch-wise scheduling of non-flow washing.

2. Replacement of cyanide electrolytes or organization of their local treatment. This makes it possible to do without reagent treatment operation of cyanide effluents at the neutralization plant and their discharge as well as to sharply reduce the probability of chances of calcium ions getting into water basins.

3. Replacement of toxic electrolytes by less toxic organizing, as much as possible, local

3. Замена токсичных электролитов менее токсичными с органицией, при возможности, локальной очистки промывных вод, что позволит резко сократить унос ионов тяжелых металлов со сточными водами.

4. Организация эксплуатации электролитов таким образом, чтобы максимально продлить срок их службы. В частности, в НИИ "Импульс" разрабатываются методические материалы, включающие различные приемы восстановления отработанных электролитов, применение которых в сочетании со строгим соблюдением технологической дисциплины значительно увеличивает срок эксплуатации электролита до неизбежной замены ванны и уменьшает залповых сбросов.

5. Унификация электролитов, причем, в основном не по принципу один вместо нескольких, а в направлении унификации их ионного состава, что позволит сократить до минимума количество неиспользуемых соединений и вернуть ценные компоненты в производство.

6. Замена в технологически обоснованных случаях гальванических покрытий на "альтернативные", полученные методами ионноплазменным и т.п. Это позволит резко сократить применение технической воды и, соответственно уменьшить объем сброса, а также применение дефицитных химикатов.

7. Подготовка и проведение мероприятий организационно-технического характера (основном, для действующих цехов), связанных с высвобождением площадей для размещения оборудования: ванн промывки, улавливания, установок локальной очистки и т.п.

При реализации принципиальной технологической схемы должна учитываться классификация гальваноцехов предприятий а также уровень решения экологических проблем. Концепция предусматривает 3 группы цехов: строящиеся или реконструируемые; действующие производства, где предполагается техническое перевооружение, а также действующие производства, где есть необходимость совершенствования технологии, но при этом отсутствуют дополнительные площади и невелик объем стока. Устанавливается 4 уровня мероприятий для решения проблемы создания малоотходного производства.

1 уровень предполагает проведение работ технологическими службами цеха гальванопокрытий и бюро покрытий ОГТ или ОГМ, которые заключаются, например, во внедрении электролитов с пониженной концентрацией, замене цианистых растворов и электролитов кадмирования, сокращении

waste waters treatment, making it possible to sharply reduce heavy metal ions loss with waste waters.

4. Organizing electrolyte uses in such a way that their maximum operation period can be prolonged. Partly, at the "Impuls" Research Institute methodological materials are developed. These materials include various methods of spent electrolytes recovery, application of which combined with strict compiling to technological discipline considerably prolongs electrolyte operation time up to inevitable baths replacement and reduce the probability of immediate discharges.

5. Electrolytes unification method, mainly not based by principle of one instead of some, but directed towards their ions content unification, which makes it possible to reduce quantity of unused compounds to the minimum and return valuable components to process line.

6. Replacement, in technically-based cases, of electroplating by "alternative", obtained by ion-plasma methods etc. This makes it possible to sharply reduce technical water consumption and volume of discharge as well as use of deficit chemicals.

7. Preparing and carrying out measures of organizational technical character (mainly for plants in operation) which are connected with small areas for equipment installation: rinse baths, drag-in baths, local treatment units etc.

In order to realize typical process flow diagram, classification of electroplating plants of enterprises and level of solving ecological problem should be considered. The concept considers 3 groups of plants: closed or those under reconstruction; those in operation, where technical re-equipment is proposed; and those in operation, where there is necessity for improved technology, but additional areas are absent and effluent volume is not big. 4 levels of measures for solving problems of creating less wasteful production are established.

Level 1 suggests carrying out works by special technological corps of electroplating section and bureau for plating, "OGT" or "OGM" which include, for example, introduction of low concentrated electrolytes, cyanide and cadmium solutions replacement, water consumption reduction on in rinse operations

расхода воды на промывку, а также в выполнении различных мероприятий по уменьшению уноса растворов с деталями и рациональной эксплуатации электролитов.

Основная цель - уменьшить количество и токсичность образующихся отходов (сточных вод и шлама). Внедрение указанных мероприятий обязательно для всех групп предприятий.

2 уровень связан с организацией на отдельных участках цеха локальных систем по регенерации или/и обезвреживанию концентрированных растворов и промывных вод, а также извлечению металлов или концентратов растворов и возврату последних на повторное использование, а воды на соответствующую промывную операцию. Внедрение подобных мероприятий обязательно для предприятий I группы, где отдельных процессов на предприятиях II группы и нецелесообразно для предприятий III группы.

К работам должны быть привлечены специалисты подразделений по разработке средств и методов очистки технологических институтов.

3 уровень предусматривает мероприятия по очистке сточных вод гальванического производства в целом на стадии нейтрализации. Чем больше доля технических решений, реализованных на I и 2 уровнях, тем меньше мощность, производственные расходы стадии нейтрализации. На станции нейтрализации для очистки оставшейся части сточных вод используются реагентные, электрои гальвано-коагуляционные, чтобы обеспечить возврат воды. Однако, основной проблемой в этом случае остается обезвреживание, подготовка и сдача шламов (или утилизация, которая, правда, затруднительна для отдельного предприятия, т.к. требует организации отдельного участка со специальной технологией). В противном случае работа станции нейтрализации неэффективна для окружающей среды, т.к. сброс шламов на свалки или в водоемы в конечном счете приводит к их попаданию в водную среду.

Применение мероприятий 3 уровня обязательно для предприятий I группы с возвратом воды, для предприятий II группы - с частичным возвратом воды (там, где это обосновано экономически), а для предприятий III группы - без возврата воды. К работам должны привлекаться специалисты подразделений по водоочистке и канализации, а также проектных институтов.

4 уровень связан с организацией региональных систем и центров по обезвреживанию и переработке гальванических либо

and carrying out various measures on solution loss reduction with workpieces and rational electrolytes use.

The main aim is to reduce quantity and toxicity of wastes formed (waste waters and sludges).

Introduction of the stated measures are compulsory for all groups of enterprises.

Level 2 deals with organizing local systems for recovery and/or concentrated solutions and rinse waters detoxification in individual section of the plant, treatment for metals and concentrated solutions and return of the later for reuse, while water return to respective rinse operations.

Introduction of such measures are compulsory for Group I enterprises, for separate processes in Group II enterprises and not economic wise for Group III enterprises. Specialists of sub-sections should be drawn to works on developing equipment and methods of cleaning technological institutes.

Level 3 considers measures on treating waste waters of electroplating production as a whole at the neutralization plant. The bigger the part of technical solutions, realized on levels 1 and 2, the lower the capacity, operation expenditure of the neutralization plant. At this plant, in other to treat the rest of waste waters, reagent, electroand galvanocoagulation, membrane, electroflotation methods et.c. are applied in such a combination so as to make provision for water return. However, the main problem in this case remains detoxification, preparation and delivery (or their utilization, which are difficult for individual enterprise to realize because it requires organizing individual section with special technology). In other hand the plant's operation will not be effective for the environment because sludges disposal to dumping grounds or into water reservoirs eventually find their ways into water basins.

The use of the level 3 measures is compulsory for Group I enterprises with water return, for Group II enterprises - with water return in part (there, where this is economically based), while for Group III enterprises - without water return.

Specialists of water treatment sub-departments and centralized system as well as of equipment-designing institutes should be drawn to these works.

Level 4 is connected with organizing regional systems and centers for detoxification

твердых и жидких (концентрированных) отходов.

При этом предполагается обеспечение получения продуктов, пригодных для дальнейшего использования либо непосредственно, либо после их утилизации.

К этим работам должны быть привлечены специалисты по промышленной экологии из региональных специализированных организаций, в т.ч. - по охране окружающей среды, а также из местных советов.

Мероприятия этого уровня в перспективе должны быть обязательными для предприятий всех трех групп. После того, как определены основные подходы к созданию малоотходного гальванического производства, в принципиальную технологическую схему очистки заложены соответствующие технические решения, а также разработаны (при необходимости) соответствующие технологические проекты, должны быть проведены работы по реализации принятой для конкретного предприятия технологической схемы; а именно: проведение (при необходимости) строительно-монтажных работ, приобретение, изготовление, монтаж и запуск необходимого оборудования.

В настоящее время разработано и эксплуатируется различное оборудование, при помощи которого можно организовать локальную очистку, производить очистку "хвоста", а также дополнить уже существующие системы модулями, позволяющими обеспечить концентрацию ионов тяжелых металлов в сточных водах в пределах ПДК. Следует отметить, что принятые в настоящее время ПДК могут быть обеспечены только при помощи двух ступеней очистки (практически независимо от способа последней). Для повторного использования очищенной воды на всех операциях промывки необходима 3-я ступень очистки, связанная с обесцелением воды.

В числе достаточно успешно эксплуатируемого оборудования следует отметить установки мембранной технологии и ионообменных смол, модули электрофлотационной очистки, установки дозированного упаривания промывных вод на операциях нанесения металлических покрытий и др.

and processing electroplating solid and liquid (concentrated) wastes.

Here, it is proposed to make provision for obtaining products suitable for further use either directly or after their utilization.

Experts on industrial ecology from regional specialized organizations including those on environmental protection as well as those from local councils should be called upon for these works.

Measures of this level in future must be compelled on enterprises of all the three groups.

After the main approaches to creating less wasteful electroplating production have been determined, appropriate technical solutions are put into typical treatment process flow diagram as well as appropriate technological projects (if necessary) are developed, works on realizing adopted process flow diagram for a concrete enterprises must be executed. These include carrying out (if necessary) construction/installation works, acquisition, manufacturing, installation and commissioning of necessary equipment.

At present various equipment are developed and being used by means of which local treatment can be organized, "tail" treatment can be carried out, as well as already existing module systems can be added. These modules make it possible to keep heavy metal ions concentration in waste waters within the maximum permissible level (MPL). It is worth noting that acceptable MPL at present may be provided for only by two-step treatment (practically does not depend on the method of the later). In order to reuse treated water in all rinse operations, a 3rd treatment stage, connected with water demineralization is required. It should be noted that among essentially successful equipment being used include units of membrane technology and ion-exchange resins, modules for electroflotation treatment, units of proportioned evaporation of rinse waters on operations of metal coatings and so on.

ОПЫТ ИНТЕНСИФИКАЦИИ СУЩЕСТВУЮЩИХ ОЧИСТНЫХ КАНАЛИЗАЦИОННЫХ СТАНЦИЙ В ПРОЕКТАХ ИХ РАСШИРЕНИЙ

*Журавлев В.Д., канд. наук,
доцент Воронежской государственной
архитектурно-строительной академии
(ВГАСА)*

*Тарасов А.М., инж.,
начальник комплексного отдела
проектирования - 2 (КПО - 2)
института «Гипропром»*

В последние годы наиболее часто приходится выполнять проектирование уже существующих станций аэраций с целью увеличения их пропускной способности. Это, как правило, связано с ростом количества сточных вод, поступающих на очистку и более высокими требованиями к составу очищенных сточных вод, сбрасываемых в водоемы.

Критическое состояние многих водоемов можно объяснить тем, что в них нарушен кислородный режим из-за больших поступлений с очищенными сточными водами органических загрязнений, в том числе азота, ядовитых и концентрированных соединений, а также жиров и нефтепродуктов.

Причин, вызвавших такое состояние водоемов несколько: значительные гидравлические перегрузки станций; фактическое превышение концентраций загрязнений по сравнению с исходными данными, положенными в начальную разработку проекта; недостаточно высокая надежность проектных решений; низкий уровень качества строительно-монтажных работ, эксплуатации и автоматизации сооружений очистки сточных вод и обработки осадков и много других. Остановимся на каждой причине и возможных условиях их появления.

Специалистам хорошо известно, что проектирование очистных сооружений следует вести на максимальный часовой приток сточных вод, т.е. с учетом коэффициентов общей неравномерности, которые в каждом новом издании СНиП непрерывно увеличиваются, даже для одних и тех же средних расходов. В предыдущем издании СНиП самое минимальное значение коэффициента общей неравномерности составлял - 1,15, а в нынедействующем СНиП он равен 1,44.

Расчетный расход на 44 % выше среднечасового и более чем в 2 раза выше минимального притока. Однако фактическая неравномерность бывает выше, если сточные воды подаются на очистку одновременно несколькими насосными станциями как от жилой застройки, так и от промышленных предприятий. Следовательно, ранее построенные очистные сооружения при заниженном коэффициенте неравномерности притока сточных вод, даже при достижении расчетного суточного расхода уже работают с перегрузкой, а поэтому нуждаются в интенсификации. При гидравлических перегрузках без осуществления мероприятий по интенсификации работы каждого типа сооружений высока вероятность сброса в водоем с очищенными сточными водами большого количества загрязнений, а это и ведет к загрязнению водоемов. В тех случаях, когда гидравлические перегрузки не превышают 10 - 15 %, но концентрация загрязнений в поступающей сточной воде значительно превышает проектные параметры, то без интенсификации работы сооружений и без управления технологическими процессами добиться требуемого качества очистки сточных вод и обработки осадков практически невозможно. Следовательно, и при такой ситуации вероятность загрязнений водоемов будет велика.

Недостаточно высокую надежность проектных решений можно объяснить как объективными, так и субъективными факторами. К числу объективных факторов следует отнести: методику расчета водоотводящих сетей - выбор типовых проектов ведется по суточному, а не по часовому поступлению сточных вод, хотя принятые концентрации загрязнений в типовом проекте бывают ниже или выше фактических; при проектировании сооружений не учитывается надежность их безотказной работы на случай, когда каждое сооружение является рабочим.

В существующей методике расчета водоотводящих сетей выбор необходимого диаметра, уклона и скорости течения жидкости осуществляется только для расчетного (максимального) расхода, который повторяется не более 5 - 6 часов в сутки. Минимальные расходы сточных вод, которые в 1,5 - 2 раза меньше максимальных повторяются 12 - 13 часов в сутки. При этих расходах сточных вод в водоотводящих

сетях не обеспечиваются условия поддержания взвеси в транспортируемом потоке. Наличие в водоотводящих сетях скоростей ниже критических ведет к выпадению загрязнений на дно трубопроводов. Такие условия эксплуатации водоотводящей сети сопровождаются частыми засорениями, загниванием органических веществ в трубах, появлением в колодцах взрывоопасных газов, а образование сероводорода ведет к разрушению бетона. Но в момент появления в сети максимального расхода сточных вод, выпавший в трубах осадок размывается и поступает на очистную станцию в максимальном количестве, значительно превышая расчетные значения концентрации загрязнений по всем показателям. Колебание притока сточных вод и загрязнений в них ведет к нарушению работы сооружений механической и биологической очистки сточных вод, а также обработки осадков. Фактически при минимальных притоках сточных вод и загрязнений на сооружениях механической очистки будет достигнут высокий эффект очистки, а поэтому активный ил в это время будет недогружен. В часы максимального притока воды и загрязнений механическая очистка, даже при всех работающих сооружениях, не сможет обеспечить нужное качество воды перед аэротенками, а следовательно, активный ил будет перегружен. Специалистам хорошо известно, что как перегрузка, так и недогрузка активного ила ведет к повышению значений илового индекса до $150 \text{ см}^3/\text{г}$ и даже более. Активный ил с высокими значениями илового индекса плохо оседает во вторичных отстойниках и выносятся из них с очищенной водой. В часы большого выноса ила будет иметь место загрязнение водоемов.

При нестабильном поступлении на очистку сточных вод и загрязнений в них, эффект работы очистных сооружений снижается еще в больших значениях, когда какое-либо одно из сооружений отключается на текущий или капитальный ремонт. Эффект работы станции может быть еще ниже, если на ремонт выводятся разнотипные сооружения. Следовательно, те станции, которые работают с периодической или постоянной перегрузкой объективно вынуждены загрязнять водоемы и выплачивать при этом большие штрафы за загрязнение окружающей среды. В то время как реальными виновниками

создаваемых ситуаций являются разработчики СНиП 2.04.03-85, так как в нем не предусматривается резерв сооружений (кроме решеток), а так же необоснованный выбор типовых проектов, несоответствующих расчетным расходам и исходным концентрациям загрязнений.

Определенную негативную лепту в очистку сточных вод и работу сооружений по обработке осадков вносят строительные организации, чье качество строительно-монтажных работ не всегда отвечает необходимым требованиям. Отсутствие на большинстве очистных станций элементарных систем автоматизации технологических процессов и показателей качества очищаемой вод снижает качество эксплуатации этих сооружений.

Особо следует остановиться на неизбежности факта загрязнения водоема из-за применения существующей методики расчета необходимой степени очистки сточных вод, которая приемлема для тех случаев, когда температура воды водоема будет выше 10°C . Учитывая, что в наших водоемах такая температура воды бывает не более 6 месяцев в году, то достоверность расчетных данных по санитарной охране водоемов следует отнести только к теплomu периоду года. В холодное время года с ноября до мая, когда температура воды водоемов составляет $5 - 6^\circ\text{C}$, то именно в это время года наступает максимальная вероятность нарушения санитарного состояния рек, озер и даже морей. Это можно объяснить тем, что 5°C не достаточно для поддержания жизнедеятельности аэробных микроорганизмов, которые находятся в водоемах. Поэтому биологического окисления и самоочищения водоемов в холодное время года происходить не будет. Лишь незначительная часть органических веществ будет подвергаться окислению кислородом, который растворен в воде водоема. Однако константа скорости потребления кислорода при 5°C будет в 2 - 3 раза ниже, чем летом. Следовательно, только очень незначительная часть органических веществ будет минерализована, в то время как, большая их часть останется в воде и сможет попасть к потребителю питьевой воды, так как сооружения водоподготовки лишены биологической очистки. В тоже время, некоторая часть органических веществ может оседать на дно водоема и за

холодное время года произойдет значительное накопление донных отложений из органических веществ. С наступлением теплого периода года и прогреванием всего слоя воды водоема до температуры выше 12 – 15°C органические вещества донных отложений будут подвергаться анаэробному сбраживанию с выделением газов сероводорода и метана. В период интенсивного сбраживания донных отложений велика вероятность замора рыбы и ухудшения качества воды в водоеме. На наш взгляд, единственно верным решением может быть прекращение сброса в водоем с очищенными сточными водами даже самых малых количеств органических загрязнений. А этого можно достичь только при наличии на любой станции глубокой доочистки сточных вод.

Весьма низкие требования разработаны и по приему в городскую канализацию производственных сточных вод, содержащих соли тяжелых металлов, ядовитые и вредные вещества. Наличие этих компонентов в сточной воде перед очистной станцией существенно затрудняет ее эксплуатацию и особенно сооружений биологической очистки, а так же обработки осадков. Даже и тогда, когда удастся выделить из очищаемой сточной воды соли тяжелых металлов, то они появляются в осадках, которые трудно утилизировать. Применение таких минерализованных и даже стерилизованных осадков в качестве удобрений является не безопасным мероприятием, так как выращенные сельхозпродукты могут вызвать нарушение здоровья людей и животных.

По данному вопросу должно быть принято однозначное решение запрещающее сброс в городскую канализацию производственных сточных вод, содержащих соли тяжелых металлов, технические масла, нефтепродукты и другие вредные химические вещества, даже в малых концентрациях. Такие сточные воды должны подвергаться самой глубокой очистке непосредственно на промышленных предприятиях, где они образуются.

Другой причиной ухудшения качества воды в водоемах является низкая надежность значительной части проектных решений, связанных с очисткой сточных вод. Это можно объяснить попыткой разработать

типовые стандартные технологии и конструкции отдельных сооружений для ускорения процесса проектирования. Применение в проектных решениях нового нестандартного приема или не типового сооружения обычно связано с определенными трудностями по согласованию таких проектов. Любой, даже самый дорогостоящий проект согласовывался с большой легкостью, если включал в себя полный набор типовых сооружений.

В создавшихся трудных условиях остается: либо продолжать загрязнять водоемы; либо решать проблему расширения существующих станций; либо повышать их производительности за счет интенсификации работы отдельных сооружений или путем внедрения новых и прогрессивных технологий и конструкций, которые получили положительное подтверждение на практике.

Эксплуатация очистных сооружений, которые не обеспечивают требуемой очистки и загрязняют водоемы – является преступлением. Поэтому такие очистные сооружения необходимо срочно реконструировать, а в противном случае они подлежат закрытию, либо на них прекратить прием сточных вод от промышленных предприятий с концентрациями загрязнений нарушающими режим работы станции. Выполнение этого требования маловероятно. Поэтому более приемлемыми остаются два других варианта.

Однако расширение существующих станций аэрации за счет увеличения числа типовых сооружений требует значительных капитальных и эксплуатационных затрат.

Наиболее эффективным способом повышения производительности эксплуатируемых очистных сооружений является внедрение новых высокоэффективных конструкций и технологий.

Мероприятия по интенсификации очистки были реализованы на многих станциях аэрации. Например, выданы рекомендации на реконструкцию существующих сооружений в городах Кирове (Вятка), Воронеже, Тамбове, Петрозаводске, Петродворце Ленинградской области, Кантемировке Воронежской области, Алексеевке Белгородской области, Рассказово Тамбовской области и др. Сущность

процесса интенсификации заключается в стабилизации подачи сточных вод и загрязнений в них. Для этих целей были использованы резервуары усреднители-накопители, из которых сточная вода равными количествами круглые сутки подается на очистку. Кроме того, резервуары накопители одновременно используются для окисления солей тяжелых металлов сероводородом и окисления части органических загрязнений в анаэробно-аэробных условиях, т.е. как предварительная ступень биологической очистки сточных вод. Интенсификация процессов механической и биологической очистки сточных вод и обработки осадков включала в себя внедрение новых конструкций, а именно: решеток, песколовок, первичных и вторичных отстойников, аэротенков, а также метантенков, аэробных стабилизаторов, вакуум-фильтров и других сооружений. Все новые конструкции и технологии защищены авторскими свидетельствами и патентами.

Внедрение новых технологий и конструкций позволило повысить производительность существующих станций аэрации в 1,5 – 2 раза при одновременном повышении качества очистки. При этом затраты на реконструкцию существующих сооружений не превышают 30 – 35 % от стоимости альтернативного варианта с типовыми сооружениями и технологиями, а экономия электроэнергии, даже на станциях средней производительности до 50 тыс.м³/сут, составляет от 20 млн. до 50 млн. кВт в год. На станциях аэрации крупных городов капитальные затраты могут быть более весомыми. Институтом «Гипропром» накоплен определенный опыт проектирования городских станций аэрации с учетом их интенсификации и внедрения в проекты новых технологий и высокоэффективных сооружений, поэтому в случае необходимости имеются широкие возможности выполнить подобные работы для различных городов при любой производительности станции.

УДАЛЕНИЕ БИОГЕННЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ
ГОРОДСКИХ
СТОЧНЫХ ВОД БИОЛОГИЧЕСКИМИ
МЕТОДАМИ

*Залетова Н.А., к.т.н., член-корр. ЖКА
АООТ 'НИИ коммунального водоснабже-
ния и очистки воды'.*

ТЕЗИСЫ

В соответствии с действующими правилами к качеству сточных вод, сбрасываемых в водоемы, предъявляются высокие требования по содержанию соединений азота и фосфора.

В настоящее время основным методом очистки сточных вод является биологическая очистка, как правило, в аэротенках. При применении такой технологии очистки удаление соединений азота и фосфора являются сопутствующими. Эффективность их изъятия не превышает 20-40%.

В НИИ КВОВ разработка технологий глубокой очистки сточных вод от биогенных веществ ведется уже в течение ряда лет. Исследования методов очистки выполнялись в лабораторных условиях и на опытно-промышленных сооружениях в городах Тихвине, Челябинске и др.

На первом этапе исследований изучалась технология удаления фосфора, сочетающая традиционные биологические и химические процессы. Исследован целый ряд технологий удаления фосфора за счет обработки воды различными реагентами на отдельных этапах биологической очистки. Показано, что каждая схема биолого-химической очистки имеет как преимущества, так и ограничения в области ее применения.

Наиболее существенным препятствием для применения является большая потребность в реагенте. Поэтому дальнейшие исследования были направлены на модификацию биологической очистки.

Для удаления фосфора исследован процесс биологической очистки, модифицированный за счет обработки рециркулирую-

NUTRIENTS REMOVAL FROM MUNICIPAL
WASTE WATERS
BY BIOLOGICAL METHODS

*Zaletova N.A., associate member Municipal
Academy, M.Sc.(Eng.),
Municipal Water Supply and Treatment
Research Institute.*

ABSTRACT

According to modern regulations there are certain demands to quality of waste water before it enter to water bodies. This demands concern to organic matters and nutrients - compounds of nitrogen and phosphorus.

At present the main method of waste water treatment is biological treatment in aeration tanks. In this technology phosphorus and nitrogen removal is additional processes. As a rule effectiveness of this processes is not more then 20-40%.

NII KVOV is carried out investigations of technology of nutrient removal for several years. The investigations of various methods were done on a laboratory scale and on pilot plants on treatment plants of towns - Tchelyabinsk (URAL), Tichvin (Leningradskaya oblast).

On the first stage of investigations the technology of phosphorus removal by combination of chemical and traditional biological treatment was studied: some schemes of removal phosphorus by addition various types of reagents in installation of biological scheme. It was showed that each scheme of biological-chemical treatment has some advantages but certain limitations for its application.

The most important - is big requiring of reagent. That is why further investigations had aim to modify biological treatment.

Modified biological process was investigated then. Modification included treatment of recirculated activated sludge in

щего ила в анаэробных условиях перед подачей его в аэротенк. Оценены динамика высвобождения фосфатов в анаэробных условиях, выявлены пути интенсификации процесса очистки. Достигнут эффект удаления фосфатов на 85-90%.

Кроме того, выполнены химические и агрохимические испытания P-Ca-содержащего осадка, образующегося в результате очистки по этой схеме. Исследования показали, что такой осадок может быть использован как эффективное удобрение.

Для удаления азота испытан метод двухступенчатой биологической нитрификации-денитрификации. В результате очистки достигнуто остаточное содержание БПК 15 < mg/l, аммония солевого < 2 mg/l, нитратов < 10 mg/l. На базе экспериментальных работ разработана математическая модель и составлена программа расчета на ЭВМ метода биологической нитрификации-денитрификации.

Для интенсификации процесса удаления азота в аэротенках предложена и изучена технология биологической очистки с использованием микроорганизмов, прикрепленных на синтетическом кусковом носителе или носителе в виде шнуров плотностью меньше единицы. Носителями с прикрепленной микрофлорой обеспечивается высокий уровень стабильности системы биологической очистки. Применение разработанных технологий очистки позволяет повысить скорость удаления азота в 2-3 раза.

Для глубокой очистки сточных вод от аммония солевого и органических веществ разработана технология биологической доочистки на фильтрах с использованием зернистого материала плотностью меньше единицы. Исследования показали, что в загрузке идут процессы окисления органических веществ, нитрификации, денитрификации, задержания взвешенных веществ, изъятия нефтепродуктов, СПАВ, гидролиз сложных форм органических и биогенных веществ.

В результате очистки могут быть достигнуты остаточные концентрации

anaerobic conditions before feeding to aeration tank. It was studied the possibility of sludge to release phosphates in anaerobic conditions, determined the ways of intensification of process.

Due to this the effectiveness has been reach up to 85-90%. P-Ca-containing sludge which formed as a result of the process was subjected to agrochemical testing. It was showed that this sludge can be used successfully as fertilizer.

For nitrogen removal number of biological methods were studied as well.

Method of two-staged biological nitrification - denitrification was studied. As a result there were reached in effluent BOD < 15 mg/l, NH_4 - 1-2 mg/l, NO_3 - 10 mg/l. On the base of experimental results mathematic model and program for calculation of proses were made.

To intensify process of nitrogen removal technology of biological treatment with utilization of suspended and immobilized microflora has been introduced and studied. As a carrier synthetic material in forms of lasers or rope with density < 1 g/cm³ was used.

The applied carrier provided very high stabilization level of biological treatment and allowed to increase nitrogen-removal rate by 2-3 times.

For deep removal of ammonium and organic matters from biologically treated waste water technology of biological treatment has been worked out. The technology is based on utilization of filters loaded with grain type carrier with density < 1 g/cm³. The investigation showed that processes of oxidation of organic matters, ammonium, oil based product and detergent, hydrolysis of complicated compounds, removal of suspended solids are taking place in the filter bed.

As a result the concentration of NH_4 < 0.5 mg/l, BOD - 3 mg/l can be obtained in effluent.

All investigated technologies of phosphorus and nitrogen removal are protected with pat-

аммония солевого < 0.5 мг/л, БПК < 10 мг/л.

Все исследованные технологии удаления азота и фосфора защищены патентами РФ и/или содержат "ноу-хау".

Технологии могут быть использованы на вновь строящихся и реконструируемых очистных сооружениях любой производительности. В настоящее время ведется разработка установок заводского изготовления с применением изученных процессов очистки.

Таким образом, разработан ряд эффективных методов очистки сточных вод от биогенных веществ, позволяющих обеспечить установленные требования к качеству очищенных сточных вод.

ents of Russian Federation and/or content "know-how".

New developed technologies can be applied both either on newly built or already operated waste water treatment plants of any capacity.

New methods are allowed to meet up to date requirements to waste water treatment.

УТИЛИЗАЦИЯ ВОЛЬФРАМ-
И МОЛЕБДЕНСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ
И СТОЧНЫХ ВОД

*Каравайко Г.И., член-корр. РАН,
д.б.н., ИИМИ РАН,
начальник лаборатории,
г. Москва*

*Захарова В.И., ст. н. сотрудник,
Институт стали и сплавов, к.т.н.,
г. Москва*

*Дмитриева Т.В., нач. отдела
охраны окружающей среды, к.т.н.,
г. Калуга*

Бабина Ж.П., инженер ООС, г. Калуга

*Петрик П.М., зам. главного инженера,
г. Калуга*

*Мешалкин А.В., нач. лаборатории,
НИИ материалов электронной техники,
г. Калуга*

На предприятиях, производящих приборы с деталями из тугоплавких металлов, достаточно остро стоит проблема утилизации отработанных молибден-вольфрам содержащих растворов (МВСР), используемых в технологическом цикле для поверхностного химического травления. В результате химического травления в растворы переходит до 10% обрабатываемого металла. Молибден и вольфрам являются дефицитными и дорогостоящими металлами. Значения ПДК этих элементов в водных объектах достаточно малы и составляют 0,25 и 0,05 мг/л для молибдена и вольфрама соответственно. Задача утилизации МВСР и экологической чистоты процессов химобработки этих металлов является практически нерешенной.

Целью настоящей работы является изучение возможности утилизации МВСР с использованием реагентных (1,2) и биосорбционных (3) методов, обеспечивающих получение целевого продукта, пригодного для повторного использования в производстве ферросплавов.

Эксперименты проводились на щелочных МВСР, как наиболее часто используемых для химобработки молибденовых и вольфрамовых изделий. Молибден и вольфрам присутствует в них в виде молибдатов и вольфраматов соответствующего щелочного металла. Типичный состав щелочного МВСР, подлежащего переработке после травления молибденовых и вольфрамовых изделий, который был использован при проведении экспериментов, представлен в табл.1.

W- AND MO-CONTENT
SOLUTION
AND WASTE WATER WASTAGE

*Karavaiko G.I., corresponding member
of Russian Academy of Science,
doctor of science INMI,
laboratory chief, Moscow*

*Zakharova V.I., senior research worker
of Moscow Institute
of steel and alloys,
candidate of science*

*Dmitrieva T.V., preservation of the
environment department chief,
candidate of science, Kaluga*

Babina Z.P., engineer, Kaluga

Petrik P.M., deputy main engineer, Kaluga

*Mishalkin A.V., laboratory chief, Kaluga,
Scientific-Research Institute
of Electronic Technique Materials*

Factories manufacturing devices with parts from refractory metals have a great problem with W- and Mo-content solutions wastage. These solutions are used in the chemical etching process. Approximately 10% of treated metals contribute to the solutions as a results of chemical etching. These elements tolerance limits in water solutions are rather small 0.25 and 0.05 mg/L for Mo and W respectively. Mo- and W-content solution wastage and these metals chemical treatment process ecological cleanliness problems has not been still solved.

This work objective is investigation of Mo- and W-content solutions wastage possibility by reagent (1,2) and biosorption (3) methods providing product, for the second usage in ferroalloys production.

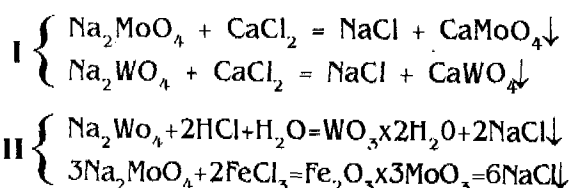
Alkali Mo- and W-content solutions as more often used Mo and W products chemical treatment has been used in these experiments. Mo and W are available in the form of molybdate and tungsteanate of respective alcali metal. Typical Mo- and W-content solution after Mo and W parts etching process being used in experiments is shown in Table 1.

Таблица 1

Компонент	Содержание, г/л
NaOH	170-245
Mo	14-80
W	0-12,5
Si	0,35-0,37
Mg	0,007
Cu	отсутствует
Ca	отсутствует

Положительные результаты по реагентному выделению молибдена и вольфрама в виде целевого продукта, пригодного для повторного использования в производстве ферросплавов, были получены при обработке предварительно подкисленных МВСР растворами хлоридов кальция и железа (III).

Последовательное введение в МВСР кислоты (до сильноокислой среды), а затем стехиометрических количеств хлоридов кальция или железа обеспечивает выделение основной массы целевых металлов:



Образующиеся при совместном реагентном осаждении элементов (pH=8-9) твердый осадок молибдата и вольфрамата кальция содержит до 40-45 масс.%, а ферримольбдата и ферривольфрамата (pH=2,2-2,8) - до 26-30 масс.% целевых металлов. Более высокая глубина очистки МВСР достигается при использовании хлорида железа (III) в качестве реагента-осадителя - остаточная концентрация молибдена при этом может достигать десятых долей г/л, при следовых количествах вольфрама. Остаточное содержание молибдена в маточном растворе после его обработки хлоридом кальция составляет около 1 г/л, вольфрама не обнаружено. Образующийся твердый осадок является ценным вторичным сырьем.

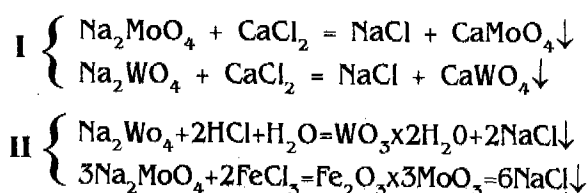
В лаборатории микробной трансформации минералов института микробиологии РАН создана коллекция микроорганизмов, селективно сорбирующих редкоземельные элементы, тугоплавкие редкие, а также благородные и некоторые тяжелые металлы. В ходе работы опробованы пять промышлен-

Table 1

Component	Content, g/L
NaOH	170-245
Mo	14-80
W	0-12.5
Si	0.35-0.37
Mg	0.007
Cu	not found
Ca	not found

Positive results for Mo and W reagent extraction as a product for second use in ferroalloy production has been obtained during W- and Mo-content solutions treatment with Ca- and Fe-chlorides preacidification.

Acid and then stoichiometric CaCl and FeCl sequential introduction into Mo- and W-content solutions provide these metals extraction



Joint reagent element precipitation (pH=8-9) results in solid calcium molybdate and tungstenate precipitates containing up to 40-45 mass % metals and ferrimolybdate and ferritungstenate (pH=2.2-2.8) containing up to 26-30 mass % metals. Better Mo- and W-content solution purification has been obtained by FeCl(III) usage as reactant-precipitate and Mo residual concentration may achieve decimal fraction of g/L with tungsten traces only. Residual Mo content in mother solution is around 1 g/L after its CaCl treatment, tungsten has not been determined. Resulting solid precipitate appeared to be valuable second raw material.

In order to provide complete Mo extraction from Mo- and W-content solutions, treated by reagents a work to select production biomass-maste has been performed and results show possibility of biosorption technology usage.

ных биомасс на предмет определения статической сорбции емкости и полноты извлечения вольфрама и молибдена из растворов после реагентного осаждения. Установлено, что сорбционная емкость составляет 80–200 мг металлов на один грамм сухой биомассы, процент извлечения молибдена достигает 94,4–98,6% вольфрама – до следовых количеств. Десорбент направляется на реагентное осаждение. Следует отметить, что поскольку сорбент получен путем иммобилизации биомассы в полимерные носители при сохранении сорбционных свойств, то механическая прочность сорбента обеспечивает многократное проведение процесса «сорбция-десорбция». В качестве биомассы могут быть использованы непатогенные отходы микробиологической, пищевой и медицинской промышленности, что экономически и экологически целесообразней по сравнению с применением ионообменных смол.

На основе проведенных исследований разработана замкнутая схема выделения молибдена и вольфрама из МВСР (рис. 1).

В течении десяти циклов сорбции-десорбции (10% NH_4OH) физическое состояние сорбента и технологические показатели остаются без изменений. Извлечение молибдена и вольфрама составляет 95%, глубина очистки по молибдену 10–20 мг/л, по вольфраму – следовые количества.

Проведенные исследования явились основой промышленной технологии утилизации МВСР и промышленных (сточных) вод. В результате внедрения результатов работы можно предотвратить экологический ущерб из расчета ~0,92 млн. рублей на каждые 100 кг вольфрама, участвующего в производстве, и ~0,610 млн. рублей на каждые 100 кг молибдена.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.Н. Зеликман. Молибден. Изд. «Металлургия», М., 1970, 440 стр.; стр. 140–149.
2. Химия и технология редких и рассеянных элементов: в 2-х томах, под ред. К.А. Большакова. Изд. «Высшая школа», М., 1969, т.2, стр. 542–566.
3. Биоготехнология металлов. Практическое руководство. Под ред. Каравайко Г.И. (Россия), Дж.Росси (Италия), А.Агате (Индия), С.Груздев (Болгария), З.А. Авакян (Россия). Центр международных проектов, М., 1989.

In the laboratory of material microbe transformation in the Institute of Microbiology of Russian Academy of Science these is a collection of microorganisms which selectively sorbite rare-earth elements, refractory, rare, noble and heavy metals. Five industrial biomasses have been tested in order to determine static sorption capacity and complete extraction of W and Mo from the solutions after reagent precipitation. It was founded that sorption capacity is 80–200 mg metals per 1 g biomass, extraction of Mo has achieved 94.4–98.6% and W traces were determined only. Desorbent has been reagently precipitated. It is noted that due to the fact that sorbent has been produced by biomass immobilization into polymeric carriers retaining initial sorption sorbent mechanical strength provides multiple process «sorption-desorption» realization. Unpathogenous wastes of biological, food and medical industries have been used as biomass which is advisable from economical and ecological points of view comparing in ionoexchange resin application.

Closed technological cycle of Mo- and W-extraction from solution has been developed on the base of these investigations (fig. 1).

During ten sorption-desorption cycles (10% NH_4OH) physical sorbent state and technological parameters remained stable. Mo and W extraction is 95%, Mo purification is 10–20 mg/L, W-traces has been only observed.

These investigations are the base of industrial technology for Mo- and W-content solution and waste water wastage. This work results application can prevent money loss around 0.292 mln. roubles per each 100 kg W and 0.610 mln. roubles per each 100 kg Mo used in production processes.

LITERATURE

1. A. N. Zelikman. Molybdenum. « Metallurgy», M., 1970, 440 pages, pp. 140–149.
2. Chemistry and technology of rare and scattered elements: K. A. Bolshakov, M., 1969, v.II, pp.542–566.
3. Metal biogotechnology. Practical Directory. Karavaiko G. I. (Russia), J. Rossi (Italy), A. Agate (India), S. Gruzdev (Bulgaria), Z. A. Avakyan (Russia). International project center, M., 1989.

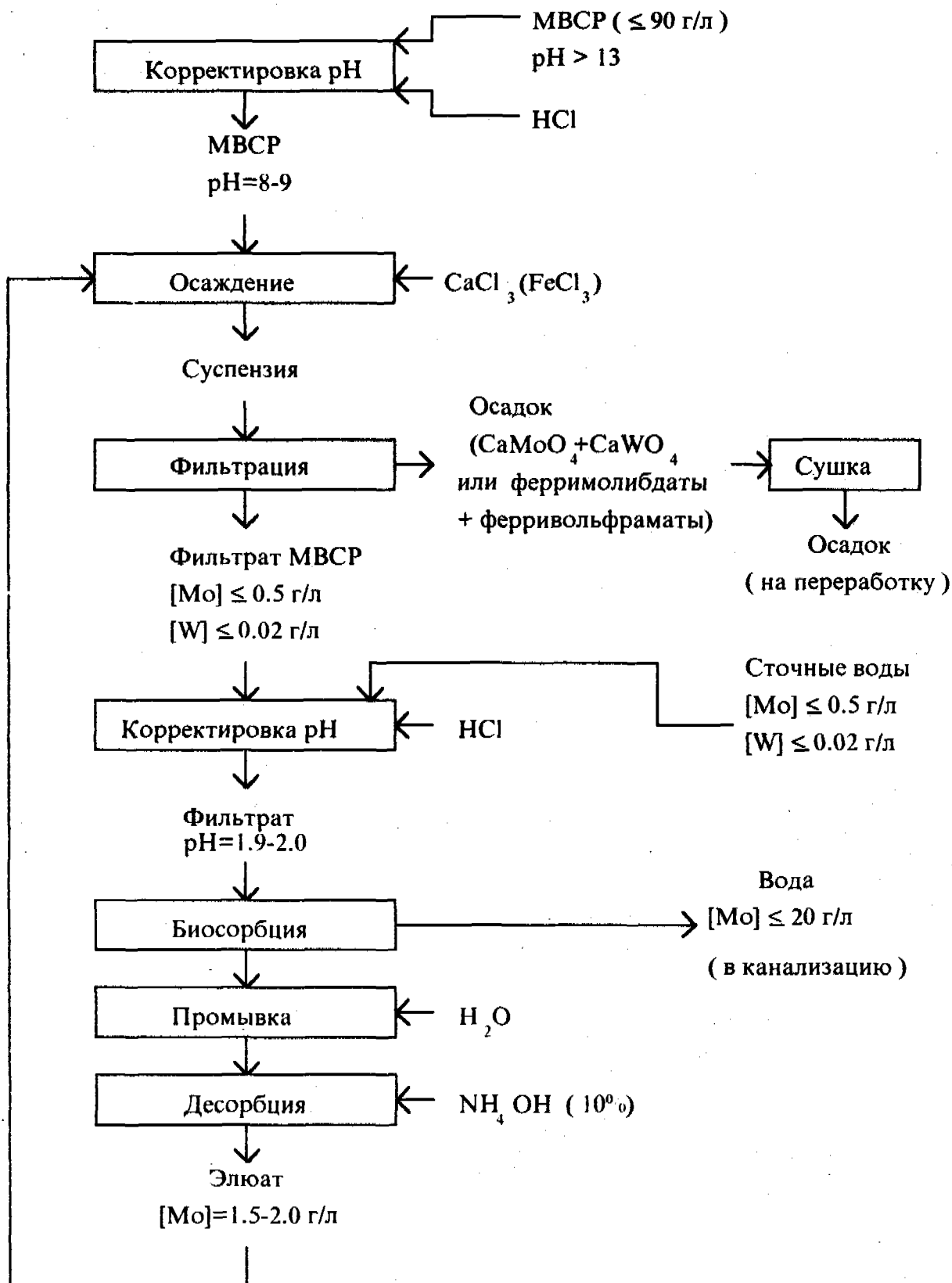


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема утилизации MBCP.

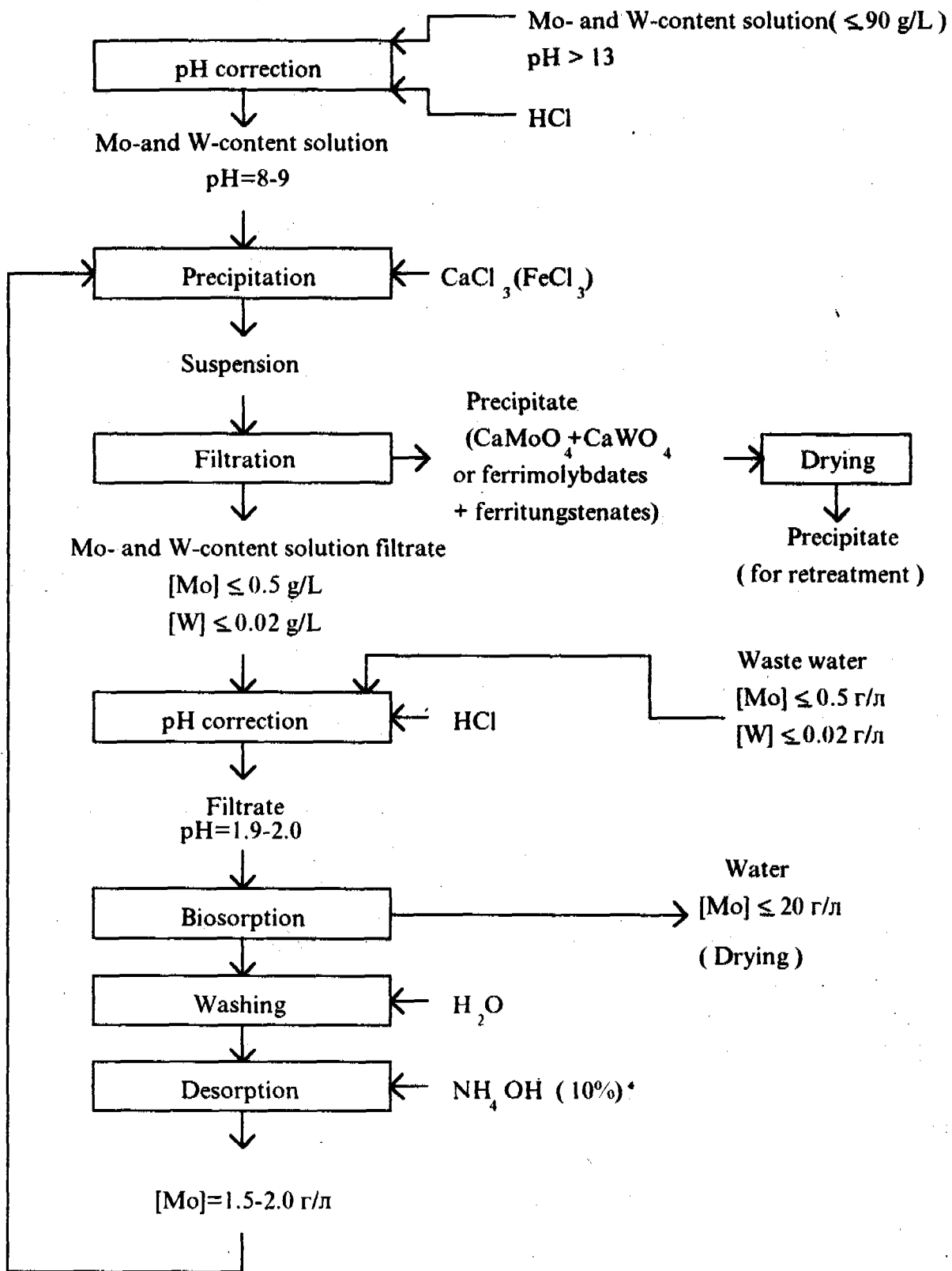


Fig. 1. Block scheme of Mo- and W-content solution wastage.

НОВЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ
ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ
СОРБЕНТОВ В ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ
СТОЧНЫХ ВОД

Карасева В.Н., к.т.н., ст.н.с., ИМГРЭ
Орлова М.А., к.х.н., ст.н.с.,
МГУ им. М.В.Ломоносова
Голубцов И.В., к.т.н., доцент,
МГУ им. М.В.Ломоносова
Михайлов А.В., к.т.н., ст.н.с., ВНИИТП

Минеральные сорбенты, в том числе торф и цеолит успешно применяются при решении природоохранных задач. Однако, возможности этих материалов не исчерпаны, и можно получить новые сорбенты с синергическим действием, что и является предметом данной работы. Новым в этом направлении является использование композиций различного вида минеральных сорбентов. Опробованным вариантом таких композиций (очистка шахтных вод, от органических красителей, радионуклидов) являются торфоцеолитовые композиции (ТЦК) разного состава. как правило, в промышленности принято использовать технологическую цепочку с несколькими ТЦК. Кроме того, эффективность очистки увеличивается при модификации ТЦК высокомолекулярными полиэлектролитами.

Научный аспект разработки таких материалов заключается в исследовании сорбционных свойств различных ТЦК, в том числе и модифицированных полиэлектролитами разных классов на модельных и реальных растворах. Далее необходимо опробование технологической цепочки, разрабатываемой для решения конкретной природоохранной задачи.

В данной работе проведены исследования сорбционных свойств различных ТЦК для решения следующих задач: очистка сточных вод анилинового производства, красильного производства, после очистки полиэтиленовых пленок, от нефтемаслопродуктов и радионуклидов.

На основании данной работы может проводиться прогностический анализ нового минерального сырья и новых объектов его использования.

THE NEW DIRECTION
OF MINERAL SORBENTS
EXPLOITATION IN THE SEWAGE
DISPOSAL TECHNOLOGY

Karaseva V.N., Ph.D.,
senior researcher, IMGRE
Orlova M.A., Ph.D.,
senior researcher, Moscow State University
Golubtsov I.V., Ph. D.,
reader, Moscow State University
Mikhailov A.V., Ph.D.,
senior researcher, VNIITP

The mineral sorbents in particular natural zeolite and peat are used for solution of nature-oriented problems. However, the possibilities of these materials may be extended to receive new sorbents with combined action. The problem is the object of our research. It is connected with using of different mineral compositions. The verified version of these materials are different peat-zeolite compositions (PZC). In industry it is worth while to use technological chains with some PZC. The effectivity of sewage disposal is increased for PZC modified by high-molecular polyelectrolytes.

Scientific aspect of using of these materials is consisted of investigation of TZC sorption properties in model and real solutions. Besides, it is need to test the technological chain for concrete nature-oriented problem.

In our work the research of TZC-sorption properties for solution of some real problems is conducted: purifying of sewage disposal aniline and painting productions and purifying from mineral-oil-products and radionuclides and others.

Taking into account our work it is real to make the prognostic analyses of new mineral raw materials and new objects of its using.

ПРИНЦИПЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ
ОБРАТНООСМОТИЧЕСКОГО
ОБЕССОЛИВАНИЯ ВОДЫ
НА ЭЛЕКТРОСТАНЦИЯХ

*Карелин Ф.Н., д.т.н.,
Таратута В.А.,
Юрчевский Е.Б.,
кандидаты техн. наук (ВНИИАМ)*

Рассмотрены принципы использования обратного осмотического обессоливания воды для уменьшения расхода реагентов и сокращения вплоть до ликвидации солевых сбросов от химводоочистки на электростанциях.

Основным способом обессоливания добавочной воды на тепловых и атомных электростанциях является ионный обмен. На регенерацию ионитных фильтров электростанциями страны ориентировочно расходуется ежегодно 0,5–0,6 млн.т серной кислоты и 0,4–0,5 млн.т едкого натра. При этом в водосточники со сточными водами водоподготовительных установок (ВПУ) электростанций сбрасывается примерно 2 млн.т солей в год. Сокращение расходов применяемых в технологических процессах реагентов и количества солей, сбрасываемых со сточными водами, приобретает в настоящее время особую актуальность в результате ухудшения экологической обстановки, а также из-за необходимости обеспечения более рационального использования минеральных ресурсов страны. Одним из перспективных направлений в решении указанных проблем является применение в схемах ВПУ установок обратного осмотического обессоливания (УОО) воды.

Наиболее известная технологическая схема приготовления добавочной воды на ТЭС, в которой используются УОО, включает устройства для осветления исходной воды, для предотвращения отложений малорастворимых солей (карбоната и сульфата кальция), частичное обратное осмотическое обессоливание и последующее глубокое обессоливание с использованием ионообменников (рис.1).

THE CONCEPTS
OF REVERSE-OSMOSIS DEMINERALIZATION
OF WATER
AT POWER PLANTS

*F.N. Karelin, Dr.,
V.A. Taratuta, Ph.D., E.B. Yurchevscii, Ph.D.
All-Russia Research Institute
of Nuclear Power Engineering (VNIIAM),
Moscow, Russia*

The concepts of reverse-osmosis water demineralization, reducing the consumption of reagents and completely excluding salt-water discharge from chemical water-treatment facilities at power plants, is discussed.

The basic method of demineralizing the makeup water at thermal and nuclear power plants involves ionic exchange. The regeneration of ion exchangers at Russia's power plants requires 0.5–0.6 million tons of sulfuric acid and 0.4–0.5 million tons of sodium hydroxide annually. Water-treatment systems at power plants discharge about 2 million tons of salts with wastewater annually. It is therefore very important to reduce both the consumption of reagents used in technological processes and the amount of salts discharged with the wastewater because of the deteriorating ecological system and the need to ensure more efficient utilization of mineral resources. We consider the use of reverse-osmosis installations in water-treatment systems to be a promising trend in solving the above problems.

The most widely known system for the treatment of power plant makeup water by reverse osmosis includes facilities for clarifying the incoming water, preventing deposits of poorly dissoluble salts (such as calcium carbonate and sulfate), and the partial reverse-osmotic demineralization and subsequent thorough ion-exchange demineralization (Fig.1).

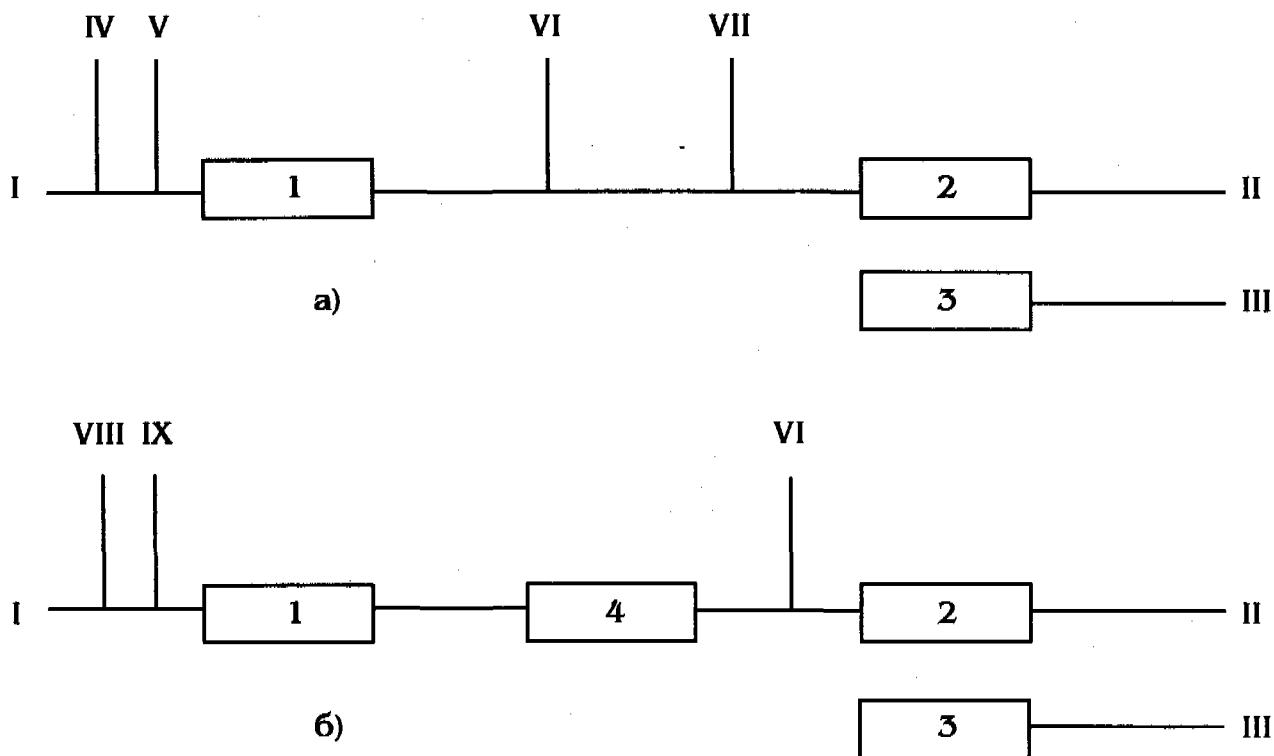


РИС.1. Схема приготовления добавочной воды на ТЭС, в которой используется УОО.

I-исходная вода; II-концентрат УОО; III-обессоленная вода; IV-раствор сернокислого алюминия; V-раствор флокулянта; VI-раствор серной кислоты; VII-раствор гексаметафосфата натрия; VIII-раствор сернокислого железа; IX-раствор извести; 1-устройство для осветления исходной воды; 2-частичное обратноосмотическое обессоливание; 3-глубокое обессоливание с использованием ионообменников; 4-натрий-катионитное умягчение.

Осветление исходной воды по этим схемам осуществляется с использованием обычно применяемых для этой цели на ТЭС способов и оборудования. Часто осветление воды совмещается с реагентным ее умягчением, осуществляемым в тех же сооружениях, в которых проводят осветление. Предотвращение выпадения солей кальция достигается в результате дозирования в осветленную воду кислоты и гексаметафосфата натрия ГМФН (рис.1,а) либо умягчением воды на натрий-катионитных фильтрах (рис.1,б).

FIG.1. Flow chart for treating makeup water at power plants using reverse-osmosis demineralization installations.

I-incoming water; II-reverse-osmosis concentrate used at power plants in Mannheim (Germany) (1), Jim Bridge (United States) (3), and elsewhere.

A similar technology will be used at the TETs-23 cogeneration plants of the Moscow Power System (Mosenergo). Upon request of the Ministry of Fuel and Energy of Russian Federation, our engineers designed and the Taganrog Boiler Manufacturing Works Joint-Stock Company «Krasnyj kotel'jshchik» produced a 200 m³/h unit (UOO-200). We also designed a 50 m³/h unit (UOO-50A) as ordered by Mosenergo; it was manufactured at the Mosenergo service and maintenance shops and will be installed at the TETs-23 cogeneration plant (6,7).

Despite the fact that the reverse-osmosis demineralization installation used for treating makeup water according to the flow charts in Fig.1 will substantially reduce the amount of discharged salt in wastewater, the total amount of wastewater drained by the water-treatment system has only slightly decreased. The reason

Для обеспечения экономической эффективности указанных технологических схем в УОО целесообразно использовать низконапорные высокоселективные обратноосмотические мембраны (предпочтительное давление 1,6 МПа), а выход пермеата (частично обессоленной воды) должен составлять приблизительно 75% расхода воды, поступающей на УОО.

При использовании обратного осмоса для приготовления добавочной воды по технологии, представленной на рис.1, можно значительно (в 4–10 раз) сократить расход реагентов на регенерацию ионитных фильтров на электростанциях и эквивалентно уменьшить объем солевого стока в водосточники. Такая технология применена на ТЭС в Мангейме (Германия) (6), в Джим Бридж (США) (7) и т.д. В нашей стране описанная технология будет реализована на ТЭЦ-23 Мосэнерго. Для этого ВНИИАМ разработаны по заявке Минтопэнерго РФ установка УОО-200 производительностью 200 м³/ч, изготавливаемая Таганрогским заводом «Красный Котельщик», и по заявке Мосэнерго – установка УОО-50А производительностью 50 м³/ч, изготовленная Центральным ремонтно-механическим заводом Мосэнерго и смонтированная на ТЭЦ-23 (2,5).

Несмотря на то, что использование УОО для приготовления добавочной воды на электростанциях по технологическим схемам, изображенным на рис.1, значительно сокращает объем солевого стока, суммарный расход сточных вод ВПУ при этом мало сокращается. Это обусловлено тем, что при использовании рассмотренных технологий не решается вопрос утилизации и ликвидации сброса концентрата после УОО. Хотя, вероятно, правильно организованный сброс концентрата УОО не должен наносить экологического вреда водоемам, поскольку в нем содержатся те же соли, что в исходной воде, разрешение санитарных органов на сброс этого стока в водосточники не получено.

Дальнейшее развитие описанная технология получила в разработанных ВНИИАМ технических предложениях по созданию бессточной системы подготовки добавочной воды на электростанциях (1).

for such a negligible effect is that the above-mentioned technologies do not completely solve the problem of utilizing and disposing the reverse-osmosis demineralization concentrate. Although a properly organized discharge of concentrate should probably not inflict ecological harm to the water basins (because it contains the same salts as those present in the incoming water), environmental authorities do not permit the discharge of these wastes.

This technology has been advanced at VNIIAM, where a drain-system for treating the makeup water at power plants was proposed (4). The flow chart of this process is shown in Fig.2. As in the flow chart in Fig.1b, the incoming water will be clarified and softened by lime, filtered through Na-cation exchangers, acidified, partially demineralized in reverse-osmosis installation 1 and 2, and conveyed to ion exchangers for more thorough demineralization. The concentrate in installation 2 is partially utilized for regenerating Na-cation exchangers for gypsum that will be subsequently extracted from the liquid waste; the main flow of the concentrate will be released for final evaporation followed by the liberation of salts in the form of marketable end products.

Принципиальная технологическая схема этого процесса представлена на рис.2. Так же, как и в технологической схеме, изображенной на рис.1.б, исходная вода осветляется и умягчается известью, фильтруется через натрий-катионитные фильтры, подкисляется, частично обессоливается на УОО-1 и УОО-2 и поступает на ионитные фильтры для глубокого обессоливания. Концентрат УОО-2 частично используется для регенерации натрий-катионитных фильтров с последующим выделением из отработанного раствора гипса, а основная часть направляется на доупаривание с последующим выделением солей в виде товарных продуктов.

В УОО-1, так же как и в УОО на схемах, указанных на рис.1, используются низконапорные обратноосмотические мембраны, а концентрация солей в концентрате УОО – 1 достигает 10 г/л. В УОО – 2 монтируются

обратноосмотические элементы с высоконапорными мембранами, рабочее давление в которых составляет 5–6 МПа, поскольку солесодержание концентрата УОО–2 достигает 50 г/л и более (осмотическое давление этого раствора превышает 4 МПа). В рассоле испарительной установки содержится в основном сульфат и хлорид натрия. В принципе эти соли могут быть полностью разделены или из раствора можно получить сульфат натрия и смесь хлорида и сульфата натрия, которую можно использовать для приготовления регенерационных растворов натрий-катионитных фильтров на ТЭС, в котельных и других производствах.

Рассмотренные ранее технологические схемы (рис. 1 и 2), в которых используются УОО, целесообразно применять только при достаточно высоких значениях солесодер-

жания исходной воды. Это хорошо известно по зарубежной практике и подтверждено отечественными технико-экономическими расчетами [3]. Безусловно, указанные в предыдущих работах граничные значения экономической целесообразности применения УОО для подготовки добавочной воды ТЭС нуждаются в корректировке, так как изменились соотношения цен между отдельными компонентами, вносящими вклад в себестоимость обессоливания воды. Вместе с тем очевидно, что при низкой (вероятно, менее 400 мг/л) минерализации воды применение УОО для рассматриваемой цели является экономически неоправданным. В этом случае более выгодно использовать традиционное ионо-обменное обессоливание, исключив, однако, сброс большого количества солей в гидросферу.

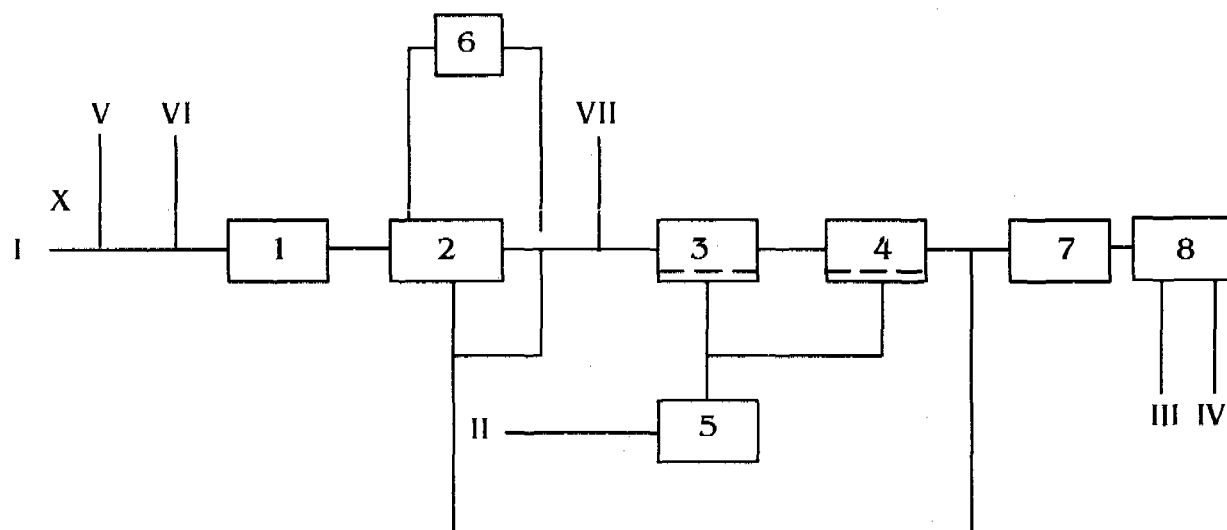


РИС.2. Принципиальная технологическая схема бессточной системы подготовки добавочной воды на ТЭС.

I – исходная вода; II – обессоленная вода; III – сульфат натрия (товарный продукт); IV – хлорид натрия (товарный продукт); V – раствор сернокислого железа; VI – раствор извести; VII – раствор серной кислоты; 1 – осветление и умягчение известью; 2 – натрий-катионитные фильтры; 3 – обессоливание в УОО–1; 4 – обессоливание в УОО–2; 5 – ионитные фильтры для глубокого обессоливания; 6 – растворы гипса; 7 – доупаривание; 8 – выделение солей в виде товарных продуктов.

Fig.2. Basic flow chart for discharge-free water treatment of the makeup water at power plants.

I-incoming water; II-demineralized water; III – sodium sulfate (marketable product); IV – sodium chloride (marketable product); V – solution of iron sulfate; VI – solution of lime; VII – sulfuric acid solution; 1– lime clarification and softening; 2-Na-cation exchangers; 3-demineralization in reverse-osmosis unit 1; 4-demineralization in reverse-osmosis unit 2; 5-ion exchangers for thorough demineralization; 6-gypsum solutions; 7-final evaporation; 8 – recovery of salts in the form of marketable end products.

Ликвидация солевых сбросов при проектировании и строительстве новых ВПУ может быть достигнута раздельным сбором и дальнейшей обработкой отработанных регенерационных растворов и первых порций отмывочных вод ионитных фильтров (1). При правильной организации потоков на ВПУ концентрация солей в указанных растворах может достигать 20 г/л и выше.

Такие растворы целесообразно направлять на испарительную установку с дальнейшим извлечением из рассолов солей в виде товарных продуктов.

Вместе с тем существует большое количество ВПУ ТЭС, на которых без существенной реконструкции нельзя так организовать водные потоки, чтобы получить сточные воды в высоком содесодержанием, которые было бы целесообразно направить на испарение. Для таких случаев имеет смысл относительно низкоминерализованные стоки подвергнуть предварительному концентрированию на УОО. Такая технология разработана ВНИИАМ для Тольяттинской ТЭЦ (рис.3).

Low-pressure reverse-osmosis membranes are used in reverse-osmosis installation 1, just as in the reverse-osmosis units shown in Fig. 1. The concentration of salts in unit 1 can reach 10 g/l. Reverse-osmosis installation 2 contains elements with high-pressure membranes (with a working pressure of up to 5-6 MPa) because the mineral content in the concentrate of unit 2 can be 50 g/l and greater (the osmotic pressure in this solution exceeds 4 MPa).

The brine of the evaporation unit mostly contains sodium sulfate and chlorides. In principle, these salts can be completely separated, or the solution can yield sodium sulfate and a mixture of sodium sulfate and sodium chlorid to be used for treating the regeneration solutions of Na-cation filters at cogeneration plants, in boilers, and in other facilities.

It is best to use the reverse-osmosis systems described above (Figs.1,2) only when the salt content in the incoming water is rather high. This is supported by practice abroad and by estimates made in Russia (2). Undoubtedly, the margin of economic advantages that can be

gained from revers-osmosis demineralization in treating power plant makeup water should be corrected to account for changes in the costs of the processing components that contribute to the price of water demineralization. Obviously, with a low mineral content in water (less than 00 mg/l), reverse-osmosis demineralization becomes unjustified commercially. In this case, it would be more efficient to employ conventional ion-exchange demineralization, excluding, however, the discharge of a large amount of salts to the ground ater.

Wastewater discharge with salt can be excluded in newly esigned and constructed water-treatment systems by separately ollecting and subsequently treating the waste-regeneration solutions and first portions of the ion-exchange washing water 4). By properly organizing flows in the water-treatment system, it is possible to attain salt concentrations of over 20 /l it the solutions.

These solutions should preferably be conveyed to the evaporation unit for recovering salts in the form of commodity roducts from brines.

At the same time, there are many power plant water-treatment systems whose water flows require substantial modification o obtain high-salt wastewater that could best be conveyed to evaporators. Here, it is practical to preliminarily concntrate low-salt wastewater in the reverse-osmosis demineralization installation. This technology was developed at VNIIAM for the Toliatti cogeneration plant (Fig.3).

In this technology, the wastewaters in the water-treatment installation containing mostly waste regeneration solutions and first portions of washing water, carrying less than 10 mg/l of suspended matter and about 3.5 g/l salts, are passed through mechanical filters. To ensure the required degree of clarification (parameter $F < 10 \text{ Pa s m}$), coagulants and flocculants are added to the water upstream of the mecanical filters. The time between introducing these reagents is 2-3 minutes. The wastewater in the water-treatment system has a temperature that encourages bacteria growth. The wastewater in the water-treatment system is chlorinated to prevent microbial fouling of the equipment and protect the reverse-osmosis membranes against damage by the products of the microbial metabolism. The clarified wastewater is then treated by Na-cation filters and partially demineralized in the reverse-osmosis demineralization installation.

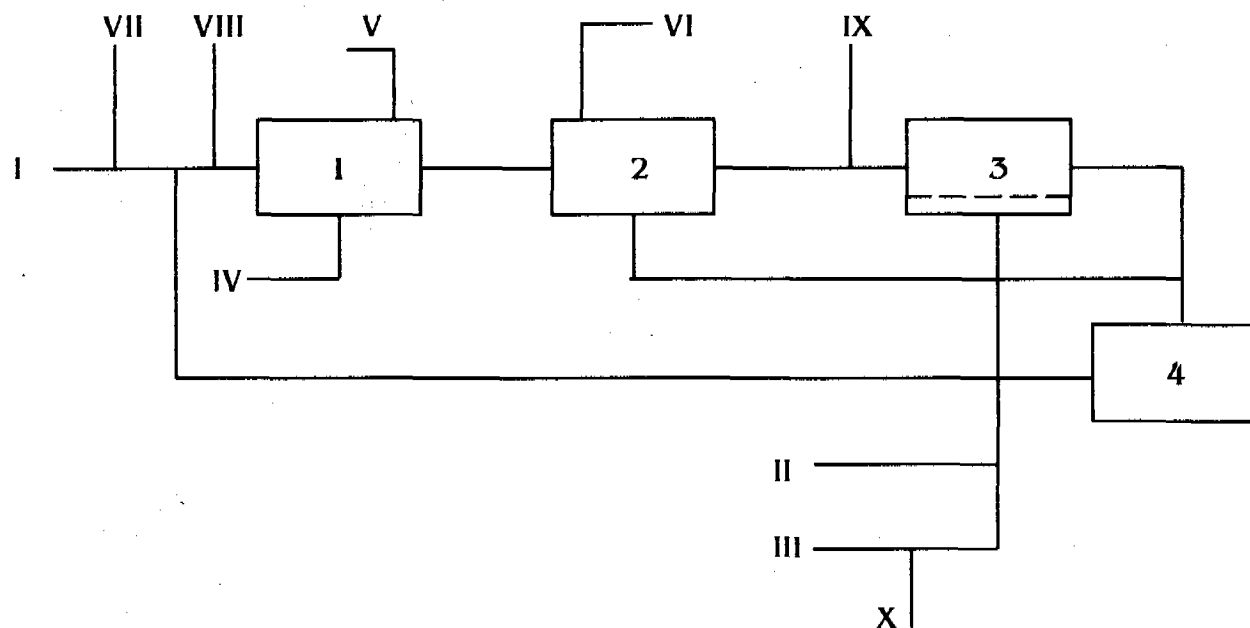


РИС. 3. Принципиальная технологическая схема, разработанная ВНИИАМ для Тольяттинской ТЭЦ.

I – сточные воды ХВО; II – в фильтрованную воду ХВО; III – в теплосеть; IV – осветленная вода с ХВО; V – в осветлитель ХВО; VI – в систему гидрозолоудаления; VII – раствор сернокислого железа; VIII – раствор извести; IX – раствор серной кислоты; X – раствор едкого натра; 1 – механические фильтры; 2 – натрий-катионитные фильтры; 3 – обессоливание в УОО; 4 – электролизер.

В соответствии с представленной технологической схемой сточные воды цеха химводоочистки (ХВО), состоящие в основном из отработанных регенерационных растворов и первых порций отмывочных вод и имеющие концентрацию взвешенных веществ не более 10 мг/л и солей около 3,5 г/л, фильтруются через механические фильтры. Для обеспечения необходимой степени осветления (параметр $Fu \cdot 10^8 \text{ Па} \cdot \text{с} \cdot \text{м}^{-2}$) перед механическими фильтрами в воду вводят коагулянт и флокулянт. Разрыв между вводом этих реагентов составляет 2–3 мин.

Сточные воды ХВО имеют температуру, благоприятную для развития бактерий. Для предотвращения микробияльного загрязнения оборудования и разрушения обратноосмотических мембран продуктами метаболизма микроорганизмов сточные воды ХВО хлорируются.

FIG.3. Basic flow chart developed at VNIIAM for the Togliatti cogeneration plant.

I-wastewater of the water-treatment system; II-to the filtered water of the chemical water-treatment system; III-to the heating-water system; IV-clarified water from the water-treatment system; V-to the clarifier of the water-treatment system; VI-to the hydraulic ash-disposal system; VII-solution of iron sulfate; VIII-solution of lime; IX-sulfuric acid solution; X-solution of sodium hydroxide; 1-mechanical filters; 2-Na-cation exchangers; 3-demineralization in the reverse-osmosis installation; 4-electrolyzer.

A small part of the reverse-osmosis concentrate is conveyed at a low rate (about 4 m³/day) to the electrolyzer for obtaining a chlorine solution used to chlorinate the wastewater in the water-treatment system. Most of the concentrate flow with a salt content of about 20 g/l is used for loosening and regenerating Na-cation exchangers. The waste-regeneration solution is then utilized in the hydraulic ash-disposal system.

The mechanical filters are washed with the clarified water-treatment system. After washing the filters, the water is discharged to the chemical water-treatment clarifiers. The cation exchangers are washed by the water clarified in the mechanical filters; this water is then discharged to the wastewater storage tanks.

Осветленная сточная вода обрабатывается далее на натрий-катионитных фильтрах и частично обессоливается на УОО. Пермеат УОО, имеющий солесодержание менее 200 мг/л, направляется либо в теплосеть, либо в трубопровод после механических фильтров ХВО.

Незначительная часть концентрата УОО (около 4 м³/сут) направляется в электролизер для получения раствора хлора, используемого для хлорирования сточной воды ХВО. Основная же часть концентрата с солесодержанием около 20 г/л используется для взрыхления и регенерации натрий-катионитных фильтров. Отработанный регенерационный раствор используется затем в системе гидрозолоудаления (ГЗУ).

Промывка механических фильтров осуществляется осветленной водой ХВО. Вода после промывки этих фильтров сбрасывается в осветлители ХВО. Отмывка катионитных фильтров осуществляется осветленной на механических фильтрах водой, которая сбрасывается в баки сбора сточной воды ХВО.

Установка обратноосмотического обессоливания оснащена фильтрами тонкой очистки, блоком промывки обратноосмотических модулей и узлом корректировки pH поступающей на нее воды и пермеата.

Используемая в технологической схеме УОО (рис.3), в зависимости от значения солесодержания применяемых мембран может быть одно- или двухступенчатой по пермеату. В одноступенчатой и на первой ступени двухступенчатой УОО следует применять высоконапорные мембраны, а на второй ступени УОО - низконапорные мембраны.

Представленная на рис.3 технологическая схема обработки сточных вод ХВО не обеспечивает бессточности ВПУ и является первым шагом в решении указанной задачи. В дальнейшем эта схема будет дополнена ступенью раздельного извлечения сульфата и хлорида натрия из концентрата УОО. Регенерация же натрий-катионитных фильтров будет осуществляться в соответствии с результатами работы (4) раствором сульфата натрия. После извлечения из отработанного регенерационного раствора сульфата кальция он после доукрепления свежей солью может быть повторно использован.

The reverse-osmosis demineralization installation is equipped with fine filters, an arrangement for washing the reverse-osmosis modules, and a mechanism for correcting the pH of the incoming water and permeate.

In terms of permeate, the reverse-osmosis demineralization installation used in the flow chart shown in Fig.3 can have one or two stages, depending on the capacity of the membrane to recover salt. High-pressure membranes should be used in a single-stage installation or in the first stage of two-stage unit, whereas low-pressure membranes should be employed in the second stage.

The flow chart in Fig.3 does not provide for discharge-free chemical water treatment; it is merely the first step in solving the problem. The system will be supplemented with an additional stage for separately recovering sodium sulfate sodium sulfate and chloride from the reverse-osmosis demineralization concentrate. The Na-cation exchangers will be regenerated by a solution of sodium sulfate, as described in (5). After recovering calcium sulfate from the waste-regeneration solution, it can be subsequently reused by strengthening it with fresh salt.

We think that the use of the following approach in utilizing reverse osmosis at power stations is economically justified. When the content of minerals in the incoming water is above 400 mg/l (this figure may be specified more precisely), the technologies described in Fig.1 or Fig.2 are advantageous; for a lower mineralization level of the water admitted to power plants, where water flows cannot be changed to obtain waste containing at least 2% salt, it is advisable to supplement the available water-treatment system with the technology shown in Fig.3.

Таким образом, представляется оправданным следующий подход к использованию обратного осмоса на электростанциях: при минерализации исходной воды выше 400 мг/л (цифра может уточняться) целесообразно использовать технологии, представленные на рис.1 или 2, при меньшей минерализации исходной воды на тех действующих

станциях, на которых невозможно так изменить водные потоки, чтобы получить стоки с солесодержанием 2 % и выше,

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. Мамет А.П., Таратута В.А., Юрчевский Е.Б. Принципы создания бессточных водоподготовительных установок//Теплоэнергетика. (1992). N 7. С. 2-5.

2. Обратноосмотические установки для подготовки добавочной воды на электростанциях /Е.Б. Юрчевский, Ф.Н. Карелин, Ю.А. Ситняковский и др.//Тезисы доклада. Мембранные методы разделения смесей Черкассы: Ч.Ф.НИИТЭХИМ, (1991).

3. Обратный осмос в технологии водоподготовки на электростанции Глебов В.П., Мамет А.П., Таратута В.А.// Теплоэнергетика.1987. N 7 С.45-48.

4. Солодянников В.В.Разработка и оптимизация процесса подготовки подпиточной воды для теплосетей с утилизацией сточных вод ионообменных установок ТЭЦ: Автореферат дис. канд. техн. наук. М.,1987.

5. Юрчевский Е.Б., Цырульников Д.Л., Карелин Ф.Н. Совершенствование экологических характеристик водоподготовительного оборудования//Тяжелое машиностроение. (1990), N 9. С.27-29.

6. Beitzinger-Stein U. and Bursik A. Aufbereitung von Uferfiltrat durch Umkehrosmose im Grosskraftwerk Mannheim gwf Wasser (Abwasser), VGB Kraftwerkstechnik, (1986), vol.66 no.11, pp.556-561.

7. Main Project List of «Hydranautics» for Boiler Feed Water, Prosp. «Hydranautics», April 1989.

следует дополнить действующие ВПУ технологией переработки сточных вод, представленной на рис. 3.

REFERENCES

1. Beitzinger-Stein, U. and Bursik, A., Aufbereitung von Uferfiltrat durch Umkehrosmose im Grosskraftwerk Mannheim gwf Wasser (Abwasser) VGB, Kraftwerkstechnik,(1986), vol.66 no.11, pp.556-561.

2. Glebov, V.P., Mamet, A.P., Naratuta, V.A., et al., Reverse Osmosis in Water-Treatment Technology at Power Plants, Teploenergetika, (1987), no.7, pp. 45-48.

3. Main Project List of «Hydranautics» for Boiler Feed Water, Prosp. «Hydranautics», April 1989.

4. Mamet, A.P., Taratuta, V.A., and Yurchevskii E.B., Principles of Designing Discharge-Free Water-Treatment Systems, Teploenergetika, (1992), no.7, pp.2-5.

5. Solodyannikov V.V., Development and Optimization of the Treatment of Feedwater for Power Plants with Utilization of Wastewater in Ion-Exchange Units at Power Plants, Cand.Sci. (Tech.) Dissertation, Moscow, (1987).

6. Yurchevskii, E.B., Karelin, F.N., Sitnyakovskii, Yu.A., et al., Reverse-Osmosis Installations for Treating Makeup Water at Power Plants, Membrane Methods of Separating Mixtures, Cherkassy, Ch.F. NIITEKHIM, (1991).

7. Yurchevskii, E.B., Tsyruľnikov, D.L., and Karelin, F.N., Improving the Ecological Characteristics of Water-Treatment Facilities, Tyazheloe Mashinostroenie, (1990), no. 9, pp.27-29.

*Кирейчева Людмила Владимировна, доктор
технических наук ВНИИГиМ*

АННОТАЦИЯ

В докладе предлагается новая экологически чистая технология улучшения качества дренажного стока непосредственно на гидромелиоративной системе путем его пропускания через систему фильтров, включающих ионно-обменные смолы. Очищенная и обессоленная вода поступает на орошение, а отработанные ионно-обменные фильтры на регенерацию, в процессе которой возможно получение товарного продукта. Актуальной проблемой мелиорации земель является создание мелиоративных систем нового поколения, которые позволят предотвратить негативные процессы в природе и изменить к лучшему экологическую ситуацию. Среди причин загрязнения окружающей среды можно назвать возросшие объемы дренажного стока, содержащего в больших количествах растворенные соли, ядохимикаты, удобрения, смытые с орошаемых полей, ионы тяжелых металлов.

К настоящему времени с 20 млн.га орошаемых земель бывшего СССР сбрасывается 44,3 куб.км дренажного стока. В РФ на 6 млн.га формируется почти 3,4 куб.км дренажно-сбросных вод (данные Союзводпроекта).

Качественный состав дренажно-сбросных вод весьма разнообразный и зависит от регионального гидрохимического режима и существующей сельскохозяйственной деятельности. Помимо растворенных минеральных солей в дренажных водах могут присутствовать биогены NO , NO_2 , NO_3 , пестициды, фенолы, тяжелые металлы и др. загрязнители. Ионный состав дренажных вод также весьма разнообразен. Иллюстрацией химического состава дренажных вод, сформированных в различных регионах, служит табл. 1.

Ежегодно с гектара орошаемых земель России дренажно-сбросными водами выносятся от 1 до 40 т солей (табл.2) /4/, что приводит к засолению земель и ухудшению

L.V.Kireicheva

SUMMARY

The fundamental new technology for intrasystem utilization of drainage runoff waters was developed which consists of ion-exchange demineralization of the water, its purification from other pollutants. This technology permits both to get the added source of fresh water and to produce such chemicals as NaCl , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, CaSO_4 without especial expenditure of energy.

The creation of irrigation systems for the environmental situation improvement and the prevention of negative processes is one of the most actual problems in reclamation (1,2). As a reasons of ecological situation impairment increasing volume of drainage waters with dissolved chemicals, insecticides, nutrients and heavy metals ions can be mentioned. (3)

At present time 44.3 km drainage waters is spilled from 20 mil ha of irrigated territories of former USSR. In Russia 3.4 km drainage water evolves from 6 mil ha (on Soyuzvodproekt data).

The qualitative composition of these waters is varied, it depends on hydrochemical diverse regime in region and agricultural activity.

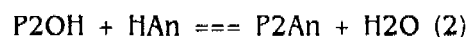
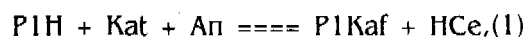
Except for dissolved inorganic salts there can be present biogens NO_2^- , NO_3^- , NH_4^+ , pesticides, phenols and other pollutants.

Diversion composition of drainage waters in different regions is illustrated by table 1. 1-40 t salts which are spilled annually from each hectare of irrigated fields in Russia (table 2)

качества поверхностных вод. По данным мелиоративного кадастра, 6,5% орошаемых земель России к настоящему времени засолены. Увеличилась и минерализация воды в низовьях рек /2/.

Огромные объемы дренажно-сборных вод связаны с техническим не совершенством гидромелиоративных систем. Так, по данным ЮжНИИГиМ, в Ростовской области подается на орошение 1,7 куб.км пресной воды и 0,9 куб.км возвращается обратно в водоисточники загрязненной дренажно-сборной воды. По данным института "Севкавгипроводхоз", в междуречье Волги, Дона, Терека и Кубани водоподача на орошение составляет 16,5 км, а водоотведение 5,2 куб.км, т.е около 30%. В этой связи актуальной является проблема улучшения качества дренажно-сборных вод с последующей их утилизацией непосредственно на мелиоративной системе. Очистка и повторное использование дренажно-сборных вод приведет не только к снижению антропогенной нагрузки на природу, но и к получению дополнительных объемов пресной воды. Улучшение качества коллекторно-дренажных вод (КДВ) должно проводиться в комплексе: очистка от различных загрязнителей и обессоливание.

Анализ существующих методов обессоливания минерализованных вод показал, что перспективным является ионообменный способ очистки дренажных стоков от неорганических веществ, который позволяет провести полную деминерализацию обрабатываемых вод, т.е. ионитами будут сорбированы все находящиеся в воде ионы (5). Деминерализация проводится путем последовательного пропускания воды через катионо- и анионообменные фильтры, в которых протекают реакции



(P-полимерная часть ионита, Kat - катионит, An - анионит).

В результате этих реакций вместо каждой молекулы растворенной соли получается молекула воды.

Применение разработанной технологии деминерализации дренажных стоков представляет интерес по целому ряду причин:

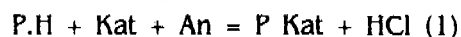
(4) leads to impairment of the surface waters quality according to reclamation cadastre. 6.5% irrigated areas in Russia up to present time are salted. The mineralization of water in rivers lowers is also increase.

Enormous volumes are connected with the technological drawbacks of irrigation systems. SO₃ according to YuzhNIIGiM in Rostov region 17 km fresh water is use for irrigation and 0.9 km returns to water sources with pollutants. In the valleys of Volga, Don, Terek, Kuban rivers 16.5 km fresh water apply for irrigation and 5.2 km water (=30%) run off on "Sevkavgiprovodkhoz" data.

That's why the problem of improvement of runoff drainage water with their further utilization directly in irrigation system is of great importance. The purification and reutilization of runoff drainage water give rise to decrease of anthropogenic damage for nature as well as allow us to get additional volumes of fresh water. The improvement of the collected-drainage waters (CDW) must be realized in complex i.e. the elimination of pollutants and demineralization.

The analysis of the modern technic of water demineralization allow us to conclude that mast perspective method for total salt elimination from drainage runoff is ion-exchange (3, 5).

The emineralization is carried out by means of step-wise passage through cation- and anion-exchangers, where the following reactions takes place:



1 1



2 2 2

where P - polymer part, Kat - cation-exchanger, An - anion-exchanger.

As a result each of the dissolved salts molecules are substituted into H₂O molecules.

The development of the this technology is

1) не требуется предварительной подготовки дренажного стока;

2) движение жидкости через слой ионита осуществляется самотеком и не требует затрат энергии и оборудования для ее прогонки через фильтр;

3) аппаратное оформление ионообменных фильтров очень простое и может быть легко изготовлено на месте;

4) работа установки не требует присутствия человека (кроме процесса замены ионитов);

5) получаемая вода не содержит никаких токсичных веществ;

6) в процессе деминерализации воды не выделяются отходы кроме отработанных ионитов, направляемых на регенерацию.

Регенерацию ионитов целесообразно проводить централизованно на станции регенерации. Это позволит решить основную проблему, характерную для всех известных способов обессоливания, утилизацию высококонцентрированных рассолов, остающих после опреснения воды. Для восстановления ионообменных смол можно воспользоваться противоточной технологией регенерации, разработанной в МГУ, позволяющей не только регенерировать иониты без получения агрессивных стоков, но и выделять в виде продуктов те вещества, которые были растворены в обессоливаемых КДВ: Na, Se, $Mg(OH)_2$, $CaSO_4$ и т.д. /6/.

Нами предложены способ и технология улучшения качества дренажных вод с применением ионообменных фильтров, а также разработано принципиально новое технологическое решение дренажной системы, включающей технологический узел по улучшению качества дренажных вод. Схема узла (см. рисунок) включает в себя накопительно-регулируемую емкость для сброса дренажного стока, которая может быть установлена на дренасобирателе, закрытом или открытом коллекторе. Из накопительной емкости коллекторно-дренажная вода попадает в деминерализационную галерею, состоящую из системы фильтров, служащих для последовательного улучшения качества дренажного стока:

- песчано-гравийный фильтр, в котором происходит механическая очистка от твердых примесей. Подбор фракционного состава зависит от мутности воды и требуемой скорости пропускания;

of great interest from the following considerations:

1) it is not necessary to prepare the drainage runoff waters previously,

2) water gravitate downwards through ion-exchanger spontaneously and special source of energy and equipment are not required.

3) the equipment for ion-exchange is very simple and can be easily fabricated on-the-spot.

4) The installation can operate automatically,

5) fresh water free from pollutants is the end product of this technology.

6) This is without wastes technology if ion-exchangers are regenerated.

The regeneration of ion-exchanger would be appropriate to conduct centrally in regeneration station.

So it can be possible to solve the problem of the utilization of high concentrated solutions (chemically active wastes).

For the regeneration special counter-current technology developed in Moscow State University seems to be appropriate. This technology permit to produce following chemicals: NaCl, $Mg(OH)_2$, $CaSO_4$ and others (6).

We supposed the technology of drainage water improvement with ion-exchange, as well as we developed crucially new construction of the drainage system containing unit for water purification. This unit consists of accumulated

- фильтр для очистки от пестицидов, фульво- и гуминовых кислот состоит из пакетов волокнистого рулонного материала, обработанного глиноземом или др. естественным сорбентом. Использование волокнистого материала необходимо для увеличения контактной поверхности очищаемой воды с естественным сорбентом. В качестве сорбента можно использовать активированный уголь, цеолиты;

-последовательно расположенные ионообменные фильтры, первый из них заполнен сильнокислотным катионом, а второй - слабоосновным анионом, необходимые для обессоливания подготовленных ранее дренажных вод.

В качестве катионита можно использовать производимые отечественной промышленностью катионит КУ-2х8 или его аналог в водородной форме, а в качестве анионита - АН-22 или АН-511 в гидроксильной форме. Удельные емкости: у катионита - 2 г-экв/л, у анионита - 2,2 г-экв/л. Возможно использование и более дешевых катионитов - сульфоуглей и анионитов ЭДЭ-10П или АН-2Ф.

Регенерацию ионитов целесообразно проводить централизованно на станции регенерации. Это позволит решить основную проблему, характерную для всех известных способов обессоливания, утилизацию высококонцентрированных рассолов, остающих после опреснения воды. Для восстановления ионообменных смол можно воспользоваться противоточной технологией регенерации, разработанной

Данная схема позволяет провести полную деминерализацию воды, но не дает возможности селективного извлечения ионов.

В некоторых случаях засоленность дренажного стока не настолько велика, чтобы нельзя было использовать его для полива или с др. целями, однако повышенное содержание в нем препятствует этому.

Для очистки дренажного стока от нитратов можно применять фильтр из селективной ионообменной смолы. Исследования качества дренажной воды в Ставропольском крае показали возможность использования выпускаемого отечественной промышленностью селективного анионита, например, марки ВП-1-АП. В некоторых случаях селективность этого

capacity and demineralization assemble which is the system of the filters for gradual improvement of drainage runoff:

-sand-gravel filter for mechanical purification from solid admixtures. The choice of the fractional composition depends on water mudding and necessary penetrating velocity.

-step-wise ion exchange filters for demineralization. First of them is strong acid cation-exchanger, second is slightly base anion-exchanger.

As a cation-exchanger КУ-2х8 (or its analog in hydrated form) and as anion-exchanger АН-22 or АН-511 in base form. Charge of cation-exchanger is 2 g-eq/l, and for anion-exchanger it is 2.2 g eq/l. There are cheaper ion-exchanger capable for this purpose sulphocarbones and anion-exchanger ЭДЭ-10П or АН-2Ф.

This scheme permits to carry out the total demineralization of water but cannot be useful for selective ion elimination. In some cases salts concentration in drainage waters is not so high to their irrigating employment but it is limited by high nitrates content.

To purify the drainage runoff from nitric ions the selective ion exchange resin filters can be used. For Stavropol region the research of drainage water showed that the selective ion it such as ВП-1-АП can be used for this purpose. In some instances the selectivity of this ion-exchanger to nitrate ions is so high that 1 m of this ion-exchanger is enough for purification of some thousands m of drainage runoff with nitrates concentration about 1 mg/l.

The most important characteristic of drainage ion exchange filter is the defense activity time.

For its calculation the following values are necessary: the volume of water under treatment (m /h), sum concentration of

ионита к нитрат-ионам настолько высока, что с помощью 1 куб.м его можно очистить от нитратов несколько тысяч кубометров дренажного стока с содержанием нитратов около 1 мг/л.

Наиболее важной характеристикой дренажного ионообменного фильтра является время его защитного действия. Для расчета этой величины необходимо знать расход обрабатываемой воды (куб.м/ч), суммарную концентрацию растворенных в ней солей (г/л), количество загружаемых в фильтр ионитов и их удельные обменные емкости.

Исходя из уравнений реакций обмена (1) и (2), можно записать уравнение расчета защитного действия ионообменного фильтра

$$\frac{\text{Собр.}}{\text{Э.В.ср}} \cdot X = mVn, \quad (3)$$

где Собр. - суммарная концентрация электролита в обрабатываемой воде, г/л; Э.В.ср. - средний эквивалентный вес растворенных солей, г; X - допустимый объем обрабатываемой воды, куб.м; m - удельные обменные емкости ионита, г-экв/л; Vn - объем ионита в фильтре, куб.м.

Как показали расчеты, объем опресненного стока при использовании 1 т катионита и 1 т анионита составит при минерализации 3-4 г/л - 100 куб.м, а при минерализации 10-15 г/л - около 20 куб.м. При стоке 1 куб.м/ч замену в первом случае необходимо осуществлять раз в четверо суток, во втором - ежедневно.

Очищенная и обессоленная вода поступает в накопительную емкость, откуда перекачивается либо в оросительный канал, либо в пруд-сборник; в накопительной емкости устанавливается датчик, определяющий электропроводимость и pH воды.

Установка ионообменных фильтров в деминерализационной галерее выполняется таким образом, чтобы легко производилась замена отработанных ионитов на регенерированные. Регенерацию ионитов рекомендуется осуществлять централизованно на установке, производительность которой задается в зависимости от объемов обрабатываемых на системе дренажных стоков.

В качестве примера рассмотрен состав дренажного стока в Палласовском районе

dissolved substances (g/l), the volume of ion exchanger and its specific ion-exchange capacity.

From equations (1) and (2) the time defense activity can be written as:

$$\frac{C}{l} X = m v,$$

where C - sum concentration of electrolyte, g/l;

l - average equivalent weight of dissolved salts;

X - permissible volume of treated water, m ;

m - specific ion-exchange capacity, g eq/l;

v - ion exchange volume, m .

According to estimations the volume of purified runoff which is treated by 1 t cation-exchanger and 1 t anion-exchanger is 100 m by mineralization 3-4 g/l and about 20 m by mineralization 10-15 g/l. If the velocity of water flow is 1 m /h the replacement of ion-exchanger is necessary to make one time for 4 days for the former case and daily for the second case.

Pure water come into accumulating capacity, after that pumps over irrigating canal or over collector pond. In accumulating capacity pH- and conductivity sensors must be installed.

The installation of the ion exchange filters in demineralization assemble is performed so that the replacement of ion-exchangers can be easy. It is recommended to conduct ion exchangers regeneration centrally.

As an example demineralization of drainage waters in Palasovka district, Volgograd region.

Волгоградской области. Дренажная вода характеризуется следующим содержанием ионов: Na - 147, Ca - 20, Mg - 45, Cl - 120, SO₄ - 84, HCO₃ - 8,0 мг-экв. Общая минерализация - 13 г/л. при регенерации 1 т катионита можно выделить поваренной соли 122, гидроксида магния 46, гипса 88 кг.

Разработанная на химическом факультете МГУ технологическая схема регенерации [6] позволяет проводить этот процесс в экологически чистом режиме, т.е. без каких-либо стоков. Выделяемые в результате регенерации вещества - хлорид натрия, гидроксид магния, соль кальция - получают в виде насыщенных и перенасыщенных растворов. Затраты регенерирующих веществ соляной кислоты и гидроксида натрия эквивалентны емкостям обрабатываемых ионитов.

Установку можно снабдить диафрагменным диализером. В этом случае электролитическое разложение хлорида натрия, в результате которого получают растворы соляной кислоты и гидроксида натрия, позволят примерно в 10 раз сократить расходы на регенерацию ионитов и снять вопрос о снабжении этими реактивами.

Для проверки возможности использования такой схемы и подбора ионообменных смол применительно к качеству формирующихся дренажных вод в Волгоградской области были проведены исследования (В.С.Мясищева) по обес-соливанию дренажной воды следующего состава: HCO₃-7 мг-экв/л; Cl-275, SO₄-76, Ca-65, Mg-130, Na-163 мг-экв/л. Минерализация дренажной воды 20,3 г/л. Вода не имела твердых примесей и пестицидов, поэтому предварительной подготовки ее перед подачей в ионообменные фильтры не требовалось. Исследовалось изменение обменной емкости системы ионообменных колонок в зависимости от числа циклов опреснения дренажной воды и регенерации смол. Опреснение осуществлялось путем пропуска дренажной воды через ионообменные фильтры, первый из которых был заполнен катионитом КУ-2х8 в Н форме, а второй анионитом АН-511 в ОН форме. Используемые колонки имели диаметр 20 и высоту 600 мм. Всего было проведено 100 циклов "опреснение-регенерация". по окончании работы была определена обменная емкость колонок. Проведенные исследования позволили

the composition of drainage water is following: Mg - 45, - 2- -Cl -- 120, SO -84, HCO ←8 mg/eq. The total mineralization is 13 g/l. 122 kg NaCl, 46 kg Mg(OH) , 88 2 kg gypsum are separated under 1 t cation exchanger regeneration. The demineralization assembly can be supplied with diaphragm dializer. Then electrolytic decomposition of NaCl allows to fabricate HCl and NaOH solutions. The dialyze reduces reagent supply for ten time.

To test the usefulness of this technology for drainage waters in Volgograd region the researches of demineralization were carried out. The water composition - - 2- 2+ 2+ was HCO - 7, Cl - 275, SO - 76, Ca - 65, Mg - 130, Na - 165 mg-eq/l.

The total mineralization is 20.3 g/l. No solid pollutants and pesticides consist in this water. Hence previous treatment is not required.

The variation of the ion-exchange capacity vs number of "water demineralization - resins regeneration" cycles.

The demineralization was performed by passing drainage water through column with КУ-2х8 cation-exchangers (H⁺ form) and second columns with АН-511 anion-exchanger (OH form). 100 cycles was carried out. Finally exchange capacities were determined.

As a results of these experimenters we can conclude what:

-ion exchange capacities have no changes for 100 cycles of "demineralization-regeneration"

-ion exchange resins Ky-2x8 and АН-511 are useful for this technology.

-drainage waters in Volgograd region have no active admixtures destroying ion-exchangers.

сделать следующие выводы:

- обменные емкости ионитов практически не изменились в процессе ста циклов опреснения-регенерации;
- ионообменные смолы КУ-2х8 и АН-511 пригодны для использования в данной технологии;
- дренажная вода Волгоградской области не имеет агрессивных примесей, отрицательно влияющих на иониты;
- при проведении опыта в высоких цилиндрических колонках частично разрушались зерна обоих ионитов; чтобы избежать этого, целесообразно использовать колонки конической формы.

Учитывая возможное присутствие в дренажных водах пестицидов, тяжелых металлов и др. загрязнителей, в схему включен блок очистки от пестицидов, т.к. в противном случае происходит "отравление" ионитов и период их работы сокращается. Как показал патентный поиск по данной проблеме, в качестве фильтров-сорбентов, предназначенных для очистки, используют активированный уголь, на поверхности которого находится водорастворимый минеральный компонент, глубинный фильтр с загрузкой низкой плотности, в котором каждый слой имеет свою плотность и дисперсность, природный монтмориллонит с добавками кремнезема, бентонита и катализатора, плавающий фильтрующий слой, образованный частицами полиэтилена. В нашей технологии мы применили глинозем, напыленный на поверхность волокнистого фильтрующего материала, эффективность которого оказалась достаточно высока к поглощению отдельных видов пестицидов.

Таким образом, разработанная малоэнергоемкая технология улучшения качества дренажного стока непосредственно на гидромелиоративной системе с использованием метода ионного обмена позволяет получить дополнительный ресурс пресной воды, товарный продукт в виде отдельных солей, а также обеспечивает охрану окружающей среды от воздействия загрязненных дренажных вод благодаря их внутрисистемному использованию.

-in cylindric columns grains of both ion-exchangers were partly decomposed. To prevent this negative effects cone columns should be applied.

For the possible presence of pesticides, heavy metals ions and other pollutants purification unit should consists of special filter which prevent ion exchangers poisoning of pesticides.

As such filter activated charcoal covered by soluble mineral component or depth filter with low charge density in which each layer has own density and dispersing, or natural montronit with admixtures, or floated filter layer of polyethylene particles can be used. We used alumina deposited in the surface of fibber materials.

The effectivity of this filter seems to be high for elimination of separate types of pesticides.

Thus, we could conclude that the developed cheep technology of drainage runoff water improvement directly in hydro-reclamation system with ion-exchange method permits to obtain added volumes of fresh water and chemicals in saturated solutions.

This technology can reduce the damage influence of irrigation on environment due to intrasystem utilization of drainage runoff.

ТАБЛИЦА 1. Химический состав дренажных и дренажно-сбросных вод на мелиорируемых землях России

Регион, район	Хоз-во, оросит. система	Дата отбора	Сухой остаток мг/л	Содержание компонентов, мг/л						Примечание
				НСО	СЕ	SO	Ca	Mg	Na+K	
Ставропольский край. бассейн р. Кумы	совхоз "Константиновский"	16.11.88	2509	353,8	106	1320	270,5	133,8	271,4	Данные Севкавгипроводхоза
Ставропольский край. бассейн р. Егорлык	совхоз "Изобильневский"	11.12.85	1136	414,8	1028	5232	370,7	474,2	2040,6	То же
Ставропольский край. бассейн р. Калаус	колхоз "Родина"	22.08.87	6354	274,5	851,0	3121,9	501	304	1058	То же
Волгоградская обл., Палласовский район	"Красный Октябрь"	28.12.85	13041	488	420	4032	400	540	3381	Данные ВНИИГиМ
Омская обл.	Новоосманская ОС	24.09.84	6149	549	238	1202	280	342	1381	Данные Омскгипроводхоза

ТАБЛИЦА 2. Вынос солей с оросительных систем

Наименование ОС	Годы наблюдений	Минерализация, г/л	Вынос солей т/га в год
Гудермесская	1962-1965	0,5-7,5	1-7
Нижнедонская	1965-1968	0,3-11	3-5
Азовская	1967-1968	1,8-6,1	7-10
Пролетарская	1965-1968	0,5-25,0	23-40
Петровско-Анастасиевская	1962-1968	0,7-14,0	21-33

TABLE 1. Chemical composition of drainage runoff waters in Russia.

region:	system	Date	analysis mg/l	deposit				
				HC O	SO	Ca	Mg	Na+ K
region basin of Kuma river	"Kons tantin ovsky "	16.11.88	25.09	353,8	132,0	270,5	133,8	271,4
region basin of Egorlyk river	"Izobil nensky"	11.12.85	11.366	414,8	523,2	370,7	474,2	204,6
region basin of Kalaus region river	"Rodin a"	22.08.87	63.54	274,5	312,9	501	304	105,8
Volgograd region Palasovka district.	"Krasnyi Oktyabr"	28.12.85	13.041	488	403,2	400	540	338,1
Omsk. region	"Novo omsk aya"	24.09.84	61.49	549	120,2	280	342	138,1

TABLE 2. Salts runoff from irrigation systems.

Irrigation system	years	mineralization	salts runoffm
Gudermesskay	1962-1965	0,5-7,5	1-7
Nizhnedonskay	1965-1968	0,3-11	3-5
Azovskaya	1967-1968	1,8-6,1	7-10
Proletarskaya	1965-1968	0,5-25,0	23-40
Petrovsko-Anastasievskaya	1962-1968	0,7-14,0	21-33

ЛИТЕРАТУРА

1.Баскаченко И.Н. 1975 Использование природных минерализованных вод в сельском хозяйстве.

2.Методические основы оценки и регламентирования антропогенного влияния на качество поверхностных вод.-Л.: Гидрометеоиздат, 1987.

3.Мамченко А.В., Якимова Т.П., Кривдик В.Г. и др. 1983. Обессоливание воды ионитами // Химия и технология воды, Т.11, N 11. С.990-1012.

REFERENCES.

1.Backachenko I.N. The utilization of the natural mineralized waters in agriculture.1975

2.Methodic foundation of anthropogenic influence on the surface waters estimations. 1987.

3.Mamchenko A.V. Khimiya i tekhnologiya vody,1983, v.11, N 11, p.990-1012.

4.Негликовский Р.А. 1990. Гидрогеолого-экологические основы водного хозяйства. - Л.: Гидрометеиздат, С. 227

5.Сенявин М.М., Рубинштейн Р.Н., Комарова И.В. и др. 1979. Теоретические основы деминерализации пресных вод. -М., Наука.

6. А.с N 1271561. Противоточный ионообменный аппарат /Горшков В.И., Коваленко Ю.А., Ферапонтов Н.Б. // Б.И. 1986. N 43.

4.Neglikovsky R.A. Hydrogeological and ecological foundations of water utilization, 1990.

5.Senyavin M.M. The theoretical foundations of water demineralization, 1979.

6.Gorshkov V.I., Kovalenko Yu. A., Ferapontov N.B. A. s. N 1271561. The counter current ion-exchanger, 1986.

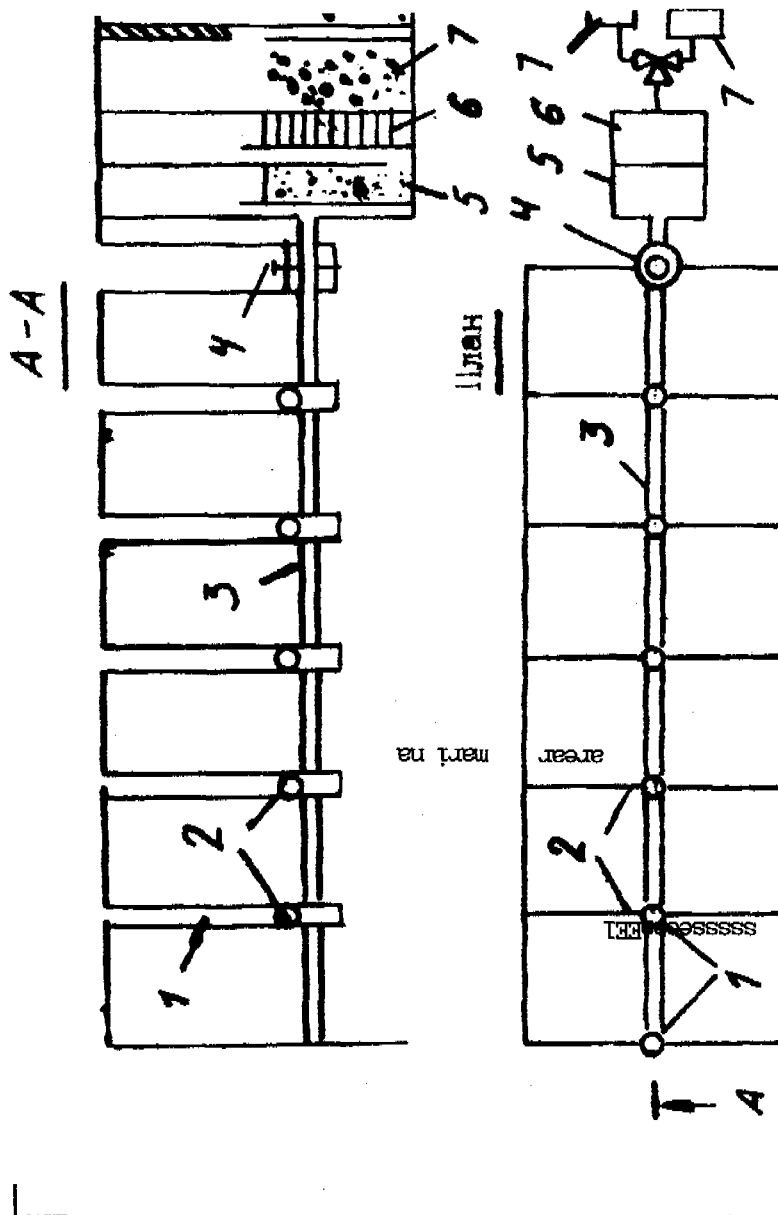
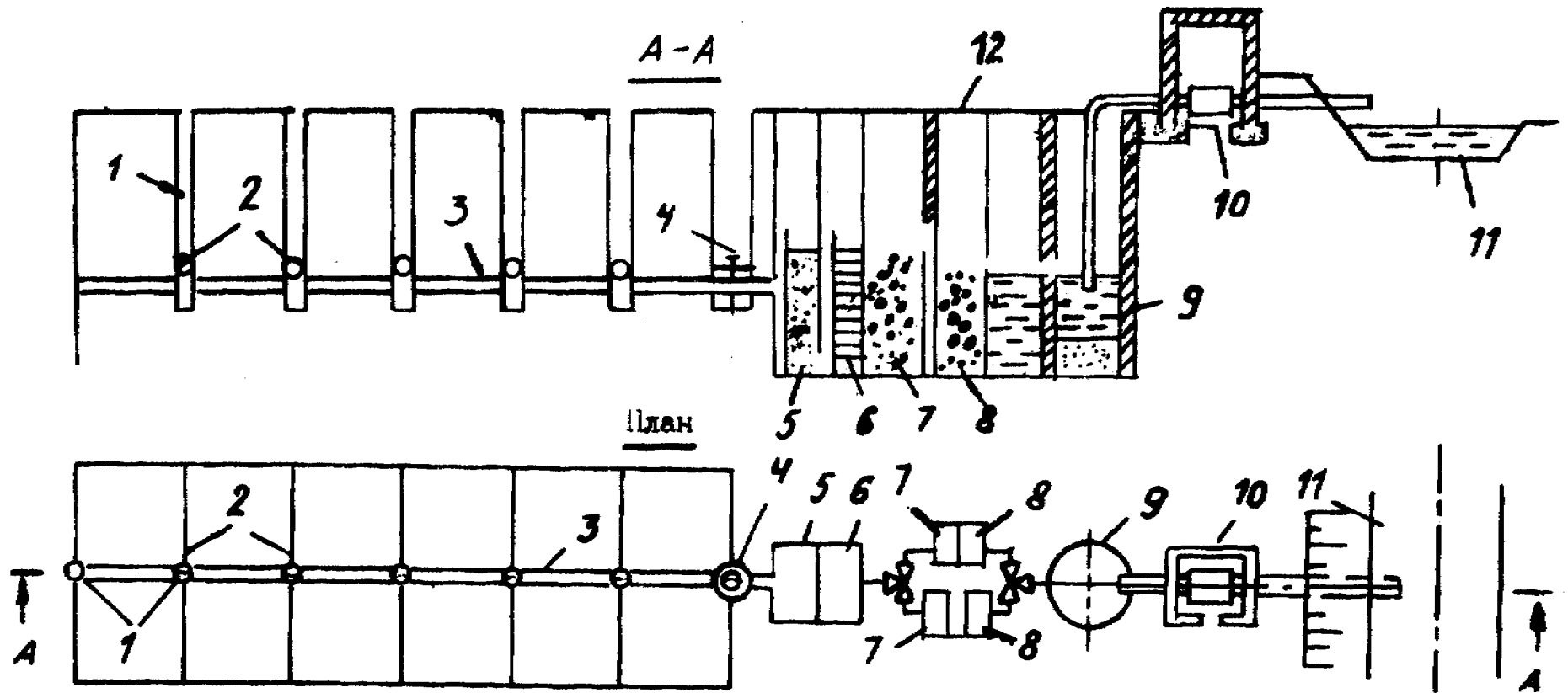


РИС 1.

FIG 1.



The scheme of the drainage system with water purification by ion exchange: 1. Wells for visual observation; 2. Horizontal drains; 3. Collector; 4. Regulator of water expense; 5. Filter for mechanical purification; 6. Natural sorbent filter; 7. Cation-exchanger; 8. Anion exchanger; 9. Accumulation capacity; 10. Pumping station; 11. Irrigation canal; 12. Demineralization assembly.

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ВОДО-
ОЧИСТКИ И РАЦИОНАЛЬНОЕ ИСПОЛЬЗО-
ВАНИЕ ЖИДКИХ И ТВЕРДЫХ ОТХОДОВ В
ПРОМЫШЛЕННОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

*Ковалев В.В., канд.хим.наук,
Кишиневское научно-производственное
объединение "Технология"*

Машино и приборостроительные произ-
водства, включающие процессы нанесения
гальвано-химических и лакокрасочных
покрытий, изготовления печатных плат,
механическую обработку и другие виды
обработки материалов, характеризуются
сбросом в сточные воды большого раз-
нообразия токсичных ингредиентов раз-
личного фазово-дисперсного состава: ионы
тяжелых металлов в виде прочных водо-
растворимых в широких пределах pH
комплексных соединений, множество ор-
ганических веществ, взвеси, суспензии и
эмульсии, и характеризуются повышенной
минерализацией.

Предложенная нами концепция эколо-
гической чистоты промышленных произ-
водств базируется на трех уровнях эколо-
гизации.

Первый уровень включает рационализацию
технологии на основе имеющегося раз-
нообразия технических средств и решений.

Второй уровень основан на процессах
селективной регенерации отработанных
технологических растворов и воды в ос-
новной технологии производства с рекупе-
рацией металлов и других ценных веществ.

Третий уровень экологизации включает
очистку многокомпонентных сточных вод,
кондиционирование, обезвоживание и ути-
лизацию твердых, а также жидких кон-
центрированных отходов.

Нами предложен ряд новых технических
решений для реализации этой концепции.

В основе разработанных технологий и
аппаратов лежат электрохимические мето-
ды водоочистки, направленные на форми-
рование заданных свойств осадков, выде-
ляющихся в виде оксидов или свободных
фаз тяжелых металлов, и обладающих
высокой химической стойкостью, что обус-
лавливает повышенную степень очистки
сточных вод и облегчает возможность
утилизации осадков.

Разработаны следующие технологии и
аппараты для интенсификации процессов

INTENSIFICATION OF WATER PURIFICATION
PROCESSES
AND RATIONAL USING OF LIQUID AND
SOLID WASTES IN INDUSTRY

*Kovalev Victor V., doct. of sci., chemistry
Scientific-Production Assotiation
"Technology" Kishinev, R. Moldova*

Machine- and device-building industry, in-
cluding galvano- chemical plating and coating
of varnish and lacquer, printed boards
production, mechanical treatment and the
other kinds of technological processes, are
closely connected with the dump- ings into
the wastewaters the various toxic ingredients
which have different phase-dispersive
compozition: heavy metal ions in the form of
strong complexes existing in aqueous media
in the wide range of pH, a variety of organic
substances, suspen- sions and emulsions, and
have the high degree of mineraliza- tion.

Ecological problems in industry can be
solved on three levels.

First level includes the choice of the ra-
tional tech- nologies from the existing variety
of technological means and methods.

Second level is based on the processes of
selective regeneration of used concentrated
solutions and water in the main technological
processes with the recovery of metals and
other precious components.

Third level includes multi-compo- nent
waste water purification, conditioning, dehy-
dratation and utilization of solid as well as
liquid concentrated wastes.

We have proposed and realized a number
of new technical solutions of above-men-
tioned tasks.

As the basis of elaborated technology the
electrochemical principle of water purifica-
tion was selected. The main purpose is to

водоочистки и обработки высококонцентрированных жидких и твердых отходов : электромагнитная технология водоочистки с системой рекуперации коагулянта и ферритизацией осадка, и реакторы типа "Элемаг" для осуществления этих процессов с абразивно-механической активацией поверхности растворимых Fe- или Al-электродов со встроенной системой отстаивания осадка и фильтрации очищаемой воды; интенсифицированные процессы водоочистки с использованием импульсных и периодических токов с обратным регулируемым импульсом, и источник питания для управления процессом электролиза в зависимости от качественного и количественного состава сточных вод; технологии и аппараты для регенерации отработанных высокоустойчивых эмульсий и технологических растворов обезжиривания и мойки ("Ультра-ОР", "Ультра-СОЖ"), травления стали и цветных металлов ("Ковиол"), и других функциональных электролитов; технологии и аппараты для селективной регенерации цветных металлов из промышленных вод, основанные на процессах интенсификации их элюирования из ионитов методом вакуумной регенерации с последующим электроосаждением в проточном режиме абразивно-механическим съемом диспергированного металла, а также на принципах фазово-дисперсных превращений их соединений при электрохимической коррекции pH, или процесса хавтокаталитического восстановления при обработке рядом реагентов; технологии утилизации твердых отходов при синтезе углеродно-минеральных сорбентов и применения их для доочистки воды, либо в качестве добавок в производстве керамзита.

Проведенные комплексные исследования и найденные новые технологические приемы и решения, основанные на более чем 60 изобретениях и патентах, позволили разработать комплексные технологии и блочно-модульное оборудование, позволяющие повысить качество очищаемой воды для ее повторного использования и обеспечить условия получения осадков с заданными свойствами и улучшенными характеристиками при их седиментации, фильтрации и утилизации.

obtain the sediments in the form of heavy metal oxides which possess high chemical stability, the fact that ensures high degree of waste water purification and brings more possibilities of sediments utilization.

Following technologies and equipment for the waste water purification processes and high-concentrated liquid and solid wastes treatment were developed:

electrochemical technology of water purification including the system of coagulant recovery and ferritization of sediment and the corresponding reactors of "Elemag" type with the abrasive-mechanical activation of surface of soluble Fe- or Al-electrodes, containing the built-in settler and filter systems;

electrolysis with pulse and periodic currents with reverse regulated impulse, and power source to intensify and control the process depending on the qualitative and quantitative waste water composition;

technologies and equipment for regeneration of used water-emulsion, technological solutions of degreasing and washing ("Ultra-OR", "Ultra-SOJ"), of steel and non-ferrous metals etching ("Koviol"), and the other processes;

technologies of selective recovery of non-ferrous metals from rinse waters, based on the autocatalytic processes of electrochemical transformations of dispersive systems;

technologies of solid wastes utilization as carbon-mineral sorbents in order to use them in the systems of additional purification of water, or as agents in the production of ceramzite.

New technological methods and processes, including more than 60 inventions and patents, give a possibility to intensify the water purification processes, to increase the water quality for its repeat use and to obtain sediments with given properties and with improved characteristics on sedimentation, filtration and utilization.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СПОСОБ И ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД И ОТРАБОТАННЫХ РАСТВОРОВ

Колесников Владимир Александрович, д-р техн. наук;
Ильин Валерий Иванович, канд. техн. наук;
Вараксин Станислав Олегович, канд. техн. наук
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

Экологические проблемы гальванотехники привлекают последние 10-15 лет широкое внимание ученых и специалистов промышленности. Из-за несовершенства технологии ежегодно в России и странах СНГ сбрасывается в водоемы промышленными предприятиями около 1 млрд. м³ сточных вод и около 50 тыс. тонн ионов тяжелых металлов (ИТМ): Zn, Cu, Ni, Cr, Al, Fe, Sn и др.

В Российском химико-технологическом университете имени Д.И. Менделеева с 1986 года разрабатываются электрохимические (электрофлотационные) технологии по очистке промывных и сточных вод, регенерации отработанных растворов и электролитов и утилизации ценных компонентов.

Разнообразный ассортимент выпускаемой в гальваническом производстве продукции предполагает наличие в промывных и сточных водах различного рода примесей: - взвеси в виде тонкодисперсных суспензий и эмульсий; - коллоидные и высокомолекулярные соединения; - органические вещества; - соли, кислоты, основания. Для каждой из групп примесей существуют свои наиболее эффективные методы очистки.

Наиболее перспективным электрохимическим методом является электрофлотация. Несмотря на то, что электрофлотация как метод известен с 70-х годов, для решения проблем экологии и ресурсосбережения в гальванотехнике и производстве печатных плат он не применялся. В то же время, как показали наши исследования, метод является достаточно универсальным, высокоэффективным, экономичным, экологически безопасным и характеризуется простотой эксплуатации и малогабаритным оборудованием.

ELECTROCHEMICAL METHOD AND EQUIPMENT FOR TREATING WASTE WATERS AND SPENT SOLUTIONS.

Vladimir A. Kolesnikov, D.Sc. (Chem. Eng.);
Valery I. Ilyin, Ph.D. (Chem. Eng.);
Stanislav O. Varaxin, Ph.D. (Chem. Eng.)
Mendeleev University of Chemical Technology

Ecological problems of electroplating engineering in the past 10-15 years draw great attention of scientists and industrial experts. Due to lack of improved technology, in Russia and the CIS countries about 1 million m³ of waste waters and about 50 thousand tonnes of heavy metal ions (HMI): Zn, Cu, Ni, Cr, Al, Fe, Sn et.c. are discharged into water reservoirs annually by industrial enterprises.

At the Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow since 1986 electrochemical (electroflotation) technologies for rinse and waste waters treatment, spent solutions and electrolytes, valuable components recovery and utilization are being developed.

Different types of assortment of products, manufactured in electroplating production proposes the presence of various types of contaminants: - particles in form of fine dispersed suspensions and emulsions; - colloid and high molecular compounds; - organic substances; - salts, acids, bases in rinse and waste waters. For each of the contaminant groups there exist its most effective treatment methods

The most prospective electrochemical method is electroflotation. Although that electroflotation as a method has been known since the 70-ses, but it was not applied for tackling problems of ecology and resource conservation in electroplating engineering and printed circuit board production. At the same time, as our studies showed, the method is essentially universal, highly effective, economical, ecologically safe and characterized by simple exploitation and small sized equipment.

Перспективность применения этого метода связана с образованием при электролизе раствора высокодисперсных пузырьков газа (водорода и кислорода), равномерно распределяемых в объеме обрабатываемой жидкости.

Электрофлотационная обработка воды успешно применяется для удаления взвешенных примесей и осветления стоков, и для очистки сточных вод от нефтепродуктов, ПАВ, масел, жиров. Для исключения загрязнения и окисления пенного продукта при электрофлотации применяют разделение катодного и анодного пространства ионообменными мембранами.

В настоящее время авторами разработано ряд технологий и аппаратно-технологических схем очистки промывных и сточных вод, регенерации отработанных технологических растворов и электролитов, оригинальные конструкции аппаратов, а именно: электрофлотатор и электрофлотатор с электрокорректором pH, направленные на возврат воды и утилизацию ценных компонентов, что выражается в практическом применении трех модулей очистки сточных вод. Разработанные технические решения использованы в виде технологической части проектов при выполнении проектов станций очистки гальванических цехов такими проектными институтами как МГПИ, ГСПИ-8, СанТехНИИПроект, СудПромПроект, Ипромаш, Гипростанок, ГипроНИИЭлектро и др. В период с 1988 по 1993 год технологии, техническая документация и установки переданы 62 промышленным предприятиям. Электрофлотационные установки сданы в эксплуатацию на 11 заводах.

Организован выпуск оборудования на заводе в РХТУ (с 1989 года), в НИИ "Импульс" (с 1990 года).

Экологические проблемы гальванотехники привлекают последние 10-15 лет широкое внимание ученых и специалистов промышленности. Из-за несовершенства технологии ежегодно в России и странах СНГ сбрасывается в водоемы промышленными предприятиями около 1 млрд. м³ сточных вод и около 50 тыс. тонн ионов тяжелых металлов (ИТМ): Zn, Cu, Ni, Cr, Al, Fe, Sn и др.

Разнообразный ассортимент выпускаемой в гальваническом производстве про-

Prospect of applying the method is connected with formation, during electrolysis of solution, of highly dispersed gas bubbles (hydrogen and oxygen), evenly distributed in the bulk of liquid being treated.

Electroflotation method for water treatment is successfully used for the removal of dispersed contaminants and effluents clarivication and for the removal petroleum products, surfactants, oils greases from waste waters. In order to avoid contamination and oxidation of foam product during electroflotation, cathode and anode spaces are separated by ion-exchange membranes.

At present, series of technologies and unit - process flow diagrams for rinse and waste water treatment, spent process solutions and electrolytes recovery, original units design are being developed by the authors. These units include electroflotator and electroflotator with pH electrocorrector directed towards water return and utilization of valuable components. This is expressed in the practical application of three modules for waste waters treatment.

The developed technical solutions are used as a technological part of projects when executing projects at treatment plant of electroplating shops by such project institutes like "MGAI", "GSPИ-8", "SanTechNIIProekt", "SudPromProekt", "Iprommash", "Giprostanok", "GiproNIIElectro" et.c. Between the period of 1988-1993, technologies, technical documentation and units were sold to 62 industrial enterprises. The electroflotation units were transferred to 11 plants for operation.

The units are being manufactured at MUCht plant (since 1989) and in "Impuls" Research Institute (since 1990).

Ecological problems of electroplating engineering in the past 10-15 years draw great attention of scientists and industrial experts. Due to lack of improved technology, in Russia and the CIS countries about 1 million m³ of waste waters and about 50 thousand tonnes of heavy metal ions (HMI): Zn, Cu, Ni, Cr, Al, Fe, Sn et.c. are discharged into water reservoirs annually by industrial enterprises

Different types of assortment of products, manufactured in electroplating production

дукции предполагает наличие в промывных и сточных водах различного рода примесей: - взвеси в виде тонкодисперсных суспензий и эмульсий; - коллоидные и высокомолекулярные соединения; - органические вещества; - соли, кислоты, основания. Для каждой из групп примесей существуют свои наиболее эффективные методы очистки.

Если за основу классификации методов принять преобладающий процесс (или основное устройство) того или иного метода, то методы очистки можно разбить на семь групп: 1) механические; 2) химические; 3) коагуляционно-флотационные; 4) электрохимические; 5) сорбционные; 6) мембранные; 7) биологические.

Однако ни один из указанных методов самостоятельно не обеспечивает в полной мере выполнение современных требований: очистка до норм ПДК; возврат 90-95% воды в оборотный цикл; невысокая себестоимость очистки; регенерация и утилизация ценных компонентов.

При больших объемах производства на локальных системах очистки целесообразно использовать электрохимические и мембранные методы (электролиз, электродиализ, электрофлотация), а общую систему очистки основывать на сочетании нескольких методов: реагентный и ионообмен, реагентный и электрофлотация, реагентный и электродиализ.

Электрохимические методы очистки имеют ряд преимуществ перед химическими: упрощение технологической схемы и эксплуатации производственных установок; уменьшение производственных площадей, необходимых для размещения очистных сооружений; не увеличение солесодержания очищаемых стоков и уменьшение количества образующихся осадков при очистке

Наиболее перспективным электрохимическим методом является электрофлотация. Несмотря на то, что электрофлотация как метод известен с 70-х годов, для решения проблем экологии и ресурсосбережения в гальванотехнике и производстве печатных плат он не применялся. В то же время, как показали наши исследования, метод является достаточно универсальным, высокоэффективным, экономичным, экологически безопасным и характеризуется

proposes the presence of various types of contaminants: particles in form of fine dispersed suspensions and emulsions; colloid and high molecular compounds; - organic substances; - salts, acids, bases in rinse and waste waters. For each of the contaminant groups there exist its most effective treatment methods.

If we take the most important process (or main device) of any methods as a base for the classification of the methods then treatment methods can be divided into seven groups: 1) mechanical; 2) chemical; 3) coagulation-flotation; 4) electrochemical; 5) sorption; 6) membrane; 7) biological.

However, none of the stated methods can individually provide for complete carrying out modern requirement: removal down to Cmaximum permissible level (MPL); 90-95% water return; low treatment cost; valuable components recovery and utilization.

If volumes of production are big in local treatment systems, it is economical to apply electrochemical and membrane methods (electrolysis, electrodiagnosis, electroflotation), while common treatment system should be based on combination of some of the methods: reagent and ion-exchange; reagent and electroflotation, reagent and electrodiagnosis.

Electrochemical treatment methods have many advantages over chemical: simple process flow diagram and exploitation of production units; reduction of production areas, required for the installation of treatment facilities; decrease in salt content of effluents being treated and reduction of quantity of precipitates formed during treatment.

The most prospective electrochemical method is electroflotation. Although that electroflotation as a method has been known since the 70-ses, but it was not applied for tackling problems of ecology and resource conservation in electroplating engineering and printed circuit board production. At the same time, as our studies showed, the method is essentially universal, highly effective, economical, ecologically safe and

простотой эксплуатации и малогабаритным оборудованием.

Перспективность применения этого метода связана с образованием при электролизе раствора высокодисперсных пузырьков газа (водорода и кислорода), равномерно распределяемых в объеме обрабатываемой жидкости. Электрофлотационная обработка воды успешно применяется для удаления взвешенных примесей и осветления стоков, и для очистки сточных вод от нефтепродуктов, ПАВ, масел, жиров. Для исключения загрязнения и окисления пенного продукта при электрофлотации применяют разделение катодного и анодного пространства ионообменными мембранами.

Важной проблемой является создание нерастворимых анодов. В случае применения нерастворимых электродов при электрофлотационном извлечении цветных металлов повышается срок службы анодного блока, сокращаются ремонтные работы по их замене, исключается дополнительное загрязнение извлекаемых соединений продуктами разрушения анодов.

В Российском химико-технологическом университете имени Д.И. Менделеева с 1986 года разрабатываются электрохимические (электрофлотационные) технологии по очистке промывных и сточных вод, регенерации отработанных растворов и электролитов и утилизации ценных компонентов.

Было обнаружено, что для обеспечения максимальной эффективности электрофлотационного извлечения труднорастворимых соединений в виде гидроксидов, фосфатов, сульфидов необходимо одновременное выполнение следующих условий:

- минимальная растворимость извлекаемого соединения;
- эффективный захват частиц электролитическими пузырьками;
- определенное соотношение геометрических размеров частиц и пузырьков.

Опытным путем установлены технологические приемы (токовая нагрузка, продолжительность ведения процесса, доза флокулянта), позволяющие достичь необходимой степени очистки стоков.

Установлены закономерности электрофлотационного извлечения меди, цинка и их смеси из промывных вод в присутствии

characterized by simple exploitation and small sized equipment.

Prospect of applying the method is connected with formation, during electrolysis of solution, of highly dispersed gas bubbles (hydrogen and oxygen), evenly distributed in the bulk of liquid being treated.

Electroflotation method for water treatment is successfully used for the removal of dispersed contaminants and effluents clarification and for the removal petroleum products, surfactants, oils greases from waste waters. In order to avoid contamination and oxidation of foam product during electroflotation, cathode and anode spaces are separated by ion-exchange membranes.

The main problem is creating insoluble anode. In case of using insoluble electrodes for electroflotation removal of non-ferrous metals exploitation life span of the electrode block is prolonged, repair works on their replacement are reduced, additional contamination of the removed compounds by products of anode dissolution is avoided.

At the Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow since 1986 electrochemical (electroflotation) technologies for rinse and waste waters treatment, spent solutions and electrolytes, valuable components recovery and utilization are being developed.

It was found that to maintain maximum effectiveness of the electroflotation removal of insoluble compounds in form of hydroxides, phosphates, sulphides it is necessary to simultaneously carry out the following conditions:

- minimum solubility of the compounds to be removed;
- effective particles trapping by electrolytic gases;
- definite ratio of geometrical sizes of particles and bubbles.

By means of experiments process condition are established (current load, process duration time, flocculant dosage) which make it possible to achieve required degree of effluents treatment.

Mechanisms of electroflotation removal of copper zinc and their mixture from rinse waters in the presence of ligands (cyanide,

лигандов (цианида, пирофосфата, тартрата, аммиака, ЭДТА).

Обнаружена важная роль межфазных явлений на границе раздела флотоконцентрат / раствор электролита в электрофлотационном процессе. Установлено, что заряд поверхности дисперсной фазы формируется ионами осадителя и присутствующего катиона металла. Ряд катионов при адсорбции на гидроксидах изменяют заряд поверхности и влияют на эффективность процесса.

В настоящее время авторами разработано ряд технологий и аппаратурно-технологических схем очистки промывных и сточных вод, регенерации отработанных технологических растворов и электролитов, оригинальные конструкции аппаратов, а именно: электрофлотатор и электрофлотатор с электрокорректором pH, направленные на возврат воды и утилизацию ценных компонентов, что выражается в практическом применении трех модулей очистки сточных вод.

Основу безреагентного электрохимического модуля (БЭМ) составляет электрофлотатор с электрокорректором pH. Аппарат включает блок электрокорректора, состоящий из двух камер, разделенных мембраной и камеры электрофлотационной очистки воды. Конструкция аппарата запатентована. В качестве нерастворимых анодов использовали титановый анод с покрытием на основе оксидов рутения и кобальта. В качестве катода использовалась нержавеющая сталь.

Электрокорректор pH выполняет 4 функции: доведение pH католита и анолита до необходимых величин; газонасыщение раствора, необходимое для осуществления флотационного процесса, частичное обессоливание католита вследствие миграции анионов в анодную камеру и образование гидроксидов тяжелых металлов. Наиболее важной функцией является изменение кислотности обрабатываемого раствора в катодной камере.

Установка работает в непрерывном режиме и обеспечивает извлечение ионов металлов в виде гидроксида, обессоливание воды, доведение pH до оптимальных значений, получение анолита для переработки гальваношлама и возврата очищенной воды на повторное использование в

pyrophosphate, tartrate, ammonium, EDTA) were established.

The important role of interphase phenomena at flocculate/electrolyte solution interface in electroflotation process is discovered. It is found that surface charge of dispersed phase is formed by ions of the precipitator and metal cation present. Many cations during adsorption on hydroxides, change surface charge and influence process effectiveness.

At present, series of technologies and unit - process flow diagrams for rinse and waste water treatment, spent process solutions and electrolytes recovery, original units design are being developed by the authors. These units include electroflotator and electroflotator with pH electrocorrector directed towards water return and utilization of valuable components. This is expressed in the practical application of three modules for waste waters treatment.

The basis of non-reagent electrochemical module (NEM) is the electroflotator with pH electrocorrector. The unit consist of block of electrocorrector made up of two chambers, separated by membrane and a chamber for electroflotation water treatment. The unit's design has been patented. Titanium anode coated with ruthenium and cobalt oxides was used as insoluble anodes. Stainless steel was used as cathode.

The pH electrocorrector performs 4 functions: pH correction of the catholyte and anolyte to required value; gas saturation of the solution, necessary desalination due to anions migration into anode chamber and formation of heavy metals hydroxides. The most important function is the acidity changes of the solution being treated in the cathode chamber.

The unit operates on continuous base and ensures removal of metal ions in form of hydroxide, water desalination, pH correction to the optimum values, obtaining anolyte for electroplating sludge processing and treated water return to process line for reuse. The module is used in removing heavy non-

технологический цикл. Модуль применим для очистки от ионов тяжелых цветных металлов (Cu, Ni, Zn, Cd, Cr, Fe, Al, Sn и др.) промывных вод отдельных технологических линий или группы линий, используемых для нанесения покрытий. Допускается использование модуля и для обработки стоков смешанного состава в гальванотехнике и производстве печатных плат В таблице 1. приведены некоторые показатели очистки сточных вод в электрокорректоре рН.

ferrous metals (Cu, Ni, Zn, Cd, Cr, Fe, Al, Sn etc.). ions from rinse waters of individual process lines or group of lines, used for electroplatings. The module is used for treating effluents of mixed content in electroplating and PCB production. Some parameters of waste waters treatment in the pH electrocorrector are given in table 1.

ТАБЛИЦА 1. Основные показатели электрохимической очистки промывных вод от ионов металлов в электрокорректоре рН.

	Cu	Ni	Zn	Cr	Fe
Исходная концентрация, мг/л	50-100	50-100	50-100	25-75	10-50
Степень извлечения, %	98-99	98-99	98-99	93-99	99-99
Остаточная концентрация, мг/л	0,5-1,6	0,5-1,5	0,4-1,5	0,3-5,0	0,1-0,5
Удельные энергозатраты, кВт.ч/м ³	1,5-4,5	1,8-4,8	2,6-5,0	0,9-4,1	0,8-3,2

TABLE 1. Basic parameters of electrochemical removal of metal ions from rinse waters in pH Electrocorrector.

	Cu	Ni	Zn	Cr	Fe
Initial concentration, mg/l	50-100	50-100	50-1000	25-75	10-50
Removal efficiency, %	98-99	98-99	98-99	93-99	99-99
Residual concentration, mg/l	0,5-1,6	0,5-1,5	0,4-1,5	0,3-5,0	0,1-0,5
Specific energy consumption, kW.hr/m ³	1,5-4,5	1,8-4,8	2,6-5,0	0,9-4,1	0,8-3,2

Использование электрофлотатора с электрокорректором рН позволяет извлекать 95-99% взвешенных частиц и органических загрязнителей при продолжительности обработки около 10 минут. В то же время остаточная концентрация соединений металла составляет 0,5-5 мг/л, что объясняется недостаточно низкой растворимостью гидроксидов. Поэтому для более низкой степени очистки (0,05-0,01 мг/л) воду предлагается очищать на модуле глубокой очистки (МГО), разработанным нами. Работа модуля основана на адгезии частиц загрязнений высокодисперсными пузырьками электролитических газов, образующихся при электролизе воды. Плотность образующихся флотокомплексов значительно меньше плотности раствора, поэтому они всплывают в верхнюю часть аппарата, образуя устойчивый пенный слой. Для образования соединений с низкой степенью растворимости в очищаемый сток добавля-

Using the electroflotator with pH electrocorrector makes possible to remove 95-99% of dispersed particles and organic pollutants at treatment time of about 10 minutes. At the same time the residual concentration of metal compounds is 0.5-5 mg/l, which is explained by insufficient low hydroxides solubility. That is why for removing metal down to a lower concentration (0.05-0.01 mg/l), it is suggested to treat water in Module for Tertiary Treatment (MTT) developed by us. The module operates on the basis of adhesion of pollutants particles to highly dispersed bubbles of electrolytic gases formed during electrolysis of water. The density of the flotocomplexes formed is considerably lower than that of the solution, that is why they float up to the upper part of the unit to form stable layer. Reagent containing phosphate ions is added for the formation of compounds with low solubility

ется реагент, содержащий фосфат-ионы, при этом происходит образование более труднорастворимого фосфата металла, чем гидроксид. В таблице 2 представлены характеристики модуля МГО

product in the effluent being treated. As a result of this, metal phosphate less soluble than its hydroxide is formed. Characteristics of MTT are presented in table 2.

ТАБЛИЦА 2. Техническая характеристика модуля МГО

Производительность	10 м ³ /ч
Затраты электроэнергии	1-2 кВт.ч/м ³
Исходная концентрация ИТМ	1-20 мг/л
Остаточная концентрация ИТМ	0,05-0,01 мг/л
Расход реагентов	1-5 г/м ³
Требуемая производственная площадь	10-15 м ²

TABLE 2. Technical characteristics of MTT.

Capacity	10 m ³ /hr
Energy consumption	1-2 kW.hr/m ³
Initial HMI concentration	1-20 mg/l
Residual HMI concentration	0,05-0,01 mg/l
Reagents consumption	1-5 g/m ³
Required production areas	10-15 m ²

Использование нерастворимых анодов из титана с оксидным депассивирующим покрытием обеспечивает высокое качество очистки и не приводит к вторичному загрязнению воды. Модуль глубокой очистки сточных вод удостоен Золотой и Серебрянной медалями ВВЦ (ВДНХ).

Для обезвреживания сточных вод, содержащих Cr(VI), разработана технология, включающая два подхода: восстановление Cr(VI) до Cr(III) с последующим отделением Cr(OH)₃ электрофлотацией, а также извлечение Cr(VI) без восстановления в смесях с другими катионами.

Положительная разработка технологических решений, связанных с уменьшением содержания Ni, Zn, Cr, Cu, Ca, Fe, Mg, а также жиров, масел позволила использовать МГО на стадии подготовки воды для ее обессоливания с целью возврата в технологический цикл. Одним из перспективных методов обессоливания является электродиализ. Для практической реализации был проведен ряд лабораторных и опытно-промышленных испытаний по электродиализному обессоливанию промышленных

The use of insoluble titanium anodes with oxide depassivation coatings ensures high treatment quality and does not cause secondary water contamination.

The module for tertiary waste waters treatment was awarded the Gold and Silver Medals of the All-Russian Exhibition Centre (former VDNH).

For the detoxification of waste waters containing Cr(VI), technology proposing two approaches was developed. These approaches include reduction of Cr(VI) to Cr(III) with eventual separation of Cr(OH)₃ by electroflotation and Cr(VI) removal without reduction in combination with other cations.

Positive development of process solutions, which are concerned with reduction of Ni, Zn, Cr, Cu, Ca, Fe, Mg contents, as well as greases, oils made it possible to use MTT at water preparation plant for its desalination with the aim of returning it to process line. One of the prospective methods of desalination is electro dialysis. For its practical realization, series of laboratory and pilot-scale tests on electro dialysis desalination of industrial waste water were conducted. These made it possible to assess possibility of using

сточных вод, которые позволили оценить возможности применения МГО на стадии подготовки воды и электродиализа для опреснения гальваносток, выявления оптимального режима его проведения.

Экспериментальные исследования позволили разработать опытно-промышленный образец электродиализатора новой конструкции, производительностью до 1,5 м³/час, который стал основой модуля электродиализного обессоливания (МЭО). После электродиализного обессоливания общее солесодержание в дилуате по сравнению с исходным раствором снижается в среднем в 6 раз, а концентрата увеличивается в среднем в 25 раз. Объем обессоленной воды составляет 97%, концентрата - 3%. Значение pH исходного раствора может быть снижено в дилуате на 3-4 единицы. Солесодержание обессоленной воды составляет 50 мг/л и ее можно использовать в гальваническом производстве при промывке деталей и приготовлении растворов и электролитов.

Предложено два основных направления использования флотоконцентратов на основе индивидуальных гидроксидов меди, никеля, цинка, кадмия, полученных при обработке на модуле БЭМ. Первое направление связано с использованием гидроксидов в качестве сернокислых и хлористых солей за счет их растворения в кислотах, образующихся в анодной камере электрокорректора. Второе направление связано с переработкой на компактный металл. Процесс сводится к растворению гидроксидов в H₂SO₄ и электроэкстракции Cu, Ni, Zn, Cd на катоде в электролизере с нерастворимым анодом при оптимальной концентрации Me²⁺ и кислотности среды. Корректировка раствора осуществляется флотоконцентратом в виде Me(OH)₂.

Флотошлам, извлекаемый в процессе электрофлотационной очистки сточных вод на модуле МГО, содержит смесь не менее пяти компонентов гидроксидов, фосфатов и карбонатов металлов Cu, Ni, Zn, Cr, Al, Ca, Mg. В отличие от осадков, образуемых в отстойниках, флотоконцентрат значительно менее влажный, влажность 92-95% (в отстойниках 98-99%). Его фильтруемость в 4-5 раз выше, чем осадков и составляет 4,6-4,8 кг/м³.ч. Объем осадка до 0.05%, тогда как при реагентной обработке - до

MTT at the water preparation plant and electrodiagnosis for desalinating electroplating effluents knowing optimum operation condition.

Experimental investigation conducted made it possible to develop industrial pilot-scale model of newly designed electrodialyzer with a capacity of up to 1.5 m³/hr, which has become a basis for Module of Electrodiagnosis Desalination (MED). After electrodiagnosis desalination, total salt content in the diluate as compared to the initial solution is reduced by 6 times, while concentrates rises by 25 times. Volume of desalinated water was 97%, while concentrate - 3%. pH value of the initial solution may be reduced in diluate by 3-4 units. The salt content of the desalinated water is 50 mg/l and it can be used in electroplating production in workpiece swill and, solutions and electrolytes preparation.

Two main areas of applying flocculates based on individual copper, nickel, zinc, cadmium, obtained from treatment in the NEM are suggested.

The first area deals with the use of hydroxides as sulfate and chloride salts by dissolving them in acids, formed in the anode chamber of the pH electrocorrector. The second is connected with processing to obtain compact metal. The process proceeds by dissolving the hydroxides in H₂SO₄ and electroextraction of Cu, Ni, Zn, Cd on the cathode in electrolyzer with insoluble anode at optimum Me²⁺ concentration and acidity of the medium. Solution adjustment is done using Me(OH)₂ flocculate

Flocculants being removed in the electroflotation process for waste water treatment in the MTT contains mixture not less than five components of Cu, Ni, Zn, Cr, Al, Ca, Mg hydroxides, phosphates and carbonates. Precipitates obtained in settling tanks differ from the flocculate in that it has less humidity (92-95%) than precipitates in the settling tanks (humidity 98-99%). Its flotability is 4-5 times higher than precipitates and is 4.6-4.8 kg/m³.hr. The precipitate volume is up to 0.05%, of reagent treatment

10% от объема очищаемых стоков. Область использования таких осадков - керамика, глазурь, пигменты, стройматериалы.

Авторами разработаны также: технология электрофлотационной очистки сточных вод гальванических производств от жиров, масел, ПАВ и регенерации растворов щелочного обезжиривания. При этом степень извлечения дисперсных органических загрязнителей составляет 90-95%, а затраты электроэнергии до 0,2 кВт.ч/м³;

-технология обезвреживания промывных вод и концентрированных растворов проявления и снятия фоторезиста с возвратом NaOH и воды. Установка позволяет извлекать дисперсную часть фоторезиста (исходное ХПК до 3000 мг O₂/л, pH=10-11) после обработки в электрофлотаторе с электрокорректором pH при pH=3-4 до остаточных значений 100-200 мг O₂/л.

-технология очистки сточных вод от ионов Al³⁺ и AlO₂⁻ и регенерации растворов щелочного травления алюминия с возвратом NaOH и извлечением Al(OH)₃. Технология обеспечивает извлечение алюминия на 98-99%, возврат NaOH - 90-95%, расход электроэнергии 30-35 кВт ч на 1 кг NaOH.

Разработанные технические решения использованы в виде технологической части проектов при выполнении проектов станций очистки гальванических цехов такими проектными институтами как МГПИ, ГСПИ-8, СанТехНИИПроект, СудПромПроект, Ипромаш, Гипростанок, ГипроНИИЭлектро и др. В период с 1988 по 1993 год технологии, техническая документация и установки переданы 62 промышленным предприятиям. Электрофлотационные установки сданы в эксплуатацию на 11 заводах.

Организован выпуск оборудования на заводе в РХТУ (с 1989 года), в НИИ "Импульс" (с 1990 года).

Электрофлотационный модуль и технология очистки промывных вод и регенерации щелочных растворов, содержащих фоторезист производительностью до 5 м³/ч поставлены по контракту фирме Coind (Италия).

-up to 10% from the volume effluents being treated. Area of using such precipitates include ceramics, glazes, pigments, building materials.

The technology of electroflotation removal of greases, oils, surfactants from waste waters of electroplating production and technology of recovery of degreasing solutions were also developed by the authors. Here, dispersed organic pollutants removal efficiency is 90-95%, while energy consumption is up to 0.2 kW.hr/m³;

-technology of detoxification of waste waters and concentrated developer and etching solution of photoresist with NaOH and water return. The unit makes it possible to remove dispersed part of photoresist (initial COD up to 3000 mgO₂/l, pH=10-11) after treatment in the electroflotator with pH electrocorrector at pH = 3-4 down to residual values of 100-200 mgO₂/l;

-technology of removing Al³⁺ and AlO₂⁻ ions from waste waters and alkaline aluminium etching solutions recovery with NaOH return and Al(OH)₃ removal. The technology ensures 98-99% aluminium removal, 90-95% NaOH return, energy consumption - 30-35 kW.hr/kg of NaOH.

The developed technical solutions are used as a technological part of projects when executing projects at treatment plant of electroplating shops by such project institutes like "MGAI", "GSPI-8", "SanTechNIIProekt", "SudPromProekt", "Iprommash", "Giprostanok", "GiproNIIElectro" et.c. Between the period of 1988-1993, technologies, technical documentation and units were sold to 62 industrial enterprises. The electroflotation units were transferred to 11 plants for operation.

The units are being manufactured at MUCHT plant (since 1989) and in "Impuls" Research Institute (since 1990).

The electroflotation module and technology for treating waste waters and recovery of alkaline solutions containing photoresist with a capacity of up to 5 м³/hr were sold by contract to Coind Company (Italy).

*Красавин А.П., д.т.н.,
чл.-корр. АТН РФ
Харионовский А.А., к.т.н.,
Советник АТН РФ
Подвинцев А.Д., к.т.н.,
доцент
Баньковская В.М., к.т.н.,
Советник АТН РФ
Институт «ВНИИОСуголь»*

ТЕЗИСЫ

Производственная деятельность угольных предприятий России связана с потреблением воды из природных источников для технических, питьевых и хозяйственно-бытовых целей в количестве 1,7 куб.м на 1 т добываемого угля, откачкой на дневную поверхность 3,3 м³/т загрязненных шахтных, карьерных и дренажных вод, очисткой и сбросом в водные объекты 3,8 м³/т сточных вод. Это вызывает негативное воздействие на состояние водных ресурсов и проявляется в нарушении гидрогеологического режима, истощении запасов и загрязнение подземных вод, обезвоживании и засолении почв, снижении продуктивности сельскохозяйственных угодий на прилегающих территориях заболачивании подработанных участков поверхности земли, загрязнении водных объектов при сбросе неочищенных или недостаточно очищенных сточных вод.

Основным направлением рационального использования и охраны водных ресурсов является осуществление комплекса технических мероприятий по снижению объемов дренажных вод, откачиваемых при предварительном осушении, сокращению водопритоков в горные выработки шахт и разрезов, снижению степени их загрязнения, водохозяйственной рекультивации техногенных участков, регулированию водного режима на отработанных территориях, расширению применения оборотных и замкнутых систем водоснабжения, более широкому использованию шахтных, карьерных и дренажных вод для производственных нужд предприятий угольной и других отраслей промышленности, эффективной очистке загрязненных сточных вод перед сбросом в водные объекты.

*Krasavin A.P., doct.sc.(techn.),
corresponding member of ATS of RF
Kharionovsky A.A., cand.sc.(tech.),
Counsellor of ATS of RF
Podvintsev A.D., cand.sc.(techn.),
assistant professor
Ban'kovskaya V.M., cand.sc.(techn.),
Counsellor of ATS of PF,
Institute «VNIIOSugar»*

ABSTRACTS

The production activity of coal enterprises of Russia is connected with water consumption from natural sources for technical, domestic and potable needs in quantity - 1,7 m³ per 1 t of produced coal, pumping out to the surface of 3,3 m³/t of contaminated mine, quarry and drainage waters, treatment and discharge to water bodies of 3,8 m³/t of waste waters. It provokes an adverse impact at the water resources state and is revealed in hydrogeological regime disturbance, depletion of resources and underground water pollution, dewatering and salinization of soils, reduction of productivity of agricultural lands at the adjacent territories, logging of underworked areas of land surface, pollution of water bodies under the discharge of crude and insufficiently treated waste waters.

The main direction of water resource conservation is the implementation of the complex of technical measures on the decreasing of volumes of drainage waters pumped out under preliminary dewatering, reduction of water inflows to mine and open cut workings, lowering of their contamination level, water economy recultivation of technogenic areas, water regime regulation at worked-out territories, increasing of the use of recirculated and closed water supply systems, wider usage of mine, quarry and drainage waters for production needs of enterprises of coal and other branches of the industry, efficient treatment of contaminated waste waters prior to their discharge to water bodies.

Мероприятия по охране подземных вод от истощения и загрязнения включают применение полной или частичной закладки выработанного пространства, рациональных систем предварительного осушения, противодиффузионных завес, обратной закачки дренажных, очищенных шахтных и карьерных вод в водоносные горизонты через инфильтрационные бассейны или нагнетательные скважины.

С целью улучшения качества очистки сточных вод, повышения технико-экономических показателей работы водоочистных сооружений институтом «ВНИИОСуголь» разработан и проверен в промышленных условиях ряд прогрессивных технологий, основанных на использовании новых органических флокулянтов, новых методов очистки и типов сооружений и устройств. Установлено, что в зависимости от качественного состава кислых и железосодержащих шахтных вод, вида нейтрализующего реагента и технологии осветления воды, образующийся в процессе очистки осадок может быть использован для получения термостойкого железоокисного пигмента, коагулянта, сорбента и различных строительных материалов. По рекомендациям института на шахте «Октябрьская-Южная» в Ростовской области строится первая в стране промышленная станция деминерализации по мембранной технологии, разработанной совместно с западногерманской фирмой «Пройссаг».

На основе проведенных исследований институтом «ВНИИОСуголь» разработана автоматизированная система управления очистными сооружениями шахтных вод, обеспечивающая повышение эффективности очистки за счет оптимизации технологических процессов, повышение культуры производства и экономию эксплуатационных затрат.

Угольная промышленность России имеет в своем составе 350 предприятий по добыче и переработке угля и относится к числу водоемких отраслей народного хозяйства. Удельное потребление воды из водных источников на собственные нужды, включая используемые на нужды производства шахтные, карьерные и дренажные воды, составляет 1,7 куб.м на 1 т добываемого угля, из которого 52% используется в коммунальном

Measures on the underground water conservation from depletion and pollution include the utilization of a full or partial filling of worked-out space, rational systems of preliminary dewatering, antifiltration curtains, reverse injection of drainage, purified mine and quarry waters to water - bearing horizons through infiltration basins or injection wells.

With a view to improve waste water treatment quality and to increase technical-and-economic indices of water treatment works operation a row of progressive technologies, based on the use of new organic flocculants, new methods of treatment and types of facilities and apparatus, has been developed by the institute «VNIIOSugar» and tested in plant conditions. It has been ascertained that depending on the qualitative composition of acid and ironcontaining mine waters, the kind of a neutralizing reagent and water clarification technology, the sludge being formed during the treatment process can be used to produce a thermostable ironoxide pigment, coagulant, sorbent and various constructional materials. Upon the recommendations of the institute at the mine «Oktyabrskaya-Yuzhnaya» in Rostov region the first in the country commercial demineralization station on membrane technology, developed together with the German firm «PROISSAG» is being built.

On the basis of conducted studies it has been developed by the institute «VNIIOSugar» an automated system of mine water treatment works control, providing for the increasing of treatment efficiency at the cost of technological process optimization, improvement of production standards and economy of operating costs.

The coal industry of Russia has in its content 350 coal production and processing enterprises and falls under the number of water-retaining branches of the national economy. Specific water consumption from water sources for own needs, including being used for production needs mine, quarry and drainage waters, totals 1,7 m³ per 1 t of produced coal, of which 52% is used in municipal services, 32% - at mines, 6% - at open cuts, 10% -

хозяйстве, 32% – на шахтах, 6% – на разрезах, 10% – на обогатительных и других предприятиях. Удельные показатели расхода воды на единицу продукции составляют для подземной добычи 0,61, для открытой добычи 0,15, для переработки угля 0,086 м³/т.

Кроме того, одновременно с добычей угля на дневную поверхность откачивается 3,3 куб.м. подземных вод. Попутно забираемая вода частично (10% от общего объема) используется на производственные нужды предприятий и в сельском хозяйстве. Основной объем ее сбрасывается в водные объекты после предварительной очистки, а в отдельных случаях – без очистки.

Ожидается, что показатели удельного водопотребления и водоотведения в ближайшем будущем существенно не изменятся. Некоторое их снижение возможно за счет увеличения доли добычи угля открытым способом, характеризующимся меньшими величинами расхода и сброса воды в расчете на 1 т добываемого угля по сравнению с подземным способом.

В соответствии со сложившейся спецификой производства основными направлениями рационального использования и охраны водных ресурсов в угольной промышленности приняты следующие: снижение притоков подземных и поверхностных вод в горные выработки шахт и разрезов, расширение применения оборотных и замкнутых систем водоснабжения на предприятиях, более широкое использование шахтных, карьерных и дренажных вод для собственных нужд предприятий и потребностей смежных отраслей промышленности, эффективная очистка сточных вод от загрязнений и вредных примесей до безопасных уровней перед сбросом их в водные объекты.

В перспективе потребность воды на производственные нужды может полностью обеспечиваться за счет попутно добываемой воды, а доля ее использования увеличится с 10 до 20%.

Известно, что функционирование предприятий угольной промышленности вызывает неизбежные изменения гидрогеологических условий в районах открытой и подземной добычи угля. Указанные изменения проявляются в загрязнении подземных вод, истощении их запасов, заболачивании подработанных

at concentration and other enterprises. Specific indices of water consumption per production unit make up 0,61 m³/t for underground mining, 0,15 m³/t for open mining, 0,086 m³/t for coal processing.

Besides, simultaneously with coal mining 3,3 m³ of underground waters are pumped out to the surface. Source water is in part (10% of the total volume) used for production needs of enterprises and in agriculture.

Its basic volume is discharged into water bodies after the preliminary treatment and in separate cases – without treatment. It is expected that indices of specific water consumption and water diversion in the nearest future would not be essentially changed. Their certain reduction is possible at the cost of increasing of the share of coal open mining, being characterized by smaller values of water consumption and drainage in account per 1t of produced coal in comparison with underground mining.

In compliance with the formed specific character of the production there have been adopted the following basic trends of water resources conservation in the coal industry: reduction of underground and surface water inflows to underground and open workings, expansion of application of recirculated and closed water systems at enterprises, wider usage of mine, quarry and drainage water for own needs of enterprises and requirements of adjacent branches of the industry, effective waste water treatment from pollutants and harmful impurities to safe levels prior to their discharge to water bodies.

In prospect the water demand for production needs can be completely provided at the cost of incidentally-recovering water, and share of its utilization will be increased from 10 to 20%.

It is known that functioning of coal industry enterprises causes inevitable changes of hydrogeological conditions in regions of open and underground coal mining.

The indicated changes are revealed in underground water pollution, depletion of their resources, water-logging of underworked terri-

ных территорий, обезвоживании и засолении почв, что приносит ущерб народному хозяйству и приводит к необходимости разработки и реализации специальных защитных мероприятий.

Учитывая важность этой проблемы, Научно-исследовательским институтом охраны окружающей среды в угольной промышленности (ВНИИОСуголь) проведены комплексные исследования режима подземных вод в зонах горных разработок, включающие проведение режимных наблюдений за уровнем и химическим составом воды, анализ их качественного состава, исследования водно-физических и химических свойств углевещущих пород.

Оценка качественного состава подземных вод выполнена путем сравнения фоновых концентраций химических элементов до начала отработки месторождения и в период его эксплуатации. В отдельных случаях сравнение произведено с допустимыми концентрациями, нормируемыми ГОСТом 2874-82 «Вода питьевая».

В результате проведения полевых, лабораторных и аналитических исследований установлены основные критерии влияния шахт и разрезов на подземные воды, определены отрицательные последствия этого влияния для народного хозяйства, дана оценка вызываемого ими ущерба и разработаны предложения по сокращению водопритоков в горные выработки, водохозяйственной рекультивации техногенных участков, регулированию водного режима на отработанных территориях.

Отсутствие единых нормативных документов по определению ущерба народному хозяйству от истощения и загрязнения подземных вод затрудняет оценку масштабов воздействия угледобывающих предприятий на подземную гидросферу и препятствует принятию обоснованных экологических решений. Исходя из этого, одной из главных задач в области охраны подземных вод является разработка единой нормативно-методической базы, позволяющей однозначно устанавливать допустимую нагрузку на подземные воды и оценивать негативные последствия нарушения гидрогеологического режима для народного хозяйства.

teries, dewatering and salinization of soils, that damages the national economy and leads to the necessity of development and realization of special protective measures.

Taking into account the significance of this problem, the Institute for scientific research and development on environmental protection in coal industry (VNIIOСugol) has conducted complex studies of the underground water regime of the areas of mine workings, including carrying out of regime observations for the level and chemical composition of water, analysis of its qualitative composition, research into water-physical and chemical properties of coal-measure rocks.

The assessment of qualitative composition of underground water has been done by comparison of chemical elements background concentrations prior to the beginning of the deposit working-out and during its exploitation. In separate cases a comparison has been conducted with permissible concentrations of ingredients, being standardized by GOST 2874-82 «Drinking Water»

As a result of carrying out of field, laboratory and analytical studies there have been set the main criteria of mine and opencast impact on underground waters, determined the negative consequences of the impact for the national economy, given the evaluation of the damage caused by them and developed proposals for the reduction of water inflows to mine workings, water management recultivation of technogenic areas, regulation of water regime at worked out territories.

Deficiency of unified normative documents on the determination of national economy damage, caused by the exhaustion and pollution of underground waters makes difficult the evaluation of impact scales of coal mining enterprises to the underground hydrosphere and prevents the acceptance of valid ecological decisions. Hence, one of the main objects in the sphere of underground water conservation is the development of the unified normative-methodic basis, permitting to determine uniquely the permissible load on underground waters and to evaluate negative consequences of the hydrogeological regime disturbance for the national economy.

В связи с отработкой промышленных запасов в ряде угольных регионов важное значение приобретает проблема изменения гидрогеологического режима при закрытии и мокрой ликвидации (затоплении) шахт. На наш взгляд, негативные последствия затопления шахт в отношении загрязнения подземных вод намного серьезнее, чем при эксплуатации предприятий.

При затоплении шахт наблюдается интенсивная циркуляция подземных вод по затопленным горным выработкам и деформированным породам надугольной толщи, в результате которой интенсифицируются процессы выщелачивания и происходит загрязнение подземных вод. Однако механизм этих явлений изучен недостаточно.

Проблема сохранения запасов пресных вод питьевого качества и водоснабжения в угледобывающих районах обуславливает необходимость тщательного изучения процессов формирования гидрогеологического режима на отработанных и затопленных шахтах, особенно в Подмосковном и Кизеловском угольных бассейнах. Для успешного решения этой задачи требуется организация систематического контроля за состоянием подземных вод и за их пределами с целью ограничения негативного воздействия до пределов, не вызывающих необратимых изменений в природной среде.

В результате многолетних исследований институтом «ВНИИОСуголь» разработан комплекс мероприятий по охране подземных вод от истощения и загрязнения, включающих применение противодиффузионных завес для ограждения угольных разрезов от притоков подземных и поверхностных вод и создание искусственных гидравлических водоразделов путем закачки в дренируемый водоносный горизонт попутно извлекаемых шахтных (карьерных) вод, а также для восполнения запасов подземных водоносных горизонтов. Применение перечисленных способов наиболее перспективно на разрезах «Березовский», «Бородинский» и «Назаровский» (Красноярский край), «Мугунский» и «Тигнинский» (Восточная Сибирь). Осуществление этих мероприятий позволит сохранить запасы и качество подземных вод, создаст благоприятные условия для сельскохозяйственного использования прилегающих к горным выработкам земель, увеличит подземный и речной сток на нарушенных территориях.

In connection with the working-out of industrial resources in some coal regions the problem of hydrogeological regime change under the shut-down and wet abandonment (flooding) of mines acquires the main significance. To our mind negative consequences of mine flooding, relative to the underground water pollution, are more serious than under the exploitation of enterprises.

Under mine flooding it is observed the intensive circulation of underground waters along the flooded mine workings and deformed rocks of the overcoal mass, in result of which leaching processes are intensified and underground water pollution occurs. However the mechanism of these phenomena has been studied insufficiently.

The problem of conservation of drinking quality fresh water resources and water supply in coal mining regions conditions the necessity of careful studying of hydrogeological regime formation process at worked out and flooded mines, especially in Submoscow and Kizel coal basins. For successful solution of the problem there is a necessity in the organization of systematic control for the underground water state at the territory of mine (quarry) fields and beyond their boundaries with the aim of adverse impact restriction up to the limits, not causing unreversible changes in the natural environment.

Due to the long-term research the institute «VNIIOSugar» has developed a complex of measures for underground water conservation from exhaustion and contamination, including the use of antifiltration curtains for enclosure of coal open cuts of underground and surface water inflow and formation of artificial hydraulic watersheds by pumping in of incidentally-extracted mine (quarry) waters into the drainage water-bearing horizon and also replenishment of underground water-bearing horizons. Utilization of the said means is the more so perspective at the open cuts «Beryozovsky», «Borodinsky» and «Nazarovsky» (Krasnoyarsk region), «Mugunsky» and «Tigninsky» (Eastern Siberia). Realization of these measures will allow to conserve the resources and quality of underground waters, form favourable conditions for an agricultural usage of lands, adjoining mine workings, increase the underground and river drainage at disturbed territories.

Исследованиями установлено, что основными загрязняющими ингредиентами шахтных и карьерных вод являются взвешенные вещества, нефтепродукты, минеральные соли, соли железа и алюминия, различного рода бактерии. Для удаления техногенных загрязнений применяются механические способы (отстаивание, фильтрование) и физико-химические способы (обработка коагулянтами и флокулянтами, нейтрализующими и хлорсодержащими реагентами с последующим отстаиванием, осветлением в слое взвешенного осадка и фильтрованием, сорбция и др.). Применяемые физико-химические методы, сооружения аппараты позволяют достаточно эффективно очищать нейтральные и кислые шахтные воды от взвешенных веществ, нефтепродуктов и бактериальных загрязнений и обеспечивают их сброс в водные объекты с соблюдением установленных экологических нормативов. Механические методы очистки имеют, как правило, более низкую эффективность, а качество очищенных шахтных и карьерных вод в некоторых случаях не соответствует действующим нормам. В настоящее время разработаны, испытаны и получили промышленное распространение современные типы сооружений и устройств: тонкослойные отстойники и осветлители со взвешенным слоем осадка для очистки воды, фильтры-сгустители и фильтр-прессы для обработки осадка, а также новые органические флокулянты для интенсификации процессов водоочистки.

Наряду с этим, институтом «ВНИИОСуголь» разработан ряд новых технологий и технических средств для глубокой очистки шахтных и карьерных вод от взвешенных веществ, нефтепродуктов, солей железа и алюминия, бактериальных загрязнений. К ним относятся:

- технология очистки с использованием искусственных фильтрующих массивов (ИФМ);
- технология биологической очистки шахтных вод на основе промышленного культивирования макрофитов;
- технология одноступенчатой очистки с использованием фильтров с восходящим потоком;
- безотходная технология очистки кислых и железосодержащих шахтных вод.

Технология очистки с использованием ИФМ основана на фильтровании воды через специальные массивы (дамбы), сооружаемые

During the investigations it has been determined that the main ingredients of mine and quarry waters are suspended solids, oil products, mineral salts, iron and aluminium salts, different bacteria. For the removal of technogenic contaminations mechanical methods (settling, filtration) and physico-chemical methods (treatment by coagulants and flocculants, neutralizing and chlorine-containing reagents with a subsequent settling, clarification in the layer of suspended sludge and filtration, sorption and others) are used. The applicable physico-chemical methods, facilities and apparatus permit to treat rather effectively neutral and acid mine waters from suspended solids, oil products and bacterial contaminations and ensure their discharge to water bodies under the observance of stated ecological normals. The mechanical methods of treatment, as a rule, are less effective, and the quality of treated mine and quarry waters in some cases does not comply with the active norms. At present modern types of facilities and apparatus have been developed, tested and widely practised in industry: thin-layer settling tanks and sludge blanket clarifiers for water treatment, filter thickeners and press filters for sludge treatment, and also new organic flocculants for water treatment process intensification.

Along with this the institute «VNIIOСugol» has developed a number of new technologies and technical means for mine and quarry water deep treatment from suspended solids, oil products, salts of iron and aluminium, bacterial contaminations. They are:

- treatment technology with the use of artificial filter mass (AFM);
- mine water biological treatment technology on the basis of industrial macrophyte cultivation;
- one-stage treatment technology with the use of upward flow filters;
- nonwaste technology of acid and ironcontaining mine water treatment.

The treatment technology with the use of AFM is based on water filtration through special mass (dams) constructed from dense unsod-

из плотных неразмокаемых, стойких к химическому воздействию и выветриванию вскрышных пород. Укладка и уплотнение пород производится с соблюдением определенной технологии, что обеспечивает устойчивость всего сооружения с учетом действия фильтрационного потока очищаемой воды. В процессе фильтрования происходит удаление из воды взвешенных веществ и нефтепродуктов, снижается содержание других загрязнений. ИФМ могут размещаться в выработанном пространстве разрезов, на породных отвалах или за их пределами. Основное преимущество технологии заключается в небольших капитальных и эксплуатационных затратах. Сооружение ИФМ может быть выполнено с использованием имеющейся на разрезах горной техники и частично совмещено с производством вскрышных работ и отвалообразованием.

Технология прошла промышленную проверку и широко применяется в Кузбассе. Технология очистки на основе промышленного культивирования макрофитов предполагает использование естественных биологических процессов. Очищаемая вода последовательно проходит три ступени очистки: пруд-отстойник, ботаническую площадку и биофильтратор.

На первой ступени за счет седиментации удаляется основная масса взвешенных веществ, на второй и третьей ступени очистка происходит, главным образом, за счет комплекса макрофитов, включающего высшие водные и прибрежно-водные растения, харовые и нитчатые зеленые водоросли. Технология испытана на шахтах Челябинского угольного бассейна и обеспечивает высокую степень очистки от взвешенных веществ и нефтепродуктов. Преимущества ее заключаются в возможности использования для размещения очистных сооружений существующих систем отвода шахтных и карьерных вод, заболоченных участков местности, а также в простоте строительства и эксплуатации, низких затратах.

Особенность технологии очистки с использованием фильтров с восходящим потоком заключается в ограничении исходного содержания взвешенных веществ (не более 200 мг/куб.дм) в поступающей воде, а также недопустимости высоких пиковых концентраций этих загрязнений. Интенсификация процесса очистки достигается применением флокулянта и заканчивается получением

ден overburden rocks, resistant to chemical impact and weathering. Placing and packing of rocks is fulfilled under the observance of a special technology that ensures the stability of the whole construction with regard to the action of treated water filter flow. During filtration the removal of suspended solids and oil products from water occurs, content of other pollutants is decreased. AFM can be placed in a worked out space of open cuts, at spoil banks or beyond their boundaries. The main advantage of the said technology consists in rather small capital and operating costs. AFM construction can be carried out with the use of mining machinery being at open cuts and partly coincided with the fulfilling of overburden operations and spoil bank formation. The technology has been passed through the industrial test and is widely used in Kuzbass.

The treatment technology on the basis of industrial cultivation of macrophytes supposes the usage of natural biological processes. The water being treated passes in succession three stages of treatment: settling pond, botanical ground and biofiltrator. At the first stage the basic mass of suspended solids is removed at the cost of sedimentation, at the second and third stages treatment occurs mainly at the expense of macrophyte complex, including higher aquatic and coastal-aquatic plants and algae. The technology has been tested at mines of Chelyabinsk coal basin and ensures a high degree of suspended solids and oil product removal. Its advantages consist in the possibility of use of existing systems of mine and quarry water drainage and bogged areas for treatment works placing and also in the simplicity of construction and operation, low costs.

The peculiarity of the upward flow filter technology consists in limitations of an initial content of suspended solids (not more than 200 mg/cub.dm) and oil products (not more than 1,5 mg/cub.dm) in the flowing water and also in the inadmissibility of high peak concentrations of these contaminations. The treatment process intensification is reached by flocculant use and is completed with

обезвоженного продукта. Очистные сооружения компактны, не требуют значительных площадей для их размещения. По данной технологии построены очистные сооружения на шахте «Никулинская» Подмосковского угольного бассейна.

Безотходная технология очистки кислых и железосодержащих вод включает следующие процессы: нейтрализацию воды с использованием реагентов (известняк, известняк и известняк и др.); разделение жидкой и твердой фазы седиментацией или флотацией; уплотнение, обезвоживание, подготовку к утилизации и переработку осадка с получением товарных продуктов. В зависимости от качества исходной воды, типа нейтрализующего реагента и технологии осветления воды осадок может быть использован для получения керамзита, керамической плитки, собрента, коагулянта, термостойкого железистого пигмента. Технология проверена на опытно-промышленной нейтрализационной установке в Кизеловском угольном бассейне.

Значительный вред водным объектам наносит сброс шахтных вод с минерализацией свыше 1 г/куб.дм, что характерно для условий разрабатываемых месторождений Восточного Донбасса (Ростовская область) и Челябинского угольного бассейна. Широко известные и применяемые на практике методы их обезвреживания (регулируемый сброс, пруды-накопители, пруды-испарители) не дают должного результата, особенно при минерализации свыше 2-3 г/куб.дм. В связи с этим институтом «ВНИИОСуголь» с участием ряда специализированных организаций разработана и осуществляется комплексная программа по созданию базовых технологий и оборудования для деминерализации шахтных вод, основанных на термическом, электродиализном и обратноосмотическом методах. Первая промышленная станция деминерализации шахтных вод, разработанная институтом «ВНИИОСуголь» совместно с западногерманской фирмой «Пройссаг», строится на шахте «Октябрьская-Южная» в Ростовской области.

Эффективность технологического процесса очистки шахтных и карьерных вод может быть значительно повышена путем автоматизации управления работой технологического оборудования. На основе анализа работы крупных очистных сооружений шахтных вод угольных предприятий Кузбасса, Сахалина и

dewatered product receipt. Treatment works are compact, don't require large areas for their placing. According to this technology there has been built a treatment plant at mine «Nikulinskaya» in Submoscow coal basin.

The nonwaste technology of acid and ironcontaining waters treatment includes the following processes: water neutralization by reagents (lime, limestone and lime and others); liquid-solid separation by sedimentation and flotation; packing, dewatering, preparation for utilization and sludge processing with commodity products receiving. Depending on the quality of initial water, type of a neutralizing reagent and water clarification technology the sludge can be used for production of expanded clay aggregate, ceramic tile, sorbent, coagulant, thermostable ironoxide pigment. The technology has been tested at the pilot-industrial neutralization plant in Kizel coal basin.

Mine water discharge with mineralization more than 1 g/cub.dm, that is typical for conditions of working deposits of Eastern Donbass (Rostov region) and Chelyabinsk coal basin causes substantial harm to water bodies. Widely used and feasible methods of mine water disinfection (regulated discharge, storage ponds, evaporation ponds) don't give the proper result, particularly under the mineralization more than 2-3 g/cub.dm. In the connection with, by the institute «VNIIOSugar» with the assistance of a row of specialized organizations it has been developed and is realized a complex program on production of basis technologies and equipment for mine water demineralization, based on thermal, electrodiolysis and reverse osmosis methods. The first commercial mine water demineralization station, developed by the institute «VNIIOSugar» together with the German firm «PROISSAG», is being built at the mine «Oktyabrskaya-Yuzhnaya» in Rostov region.

The efficiency of the technological process of mine and quarry water treatment can be considerably increased by management automatization of technological equipment operation. Based upon the analysis of the operation of large mine water treatment works of coal enterprises in Kuzbass, Sakhalin and Primorsk

Приморского края институтом «ВНИИОСуголь» разработана автоматизированная система управления технологическим процессом очистки сточных вод от взвешенных веществ шахты № 5/6 АО «Прокопьевскуголь».

Автоматизация управления процессом очистки обеспечивается за счет выполнения системой АСУТП в автоматическом режиме следующих функций:

- контроль основных параметров технологического процесса, оказывающих заметное влияние на качество очищенной воды;
- многофакторное регулирование подачи растворов коагулянтов и флокулянтов, отвечающее условиям оптимизации;
- контроль состояния и режима работы исполнительных механизмов;
- управление работой осветлителей со взвешенным слоем и выпуском осадка (по временному регламенту или по требованию);
- управление процессами фильтрования и регенерации фильтров;
- управление подачей шахтной воды на очистку и очищенной воды потребителям;
- сигнализация о неисправности технологического и электрического оборудования.

Система АСУТП работает в соответствии с разработанной программой, хранящейся в памяти вычислительного комплекса, который состоит из регулирующих микропроцессорных контроллеров типа «Ремиконт», «Ломиконт», «Микродат» и им аналогичных. Количество микропроцессорных контроллеров определяется производительностью очистных сооружений и составом технологического оборудования.

В состав системы АСУТП входит автоматический 10-канальный анализатор концентрации взвешенных веществ в шахтной воде, разработанный совместно с НПО «Парма» (г.Пермь). Анализатор выполнен в виде комплекса фотодатчиков струйного типа и электронного блока со встроенным микропроцессором и цифровым табло. Для связи с системой анализатор имеет аналоговые и цифровые выходы. Диапазон измерения концентрации взвешенных веществ находится в пределах от 0,5 до 2000 мг/куб.дм.

Внедрение автоматизированной системы управления обеспечивает повышение эффективности технологии очистки шахтной воды

Territory by the institute «VNIIOSugar» it has been developed an automated system of technological process control of waste water treatment from suspended solids at the mine № 5/6 of the joint-stock company «Prokop'evskugol».

Management automatization of a treatment process is ensured through carrying out the following functions by the system ACSTP in the automated regime:

- control of technological process main parameters, having a visible effect on the purified water quality;
- multifactor regulation of coagulant and flocculant solution feeding, corresponding to optimization conditions;
- control of the state and operation regime of actuating mechanisms;
- operation control of sludge blanket clarifiers and sludge release (according to temporal order or at the request);
- control of filtration and filter regeneration processes;
- control of mine water feeding to treatment and purified water to consumers;
- technological and electric equipment failure alarm.

The system ACSTP operates in accordance with the developed program being stored in the memory of computation center, consisted of regulated microprocessor controllers of «Remicont», «Lomicont», «Microdat» type and the analogous. The quantity of microprocessor controllers is determined by treatment works efficiency and technological equipment state.

The automatic 10-channel analyzer of suspended solids concentration in mine water, developed with the assistance of SPA «PARMA» (Perm), is included into the system ACSTP. The analyzer is made in the form of a complex of jet type photosensors and an electron block with built-in microprocessor and digital panel. For the connection with the system the analyzer has analog and digital outputs. Measurement range of suspended solids concentration is in the limits from 0,5 to 2000 mg/cub.dm.

The automatic control system introduction provides an increasing of mine water treatment efficiency at the cost of technological process

за счет ведения технологического процесса в оптимальном режиме и улучшения информативности о работе очистных сооружений в целом.

Рассмотренный круг актуальных вопросов, связанных с охраной и использованием водных ресурсов в угольных регионах России, естественно, не охватывает в полной мере всего многообразия реализуемых на практике направлений научно-технического прогресса в этой области. Вместе с тем предложенные методы и технические средства создают надежные предпосылки для дальнейшего повышения технико-экономического уровня природопользования при разработке угольных месторождений открытым и подземным способами, особенно в районах размещения крупномасштабных промышленных производств.

management in an optimal regime and improvement of treatment works operation informativity on the whole.

The considered class of urgent problems, connected with water resources conservation in coal regions of Russia, of course, does not spread all over the whole variety of directions of scientific-research progress in this sphere, being realized in practice. At the same time the proposed methods and technical measures create reliable prerequisites for further rise of nature management technical-and-economic level under the working out of deposits by open pit and underground methods, especially in the regions of large-scale industrial production allocation.

*Автор: Ласков Ю.М., доктор технических наук, профессор.
(Московский Государственный Строительный Университет)*

*Author: Laskov J.M. Doctor of sciences, full professor.
(Moscow State University of Civil Engineering)*

Работы направлены не только на создание комплексных схем очистки воды и обработки осадка, но и на разработку отдельных сооружений. Особое внимание было обращено на разработку рационального использования воды в производстве и повторно-оборотное ее использование.

Для предприятий трикотажной промышленности разработана комплексная схема очистки сточных вод и обработки флотошлака, а также ряд новых конструкций флотационных сооружений. Разработана схема водного хозяйства и очистки воды предприятий шелковой промышленности. Разработана технологическая схема локальной очистки на основе флотационных и электрохимических методов, обеспечивающих требуемое качество очистки воды.

В результате изучения технологии производства нетканых материалов разработана оптимальная технология локальной очистки сточных вод, содержащих высокомолекулярные полимерные соединения.

Разработана рациональная схема водоснабжения технологических процессов мехового производства с использованием оборотных и повторных циклов, сокращающих общее водопотребление на 40-50% без изменения качества выпускаемой продукции.

Отработана технология очистки биологически очищенных сточных вод на ультрафильтрах, которая позволяет получить техническую воду, качество которой удовлетворяет технологическим требованиям мехового производства.

Разработана комплексная схема локальной и полной биологической очистки осадков кожевенных заводов.

Для комплексного решения вопросов очистки сточных вод предприятия хлопчатобумажной промышленности разработана технология очистки сточных вод, которая предусматривает трехточное разделение сточных вод или двухпоточное, при отсутствии сернистого крашения.

Present research was aimed at the elaboration of waste water and sludges treatment schemes and at the design of corresponding treatment facilities. Particular attention at this was paid to the rational use of water in the production and to the ways of its reuse and recirculation in water supplying systems. Thus, for textile industry was proposed a complex scheme of waste water treatment and of treatment of skimmed flotated debris as well as some new designs of flotation installations. For the artificial silk manufactories a complete scheme of water supplying and waste water treatment was worked out with the technologies of local treatment on the base of flotation and electro-chemical methods, ensuring the required quality of effluent.

Technology of local treatment of waste water, containing giant-molecular polymer compounds was worked out as a result of studies of non-woven fabrics production.

For fur-processing industries a scheme of water supplying system envisages return and recirculation circuits in order to reuse waste water and decrease by 50-60% the requirements in fresh water without any harm for the quality of produced materials. For obtaining water for technical necessities quality of which satisfies requirements of fur-processing standards a method of further treatment by ultra-filtration of biologically treated effluent was recommended.

A complex scheme of local and complete biological treatment of waste water and of the resulting sludges for tanneries was also worked out and proposed. To resolve problems of waste water treatment of cotton processing industries the technology of complete treatment of rejected waters employs a three-flows lay-out of installations or a two-flows pattern if sulfuric dyeing is not used in the production.

ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОЧИСТКИ ХИМИЧЕСКИ-ЗАГРЯЗНЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД

*Лашин А.Ф.,
Кандидат технических наук,
Научно-исследовательский
и внедренческий центр
«Энергофизика»*

ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОЧИСТКИ ЭТО:

- комплексная экономия многих ресурсов;
- экологическая чистота;
- высокая производительность;
- экономия электроэнергии;
- экономия производственных площадей.

ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОЧИСТКИ ОСНОВАНА НА ИСПОЛЬЗОВАНИИ СТАБИЛЬНОЙ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЧАСТИЦЫ - ЭЛЕКТРОНА.

Параметры установки:

Тип ускорителя	-	ЭЛВ-8
Энергия электронов, МэВ	-	1.0-2.5
Максимальная мощность, кВт	-	80
Ток пучка (максимальный), мА	-	50
Производительность, м ³ /час	-	700-1500

ОСНОВЫ МЕТОДА ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Электронно-лучевая очистка водных растворов токсичных примесей осуществляется в результате воздействия ускоренных электронов с образованием продуктов радиолитического распада воды в виде активных свободных радикалов и ионов. Таковыми, например, являются: гидратированный электрон, атом водорода, гидроксильный радикал, ион-радикал кислорода, гидроперекисный радикал. Эти частицы характеризуются очень высокой реакционной способностью, поэтому процессы взаимодействия их между собой или с растворенными примесями протекают с большой скоростью.

ELECTRON BEAM TECHNOLOGY FOR THE TREATMENT OF CHEMICALLY POLLUTED WASTE WATERS

*Lashin A.F.,
Candidate of technical Science,
Research and Development Centre
«Energofizika»*

ELECTRON BEAM TREATMENT MEANS:

- combined economy of many resources;
- low environmental impact;
- high productivity;
- energy conservation;
- economy of production space.

ELECTRON BEAM TREATMENT IS BASED ON THE USE OF A STABLE ELEMENTARY PARTICLE - THE ELECTRON.

Facility specifications:

Accelerator type	-	ELV-8
Electron energy, mega electron volts	-	1.0-2.5
Maximum power, kW	-	80
Beam current (maximum), mA	-	50
Productivity, m ³ /hr.	-	700-1500

PRINCIPLES OF THE METHOD OF ELECTRON BEAM TREATMENT OF WASTE WATERS

Electron beam treatment of solutions of toxic admixtures in water is brought about as a result of the impact of accelerated electrons with the formation of products of radiolysis of water in the form of active free radicals and ions. These are, for example: hydrated electrons, hydrogen atoms, hydroxyl radicals, ion radicals of oxygen, and the hydrogen peroxide radical. These particles are characterised by a very high reactivity which is why interaction processes between them or with dissolved admixtures take place at great speed. During treatment with accelerated electrons organic compounds oxidize to form carbonic acid and water.

Органические соединения в водном растворе при обработке ускоренными электронами окисляются с образованием углекислого газа и воды.

АКТУАЛЬНОСТЬ РЕШЕНИЯ ПРОБЛЕМЫ РАЗРАБОТКИ НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Сооружения по очистке бытовых и промышленных сточных вод перегружены и не удовлетворяют санитарным нормам. Несмотря на большой арсенал методов очистки сточных вод (электрический, биохимический, сорбционный, химический, сжигание в циклонных печах и другие), практика применения этих методов в промышленности показывает, что очистные сооружения не обеспечивают очистку до требуемых санитарных норм. Причин такого положения много, из которых наиболее важные две:

- высокая стоимость очистки;
- достаточно узкий диапазон каждого метода.

ПРЕИМУЩЕСТВА ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Основным преимуществом электронно-лучевых технологий очистки по сравнению с «классическими» методами является ее универсальность. В международном регистре потенциально опасных токсичных веществ числится более 500 наименований. Электронно-лучевая технология позволяет воздействовать на большинство из них, чего нельзя сказать о других технологиях.

Энергия ускоренных электронов используется для изменения химических, физических и биологических свойств облучаемого объекта. Одновременно с разложением органических и неорганических загрязнителей, ускоряется седиментация и коагуляция, снижаются цветность и запах, происходит дезинфекция, предотвращается био-обрастание в технологических системах, что особенно важно для создания замкнутого оборотного водоснабжения с бессточными производственными циклами. Очень важным достоинством электронно-лучевой технологии является то, что помимо очистки от основных загрязнителей она уничтожает микропримеси особо токсичных веществ, на которые не действуют другие методы очистки.

THE URGENT NEED FOR A SOLUTION TO THE PROBLEM OF DEVELOPING NEW TECHNOLOGIES FOR WASTE WATER TREATMENT.

Facilities for the treatment of industrial and domestic waste waters are overloaded and do not meet sanitation standards. Despite a wide range of methods for the treatment of waste waters (electric, biochemical, sorbent, chemical, incineration in cyclonic stoves and others), the practice of applying these methods in industry has shown that the treatment facilities do not provide purification to the required standards. There are many reasons for this state of affairs, the most important being:

- the high cost of treatment;
- the rather narrow range of action of each method.

ADVANTAGES OF THE ELECTRON BEAM TECHNOLOGY

By comparison with «classical» methods the main advantage of electron beam treatment is its universality. There are more than 500 names listed in the international register of potentially dangerous toxic substances. Electron beam technology enables us to act on the majority of them, which cannot be said of other technologies.

The energy of accelerated electrons is used to change the chemical, physical and biological properties of the object being irradiated. As organic and inorganic pollutants decay, the processes of sedimentation and coagulation are accelerated, colour and smell are reduced, disinfection takes place and biological growth is prevented in technical systems, which is very important for a closed circulating water supply without waste waters. One valuable advantage of electron beam technology is the fact that apart from purification from the main pollutants it annihilates micro admixtures of particularly toxic substances which other treatment methods fail to act on.

ХАРАКТЕРИСТИКА СТОЧНЫХ ВОД
АО «АНХК»

Химически-загрязненные стоки ПО «Ангарскнефтеоргсинтез» содержат бутиловые спирты, бензины, дизельные топлива, керосины, угольные смолы, асфальтены, метанол, аммиак, фенолы суммарные и летучие, Na(2)S, NaHS, бензпирены, цианиды, роданиды, мочевины, диметилтерефталат (в зависимости от pH среды кислоты или соли малеиновой, либо фталевой кислот), диэтилгексанол, диоктилфталат, ксилолы, стирол, бензол, углеводороды нефти, ПАВы, хлориды, сульфиты, полимеры (этилен, пропилен).

CHARACTERISTICS OF THE WASTE WATERS
OF THE «ANGARSK PETROCHEMICAL
COMPANY»

The chemically polluted waste waters of the Petrochemical Association «Angarsknefteorg-sintez» contain butyl spirits, benzines, diesel fuels, kerosenes, coal-tar, asphaltenes, methanol, ammonia, total and volatile phenols, Na(2)S, NaHS, benzopyrenes, cyanides, sulphocyanides, urea, dimethylterephthalate (depending on pH of the medium, acidity or salts of maleic or phthalic acids), diethylhexanol, dioctylphthalate, xylenes, styrene, benzol, hydrocarbons of oil, surfactants, chlorides, sulphites, polymers (ethylene, propylene).

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ ОЧИСТКИ
ХИМИЧЕСКИ-ЗАГРЯЗНЕННЫХ СТОКОВ АО «АНХК»

Наименование ингредиентов	Концентрация, мг/куб.дм	
	исходная	после обработки ускоренными электронами
pH	8.9	8.3 - 8.4
нефтепродукты	3.28	1.6 - 2.0
летучие фенолы	11.6	0.16 - 1.6
аммиак	144	11.1 - 94.5
метанол	55.5	0.0 - 29.8
сероводород	0.02	0.0
ПАВ	0.13	0.04
БПК5	194	11 - 104
ХПК	340	34 - 220
ароматические углеводороды	2.06	0.0

ELECTRON BEAM EFFICIENCY IN TREATING CHEMICALLY POLLUTED WASTE WATERS
OF THE «ANGARSK PETROCHEMICAL COMPANY»

Component substances	Concentration, mg/cubic DM	
	Initial	After treatment by accelerated electrons
pH	8.9	8.3 - 8.4
oil products	3.28	1.6 - 2.0
volatile phenols	11.6	0.16 - 1.6
ammonia	144	11.1 - 94.5
methanol	55.5	0.0 - 29.8
hydrogen sulphide	0.02	0.0
surfactants	0.13	0.04
BOD 5	194	11 - 104
COD	340	34 - 220
aromatic hydrocarbons	2.06	0.0

ЭФФЕКТИВНОСТЬ БИОЛОГИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ХИМИЧЕСКИ-ЗАГРЯЗНЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД
РАЗБАВЛЕННЫХ БЫТОВЫМИ СТОКАМИ, %

Наименование игredientов	ИСХОДНАЯ		после обработки ускоренными электронами	
	1:1	1:4	1:1	1:4
нефтепродукты	40.0	25.9	73.8	97.3
летучие фенолы	98.8	99.1	96.4	98.1
аммиак	27.9	41.9	-	78.3
метанол	100		100	
ПАВ	44.4	55.6	42.9	63.6
БПК ₅	98.9	98.1		96.0
ХПК	89.5	83.1		78.7
карбамид	99.6	99.4	99.2	100
медь	8.8	56.5		69.6
железо	56.5	62.2	81.3	84.2
цинк	-	-		71.7
никель	0.0	-	71.1	75.0
п-м-ксилол	100		100	
стирол	100		100	
фосфат-ион	100		100	
ароматические углеводороды	100		100	

EFFICIENCY OF BIOLOGICAL TREATMENT OF CHEMICALLY POLLUTED WASTE WATERS
DILUTED BY DOMESTIC WASTE WATERS, %

Component substances	Initial		After electron beam treatment	
	1:1	1:4	1:1	1:4
oil products	40.0	25.9	73.8	97.3
volatile phenols	98.8	99.1	96.4	98.1
ammonia	27.9	41.9	-	78.3
methanol	100		100	
surfactants	44.4	55.6	42.9	63.6
BOD ₅	98.9	98.1		96.0
COD	89.5	83.1		78.7
carbamide	99.6	99.4	99.2	100
copper	8.8	56.5		69.6
iron	56.5	62.2	81.3	84.2
zinc	-	-		71.7
nickel	0.0	-	71.1	75.0
para-meta-xylene	100		100	
styrene	100		100	
phosphate ion	100		100	
aromatic hydrocarbons	100		100	

4

**ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВАЯ ОБРАБОТКА
ХИМИЧЕСКИ-ЗАГРЯЗНЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД
ПОЗВОЛЯЕТ:**

- снизить концентрацию вредных ингредиентов до пределов, предусмотренных на биологических очистных сооружениях;
- увеличить прозрачность химически-загрязненной воды путем удаления веществ, обуславливающих ее окраску;
- производить очистку без использования дополнительных ингредиентов. Биотестирование с использованием стерильных культур светящихся растений показало, что обработанные стоки становятся нетоксичными.

**ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВАЯ ОБРАБОТКА
ХИМИЧЕСКИ-ЗАГРЯЗНЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД:**

- оказывает положительное влияние на эффект биологической очистки (например, от нефтепродуктов, аммиака, меди, железа никеля, цинка);
- способствует биологической очистке снизить остаточные концентрации загрязняющих веществ.

**ELECTRON BEAM TREATMENT OF
CHEMICALLY POLLUTED WASTE WATERS
PERMITS:**

- a lowering of the concentration of harmful components to a point when biological methods of waste water treatment can be used effectively.
- an increase in the transparency of chemically polluted waters by the removal of substances responsible for their colouring.
- treatment without the addition of other substances. Biological testing using sterile cultures of luminescent plants showed that the treated waste waters become non-toxic.

**ELECTRON BEAM TREATMENT OF
CHEMICALLY POLLUTED WASTE WATERS:**

- has a positive influence on the effect of biological treatment (for example, purification from oil products, ammonia, copper, iron, nickel and zinc);
- assists biological treatment to lower remaining concentrations of polluting substances.

БИОЛОГИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ГОРОДСКИХ
СТОЧНЫХ ВОД
И ПЕРСПЕКТИВЫ ЕЕ РАЗВИТИЯ В
РОССИИ

*Лукиных Н.А., академик ЖКА,
профессор., д.т.н.,
АООТ "НИИ коммунального
водоснабжения и очистки воды",*

ТЕЗИСЫ

В России изучение биологических методов очистки городских сточных вод развивалось аналогично технически развитым странам Европы и США. Значительное отставание отмечается во времени их реализации. Исследования с активным илом были начаты в 1915 году, к 1922 году были получены материалы для проектирования. Первые Московские станции были построены в 1929 году Кожуховская и 1938 году Люблинская.

Наибольшее развитие в России получила очистка сточных вод с активным илом, меньшее - на биофильтрах.

Интенсивное строительство очистных сооружений развернулось в 60-70-е годы. Из общего охвата канализацией около 75% населения уровень очистки сточных вод достигает 90%, на долю биологической очистки приходится порядка 70%. Перегруженность многих очистных станций, большой приток промышленных сточных вод не позволяют достичь во многих случаях проектной эффективности очистки.

Необходимость повышения количества биомассы и аэробности системы определили разработку технологий с повышенными дозами активного ила, флотационным разделением иловой смеси и использованием взвешенных и прикрепленных культур микроорганизмов.

Недостаточно внимания уделено использованию технического кислорода. Обнадёживающие результаты получены по удалению соединений фосфора и азота. Медленно решаются вопросы ограничения приема в городские канализации промышленных сточных вод, разработки технологий и оборудования для утилизации осадка в качестве удобрения.

Анализ сложившейся обстановки, отечественного и зарубежного опыта строительства и изучения возможных путей дости-

BIOLOGICAL TREATMENT OF SEWAGE
AND PROSPECTS OF ITS DEVELOPMENT IN
RUSSIA

*Loukhinikh N.A. - academician Municipal
Academy, professor, D.Sc. (Eng.),
Municipal Water Supply & Treatment
Research Institute*

ABSTRACT

In Russia biological methods of sewage treatment have been studied in a way similar to that in the US and in the technically developed countries of Europe. It is only the time of their realization that is considerably lagging behind. Investigations on activated sludge began in 1915. By 1922 data for design were obtained while first Moscow treatment plants were constructed in 1929 (Kojoukhovskaya) and in 1938 (Liublinskaya).

In Russia sewage treatment with activated sludge has received greatest development, while that with trickling filters - the least one.

Intensive construction of treatment plants took place in the sixties and seventies. Out of total coverage of the country's population with sewerage, which is equal to 75%, the level of treatment now reaches 90% of which about 70% in the share of biological (secondary) treatment.

Overload of many treatment plants and large inflow of industrial waste water do not allow to attain the designed treatment effect.

The necessity to increase the amount of biomass and aerobic capacity of the systems have determined the development of technologies using increased dosages of activated sludge, separation of mixed liquor by flotation and the use of suspended and immobilized microorganisms cultures.

Insufficient attention has been given to the use of technical oxygen.

Hopeful results have been obtained in removal of phosphorus and nitrogen compounds.

Slow progress marks the solution of problems to limit access of industrial waste water to urban sewerage systems and to develop technologies and equipment for utilization of sludge as fertilizer.

Analyses of current situation of home and

жения высокого эффекта очистки сточных вод вплоть до восстановления качества исходной воды, показывает, что в России биологическая очистка сточных вод городов, малых населенных мест и отдельно стоящих объектов будет развиваться по технологиям с активным илом и особенно в сочетании с прикрепленными культурами микроорганизмов. Значительна роль последних в повышении эффективности удаления из сточных вод широкого спектра загрязнений, в первую очередь биогенных элементов. Для крупных городов необходимо развивать технологии с применением технического кислорода. При обработке осадка следует стремиться к максимальной его утилизации в качестве удобрения, при этом для небольших городов и отдельных объектов - к развитию компостирования.

Это позволит наиболее экономично решить задачу глубокой очистки городских сточных вод, отвечающей возрастающим требованиям к охране водных источников от загрязнения.

foreign experience in plant construction and in ways of attaining high treatment effect p to reclaiming original water quality show that in Russia biological treatment in cities, small communities and individual households will proceed along technologies with activated sludge, especially in connection with immobilized microorganism cultures. The role of the latter is considerable in raising effectiveness of removing from sewage a broad spectrum of pollutants, in the first place - those of biogenic elements.

In large cities it is necessary to aim at its maximum utilization as fertilizer, using compost treatment for small towns and individual households.

All this will enable to solve most economically the problem of intensive sewage treatment and to comply with growing demands for pollution control of water sources.

РЕШЕНИЕ ВОПРОСОВ ВОДОПОТРЕБЛЕНИЯ
ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ИЗОЦИАНАТОВ
МЕТОДАМИ КАРБОНИЛИРОВАНИЯ
НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

*Манов-Ювенский Владимир Ильич,
кандидат хим. наук
Нефедов Борис Константинович, доктор
хим. наук
НИИ химических средств защиты
растений, г. Москва*

Изоцианаты важные полупродукты крупнотоннажных химических производств: пестицидов, лекарственных препаратов и полиуретанов. Традиционные технологии получения изоцианатов основаны на переработке нитросоединений и монооксида углерода. Они включают шесть химических стадий: получение водорода и хлора электролизом водных растворов, каталитическое гидрирование нитросоединений до аминов, получение фосгена хлорированием CO, получение изоцианатов фосгенированием аминов, улавливание основного побочного продукта (хлористого водорода) водными растворами или водой. Образующиеся водные растворы (до 10 и более тонн на тонну изоцианата) загрязнены органическими примесями, плохо поддаются утилизации и обычно поступают в сточные воды.

Кардинальным решением проблемы водопользования при производстве изоцианатов является исключение водорода и хлора из состава исходного сырья. Это достигается прямым карбонилированием нитросоединений монооксидом углерода. В апротонной среде реакция протекает в одну стадию. Выход достигает 98%, селективность 98%, конверсия 100%. Модификацией этого процесса является двухстадийный метод, в котором на первой стадии в спиртовой среде образуются блокированные спиртом изоцианаты, которые на следующей стадии деблокируются до изоцианатов и спиртов.

Выход продукта составляет 99%, селективность 99%, конверсия 100%. Производительность катализаторов достигает 40000 г на 1 г палладия в час. Выход с технологической операции достигает 100 кг продукта на 1 г палладия. Расход воды снижается в сотни тысяч раз.

SOLUTION OF WATER CONSUMPTION PROBLEMS WHEN PREPARING ISOCYANATES BY NITRO COMPOUND CARBONYLATION METHODS

*Manov-Yuvenyky Vladimir Ilyich, Candidate of Chemistry
Nefiodov Boris Constantinovich, Doctor of Chemistry
Research Institute for Chemical Plant Protection*

Isocyanates are the important semiproducts of large-scale chemical productions of pesticides, medicinal preparations and polyurethanes. Traditional technologies of isocyanate manufacture are based on the treatment of nitro compounds and carbon monoxide. They consist of six chemical stages: preparation of hydrogen and chlorine by the electrolysis of water solutions; catalytic hydrogenation of nitro compounds yielding the amines; phosgene preparation by the chlorination of CO; preparation of isocyanates by amine phosgenation; elimination of the main side product (hydrogen chloride) using water or water solution. The resulting water solutions (10 and more t per t isocyanate) contain organic impurities, their purification is very difficult and they are usually transferred to the sewage.

The exclusion of hydrogen and chlorine from raw materials solves the problem of water consumption when preparing isocyanates. It is reached by the direct carbonylation of nitro compounds with carbon monoxide. This reaction is proceeded in one stage in a aprotic medium. This method is characterized by the yield up to 98%, the selectivity up to 98% and the conversion up to 100%. It can be modified in a two stage method, the first stage of which consists of the formation of isocyanates blocked by alcohol (these isocyanates are further deblocked to give isocyanates and alcohols). This modified method is characterized by the yield up to 99%, the selectivity up to 99%, the conversion up to 100%. The catalyst productive capacity attains 40000 g per 1 g palladium per hour. The yield for a technological operation is up to 100 kg of the product per 1 g palladium.

The water consumption is reduced by hundred thousand times. Besides, the methods

Методы прямого карбонилирования нитросоединений монооксидом углерода решают и другие важные экологические проблемы производства изоцианатов, обусловленные использованием, переработкой и получением фосгена, хлора, водорода, аминов и хлористого водорода.

of the direct carbonylation of nitro compounds with carbon monoxide solve other important ecological problems arising by the isocyanate production and causing by the use, treatment and preparation of phosgene, chlorine, hydrogen, amines and hydrogen chloride.

*Миленко Рос,
Национальный институт химии
Любляна, Словения*

ТЕЗИСЫ

Специфическая синтетическая пульпа и производственные сточные воды бумажной промышленности подверглись очистке в комбинированном анаэробном-бескислородном-аэробном (БИОРОС®) реакторе. Сточные воды содержали уксусную кислоту, фурфурол, метанол и коммунальные сточные воды. Производственные сточные воды были загрязнены органическими соединениями (ХПК=925-1645), характеризовались кислой реакцией среды (pH=4.2 - 5.2) и были не пригодны для обычной обработки с использованием активного ила.

Комбинированный реактор (БИОРОС®), разработанный в Национальном Институте (Любляна, Словения) чрезвычайно пригоден для обработки таких сточных вод. Реактор состоит из двух основных частей. Первая, нижняя часть, анаэробная, с дисперсной биомассой, вторая, верхняя часть, заполнена биомассой специфической формы и аэрируется. В этой части достигаются бескислородные и аэробные условия. Сточные воды подводятся в нижнюю часть реактора с восходящим потоком.

В анаэробной зоне происходит расщепление органических соединений. В аэробной зоне осуществляется полное окисление органических соединений с одновременным удалением биогенных веществ.

Эксперименты проводились при двух нагрузках ($B_v = 1$ и 1.7 г ХПК/сутки) при одном и том же времени пребывания (приблизительно 1 сутки). Одновременно добавлялось разное количество биогенных веществ.

При более низком уровне нагрузки ($B_v = 1$ г ХПК/сутки) были достигнуты следующие параметры: эффективность очистки составила около 98% по ХПК и около 99% по БПК₅, суммарное удаление азота было от 50 до

*Milenko Ros,
National Institute of Chemistry,
Ljubljana, Slovenia*

ABSTRACT

Specific synthetic pulp and paper industry wastewater was treated in combined anaerobic-anoxic-aerobic (BIOROS®) reactor. Wastewater was composed by acetic acid, furfural, methanol, and municipal wastewater. Industrial wastewater was polluted with organic compounds (COD = 925 - 1645), it was acid (pH = 4.2 - 5.2), and was not suitable for conventional treatment with activated sludge because of sludge bulking.

Combined reactor (BIOROS®) that was developed at National Institute of Chemistry, Ljubljana, Slovenia was very suitable for treatment of such wastewater. Reactor is made from two main parts. The first lower part is anaerobic part with dispersed biomass, and the second upper part is filled up with biomass carriers of specific shape and is aerated. In this combined part anoxic and aerobic conditions are achieved. Wastewater is conducted in the bottom of reactor and is flowing up (upflow reactor).

In the first step (anaerobic step) readily degradable organic compounds were degraded. In the second step (combined anoxic/aerobic) complete treatment of organics was carried out and in the same time nutrient removal was achieved.

Experiments were carried out at two loadings ($B_v = 1$ and 1.7 g COD/l.day) at the same hydraulic retention time (about 1 day). Also different amount of nutrients was added.

At lower volume loading ($B_v = 1$ g COD/l.day) the next parameters were achieved: treatment efficiency was about 98% according to COD and about 99% according to BOD₅, total nitrogen removal was from 50 to 86% according to nitrogen concentration in the system, and phosphorus removal was from 31 to 45% according to phosphorus concentration

86% по отношению к концентрации азота в системе. При более высокой нагрузке ($B_v = 1,7$ гр ХПК/сутки) были достигнуты следующие параметры: эффективность очистки составила около 70% по ХПК и около 74% БПК₅, суммарное удаление азота было около 70%, фосфора – 66%.

Установка была предложена для обработки специфических промышленных и городских сточных вод благодаря различным преимуществам такого комбинированного реактора. Реактор компактен, позволяет устранить специфичный запах, прирост ила в 2–5 раз меньше по сравнению с системами с активным илом, достигается высокий эффект удаления органических соединений и биогенных веществ, он прост в эксплуатации.

KEYWORDS

Industrial wastewater, attached biomass, combined anaerobic-anoxic-anaerobic reactor, BIOROS(reactor.

INTRODUCTION

Wastewater treatment is becoming one of the most important problems in modern industry. Microbial degradation (aerobic and anaerobic) is mainly used in organic waste treatment.

Organic compounds may be converted at anaerobic digestion into methane and carbon dioxide, in the absence of exogenous electron acceptors such as oxygen, nitrate and sulfate, through a complex series of microbial interactions. In this process most of the chemical energy in the starting substrate is released as methane and may be recovered. In direct aerobic bacterial metabolism releases most of the original chemical energy from organic compounds by oxidizing them to carbon dioxide and water. Bacterial cells are also produced in a large amount.

in the system. At higher volume loading ($B_v = 1.7$ g COD/l.day) the next parameters were achieved: treatment efficiency was about 70% according to COD and about 74% according to BOD₅, total nitrogen removal was 70%, phosphorus removal was about 66%.

Combined reactor was proposed for municipal and specific industrial wastewater treatment because of different advantages of this combined reactor. It was compact closed reactor where odor can be controlled, the sludge production was two to five times smaller than in activated sludge systems, treatment efficiency to organic compounds and to nutrients was very good, it was easy for operating, etc.

Traditionally, anaerobic digestion was utilized almost exclusively for the stabilization of sewage sludge. The process received little application in the treatment of organic industrial wastes due to several limitations, including the low achievable rates of performance, the inability to withstand hydraulic and organic shock loads, and poor process control. These problems were associated with difficulties in retaining biomass within the digester having very long retention time (up to 50 days) (Staford et al., 1980).

There is a lot of literature about anaerobic treatment such as studies of anaerobic fermentation (Eastman et al., 1981), studies of the microbial ecology (Hobson, and Wallace 1982), decomposition of lignin cellulose (Sleat, and Mah, 1987), about micro-organisms in anaerobic treatment (Stronach et al., 1986, Chung, 1976, Balch et al., 1979, Ferguson and Mah, 1987, Klass, 1984, Hulshoff, 1982, Wiegant and Lettinga, 1985, Beeftink and Heuvel, 1987, Kudo et al., 1991, Gnanadipathy and Polprasert, 1993 etc.).

Conventional activated sludge system is well known and described in several books (Grady et al., 1980, Benefield and Randall, 1980, Eckenfelder, 1989, Imhoff, 1993).

MATERIALS AND METHODS

Combined anaerobic-anoxic-aerobic BIOROS (reactor) reactor, developed, constructed and produced at the National Institute of Chemistry, Ljubljana, Slovenia was made by transparent PVC plastic (Fig. 1). Main parts of reactor are: lower anaerobic part, and upper aerated part. Lower part was constructed as intensive anaerobic reactor, upper aerated part was filled up with polyethylene rascig rings. Aerated part was constructed as a fixed bed reactor, described by different authors (Tyagy, and Vembu, 1990, Daigger, and Buttz, 1992, Roj et al., 1992, Harremoos, and Wilderer, 1993, etc.)

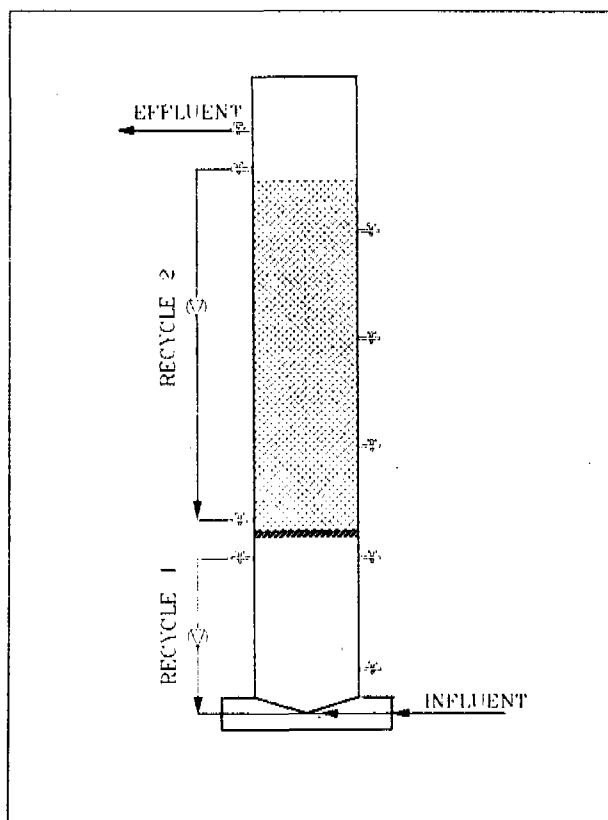


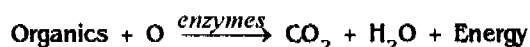
FIGURE 1. Scheme of BIOROS[®] (reactor)

Reactor has of two parts: lower anaerobic part and upper combined anoxic/aerobic part.

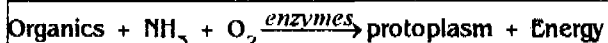
In the anaerobic part of complex organic compounds degrade to lower fatty acids such as propionic, butyric, acetic acids and to methane (Malina and Pohland, 1992).

In combined anoxic/aerobic part a lot of biochemical processes is running parallel. These processes can be described with the following simplified equations:

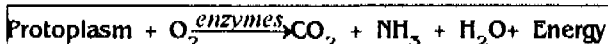
Direct oxidation of wastewater:



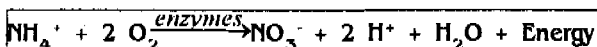
Cell synthesis:



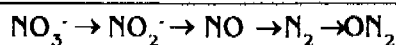
Endogenous respiration:



Nitrification:



Denitrification:



The volume of anaerobic part was 20% of complete volume, the anoxic/aerobic part had 80% of complete reactor volume. We introduced wastewater on the bottom of the reactor. In both parts of reactor recycles were introduced because of reaction intensification. Recycle ratio was 200% of inflow to appropriate part of reactor.

All analyses were made by Standard methods (APHA, 1989), and technological parameters by known procedure.

RESULTS

Experiments were carried out in laboratory pilot plant (BIOROS[®] reactor) that is shown on the Fig. 1.

For all experiments one type of pulp and paper industry wastewater that was similar to cellulose production wastewater (Breed condensate diluted with some sanitary wastewater) was prepared. Such type of wastewater was prepared from pure chemicals (furfurol, methanol, acetic acid, ammonium chloride, potassium phosphate, sodium carbonate), municipal wastewater and tap water.

Experiments were carried out in several steps:

- adaptation of microorganisms to wastewater
- treatment of wastewater without addition of nutrients at lower volume loading (B_v was about 1 g COD/l.day)
- treatment of wastewater without addition of nutrients at higher volume loading (B_v was about 1.7 g COD/l.day)
- treatment of wastewater with addition of nutrients at lower volume loading (B_v was about 1 g COD/l.day)

Adaptation of wastewater

When reactor was constructed we begun to introduce wastewater with the following composition:

acetic acid:	598 mg/l
furfurol:	109 mg/l
methanol:	60 mg/l
10% of municipal wastewater	

Microorganisms were adapted to wastewater about four weeks. The adaptation was ascertained with treatment efficiency and with biological analysis.

First series

After adaptation systematic analyses were carried out. The main emphasis was given to treatment efficiency of organic compound and to nutrients (nitrogen and phosphorus compounds). This series was carried out four weeks. Analyses were made daily.

Analytical parameters are shown in Table 1.

TABLE 1. Mean values, minimal and maximal values of analytical parameters for 1st series of experiments (1st-25th day)

Parameter, unit	Mean value	Minimal value	Maximal value
Retention time, d	1.0	0.8	1.1
Temperature, °C	20.7	20.0	21.0
pH-influent	4.7	4.6	4.8
pH-effluent	7.5	6.9	7.9
COD-influent, mg/l	1027	950	1223
COD-effluent, mg/l	20	7	49
Treat. to COD, %	98.1	96.0	99.3
B_v , g COD/l.day	1.03	0.92	1.25
BOD5-influent, mg/l	745	615	907
BOD5-effluent, mg/l	8	4	26
Treat. to BOD5, %	99.0	97.1	99.4
B_v , g BOD5/l.day	0.75	0.62	0.93
TOC-influent, mg/l	349	314	384
TOC-effluent, mg/l	9.7	7.1	14.2
Ntotal-influent, mg/l	6.77	5.00	8.84
Ntotal-effluent, mg/l	0.93	0.58	1.45
Ptotal-influent, mg/l	0.55	0.36	0.74
Ptotal-effluent, mg/l	0.38	0.11	0.70

Second series

From 26th day to 64th day of wastewater treatment the concentration of organics was increased.

The new composition of wastewater was:

acetic acid:	900 mg/l
furfurol:	165 mg/l
methanol:	90 mg/l
10% of municipal wastewater	

Analytical parameters are shown in Table 2.

TABLE 2. Mean values, minimal and maximal values of analytical parameters for 2nd series of experiments (26th–64th day)

Parameter, unit	Mean value	Minimal value	Maximal value
Retention time, d	0.85	0.75	1.00
Temperature, °C	21.1	20.6	21.5
pH-influent	4.5	4.2	5.2
pH-effluent	7.2	5.2	8.0
COD-influent, mg/l	1505	1336	1645
COD-effluent, mg/l	423	204	768
Treat. to COD, %	71.7	51.1	86.2
Bv, g COD/l.day	1.74	1.54	1.93
BOD5-influent, mg/l	1085	975	1289
BOD5-effluent, mg/l	281	130	425
Treat. to BOD5, %	73.8	59.9	87.3
Bv, g BOD5/l.day	1.24	1.09	1.43
TOC-influent, mg/l	496	472	536
TOC-effluent, mg/l	146	91	197
Ntotal-influent, mg/l	7.16	3.22	11.43
Ntotal-effluent, mg/l	2.15	0.01	4.24
Ptotal-influent, mg/l	0.70	0.40	1.10
Ptotal-effluent, mg/l	0.24	0.11	0.45

From 65th to 98th day 5 mg/l of P and 83 mg/l of N compounds was added. After 99th day we added 42 mg/l of N, and after 101st day 25 mg/l of N was added. The addition of P compounds was all the time the same.

Analytical parameters are shown in Table 3.

Third series

After second series similar composition to first series was introduced.

The real composition of wastewater was:

acetic acid:	658 mg/l
furfurol:	120 mg/l
methanol:	66 mg/l
10% of municipal wastewater	

Besides these components nutrients (N and P compounds were added).

TABLE 3. Mean values, minimal and maximal values of analytical parameters for 3rd series of experiments (from 86th day)

Parameter, unit	Mean value	Minimal value	Maximal value
Retention time, d	0.97	0.82	1.50
Temperature, °C	21.4	20.8	21.8
pH-influent	4.9	4.7	5.1
pH-effluent	7.7	7.4	7.8
COD-influent, mg/l	1022	925	1132
COD-effluent, mg/l	30	17	47
Treat. to COD, %	97.0	95.1	98.4
Bv, g COD/l.day	1.04	0.7	1.26
BOD5-influent, mg/l	787	733	862
BOD5-effluent, mg/l	7	1	13
Treat. to BOD5, %	99.1	98.4	99.9
Bv, g BOD5/l.day	0.81	0.53	0.96
Ptotal-influent, mg/l	4.82	3.80	5.50
Ptotal-effluent, mg/l	2.67	1.00	4.30

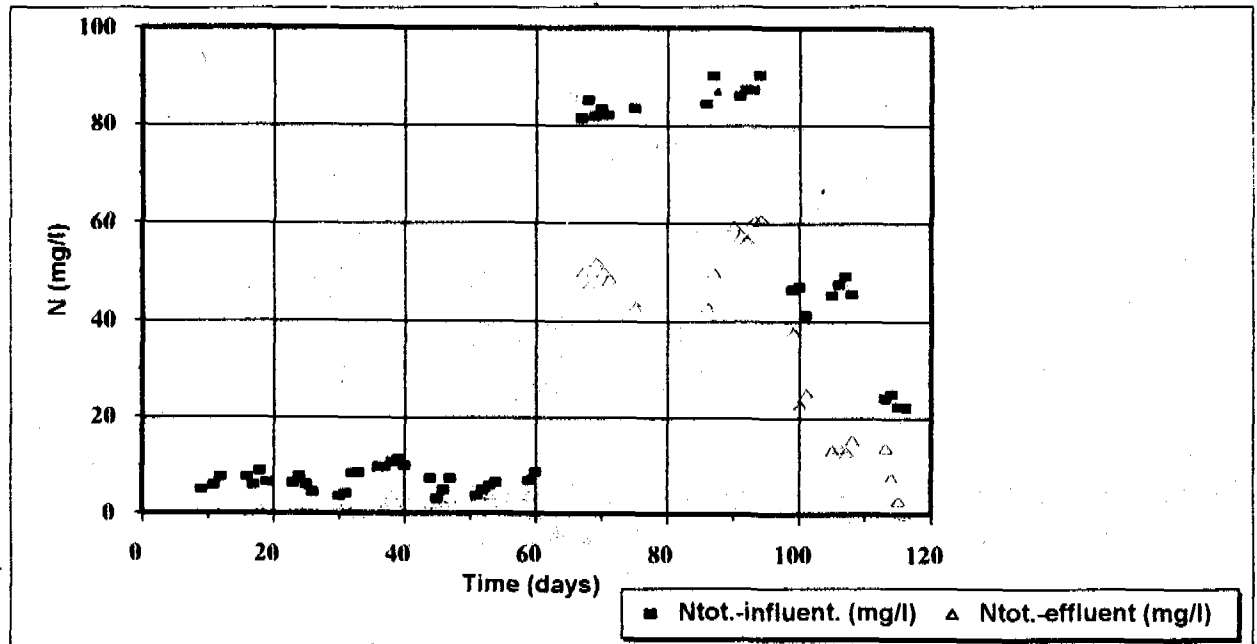


FIGURE 2. Nitrogen compounds during complete experiments

The nitrogen reduction in this series of experiments is shown on the next Figure.

DISCUSSION AND CONCLUSIONS

Synthetic wastewater similar to pulp and paper industry was treated in the combined anaerobic-anoxic-aerobic (BIOROS[®]) reactor. Three series of experiments were carried out successively.

In the first series treatment efficiency and nutrient removal was studied. Volume loading was about 1.0 g COD/l.day and about 0.75 g/ BOD₅/l.day. The pollution parameters of wastewater were as follows:

COD = 950 - 1223 mg/l, BOD ₅ = 615 - 907 mg/l and TOC = 314 - 384 mg/l.

Mean value of treatment efficiency was 98% according to COD, 99% according to BOD₅, and 97% according to TOC. Total nitrogen removal was about 86%, total phosphorus removal was about 31%. The concentration of nutrients was low (N_{total} = 5.0 – 8.8 mg/l and P_{total} = 0.36 – 0.74 mg/l).

In the second series treatment efficiency and nutrient removal at higher volume loading was studied. Volume loading was about 1.7 g COD/l.day and about 1.2 g/BOD₅/l.day. The pollution parameters of wastewater were as follows:

COD = 1336 – 1645 mg/l, BOD ₅ = 975 – 1289 mg/l and TOC = 472 – 536 mg/l.

Mean value of treatment efficiency was 72% according to COD, 74% according to BOD and 71% according to TOC. Total nitrogen removal was about 70%, total phosphorus removal was about 66%. The concentration of nutrients was low (N_{total} = 3.2 – 11.4 mg/l and P_{total} = 0.4 – 1.1 mg/l).

In the third series similar loading as at first series was studied. In the industrial wastewater nutrients were added. The addition of phosphorus was 5 mg/l through complete third series. The addition of nitrogen was at the beginning of the series about 83 mg/l (as N), than 42 mg/l and at the last days of experiment 25 mg/l of nitrogen was added. It was found out that the treatment efficiency was very good (97% according to COD and 99% according to BOD₅), phosphorus removal was about 45%, the nitrogen removal was dependent on total nitrogen concentration. At the influent nitrogen concentration of about 85 mg/l the treatment efficiency was about 34%, at concentration of 47 mg/l the treatment efficiency was about 70%, and at concentration of 22 mg/l of nitrogen the treatment efficiency was more than 90%.

From results obtained in three series of experiments is evident that combined reactor is suitable for treatment of specific industrial wastewater (acid wastes) that is not appropriate for treatment in conventional activated sludge systems. Treatment efficiency for relatively high

polluted wastewater is very high and nutrient removal is high (specially for nitrogen) when the concentration of nutrient is not too high (less than 40 mg/l).

REFERENCES

APHA, AWWA, WPCF (1989). Standard methods for the examination of water and wastewater, Washington.

Beeftink, H.H., and van de Heuvel, J.C. (1987). Novel anaerobic gas-lift reactor (AGLR) with retention of biomass: startup routing and establishment of hold-up. *Biotechnol. Bioeng.*, 30, 233–238.

Benfield, L.D., Randall, C.W. (1980). *Biological process design for wastewater treatment*, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs.

Chung, K.T. (1976). Inhibitory effects of H₂ on growth of *Clostridium cellobioparum*, *Appl. Environ. Microbiol.* 31, 342–348.

Daigger, G.T., Buttz, J.A. (1992). *Upgrading wastewater treatment plants. Water quality management library, Volume 2*, Technomic Publishing Co., Inc., Lancaster.

Doelle, H.W. (1981). Basic metabolic process In: Rehm H.J. and Reed G. (eds). *Biotechnology: a comprehensive in 8 volumes, 1: Microbial Fundamentals*. Verlag Chemie, Weinheim-Deerfield Beach, Basel.

Eastman, J. A., Ferguson, J. K. (1981): Solubilization of particulate organic carbon during the acid phase of anaerobic digestion, *J. Water Pollut. Control Fed.* 53, 352–366.

Eckenfelder, W.W. (1998). *Industrial water pollution control*, McGraw-Hill Book Company, New York.

Ferguson, T., Mahr, R. (1987): Methanogenic bacteria, In: *Anaerobic digestion of biomass*, Elsevier Applied Science, London and New York.

Gnanadipathy, A., and Polprasert, C. (1993). Treatment of a domestic wastewater with UASB reactors, *Water Sci. Technol.*, 27 (1), 195-203.

Grady, C.P.L., Jr., Lim, H.C. (1980). Biological wastewater treatment, Marcel Dekker, Inc., New York.

Harremoes, P., Wilderer, P.A. (1993). Fundamentals of nutrient removal in biofilms. 9. EWPCA-ISWA Symposium, Documentation, Sector: Liquid Wastes Section, Muenchen, 111-126.

Hulshoff, P.L., Dolfig, J., de Zeeuw, W., and Lettinga, G. (1982). Cultivation of well adapted pelletized methanogenic sludge, *Biotechnol. Lett.*, 4 (5), 329-332.

Imhoff, K., and Imhoff, K.R. (1993). *Taschenbuch der Stadtentwaesserung*, 28. Auflage, R. Oldenbourg Verlag, Muenchen.

Klass, D. (1984). Methane from anaerobic fermentation, *Science*, 223, no. 4640, 1021-1028.

Kudo, A., Kennedy, K., and Andras, E. (1991). Anaerobic (UASB) treatment of pulp (CTMP) wastewater and the toxicity on granules. *Water Sci. Technol.*, 23, 1919-1928.

Malina, J. F., Pohland F.G. (1992): *Design of Anaerobic Processes for the Treatment of Industrial and Municipal Wastes*, Technomic Publishing Co., Inc., Lancaster, Basel.

Ros, M., Vrtovjek, J., and Dular, M. (1992). The influence of different support materials to treatment efficiency in packed bed reactors. *Water Sci. Technol.*, 25 (1), 119-122.

Sleat, R., Mah, R.J. (1987): *Hydrolytic bacteria In: Anaerobic degestion of biomass*, Elsevier Applied Science, London, New York.

Stafford, D. A., Hawkes, D. L., and Horton, R. (1980): *Methane production from aste organic matter*, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida.

Stronach, S.M., Rudd, T., Lester, J.N. (1986): *Anaerobic digestion process in industrial wastewater treatment*, *Biotechnology Monographs*, vol. 2, ed Aiba S., Fan LT, Fiechter A and Schugerl K., Springer Verlag, Muenchen.

Tyagi, R.D., Vembu K. (1990). *Wastewater treatment by immobilized cells*. CRC Press, Boca Raton.

Wiegant, W.M., and Lettinga, G. (1985). Thermophilic anaerobic degestion of sugars ain upflow anaerobic sludge blanket reactors, *Biotechnol. Bioeng.*, 27, 1602-1607.

НАУЧНЫЕ, ТЕХНИЧЕСКИЕ И
ОРГАНИЗАЦИОННЫЕ ПРОБЛЕМЫ
ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД
И ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ

Миневич Владимир Иосипович
Кандидат Технических Наук
Научно-Технический Кооператив
"ПОЛИВТОР"

В докладе рассматриваются научные, технические и организационные проблемы очистки сточных вод до санитарных норм, а также экологической очистки поверхностной и подземной питьевой воды, проблемы, с которыми встречаются организации и предприятия, занимающиеся разработкой и внедрением новых технологий и оборудования в настоящее время в России.

Отсутствие государственной поддержки и льгот в экономической и промышленной сфере для организаций и предприятий, решающих экологические проблемы очистки сточных вод промышленных предприятий, а также очистки питьевой воды, значительно снижает объем и качество внедряемых и эксплуатацию действующих очистных сооружений и установок.

Кооператив с момента его образования занимается решением экологических проблем очистки твердых, жидких и газообразных веществ с утилизацией полезных компонентов.

Кооперативом разработаны оригинальные технологии и установки в том числе и по очистке сточных вод и питьевой воды:

- очистка кислых сточных вод от тяжелых цветных металлов до санитарных норм с использованием очистных сооружений, работающих по известковому методу; разработанная технология позволяет при любом исходном содержании компонентов получать концентраты для последующей их утилизации, а также исключить образование отвальных шламов;
- установка для экологической очистки питьевой воды из поверхностных или подземных вод в бытовых условиях;

SCIENTIFIC, TECHNICAL AND
ORGANIZATIONAL PROBLEMS OF
ECOLOGICAL TREATMENT OF WASTE AND
DRINKING WATER

Vladimir I. Minevich
Candidate of Technical Sciences,
Scientific and Technical Cooperative
"POLIVTOR"

The report considers the scientific, technical and organizational problems of waste water treatment in order to meet the sanitary norms, as well as the ecological treatment of surface and underground drinking water, i.e. the problems development and introduction of new technologies and equipment in Russia at present.

Lack of government support and privileges in the economic and industrial sphere for organizations and enterprises resolving the ecological problems of industrial waste water treatment, as well as drinking water treatment considerably reduces the number and quality of acting purifying installations and installations being commissioned.

Since its inception the cooperative has been engaged in resolving the ecological problems of treatment of solid, liquid and gas substances with utilization of useful components.

The cooperative has developed original technologies and designed waste water and drinking water treatment installations:

- acid waste water purification from heavy nonferrous metals in order to meet the sanitary norms with the use of lime treatment facilities; irrespective of the original composition of components this technology enables to get concentrates for their further utilization, as well as exclude the formation of waste slums;
- facilities for ecological treatment of surface and underground drinking water, used in household conditions;

- передвижная установка для получения древесного угля из отходов древесины, образующихся при лесозаготовках и деревопереработке, с целью последующего получения активированного угля для очистки питьевой воды и сточных вод.

Только целенаправленная государственная политика поддержки и стимуляции производства очистных сооружений в промышленных и бытовых масштабах позволит улучшить экологическую ситуацию во многих неблагоприятных регионах России.

- portable installations to recover charcoal of timber wastes with the aim of further recovery of activated coal for drinking and waste water treatment.

Only the governmental policy of support and encouragement of treatment facilities production on industrial and household scale will make it possible to improve the ecological situation in many environmentally hazardous regions of Russia.

БЕЗОТХОДНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ СОРБЦИОННОЙ
ОЧИСТКИ ПРОМЫВНЫХ ВОД
ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ
С УТИЛИЗАЦИЕЙ МЕТАЛЛОВ

*Митченко Т.Е., к.х.н.,
Стендер П.В.,
Каздобин К.А., к.х.н.,
Шевчук Е.А.,
Макарова Н.В., к.х.н.
СП «Еврохим», Киев.*

Гальванические процессы сопряжены с образованием значительного количества сточных вод, загрязненных ионами цветных и тяжелых металлов. Применяемые в настоящее время методы очистки заключаются в реагентной обработке объединенного стока различных процессов, содержащего 5-6 металлических компонентов. Очищенная этими методами вода характеризуется высоким соледержанием и не может быть повторно использована для промывки деталей. Одновременно образуются поликомпонентные токсичные шламы, содержащие цветные металлы в виде малорастворимых соединений, обезвреживание и утилизация которых затруднены.

Одним из путей решения проблемы является организация централизованной системы, которая предусматривает:

- очистку промывных вод отдельных гальванических процессов, содержащих, как правило, не более 1-2 видов ионов металлов ионообменным методом с использованием компактных сменных адсорберов;
- регенерацию отработанных адсорберов на специальном предприятии;
- утилизацию металлов из регенерационных растворов.

Сменные адсорберы устанавливаются непосредственно на ваннах промывки деталей и представляют собой цилиндрические колонки (диаметр 100 мм, высота 1000 мм) специальной конструкции, обеспечивающей высокую пропускную способность и простоту эксплуатации. Адсорберы заполнены запатентованной смесью ионообменных смол, применение которой позволяет снизить концентрацию ионов цветных металлов в

WASTELESS TECHNOLOGY
FOR ION-EXCHANGE PURIFICATION OF METAL
FINISHING RINSE WATER FOLLOWED
BY METAL RECOVERY

*T. Mitchenko,
Ph.D., P. Stender,
K. Kazdobin, Ph.D.,
Ye. Schevchuk,
N. Makarova, Ph.D.
"Eurochem" JV, Kiev*

Metal finishing processes are fraught with considerable amounts of waste water contaminated with non-ferrous and heavy metal ions formation. The purification methods usually include the reagent treatment of combined various processes discharge which contains 5-6 metal components. Such treated water, has high salt content and cannot be reused as rinse water. Simultaneously the polycomponent toxic sludges which contain non-ferrous metals slightly soluble compounds are formed. There is certain problem to decontaminate and utilize the sludges.

One of the ways to solve this problem is to organize the centralized system which provides:

- purification of rinse water of separate galvanic processes containing as a rule not more than 1-2 types of metal ions with ion-exchange method using compact replaceable adsorbers;
- regeneration of used adsorbers at the special enterprise;
- the metals recovery from regenerant effluents.

The replaceable adsorbers are installed on the rinse baths and represent cylindrical columns (diameter - 100 mm, height - 1000 mm) of special design which provides high capacity and operation simplicity. The adsorbers are filled with patented mixture of ion-exchange resins. The mixture applying allows to decrease the non-ferrous metal ions concentration in the rinse water from 10-200 mg/l to sanitary standards (Cu <0.5 mg/l, Ni <0.5 mg/l,

промывных водах с 10–200 мг/л до уровня санитарных требований (Cu <0.5 мг/л, Ni <0.5 мг/л, Zn <1 мг/л, Cd <0.005 мг/л), исключить дополнительную минерализацию промывных вод и скорректировать величину pH до 6–8. Используемая смесь ионитов обладает буферными свойствами, что позволяет одинаково эффективно очищать сточные воды с различной кислотностью. Емкость смеси мало зависит от солевого состава, исходной концентрации и формы присутствия металлов в очищаемом растворе и составляет 1–1.2 г-экв/л. Высокие кинетические характеристики и осмотическая стабильность ионитов обеспечивают возможность реализации процесса очистки при скорости до 30 м³/м² час.

Отработанные адсорберы демонтируются, заменяются регенерированными, и направляются на специализированное предприятие, где смола выгружается из адсорберов и регенерируется. Процесс регенерации заключается в обработке смеси ионитов 2н. раствором серной кислоты и реализуется в высокоэффективных ионообменных аппаратах с постоянным противоточным движением фаз, что позволяет обеспечить достижение требуемой степени регенерации ионитов (>98%) при минимальном расходе реагентов (не более 1 объема раствора кислоты на 1 объем смеси) и максимально высокую концентрацию металлов в отработанных регенерационных растворах (до 1.8 г-экв/л).

Выделение металлов из регенерационных растворов осуществляется в оригинальных аппаратах методами интенсивного электролиза в псевдосжиженных слоях инертных частиц, благодаря чему на катодах образуются контактные отложения металлов высокого качества как из концентрированных, так и из разбавленных растворов. Осажденные на инертных подложках металлы могут использоваться в качестве анодов в процессах гальванопокрытий или отделены в виде фольги и направлены на переплавку.

Zn <1 mg/l, Cd <0.005 mg/l), to adjust pH up to 6–8 excluding additional rinse water mineralization.

The buffer properties of employed ion-exchange mixture permit to purify the waste waters of various acidities. The mixture capacity hardly depends on the salt composition, initial concentration and metal presence form in the rinse water and is 1–1.2 eq/l. High kinetic characteristics and osmotic stability of the resins provide the possibility of the purification process realization at the rate of up to 30 m³/m² per hour.

Used adsorbers are dismantled, replaced by the regenerated ones, and directed to the specialized enterprise where the resin is unloaded from the adsorbers and regenerated.

The regeneration includes the resins mixture treatment with 2 N sulphuric acid solution and is implemented by the highly efficient ion-exchange units using constant counter-current phase motion. This allows to provide the required resin regeneration level (>98%) with low reagent consumption (not more than 1 volume of the acid solution per 1 volume of the mixture) and high metal concentration in the regenerant effluents (up to 1.8 g.-eq./l).

The metal extraction from the regenerant effluents is carried out in the original sets using intensive electrolysis in the inert particles fluidized beds. As a result on the cathodes the contact deposits of high-quality metals are formed both from concentrated and from diluted solutions. The metals deposited on the inert base, can be used as anodes in the metal finishing processes or be separated in the form of foil and spent remelted. The method allows to extract 95–99% of metals from the solutions, which after electrolysis contain sulphuric acid

Метод позволяет выделять 95–99% металлов из растворов, которые после электролиза содержат серную кислоту и остаточные количества металлов (Cu – 1 мг/л, Cd – 1 мг/л, Zn – 10 мг/л, Ni – 10 мг/л) и могут повторно использоваться для регенерации ионитов.

Регенерированная смесь ионитов обрабатывается раствором гидроксида натрия для перевода в рабочую форму и загружается в адсорберы, которые затем поставляются потребителям. Ионообменные материалы и оборудование, необходимые для создания и функционирования предприятия, разработаны и выпускаются на Украине.

На централизованном предприятии, рассчитанном на регенерацию 12500 адсорберов в год (что обеспечивает обслуживание 500 промывочных ванн), можно выделить до 1.6 тонн цветных металлов. Капитальные затраты на строительство и создание такого предприятия ориентировочно составят 500000 \$ США. Стоимость установки и замены 1 адсорбера – 30 \$ США. Экономический эффект от работы предприятия за 1 год составит около 170000 \$ США.

and residual amounts of metals (Cu – 1 mg/l, Cd – 1 mg/l, Zn – 10 mg/l, Ni – 10 mg/l) and can be reused for resins regeneration.

The regenerated mixture is treated with sodium hydroxide solution for conversion into operating form and loaded into the adsorbers, which are delivered to consumers. The ion-exchange materials and equipment needed for creation and operation of the enterprise have been developed and are manufactured in Ukraine.

At the centralized enterprise rated at the regeneration of 12500 adsorbers per year (that provides maintenance of 500 rinse baths), up to 1.6 tons of non-ferrous metals may be extracted. Capital outlays for the building and creation of such an enterprise will be as a guide USD500000. The unit and one adsorber maintenance cost is USD30. The economic effect of 1 year enterprise operation is expected to be about USD 170000.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СТОЧНЫХ ВОД
И ЖИВОТНОВОДЧЕСКИХ СТОКОВ НА
ОРОШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОЕ МЕРОПРИЯТИЕ
ПО ОХРАНЕ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ
ОТ ЗАГРЯЗНЕНИЯ

*Овцов Л.П., к.т.н.,
Научнопроизводственное объединение
по сельскохозяйственному
использованию сточных вод «Прогресс»
(НПО «ПРОГРЕСС»)*

В настоящее время в Российской Федерации орошение подготовленными сточными водами проводится на площади около 200 тыс. га, на которых используется свыше 500 млн. м³ в год или 1,8% от объема пригодных для орошения стоков.

Многолетние исследования показывают, что воздействие человека на окружающую среду в последние 30 лет стало превышать возможности естественных факторов, которые совсем еще недавно обеспечивали экологическое равновесие в природе. Положение усугубляется тем, что до настоящего времени большое число крупных предприятий и населенных пунктов страны не имеют очистных сооружений, а применяемые в настоящее время дорогостоящие очистные сооружения искусственной биологической очистки сточных вод и, в особенности высококонцентрированных, трудноокисляемых навозных стоков, не обеспечивают очистку, допускающую сброс их в естественные водоемы. Степень очистки сточных вод на самых совершенных очистных сооружениях не превышает 90%. А если учесть, что водные ресурсы, население и промышленные предприятия распределены на территории страны неравномерно, то становится очевидным, что европейская часть России, будет испытывать острый недостаток в чистой воде в самый ближайший период, а некоторые районы его испытывают уже сейчас.

Научный прогноз указывает на наметившуюся тенденцию дальнейшего увеличения объемов сточных вод (коммунальнобытовых, тяжелой, легкой и пищевой промышленности, животноводческих комплексов и др.). Объем сбрасываемых сточных вод к 2000 году достигнет 60 км³. Общий объем навозных стоков в России в настоящее время составляет свыше 1 км³.

По данным специализированных институтов и организаций, количество загрязнений (по БПК), содержащихся в общих объемах водоотведения в 1990 г., по бассейнам основных рек страны, составило: р. Волга 960 тыс. т., р. Дон 280, р. Днепр 120 тыс.т.

Поэтому увеличивающиеся объемы стоков представляют собой повсеместно не только потенциальную, но уже вполне реальную угрозу загрязнения водных источников страны.

Между тем, мировым опытом уже давно доказано, что прекращение загрязнения природных водоемов и восстановление первоначального качества сточных вод может быть достигнуто в результате их доочистки на земледельческих полях орошения (ЗПО), после предварительной очистки на искусственных очистных сооружениях.

Исследованиями установлено, что при строгом соблюдении научнообоснованных рекомендаций, разработанных НПО «Прогресс», каждый орошаемый гектар с использованием сточных вод и навозных стоков в среднем обеспечивает:

- доочистку 2...10 тыс.м³ сточных вод;
- 200...500 м³ навозных стоков;
- урожай кормовых культур 5...10 тыс. кормовых единиц.

В условиях России утилизация сточных вод и навозных стоков в орошаемом земледелии является наиболее правильным и эффективным направлением, которым предусматривается надежная защита естественных водных ресурсов страны от загрязнения жидкими отходами, а также обеспечение дополнительного урожая кормовых культур для дальнейшего развития общественного животноводства.

На огромной территории Российской Федерации с ее разнообразными природноклиматическими зонами имеются неограниченные возможности рационально использовать и радикально доочистить большие объемы сточных вод и навозных стоков.

В системе мероприятий, направленных на решение задач по охране окружающей среды и рациональному использованию природных ресурсов, особое значение должно быть отведено использованию сточных вод для орошения.

Применение сточных вод для орошения позволяет сократить дефицит поливной воды, рационально использовать удобрительные вещества, содержащиеся в них, для постоянного повышения плодородия почвы и увеличения урожая сельскохозяйственных культур, а также достигнуть высокую степень очистки сточных вод почвенным методом.

Естественный (почвенный) метод очистки сточных вод и навозных стоков наиболее полно гарантирует охрану поверхностных и подземных вод от загрязнения, метровый слой почвы обеспечивает очистку от загрязняющих веществ на 95-100%.

Как показали многолетние исследования, орошение сельскохозяйственных угодий с использованием сточных вод и навозных стоков имеет существенное отличие от орошения чистой водой. Это различие состоит в том, что сточные воды и навозные стоки характеризуются большим разнообразием химических, физических свойств, бактериальной загрязненности. Поэтому использование таких стоков в орошаемом земледелии требует проведения научных исследований по разработке технологических процессов, их предварительной подготовки и способах внесения, обеспечивающих агроэкологические и санитарногигиенические требования.

В свою очередь, между технологическими процессами орошения сточными водами и навозными стоками имеется также существенное различие в способах обработки, хранения, транспортирования, нормах, режимах, сроках и способах внесения на полях, в средствах механизации и автоматизации процессов.

Сточные воды пищевой, мясомолочной, текстильной промышленности, как правило, требуют только механической очистки, после чего могут направляться на сельскохозяйственные поля орошения для доочистки. Сточные воды крупных городов и населенных пунктов требуют, наряду с механической очисткой, также обязательной искусственной биологической очистки. Поэтому после этого они могут направляться на ЗПО орошения для доочистки.

Сточные воды малых населенных пунктов после механической доочистки могут направляться для биологической очистки (и даже обеззараживания) в биологические оксидационные контактные стабилизационные (БОКС) пруды. Сущность метода очистки

сточных вод и БОКС прудах состоит в интенсификации процессов очистки и обеззараживания в биологических прудах секционного типа за счет перевода их на контактный режим работы, а также введения в сточные воды специально подобранных микроводорослей и выдерживания их (с полным прекращением проточности) в течение нескольких суток, в результате чего, под действием совокупности естественных факторов и солнечного света, происходит активный процесс биохимического окисления и биологического обеззараживания.

По сравнению с другими методами прудовой очистки сточных вод, этот метод имеет существенные преимущества, главными из которых являются сокращение сроков очистки (до 5-10 суток), вместо 20-30, а также увеличение гидравлической нагрузки прудов (с 200 до 1000 м³/га).

Технология очистки и обеззараживания сточных вод в БОКС прудах разработана специалистами объединения и защищена авторскими свидетельствами (№№ 352574, 549426, 977353).

В сравнении с искусственными сооружениями, БОКС пруды, при одинаковой производительности 400 м³/сут, имеют более высокие техникоэкономические показатели.

Эта технология очистки сточных вод экспонировалась на зарубежных выставках (г.г. Спокане США, Брно ЧССР), а также на ВДНХ СССР. Были изданы специальные Рекомендации по устройству БОКС прудов на территории нашей страны.

Заключительной технологической операцией по утилизации сточных вод на орошение, является возделывание кормовых культур и производство кормов (зеленой массы, сена, сенажа, силоса, травяной муки, гранул, брикетов). Многолетние исследования показали, что наиболее отзывчивы на орошение сточными водами: злаковые многолетние травы кострец безостый, тимopheвка, лисохвост луговой, мятлик луговой, конореечник тростниковидный, овсяница луговая, ежа сборная; из бобовых клевер белый, люцерна рогатый, люцерна синяя. Урожайность таких трав достигает 400-500 ц/га зеленой массы. Из пропашных культур: кукуруза на силос до 350 ц/га, кормовая свекла до 500 ц/га.

Качество кормов, выращенных на ЗПО с использованием сточных вод, хорошее. Содержание протеина в сене повышается на 20%, жира на 30%, по сравнению с контролем (при поливе чистой водой).

Положительный опыт использования сточных вод в орошаемом земледелии накоплен в ряде регионов России. В качестве примера можно привести результаты многолетних исследований, проведенных совместными усилиями специалистов объединения и других организаций, по предотвращению интенсивного загрязнения сточными водами таких крупных рек страны, как Волга, Ахтуба и Урал в нижнем их течении. Благодаря этому существенно снизилось и загрязнение воды в Каспийском море.

Перевод животноводства на промышленную технологию вызвал необходимость концентрации больших групп от 2108 тыс. скота на ограниченной территории и бесподстилочного его содержания в производственных помещениях. Наиболее сложной проблемой на крупных животноводческих комплексах и фермах промышленного типа оказалась уборка жидкого навоза (смесь твердых и жидких экскрементов, остатков корма технологической воды и других включений), а также строгое соблюдение ветеринарно-санитарных и гигиенических требований с целью предупреждения возникновения эпизоотии. Самым простым, менее трудоемким и надежным в санитарном отношении, был признан гидросмывной способ удаления навоза из производственных помещений. Этот способ был предложен итальянской фирмой ДжиЭДжи, у которой Министерство сельского хозяйства СССР закупило промышленную технологию откорма молодняка крупного рогатого скота (КРС) и свиней.

Стоки оказались трудноокисляемые. Для их очистки на существующих сооружениях искусственной биологической очистки, до показателей, допускающих сброс в природные водоемы, нужно было многократное предварительное разбавление их чистой водой.

Массовое строительство таких комплексов вблизи крупных населенных пунктов, расположенных, как правило, у водных бассейнов, создало серьезную угрозу интенсивного загрязнения водных ресурсов. В ряде регионов страны это стало сейчас уже реальностью.

К поиску научных путей эффективной утилизации навозных стоков от крупных животноводческих комплексов было привлечено множество специализированных технологических институтов страны. Рассмотрен ряд программ и направлений решения этой многогранной и технически сложной и актуальной проблемы. Наиболее приемлемым решением оказалось использование навозных стоков в сельскохозяйственном производстве, на орошение кормовых культур. При этом одновременно достигается и высокий водоохранный эффект. Однако, как показала мировая практика, для использования навозных стоков на орошение, необходимы соответствующие земельные площади. Вносить высокие оросительные нормы, превышающие допустимые, нельзя. Это неизбежно приведет к отрицательным последствиям загрязнению почвы, водных ресурсов, растениеводческой продукции.

Орошение животноводческими стоками сельскохозяйственных угодий только в вегетационный период с учетом потребности растений в питательных элементах почти полностью исключает миграцию последних с поверхностным стоком и в грунтовые воды. Однако при этом возникает необходимость строительства дорогостоящих накопителей для хранения отходов в зимний период. При круглогодичном орошении загрязнение поверхностных и подземных вод усиливается. А при внесении высоких доз азота, значительно превышающих потребности растений, возможно накопление нитратов в грунтовых водах и в урожае выше допустимого уровня.

Соблюдение агротехнических, ветеринарных, санитарных и гидрогеологических требований к устройству и эксплуатации оросительных систем позволяет предотвратить загрязнение поверхностных и подземных вод при орошении животноводческими стоками.

Научными работниками и специалистами хозяйств накоплен больше опыт по использованию животноводческих стоков при поливе многолетних трав. Исследовали не только влияние доз с различной концентрацией биогенных элементов на урожайность, качество кормов, устойчивость разного вида растений, но и эффективность очистки стоков от биогенных элементов и патогенных микроорганизмов.

В Ленинградской области орошение многолетних трав и других кормовых культур стоками животноводческих комплексов проводятся в течение 20 лет. Урожайность многолетних трав повысилась и составила кормовых единиц: без орошения 3180, при орошении чистой водой 4090, при орошении сточными водами животноводческих комплексов по 240 кг/га азота 8960, 300 кг 9700, 350 10360, 420 10940, т.е. увеличилась в 23 раза. Урожайность возрастала с увеличением дозы вносимых со стоками питательных веществ, но до определенного предела.

Оптимальными оказались следующие дозы азота под сельскохозяйственные культуры, кг/га:

многолетние травы 300,
кукурузу на силос 120,
ячмень 120240.

Оптимальными в различных районах страны и безопасными в отношении загрязнения окружающей среды (открытых водоемов и грунтовых вод) являются дозы используемого для удобрения сельскохозяйственных культур жидкого навоза в пределах 50100 м³/га. При орошении навозными стоками необходима оценка санитарного качества растениеводческой продукции, выращиваемой на полях орошения. Исследования показали, что при высоких дозах жидкого навоза в растениях накапливается азот в форме нитратов, ограничивается поступление микроэлементов из почвы, происходит накопление избыточного количества калия, который ингибирует процесс усвоения растениями фосфора, магния, натрия, меди, кобальта.

В опытах по изучению влияния жидкого навоза на состояние почвы и выращиваемых культур установлено, что да при внесении высоких доз навоза на фоне минеральных удобрений к концу вегетационного периода содержание азота в почве снижается до уровня контроля, изменения окислительно-восстановительных процессов не происходит, почва справляется с бактериальным загрязнением.

Длительные наблюдения показывают, что орошение земельных угодий стоками животноводческих комплексов только в вегетационный период при соблюдении расчетных норм по азоту не ведет к загрязнению поверхностных и подземных вод.

Многие ученые пришли к выводу, что с санитарногигиенической точки зрения почвенная среда способна очистить сточные воды от бактериальных загрязнений до 99,9%. Патогенные бактерии полностью задерживаются верхним слоем почвы и быстро погибают. Более стойкими оказываются яйца гельминтов, основное средство их устранения отстаивание (перед орошением).

Научный и практический опыт комплексных агрометеорологических, агрохимических, ветеринарносанитарногигиенических и других работ в различных почвенноклиматических зонах страны позволил установить возможность использования для орошения сточных вод жилищнокоммунального хозяйства, предприятий пищевой (сахарной, крахмальной и др.) легкой промышленности, производства минеральных удобрений, шахтные и условночистые воды некоторых производств химической, нефтехимической, коксохимической промышленности.

О перспективе использования городских сточных вод на орошение свидетельствуют урожайные данные. Урожай многолетних трав на зеленую массу в среднем составляет 350400 ц/га, кукурузы на силос 250320 ц/га, а в отдельных хозяйствах 450 ц/га, кормовых корнеплодов 500600 ц/га, в отдельные годы 700800 ц/га.

Отечественный и зарубежный опыт показывает, что целесообразно создание крупных специализированных хозяйств по производству кормов на базе использования городских сточных вод после сооружений искусственной биологической очистки на орошение кормовых угодий. Городские сточные воды могут использоваться для орошения древеснокустарниковых насаждений, направленных на создание зеленых лесопарковых зон вокруг городов, поселков, промышленных предприятий и комплексов, создание полевых защитных лесных полос, водохранных и противозерозионных мероприятий, создание питомников.

Пищевая промышленность относится к маловодоемким отраслям, в тоже время в ней из 15 отраслей выделяется 10 наиболее водоемких: сахарная, пиво безалкогольная, винодельческая, плодоконсервная, крахмалопаточная, дрожжевая и другие. Наибольшее количество предприятий расположено в бассейнах рек Днепра (13,5%), Волги (12,9%), Дона (11%), Днестра (8,8%).

Сточные воды большинства предприятий пищевой промышленности характеризуются значительной концентрацией органических и минеральных веществ. В ежегодном объеме сточных вод пищевой промышленности содержится до 1165 тыс. т органических и 1817 тыс. т минеральных веществ, в результате чего сточные воды быстро загнивают и трудно поддаются искусственной биологической очистке.

В последние годы естественный метод очистки сточных вод получает все большее развитие. Если в 1970 г. площадь орошения сточными водами и навозными стоками у нас в стране составляла 90 тыс. га, то к 1990 г. она возросла до 380 тыс. га. Тенденция к развитию орошения сточными водами наблюдается также в ряде зарубежных стран.

Развитие проблемы сельскохозяйственного использования сточных вод должно проходить в направлении дальнейшего изучения вопроса подготовки различных видов сточных вод в соответствии с агромелиоративными требованиями с целью получения устойчивых урожаев, качественных кормов, повышения плодородия почв.

Решение проблемы использования различных видов сточных вод и животноводческих стоков в сельском хозяйстве для орошения и удобрения полей требует комплексного подхода и рассмотрения всех взаимосвязанных между собой основных факторов:

экономического полное и эффективное использование питательных веществ, содержащихся в сточных водах и животноводческих стоках, и агрономических целях для получения полноценных дешевых кормов;

экологического обеспечения охраны водоемов от загрязнения сточными водами и животноводческими стоками;

социального максимальное сокращение ручной операции, обеспечение благоприятных санитарногигиенических условий и повышение производительности труда на основе внедрения механизации и автоматизации.

ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ВОД
И ВЕНТВЫБРОСОВ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ
ОПТИЧЕСКИХ ДЕТАЛЕЙ ИЗ СТЕКОЛ
И КРИСТАЛЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ ТОКСИЧ-
НЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

*Окатов М.А., канд. хим. наук,
Толмачев В.А., канд. хим. наук,
Тарновская Л.В., канд. техн. наук,
Коровина В.Т., Крюкова С.В.,
Научно-исследовательский
и технологический институт
оптического материаловедения Всероссий-
ского научного центра
«ГОИ им.С.И.Вавилова»,
Ласкин Б.М., докт. техн. наук.,
Научный центр «Государственный
институт прикладной химии».*

ТЕЗИСЫ

Большой объем оптических деталей изготавливается из оптических стекол и кристаллических материалов, относящихся к веществам II-III классов опасности. Существующая технология механической обработки предусматривает только самые элементарные требования техники безопасности и защиты окружающей среды.

Технологическая вода, образующаяся при механообработке, представляет собой сложную гетерогенную систему, включающую грубо и тонкодисперсные частицы, коллоидные и истинные растворы диспергированного материала и продуктов его разложения, загрязнения от применяемых вспомогательных материалов.

Исходя из приоритета количеств обрабатываемых материалов, класса опасности исходных материалов и вторичных соединений, объектами первоочередных задач исследований были выбраны оптические стекла, содержащие свинец, кадмий, теллур, фтор, фосфор, сурьму, германий, селен, мышьяк, и кристаллы фторидов лития, магния, кальция и бария, селенида и сульфида цинка, теллурида кадмия.

Общий годовой объем обработки токсичных оптических материалов на оптико-механических предприятиях России составляет до 2500 тонн, в том числе кристаллических до 100 тонн.

PURIFICATION OF PROCESS WATER
AT OPTICAL PARTS
PRODUCTION FROM GLASSES
AND CRYSTALS CONTAINING
TOXIC ELEMENTS

*Okatov M.A.,
Doctor of Chemical Sciences,
Tolmatchev V.A.,
Doctor of Chemical Sciences,
Tarnovskaya L.V.,
Doctor of Chemical Sciences,
Korovina V.T.,
Krewkova S.V.,
Laskin B.M.,
Professor of Chemical Sciences.*

ABSTRACT

A large volume of optical parts is produced from optical glasses and crystalline materials related to II-III classes of hazard. The technology of machining in force considers only elementary requirements of safety engineering and environment protection.

The process water at optical materials machining is a complex heterogeneous system including coarse and fine disperse particles, colloidal and true solutions of dispersed material, products of its decomposition and pollutions from applied auxiliary materials.

Reasoning from the priority of machined materials quantity, class of hazard of primary materials and secondary compounds the following materials were selected as the subject of top priority investigations: optical glasses containing lead, cadmium, tellurium, arsenic, antimony, germanium, selenium, fluorine, phosphorus and crystals of lithium, magnesium, calcium and barium fluorides, zinc selenide and sulfide, cadmium telluride.

The total annual volume of toxic optical materials machining at the optical-mechanical enterprises in Russia is up to 2500 tons and up to 100 tons of crystalline ones among them.

Для очистки технологических вод разработаны: двухстадийный физико-химический метод на основе седиментации с применением коагулянтов и флокулянтов и микрофльтрации на полимерах с пространственно-глобулярной структурой; метод выпаривания с применением перегретого пара.

Концентрации токсичных элементов в технологической воде до очистки превышают значения ПДК хозяйственно-питьевой воды и воды рыбных водоемов на несколько порядков, после очистки удовлетворяют требованиям ПДК.

Разработаны типовые промышленные системы очистки технологических вод. Аналогичные работы выполнены по системам очистки вентиляционных выбросов.

В оптическом приборостроении широко используются оптические детали из различных оптических стекол и кристаллических материалов. Многие оптические стекла в своем составе содержат свинец, кадмий, теллур, мышьяк, сурьму, фтор, фосфор и ряд других элементов, соединения которых по своим токсичным свойствам, воздействию на человека и окружающую среду относятся к веществам I - II классов опасности по ГОСТ 12.1.005 - 85.

Из кристаллических материалов используются галогениды, сульфиды, селениды, нитраты, фосфаты, иодаты, титанаты, ниобаты, танталаты, вольфраматы металлов, различные оксиды, германий, кремний и ряд других, многие из которых относятся к веществам II-III классов опасности.

В процессе механической обработки происходит диспергирование материалов с образованием частиц размером до долей микрометра, при этом резко возрастает их поверхность, химическая активность и взаимодействие с водой. Образуются также вторичные соединения в результате протекания химических реакций с веществами, входящими в состав вспомогательных материалов, абразивов, смазочно-охлаждающих жидкостей. Этим процессам способствует наличие высоких температур в микроразонах контакта обрабатываемого инструмента с

For process water purification the following methods were elaborated: two-stages physical-chemical method on the basis of sedimentation with applying coagulants and flocculants and micro filtration on polymers with space-globular structure; the method of evaporation with superheated vapor.

Concentrations of toxic elements in process water exceed MPC for household and drinkable water by a number of orders before purification, after purification are correspondent to MPS requirements.

The standardized industrial systems of process water purification were elaborated. Analogous works were performed for purification of ventilation ejections.

Optical parts from various optical glasses and crystalline materials are widely used in optical instrument-making industry. Many of the optical glasses contain lead, cadmium, tellurium, arsenic, antimony, fluorine, phosphorus and a number of other elements which compounds are related to substances of I-II classes of hazard according to GOST 12.1.005-85 because of their toxic properties, exposure of man and environment.

Among crystalline materials halogenides, sulfides, selenides, nitrates, phosphates, iodates, tantalates, wolframates of metals, various oxides, germanium, silicon, and a number of others are used, many of them are related to substances of II-III class of hazard.

At machining, the materials dispersion occurs with production of particles up to a fractions of micrometer in size, their surface area, chemical activity and interaction with water rise sharply in the process. Secondary compounds are also produced as a result of chemical reactions with substances incorporated into auxiliary materials, abrasives and lubricant-coolant. High temperatures in the micro zones of working-tool contact with optical material encourages these processes. Toxic compounds pollute process water and ventilation ejections.

оптическим материалом. Токсичные соединения загрязняют технологическую воду и вентвыбросы.

Существующая технология механической обработки предусматривает только самые элементарные требования техники безопасности и защиты окружающей среды. Научные положения промышленной экологии применительно к механической обработке тех оптических материалов, которые обладают токсичными свойствами, практически не разработаны, что приводит к негативным экономическим и социальным последствиям.

Исходя из приоритета количеств обрабатываемых материалов, класса опасности исходных материалов и вторичных соединений, объектами первоочередных задач исследований были выбраны следующие материалы: – оптические стекла ТФ10 и аналоги (до 70% масс PbO), ТБФ25 (30% CdO), СТФ3 (59% TeO₂), ЛК1 и ОК1 (до 14% F), ЗС7 и ТФК 11 (до 74% P₂O₅), ИКС 23, ИКС 25 и ИКС 32 (S – до 35%, Sb – до 18%, Ge – до 30%, Se – до 65%, As – до 50%, Pb – до 27%, Te – до 22%); – оптические кристаллические материалы (LiF, MgF₂, CaF₂, BaF₂, ZnS, ZnSe, CdTe).

Общий годовой объем обработки этих материалов на оптико-механических предприятиях России составляет до 2500 тонн, в том числе кристаллических до 100 тонн, причем до 50 % материала превращаются в отходы производства. При обработке 1 кг оптического материала используется до 70 кг воды.

В периодической литературе отсутствует прямая информация по экологическим проблемам механической обработки токсичных оптических материалов. Имеются сведения, что за рубежом такие производства обеспечены эффективной экологической защитой, к чему принуждает система больших денежных штрафов.

Отбор проб технологических вод проводился при обработке образцов с использованием ручной подмазки, из помп станков с автопитанием, из цеховых отстойников. Аэрозольные компоненты проб воздуха в вентиляционных каналах, идущих от станков, улавливались фильтрами АФА-ВП-10, для поглощения газов использовались пробоотборники Рыхтера с соответствующими поглотительными растворами. Количествен-

The technology of machining in force considers only elementary requirements of safety engineering and environment protection. Scientific statements of industrial ecology, as applied to machining of optical materials with toxic properties, are almost not elaborated, resulting in negative economic and social consequences.

Reasoning from the priority of machined materials quantity, class of hazard of primary materials and secondary compounds the following materials were selected as the subject of top priority investigations:

– optical glasses TF10 and analogous (up to 70 weight % of PbO), TBF25 (30% CdO), STF3 (59% TeO₂), LK1 and OK1 (14% F), ZS7 and TFK11 (up to 74% P₂O₅), IKS25 and IKS32 (S – up to 35%, Sb – up to 18%, Ge – up to 30%, Se – up to 65%, As up to 50%, Pb – up to 27%, Te – up to 22%);

– optical crystalline materials LiF, MgF₂, CaF₂, BaF₂, ZnS, ZnSe, CdTe.

The total annual volume of listed above materials machining at the optical-mechanical enterprises in Russia is up to 2500 tons and up to 100 tons of crystalline ones among them, during which up to 50% of materials pass to processing waste. At machining of 1kg of optical material 70kg of water are required.

There are no direct information in periodic literature about ecological problems at machining of toxic optical materials. It is known that analogous enterprises abroad are provided with an efficient ecological protection, the system of high penalties forces to this.

The select of process water samples was carried out at machining with manual abrasive supply, from pumps of machines with self-contained power supply, from process settlers. Aerosol components of air samples from ventilations ducts connected with machines were collected by AFA-VP-10 filters, Reechter's samplers with corresponding absorbing solutions were applied for gaze absorption. To determine substances quantity in process water

ное определение веществ в технологических водах и вентиляционных выбросах проводилось фотоколориметрическим, потенциометрическим и атомно-адсорбционным методами.

Пределы обнаружения элементов указанными способами составляли от 0,09 до 0,0007 мкг/мл пробы.

Предельно допустимые концентрации (ПДК) элементов в мг/л в воде хозяйственно-питьевого назначения и в воде рыбных водоемов приведены в табл. 1.

and ventilation ejections, photocolorimetric, potentiometric and atom-adsorption methods were used.

The detecting limits of elements by outlined above methods were from 0.09 to 0.007 mkg/ml of sample.

The maximum permissible concentrations (MPC) of elements in water for household-drinking purpose and fish reservoirs are given in Table 1.

ТАБЛИЦА 1. ПДК мг/л в водах хозяйственно-питьевого назначения и рыбных водоемов

Элемент	ПДК		Элемент	ПДК	
	хоз-пит	рыбн		хоз-пит	рыбн
Li	0,03	0,15	Sb	0,05	-
Mg	-	50	F	1,5	0,5
Ca	-	180	Se	0,01	0,002
Ba	0,1	2,0	Te	0,01	0,026
Zn	1,0	0,01	As	0,05	0,05
Cd	0,001	0,005	P	1,2	2,6
Pb	0,03	0,1			

TABLE 1. Maximum permissible concentration (MPC) for the household and drinking purposes and fish reservoirs.

Element	MPC		Element	MPC	
	h/drink	fish		h/drink	fish
Li	0,03	0,15	Sb	0,05	-
Mg	-	50	F	1,5	0,5
Ca	-	180	Se	0,01	0,002
Ba	0,1	2,0	Te	0,01	0,026
Zn	1,0	0,01	As	0,05	0,05
Cd	0,001	0,005	P	1,2	2,6
Pb	0,03	0,1			

Количественный анализ содержания токсичных элементов в технологической воде показал, что их концентрации находятся в пределах от 1 до 4000 мг/л. Конкретные значения концентраций приведены в табл. 2 и 3.

As revealed from the quantity analysis of toxic element content in process water, their concentrations are in the range from 1 to 4000mg/l. The concrete values of concentration are given in Tables 2 and 3.

Для очистки технологических вод были исследованы и разработаны метод физико-химической очистки с применением фильтрации на полимерах с пространственно-глобулярной структурой (ПГС) и метод выпаривания с применением перегретого пара.

Технологическая вода, образующаяся при механообработке оптических материалов, представляет собой сложную гетерогенную систему, включающую грубо и тонкодисперсные частицы, коллоидные и истинные растворы диспергированного материала, продуктов его разложения, загрязнения от применяемых вспомогательных материалов.

Метод физико-химической очистки состоит из двух стадий. В первой проводится дестабилизация коллоидной системы с помощью коагулянтов и флокулянтов, приводящая к седиментации частиц взвеси.

Во второй стадии осветленный слой подвергается микрофильтрации на фильтроэлементах из полимеров ПГС с размером пор от 0,1 до 10 мкм.

Очистка происходит как путем поверхностной фильтрации, так и за счет электростатического или химического взаимодействия с микроглобулами ПГС-полимера (объемная фильтрация).

Регенерация ПГС-полимера осуществляется обратной продувкой сжатым воздухом или обратной промывкой фильтратом.

Метод очистки технологической воды выпариванием заключается в ее нагревании в испарителе с помощью перегретого пара с последующей конденсацией паровой фазы.

Конденсат может быть использован в оборотном водоснабжении, а кубовые остатки подлежат утилизации или захоронению.

The physical-chemical purification with filtration on polymers with space-globular structure (SGS) and the method of evaporation with superheated vapor were investigated and elaborated for purification of process water.

The process water at optical materials machining is a complex heterogeneous system including coarse and fine disperse particles, colloidal and true solutions of dispersed material, products of its decomposition and pollutions from applied auxiliary materials.

The method of physical-chemical purification includes two stages. At the first stage destabilization of colloidal system by means of coagulants and flocculants is carried out with sedimentation of suspension particles as a result.

At the second stage the clarified layer is subjected to micro filtration on filter elements from SGS polymers with pore size from 0.1 to 10 mkm.

The purification takes place due to both surface filtration and electrostatic or chemical interaction with micro globules of SGS polymer (volume filtration).

The SGS polymer regeneration is performed by compressed air back-blow or back-wash of filtrate.

The essence of process water purification by evaporation is in its heating in evaporator by superheated vapor with following condensation of vapor phase.

The condensate may be used in circulating water supply and still residues are to be reclaimed or buried.

ТАБЛИЦА 2. Состав вредных веществ в технологической воде при механообработке оптических стекол до и после очистки.

Показатель	Определяемый элемент				
	Pb	Cd	Te	F	P
концентрация элемента до очистки мг/л	16,9	96	1,66	10,8	91,6
превышение концентрации над ПДК до очистки	хоз пит рыбн 560 170	96000 19000	166 64	7 22	77 35
концентрация элемента после очистки, мг/л	<0,015	0,002	0,25	<1,0	<0,05
превышениехоз концентрации над ПДК после очистки	хоз пит рыбн 0,5 <0,15	2 0,4	25 9	<0,7 <2	<0,04 <0,02

TABLE 2. Toxic substances composition in process water at machining of optical glasses before and after purification.

Показатель	Element					
	Pb	Cd	Te	F	P	
element concentration before purification, mg/l	16,9	96	1,66	10,8	91,6	
concentration exceeding MPC before purification	household	560	96000	166	7	77
	drinkable water	170	19000	64	22	35
element concentration after purification, mg/l	<0,015	0,002	0,25	<1,0	<0,05	
concentration exceeding MPC after purification	household	0,5	2	25	<0,7	<0,04
	drinkable water	<0,15	0,4	9	<2	<0,02

В табл. 2 представлены усредненные результаты исследований состава вредных веществ в цеховой технологической воде при механообработке токсичных оптических стекол до и после очистки физико-химическим методом.

Данные показывают, что усредненные концентрации токсичных элементов в технологической воде до очистки превышают ПДК для хозяйственно-питьевой воды и воды рыбных водоемов в десятки и сотни раз, а по кадмию на 5 порядков. После очистки физико-химическим методом концентрации токсичных элементов в технологической воде в основном меньше значений ПДК за исключением теллура, для которого требуется разработка дополнительной очистки.

Аналогичные результаты получены при очистке технологических вод при механообработке токсичных кристаллических материалов и стекол типа ИКС. Дополнительная очистка требуется только для лития вследствие высокой растворимости фтористого лития в воде.

Технические возможности метода выпаривания показаны на примере очистки цеховой технологической воды при механообработке селенида цинка и теллурида кадмия.

Результаты представлены в табл. 3. Данные показывают, что усредненные концентрации токсичных элементов в технологической воде до очистки превышают ПДК для хозяйственно-питьевой воды и воды рыбных водоемов в десятки и сотни раз за исключением теллура, который, видимо, не переходит в водную фазу. После очистки методом выпаривания концентрации токсичных элементов в технологической воде

The averaged results of toxic substances composition investigations in process water at machining of toxic optical glasses before and after purification by physical-chemical method are given in Table 2.

It is evident from demonstrated data that averaged concentrations of toxic elements in process water exceed MPC for household and drinkable water by a factors of ten and hundred, in the case of cadmium – by 5 orders before purification. After physical-chemical purification the concentrations of toxic elements in process water are smaller than MPC with one exception. In the case of tellurium an additional purification elaborating is required.

Analogous results were obtained for process water purification at machining of toxic optical crystalline materials and glasses of IKS group. The additional purification is required only for lithium because of high solubility of fluorid lithium in water.

The process potentialities of evaporation method are demonstrated by the example of process water purification at machining of zinc selenide and cadmium telluride (see Table 3).

It is evident from demonstrated data that averaged concentrations of toxic elements in process water exceed MPC for household and drinkable water by a factors of ten and hundred except tellurium as it supposedly doesn't pass into water phase.

After purification by evaporation the concentrations of toxic elements in process water are smaller than MPC. Analogous results were

в основном меньше ПДК. Аналогичные результаты получены при очистке технологических вод при механообработке фторидов лития, магния, кальция и бария и стекол ИКС.

obtained for process water purification at machining of lithium, magnesium, calcium and barium fluorides and glasses of IKS group.

ТАБЛИЦА 3. Состав вредных веществ в технологической воде при механообработке селенида цинка и теллурида кадмия до и после очистки.

Показатель	Определяемый элемент			
	Zn	Se	Cd	Te
концентрация элемента до очистки мг/л	0,95	0,63	0,74	0,002
превышение концентрации над ПДК до очистки	хоз пит 1	63	740	0,2
	рыбн 950	400	148	0,1
концентрация элемента после очистки, мг/л	0,02	0,0025	0,004	<1,0
превышение концентрации над ПДК после очистки	хоз 0,02	0,25	4	<0,09
	пит 2	2	1	<0,03

TABLE 3. Toxic substances composition in process water at machining of zinc selenide and cadmium telluride before and after purification.

Показатель	Element			
	Zn	Se	Cd	Te
element concentration before purification, mg/l	0,95	0,63	0,74	0,0023
concentration exceeding MPC before purification	hos drink 1	63	740	0,2
	fish 95	400	148	0,1
element concentration after purification, mg/l	<0,02	0,0025	0,004	<0,0009
concentration exceeding MPC after purification	hos 0,02	0,25	4	<0,09
	drink 2	2	1	<0,03

Метод выпаривания, несмотря на повышенные энергозатраты, обладает большими возможностями при очистке технологических вод с очень широким диапазоном концентраций, большим набором токсичных элементов и может быть рекомендован для очистки относительно небольших количеств технологической воды (5 – 10 м³ в сутки). Для очистки технологической воды при механообработке токсичных оптических стекол, учитывая большие годовые объемы их переработки, следует использовать предложенный физико-химический метод очистки.

Evaporation method in spite of heightened consumption of energy offers significant probabilities at purification of process water with wide range of concentrations, major set of toxic elements and can be recommended for purification of comparatively small volumes of process water (5–10 m³/day). For purification of process water at machining of toxic optical glass the suggested physical – chemical method is preferred because of their high annual volumes.

Технологическая отработка методов проводилась на действующих лабораторных макетах, на базе чего разработаны типовые промышленные системы очистки технологических вод.

Выполнены также работы по определению состава токсичных вод в вентиляционных выбросах при обработке токсичных оптических материалов и разработаны системы фильтровой очистки.

ИСТОЧНИКИ

1. Сборник «Вредные химические вещества» под ред. В.А. Филова, («Химия», 1988 г.)
2. «Обобщенные перечни предельно-допустимых концентраций вредных веществ в воде водных объектов, используемых для рыбохозяйственных целей.» (приложение к письму ЦСИ Госкомприроды РСФСР от 09.05.90 № ЦС-58/5-73)
3. Сборник методик определения концентраций загрязняющих веществ в промышленных выбросах. (Гидрометеониздат, 1987 г.)
4. Сборники «Методические указания на определения вредных веществ в воздухе» (1960-1988 гг.)
5. ГОСТ 2874 - 82. Вода питьевая. Гигиенические требования и контроль за качеством.

Technological tests of these methods were performed on laboratory operating trial models, on which basis the typical industrial systems of process water purification were elaborated.

Investigations of composition determination of ventilation ejections at toxic optical materials machining were also performed, the systems or filter purification were elaborated.

LITERATURE

1. Сборник «Вредные химические вещества» под ред. В.А. Филова, («Химия», 1988 г.)
2. «Обобщенные перечни предельно-допустимых концентраций вредных веществ в воде водных объектов, используемых для рыбохозяйственных целей.» (приложение к письму ЦСИ Госкомприроды РСФСР от 09.05.90 № ЦС-58/5-73)
3. Сборник методик определения концентраций загрязняющих веществ в промышленных выбросах. (Гидрометеониздат, 1987 г.)
4. Сборники «Методические указания на определения вредных веществ в воздухе» (1960-1988 гг.)
5. ГОСТ 2874 - 82. Вода питьевая. Гигиенические требования и контроль за качеством.

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ
ОЧИСТКИ АТМОСФЕРНЫХ
(ДОЖДЕВЫЕ, СНЕГ, ТАЛЫЕ),
ПОЛИВО-МОЕЧНЫХ ВОД И ОСАДКА

*Пальдяева Н.П.,
Малинина И.В.,
Вайсфельд Б.А., к.т.н.,
Варюшина Г.П., к.т.н.,
Пальгунов П.П.,
Институт «МосводоканалНИИпроект»*

В настоящее время особую актуальность приобретают проблема защиты и рационального использования водных ресурсов, которые подвержены последствиям процесса урбанизации и техногенному воздействию.

Источники водоснабжения, к которым в первую очередь относятся реки и водоемы, являются приемниками хозяйственно-бытовых и производственных сточных вод, а также поверхностных стоков, образующихся в результате выпадения атмосферных осадков (снег, дождь) и поливо-моечных работ при уборке территорий.

Институтом «МосводоканалНИИпроект» разработан и запатентован комплекс сооружений по сбору и обезвреживанию атмосферных (дождевые, снег, талые), поливо-моечных стоков и осадка, причем новая технология основана на механических и сорбционных методах, а в качестве сооружений приняты регулирующая емкость и фильтры с различными фильтрующими материалами. Очищенные воды могут использоваться на полив территории и зеленых насаждений, подпитку оборотных систем, в котельных, на собственные нужды станции очистки или сбрасываться в водные объекты, так как количество остаточных загрязнений соответствует требованиям, предъявляемым к водоемам рыбохозяйственного назначения. В предлагаемой технологии решена проблема таяния снежной массы, что дает возможность использовать очистные сооружения круглосуточно и сократить затраты на ее утилизацию с территории предприятия. Влажность осадка после обработки составляет 40%, что соответствует требованиям его транспортирования в открытых автомобилях. Площадь под комплекс очистки составляет 0.5 - 0.3 % от площади водосбора, а экономия питьевой воды - 100 м³/сут. с 1 га.

TERTIARY TREATED
WASTE WATERS OFFER
AN ALTERNATIVE SOLUTION
TO NON-DRINKING WATER SUPPLY

*Paldaeva N.P.,
Malinina I.V.,
Vaysfeld B.A. Cand.Sci.(Engineering),
Varushina G.P. Cand.Sci.(Engineering),
Palgunov P.P.,
«MosvodokanalNIiproekt»*

Waste waters of different origins such as industrial waters, domestic sewage and surface runoff form integrated parts of a large city's water balance. Since their total consumption is nearly equal to that of fresh water they can be considered as unconventional water supply sources.

The municipal waste water reuse for natural raw water conservation as well as building up existing water sources appears to be particularly promising today because of both fresh water being short in supply and new water quality standards put into effect in Russian Federation regulating water quality within open water bodies and fish-farming ponds. If treated waste waters meet the fish farming pond quality standard the designated purpose of sewerage system can be changed by means of waste water reuse. The reason is the total liquid wastes flow adds to water sources, so its utilization is likely to depend on technical capabilities and economic reasons for conditioned water distribution to consumers. For operation of waste water reuse facilities to good advantage waste water treatment plants must have suitable location within the areas where non-drinking water is short in supply. As to treated effluent quality at updated municipal waste water treatment plants it has to meet the relevant standards for fish farming ponds.

МЕТОД ОЦЕНКИ КОЛИЧЕСТВА
ТОКСИЧНЫХ ВЕЩЕСТВ,
ПЕРЕХОДЯЩИХ В ВОДНУЮ ФАЗУ
С ПОВЕРХНОСТИ ШЛАМОВ ОПТИЧЕСКИХ
СТЕКЛОЛ

*Орлова Т.В.,
ВНЦ «ГОИ им. С.И. Вавилова»
Грибанова Е.В., д.х.н.,
С.-Петербургский
Государственный Университет
Кулагин К.М.,
ВНЦ «ГОИ им. С.И. Вавилова»*

ТЕЗИСЫ

Для предприятий, изготавливающих на одном и том же оборудовании продукцию, разнообразную по объемам производства, химическому составу и технологическим режимам, результаты периодического контроля качества стоков не могут использоваться для оценки ожидаемого массового сброса токсичных веществ.

Применительно к стокам оптических производств, одной из первоочередных задач является выяснение динамики поступления в воду токсичных компонентов с поверхности шламов обработки оптических стекол. Результаты такого расчета должны служить основой для разработки конкретных мер по значительному снижению сброса при минимальных затратах.

В работе предложен метод оценки количества токсичных веществ, переходящих в водную фазу с поверхности шламов обработки оптических стекол, который позволяет прогнозировать концентрацию каждого компонента в зависимости от размера и концентрации частиц стекла в стоке и длительности их контакта с жидкой фазой.

На основе литературных данных и технологического опыта разработана градация оптических стекол различных групп химической устойчивости по суммарной концентрации переходящих в раствор компонентов состава и линейной скорости растворения; рекомендованы коэффициенты, учитывающие особенности механизма перехода компонентов состава стекла в процессе растворения (гидролиза).

THE METHOD OF QUANTITY
ESTIMATION OF TOXIC SUBSTANCES
PASSING TO WATER PHASE
FROM THE SURFACE OF OPTICAL
GLASSES SLIMES

*Orlova T.V., Research and Technological
Institute of Optical Materials of the Scientific
Center «S.I. Vavilov State Optical Institute»,
Gribanova H.V., Professor of Chemical
Science, S.- Petersburg State University,
Kulagin K.M., Research and Technological
Institute of Optical Materials of the Scientific
Center «S.I. Vavilov State Optical Institute»*

ABSTRACT

For enterprises manufacturing on the same equipment a variety of products differ in volume of output, chemical composition and process conditions, the periodic testing is unusable to estimate the expected mass dump of toxic substances.

As regards the optical production waste water, one of the prime problems is to clarify the dynamics of toxic components passing to water from the surface of slimes after optical glasses treatment. This calculation forms a basis for elaborating concrete precautions aimed at considerable dump decreasing at minimum expenses.

The presented method of quantity estimation of toxic substances passing to water phase from the slimes surfaces after glasses treatment makes possible to predict each component concentration in dependence on size and concentration in waste water of glass particles and duration of their contact with liquid.

On the basis of literature data and process experience the gradation of optical glasses various in chemical stability according to total concentration of composition components passing to the solution and the linear dissolution velocity is elaborated; the coefficients considering the peculiarities of glass composition components passing mechanism during dissolution (hydrolysis) are suggested.

В докладе приведены результаты расчета прироста концентрации примесей в жидкой фазе для шламов оптических стекол различной дисперсности.

Проведенные исследования показывают, что даже относительно кратковременный контакт частиц оптических стекол с водой может приводить к появлению в ней токсичных примесей в количестве, которое сопоставимо с предельно допустимым (ПДК).

В настоящее время хорошо известно, что все силикатные стекла в контакте с водой не только подвергаются гидролизу, но так же, как и природные кремнеземы, обладают измеримой растворимостью в воде. Поэтому в промышленных стоках, содержащих шламы силикатных стекол, должны содержаться токсичные примеси, входящие в состав стекла.

Химическая устойчивость оптических стекол к действию влаги и кислот в оптической промышленности определяется скоростью появления на их поверхности интерференционных пятен или иных следов разрушения. Экспериментальные данные, связывающие этот параметр с химическими изменениями поверхностного слоя стекла, в отрасли отсутствуют. Поэтому разработка метода оценки количества токсичных веществ, переходящих в водную фазу с поверхности шламов обработки оптических стекол, была выполнена нами на основе опубликованных результатов исследования процессов растворения стекол другого назначения.

Механизм воздействия воды на поверхность стекла детально сформулирован в работах Шольце, Безбородова, Кларка, Холланда, Доремуса и других авторов. Отмечено, что количество переходящих в раствор веществ определяют, главным образом, два процесса: растворение и выщелачивание.

Испытания стекол различного состава показали, что все они энергично взаимодействуют с водой, однако большая скорость реакции наблюдается лишь в начале взаимодействия, затем она постепенно замедляется. Причиной такого замедления является образование на поверхности стекла слоя, обогащенного водой и обедненного щелочными металлами. Этот слой, состоящий главным образом из стеклообразователя, несмотря на незначительную свою толщину, сильно затрудняет диффузию катионов. Скорость дальнейшего взаимодействия стекла с

The results of calculation of impurities concentration increasing in the liquid phase for slimes of glasses with various dispersity are presented in the report.

The performed investigations demonstrate that even short contact of glass particles with water can cause the appearance of toxic impurities in it in amounts correlating with maximum permissible concentration (MPC).

Presently, it is well known that all silica glasses while contacting with water are not only subjected to hydrolysis, but as well as nature silica have measurable solubility. That is why, there are toxic impurities in the industrial waste water containing silica glasses slimes.

The chemical stability of optical glasses to moisture and acids attack is determined by velocity of interference spots or another traces of destruction appearance on their surfaces. There are no experimental data associating this parameter with chemical changes in glass surface layer. That's why the method of quantity estimation of toxic substances passing to water from the slimes surfaces after optical glasses treatment was elaborated on the basis of published investigations of dissolution of another types of glasses.

The water reaction with glass surface is determined in details in the works of Scholze, Bezborodow, Clark, Holland, Doremus and other authors. It has been pointed out that the substances quantity passing into solution is determined primarily by two processes: dissolution and leaching.

From testing of glasses various in composition we can see that all of them interact vigorously with water, but the reaction velocity is high only at the beginning, thereafter it moderates gradually. This moderation is a result of appearing of the layer on the glass surface, which is enriched with water and depleted in alkaline metals. This layer consisting mainly of glassformer in spite of nonsignificant thickness makes the cation diffusion much more hard. The velocity of further glass interaction with water is determined by the dissolution velocity of this protective surface layer (SL). By Besborodow's data the SL thickness for the majority of stable glasses is within 100 – 700 nm, and the mass is about 5mg/m^2 after one minute water effect.

водой определяется скоростью растворения этого защитного поверхностного слоя (далее – ПС). Толщина ПС для большинства устойчивых стекол по данным Безбородова находится в пределах 100–700 нм, а масса составляет ~5 мг/м² после минутного действия воды.

Для достаточно устойчивых силикатных стекол скорость выщелачивания значительно больше скорости растворения ПС, следствием чего является повышенное содержание щелочных металлов в продуктах растворения стекла в сравнении с его химическим составом. Исследования натриево-силикатных стекол, проведенные Безбородовым, показали, что после взаимодействия воды со стеклом в течение часа соотношение Na₂O/SiO₂ в растворе было в ~1,4 раза больше стехиометрического. Через 3 часа это соотношение уменьшилось до ~1,1. Постоянная скорость выщелачивания устанавливалась ~ за 10 часов. Содержание труднорастворимых компонентов, например, Al₂O₃ в продуктах растворения обычно меньше, чем в стекле.

Химическую устойчивость стекол можно выразить как суммарное количество растворимых компонентов, которое чаще всего определяют по общей потере массы стекла (так называемый «зерновой метод» или его разновидности). Результаты исследования растворимости стекол при комнатной температуре в литературе отсутствуют, поэтому оценка предельных величин возможного содержания в воде компонентов стекла в результате его растворения производилась по потере массы стекол при кипячении в воде.

Как следует из данных, приведенных в работах Эль-Шами, Петерса, Пелоуза, Энса, Безбородова, Димблеби, Киселя и других исследователей, для силикатных стекол раз-

For stable enough silica glasses the leaching velocity is significantly far higher than the SL dissolution one, which causes the heightened alkaline metals content in the products of glass dissolution in comparison with glass chemical composition. The Besborodow's investigations of sodium silica glasses revealed that after one hour water interaction with glass the ratio Na₂O/SiO₂ in a solution was about ~1.4 times higher than stoichiometrical one. After 3 hours the ratio was decreased up to ~1.1. After ~10 hours leaching velocity became constant. The slightly soluble components (a.g. Al₂O₃) content in the products of dissolution is usually lower than in glass.

The chemical stability of glasses can be expressed as total amount of soluble components, which is more commonly determined from the general loss of glass mass (so called «grain method» or its variants). The glass solubility data at room temperature are absent in literature, so the estimation of limiting values of possible glass components content in water as a result of glass dissolution was held according to loss of glass mass if boiled in water.

As is evident from the works of El-Shamy, Peters, Pellouze, Enss, Besborodow, Dimbleby, Kisel and other researches, for silica glasses of various composition the total content of dissolved substances (Q) if boiled in water is varying within 2–3000 mg/l and only for sodium multiboron glass (40% SiO₂, 20% Na₂O, 40% B₂O₃) is as high as 10000 mg/l. The value of Q is varying in the range of 2–20 mg/l for multicomponent chemical stable glasses. This is the value which was accepted as the limit of solubility for optical silica glasses distinguished by their high chemical stability. The next ranges of Q values was accepted for groups differ in chemical stability:

TABLE 1. The total concentration of substances passing into solution for glasses of various chemical stability.

Groups of chemical stability (to acid)	1	2	3	4	5	6
Total concentration of solutes (Q), mg/l	2-5	5-20	20-50	50-200	200-500	>500

To estimate the content in water of different components for the glass under consideration we can use the following equation: $Q_i = Q \cdot y_i \cdot b_i$ (1),

where: Q_i – the limiting concentration of i- component in water, mg/l,

y_i – mass fraction for i- component in glass,

b_i – coefficient equal to the ratio between mole fractions in solution and in glass correspondingly.

личного состава суммарное содержание растворенных веществ при кипячении в воде (Q) колеблется в пределах 2–3000 мг/л и только в одном случае – для натриевого многоборного стекла (40% SiO₂, 20% Na₂O, 40% B₂O₃) – достигает 10000 мг/л. Для многокомпонентных химически устойчивых стекол величина Q колеблется в пределах 2–20 мг/л. Эта величина и была принята нами в качестве предела растворимости для оптических силикатных стекол, отличающихся высокой химической устойчивостью. Для различных групп химической устойчивости были приняты следующие интервалы значений Q:

According to mechanism of glass interaction with water we can accept the values b_i for different components of glass composition (Tabl. 2).

To estimate the dynamics of toxic substances releasing from glass into water, we can use the following data of Scholze. For the most unstable sodalime glasses the solubility is 4.0 mkg/sm². The dissolution velocity of quartz glass at pH=8.5 is 1.6 mg/l/hour. When investigating the dissolution velocity for different silica fibers in the flowing liquid simulating the liquid in lungs, it was found that for all studied silica glasses (fibers) the linear velocity of dissolution is in the range of 0.2– 3.5 nm/day.

ТАБЛИЦА 1. Суммарная концентрация переходящих в раствор веществ для стекол различной химической устойчивости.

Группы химической устойчивости (к кислоте)	1	2	3	4	5	6
Суммарная концентрация растворенных веществ (Q), мг/л	2–5	5–20	20–50	50–200	200–500	>500

Для оценки содержания в воде различных компонентов рассматриваемого стекла можно воспользоваться следующей формулой: $Q_i = Q \cdot y_i \cdot b_i$ (1)

где Q_i – предельная концентрация i-компонента в воде,

y_i – массовая доля i-компонента в стекле,

b_i – коэффициент, равный отношению массовых долей компонента в растворе и в стекле.

В соответствии с механизмом взаимодействия стекол с водой, можно принять следующие величины b_i для разных компонентов состава стекла:

We can assume that for optical silica glasses from groups of various chemical stability the linear dissolution velocity (l) is within:

ТАБЛИЦА 2. Распределение основных компонентов стекол по величине коэффициента b_i

b_i	Основные компоненты состава стекла
0,5	Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , ZrO ₂ , Nb ₂ O ₅
1,0	SiO ₂ , BaO, ZnO, CdO, PbO, CaO, MgO, F, P ₂ O ₅
1,5	Na ₂ O, K ₂ O, Li ₂ O

Для оценки динамики выделения в воду токсичных веществ из стекол можно воспользоваться следующими данными Шольце. Для самых неустойчивых натриевокальциевых стекол растворимость составляет 4,0 мкг/см². Скорость растворения кварцевого стекла при pH = 8,5 составляет 1,6 мг/л·час. При исследовании скорости растворения различных силикатных волокон в теку-

щей жидкости, моделирующей жидкость в легких, было обнаружено, что для всех изученных силикатных стекол (волокон) скорость растворения (линейная) находится в пределах 0,2 – 3,5 нм/сутки. Можно принять, что для оптических силикатных стекол разных групп по химической устойчивости линейная скорость растворения (l) находится в пределах:

TABLE 2. The distribution of basic glass components by b_i value.

b_i	Basic glass components
0,5	$Al_2O_3, TiO_2, ZrO_2, Nb_2O_5$
1,0	$SiO_2, BaO, ZnO, CdO, PbO, CaO, MgO, F, P_2O_5$
1,5	Na_2O, K_2O, Li_2O

ТАБЛИЦА 3. Линейная скорость растворения для стекол различной химической устойчивости.

Группы хим. устойчивости (к кислоте)	1	2	3	4	5	6
l , нм/сутки	0,12	0,18	0,24	0,48	0,72	1,20

Тогда прирост концентрации данного компонента в воде за время t (q_i) может быть рассчитан по формуле:

$$q_i = l \cdot t \cdot S_{уд} \cdot d \cdot y_i \cdot b_i \cdot m / V \quad (2)$$

$$\text{или } q_i = l \cdot t \cdot S_{уд} \cdot d \cdot y_i \cdot b_i \cdot c \quad (3)$$

- где $S_{уд}$ – удельная поверхность порошка стекла, $см^2$,
 d – плотность стекла, $г/см^3$,
 y_i – массовая доля i - компонента в стекле,
 t – длительность нахождения порошка стекла в воде, час,
 b_i – коэффициент, равный 0,5, 1,0, 1,5 в зависимости от компонента,
 m – масса порошка стекла, мг,
 V – объем воды, л,
 c – концентрация взвешенных частиц в стоке, мг/л.

TABLE 3. The linear dissolution velocity for glasses with various chemical stability.

Groups of chemical stability (to acid)	1	2	3	4	5	6
l , nm/day	0,12	0,18	0,24	0,48	0,72	1,20

Then the concentration increasing of given component at time t (q_i) can be calculated from the equation:

$$q_i = l \cdot t \cdot S_{sp} \cdot d \cdot y_i \cdot b_i \cdot m / V \quad (2)$$

$$\text{or } q_i = l \cdot t \cdot S_{sp} \cdot d \cdot y_i \cdot b_i \cdot c \quad (3),$$

- where: S_{sp} – specific surface of glass powder, $см^2$,
 d – glass density, $г/см^3$,
 y_i – mass fraction of glass i - component,
 t – the duration of glass powder stay in water, hour
 b_i – coefficient equal to 0.5, 1.0, 1.5..in dependence on the component (see Table 2),
 m – mass of glass powder, мг
 v – water volume, л
 c – concentration of suspended particles in waste water, мг/л.

Поверхность зерен линейно связана с их размером, поэтому формула (2) может быть представлена в виде:

$q_i = 0.25 \cdot c \cdot t \cdot l / D \quad (4)$, где l – линейная скорость растворения стекла, зависящая от

The particles surface is linearly dependent on their sizes, so the Equation 4 can be presented as:

$q_i = 0.25 \cdot c \cdot t \cdot l / D \quad (4)$, where: l – linear velocity of glass dissolution, which is depend-

группы химической устойчивости стекла (по таб. 3), нм/сутки, D – характерный размер частиц стекла, см.

Известно, что растворимость кварца и силикатов в области pH 3–9 мало зависит от pH, а pH промышленных стоков обычно находится в пределах 6–8. Поэтому представляется допустимым использовать данные по взаимодействию стекол с водой для прогнозирования перехода токсичных примесей с поверхности частиц оптических стекол в сточную воду. Результаты расчета прироста концентрации примесей в жидкой фазе с поверхности порошков оптических стекол при различном размере частиц приведены в таблице 4.

ent on group of chemical stability, nm/day (see TABLE 3) D – average particles size, sm.

It is known that quartz and silica solubility in the range of pH 3–9 is slightly dependent on pH value, and pH of industrial waste water is usually within 6–8. So the data of glass interaction with water seems to be acceptable to predict the toxic impurities passing from particles surface of optical glasses into waste water. The calculations of impurities concentration increasing in the liquid phase from the glasses powders at various size of particles are given in TABLE 4.

ТАБЛИЦА 4. Результаты расчета количества наиболее токсичных веществ, переходящих в водную фазу с поверхности шламмов оптических стекол.

Марка стекла ^{х)}	Лин. скор. растворен. нм/сут.	Диаметр частиц, мкм	Прирост концентрации примесей в водной фазе при концентрации твердой фазы 100 мг/л по компонентам состава стекла, мг/л·час				
			As ₂ O ₃	BaO	CdO	PbO	F
К8 (1)	0.12	1	1·10 ⁻⁵	8·10 ⁻⁵	–	–	–
		10	1·10 ⁻⁶	8·10 ⁻⁶	–	–	–
ЛК3 (4)	0.48	1	3·10 ⁻⁵	–	–	–	1.3·10 ⁻³
		10	3·10 ⁻⁶	–	–	–	1.3·10 ⁻⁴
ТК14 (5)	0.72	1	9·10 ⁻⁵	8·10 ⁻³	–	–	–
		10	9·10 ⁻⁶	8·10 ⁻⁴	–	–	–
ТК21 (4)	0.48	1	3·10 ⁻⁵	5.6·10 ⁻³	–	–	–
		10	3·10 ⁻⁶	5.6·10 ⁻⁴	–	–	–
СТК16 (4)	0.48	1	–	–	2.1·10 ⁻³	–	–
		10	–	–	2.1·10 ⁻⁴	–	–
Ф4 (2)	0.18	1	2·10 ⁻⁵	–	–	2.2·10 ⁻³	–
		10	2·10 ⁻⁶	–	–	2.2·10 ⁻⁴	–
ТФ4 (4)	0.48	1	1.2·10 ⁻⁴	–	–	7.6·10 ⁻³	–
		10	1.2·10 ⁻⁵	–	–	7.6·10 ⁻⁴	–
ТБФ1 (3)	0.24	1	–	1.8·10 ⁻³	2.2·10 ⁻⁴	–	–
		10	–	1.8·10 ⁻⁴	2.2·10 ⁻⁵	–	–
БФ25 (4)	0.48	1	2·10 ⁻⁵	2·10 ⁻³	–	2·10 ⁻³	–
		10	2·10 ⁻⁶	2·10 ⁻⁴	–	2·10 ⁻⁴	–
ОФ4 (6)	1.20	1	–	–	–	1.1·10 ⁻²	–
		10	–	–	–	1.1·10 ⁻³	–
ОК1 (4)	0.48	1	–	4.8·10 ⁻³	–	–	2.4·10 ⁻³
		10	–	4.8·10 ⁻⁴	–	–	2.4·10 ⁻⁴

х) – в скобках приведена группа химической устойчивости стекла к кислоте.

TABLE 4. The results of quantity calculations of the most toxic substances passing to the liquid from slimes surface.

Glass type	Lin. dis-si-lution velocity nm/d.	Particl diam mcm	Impurities concentration increase in liquid phase for toxic components at solid phase concentration 100mg/l, mg/l/hour				
			As ₂ O ₃	BaO	CdO	PbO	F
K8 (1)	0.12	1	1·10 ⁻⁵	8·10 ⁻⁵	-	-	-
		10	1·10 ⁻⁶	8·10 ⁻⁶	-	-	-
LK3 (4)	0.48	1	3·10 ⁻⁵	-	-	-	1.3·10 ⁻³
		10	3·10 ⁻⁶	-	-	-	1.3·10 ⁻⁴
TK14 (5)	0.72	1	9·10 ⁻⁵	8·10 ⁻⁵	-	-	-
		10	9·10 ⁻⁶	8·10 ⁻⁴	-	-	-
TK21 (4)	0.48	1	3·10 ⁻⁵	5.6·10 ⁻⁵	-	-	-
		10	3·10 ⁻⁶	5.6·10 ⁻⁴	-	-	-
STK16 (4)	0.48	1	-	-	2.1·10 ⁻⁵	-	-
		10	-	-	2.1·10 ⁻⁴	-	-
F4 (2)	0.18	1	2·10 ⁻⁵	-	-	2.2·10 ⁻³	-
		10	2·10 ⁻⁶	-	-	2.2·10 ⁻⁴	-
TF4 (4)	0.48	1	1.2·10 ⁻⁴	-	-	7.6·10 ⁻³	-
		10	1.2·10 ⁻⁵	-	-	7.6·10 ⁻⁴	-
TBF1 (3)	0.24	1	-	1.8·10 ⁻³	2.2·10 ⁻⁴	-	-
		10	-	1.8·10 ⁻⁴	2.2·10 ⁻⁵	-	-
BF25 (4)	0.48	1	2·10 ⁻⁵	2·10 ⁻³	-	2·10 ⁻³	-
		10	2·10 ⁻⁶	2·10 ⁻⁴	-	2·10 ⁻⁴	-
OF4 (6)	1.20	1	-	-	-	1.1·10 ⁻²	-
		10	-	-	-	1.1·10 ⁻³	-
OK1 (4)	0.48	1	-	4.8·10 ⁻³	-	-	2.4·10 ⁻³
		10	-	4.8·10 ⁻⁴	-	-	2.4·10 ⁻⁴

x) - the groups of chemical stability are given in ()

Проведенные расчеты показывают, что даже относительно кратковременный контакт шламов оптических стекол с водой может приводить к появлению в ней токсичных примесей в количестве, сопоставимом с предельно допустимым (ПДК). В настоящее время нами ставится экспериментальная работа по уточнению параметров взаимодействия частиц оптических стекол с водой в промышленных стоках.

The presented calculations demonstrate that even short glasses slimes interaction with water can cause the toxic impurities appearance in amounts correlating with maximum permissible concentration (MPC). At present time we are carrying out research work aimed to refine parameters of optical glasses powder interaction with water in industrial sewage.

1. Безбородов М.А. (1972). Химическая устойчивость силикатных стекол. Наука и техника. Минск.
 2. Besborodov M.A. (1930). Glashutte. NN 1,5
 3. Безбородов М.А., Кисель И.И. (1955). ДАН СССР, 103, т.6, 1073-1076
 4. Безбородов М.А., Кокопелько И.А. (1955). Известия АН СССР, №6, 61-74
 5. Безбородов М.А., Кокопелько И.А. (1958). Труды V совещания по экспериментальной минералогии и петрографии АН СССР. М., 348-358.
 6. Besdorodov M.A. (1927). Keramische Rundschau, 35, N45, 743
 7. Беляustin А.А. (1987). Физика и химия силикатов. ред. М.М. Шульц, Р.Г. Гребенщиков. Наука. Ленинград
 8. Кисель И.И. (1954). Влияние титана на некоторые свойства силикатных стекол. Автореферат канд.дисс.. Минск
 9. Clark D.E., Pantano C.G., Hench L.L. (1979). Corrosion of glass. Books for industri and the glass indastri. N-Y.
 10. Dimbledy N., Turner W.E.S. (1926). J.V. 10. N 39. 304-358.
 11. Doremus R.H. (1979). Chemical Durability of glass. Treatuse on Materials Sience and technology. Vol.17, 41-69. Academic Press. N.-Y., San-Francisco, London.
 12. El-Shamy J. (Ed). (1967). Glass electrodes for hydrogen and other cations. Marul Dekker. N-Y.
 13. Enss F. (1927 - 1928). Glastech. Ber.5, N10. 449-507.
 14. Holland L. (1964). The propeties of glass surface. Chapman & Hall. London.
 15. Pelouze F. (1956). De l'action de l'eau sur le verre. Comptes Rendus. / 43 / 117-123 / Paris.
 16. Peters A. (1977). Glastech. /Ber.5 / N 10, 27-28.
 17. Scholze H. (1991) / Glass. Nature, Structure and properties / Springer-Verlag / N-Y.
 18. Scholze H., Conradt R. (1987) / Ann. Occup. Hug. 31, 683-692
1. Безбородов М.А. (1972) / Химическая устойчивость силикатных стекол/ Наука и техника/ Минск.
 2. Besborodov M.A. (1930)/ Glashutte/ NN 1,5
 3. Безбородов М.А., Кисель И.И. (1955) / ДАН СССР, 103, т.6, 1073- 1076
 4. Безбородов М.А., Кокопелько И.А. (1955) / Известия АН СССР, №6, 61- 74
 5. Безбородов М.А., Кокопелько И.А. (1958) / Труды V совещания по экспериментальной минералогии и петрографии АН СССР / М.,348- 358.
 6. Besdorodov M.A. (1927) / Keramische Rundschau, 35, N45, 743
 7. Беляustin А.А. (1987) / Физика и химия силикатов / ред. М.М. Шульц, Р.Г. Гребенщиков / Наука/ Ленинград
 8. Кисель И.И. (1954) / Влияние титана на некоторые свойства силикатных стекол / Автореферат канд.дисс./ Минск
 9. Clark D.E., Pantano C.G., Hench L.L. (1979) / Corrosion of glass / Books for industri and the glass indastri / N- Y.
 10. Dimbledy N., Turner W.E.S. (1926) / J.V. 10. N 39. 304- 358.
 11. Doremus R.H. (1979) / Chemical Durability of glass. Treatuse on Materials Sience and technology. / Vol.17, 41- 69 /Academic Press/ N.- Y.,San- Francisco, London.
 12. El- Shamy J. (Ed). (1967) / Glass electrodes for hydrogen and other cations./ Marul Dekker / N- Y.
 13. Enss F. (1927 - 1928) / Glastech. / Ber.5, N 10/ 449- 507.
 14. Holland L. (1964) / The propeties of glass surface. / Chapman & Hall. / London.
 15. Pelouze F. (1956) / De l'action de l'eau sur le verre / Comptes Rendus. / 43 / 117- 123 / Paris.
 16. Peters A. (1977) / Glastech. /Ber.5 / N 10, 27- 28.
 17. Scholze H. (1991) / Glass. Nature, Structure and properties/ Springer- Verlag / N- Y.
 18. Scholze H., Conradt R. (1987) / Ann. Occup. Hug. 31, 683- 692

ПРИНЦИПЫ УПРАВЛЕНИЯ КАЧЕСТВОМ
СТОЧНЫХ ВОД
В СИСТЕМЕ КАНАЛИЗАЦИИ КРУПНОГО
ГОРОДА

*Е.Г.Офрихтер, Н.В.Зайцева, чл.-корр. РАЕН,
д.м.н., проф.,*

*Пермский Государственный технический
университет,*

Кафедра охраны окружающей среды

Производится отработка принципов и элементов управления условиями формирования качества сточных вод в системе городской канализации. Отрабатываются вопросы нормативно-правового и экономического регулирования процесса формирования качества сточных вод в системе канализации, с целью снижения сброса вредных веществ со сточными водами промышленных предприятий в водоем-приемник сточных вод, через систему городской канализации, а также снижения нагрузки на очистные сооружения и стабилизации их работы.

Разработаны вопросы нормирования сбросов в систему канализации, с учетом фактического вклада и специфики каждого источника загрязнения, исходя из состояния водоема-приемника сточных вод и стабильной работы очистных сооружений.

Разработан механизм экономических методов регулирования формирования качества сточных вод в системе городской канализации. Разработаны принцип контроля качества сточных вод в системе канализации.

Разработано автоматизированное рабочее место (АРМ) по контролю за сточными водами, позволяющее производить расчеты нормативов сброса загрязнений со сточными водами промышленных предприятий в систему городской канализации по принципу "долевого вклада", а также расчеты размеров платежей за сброс загрязнений со сточными водами в систему городской канализации на основе информации о количестве и качественном составе сточных вод, отводимых от промышленных предприятий. Расчет размеров платежей производится в соответствии с существующими нормативно-правовыми документами.

АРМ позволяет определять статистические характеристики по любому ингредиенту

THE PRINCIPLES OF THE WASTE WATER
QUALITY
MANAGEMENT IN THE SEWAGE OF THE
LARGE CITY

*E.Ofrihther,
N.Zaitseva, corr.-mem. of Rus.Ac.Nat.Sc.,
prof., Doc.Sc.Med.,
Environmental Protection Chair, Perm State
Technical University,
Perm, Russia*

The principles and elements of management of waste water quality forming conditions in municipal sewerage are developing now. The questions of normativ-legal and economical regulation of the waste water quality forming processes in the sewerage are studying carefully in order to reduce the throwing down of harmful substances with waste waters of the industrial enterprises to the reservoir-receiver of waste waters through sewerage system and reducing the load for the treatment plant and stabilization of treatment process.

The questions of standardization of the load of harmful substances in waste waters to the sewerage system in consideration of factual deposit of each source of pollution proceeding on the condition of reservoir-receiver of waste waters and stable work of treatment plant have been designed.

The system of economical methods of water quality forming regulation in the sewerage system has been designed also.

The automate working place (AWT) for control of waste water in sewerage system was developed.

This AWT lets to calculate the loads standards of harmful substances in the waste waters of industrial enterprises throwing down to the municipal sewerage, by the principle of "portion deposit", and calculate the payment for throwing down of the pollution in waste waters to the sewerage system, based on the information of quality and quantity of industrial enterprises waste waters. At that time there are 35 ingredients controlled in the waste waters. The work of the water quality forming conditions modelling are produced now in order to decide two problems,

ту за любой промежуток времени, рассчитывать корреляционные связи между отдельными показателями, пополнять информационный фонд, а также получать различные справочные материалы на основе имеющихся данных.

Кроме того, разработана оригинальная методика определения размеров платежей за сброс загрязняющих веществ в систему канализации, учитывающая ущерб, наносимый водоему-приемнику сточных вод сбросом загрязнений со сточными водами, а также состояние очистных сооружений. Ведутся работы по моделированию условий формирования качества сточных вод в системе городской канализации с целью решения двух конкретных проблем, связанных с промышленными и бытовыми загрязнениями, поступающими в систему городской канализации со сточными водами: оптимизация режимов функционирования всей системы с целью снижения до минимума неблагоприятных последствий от тех или иных аварийных ситуаций, возникающих вследствие залповых сбросов загрязняющих веществ со сточными водами; решение обратной задачи о поиске источника залпового сброса загрязнений со сточными водами в систему канализации. Естественно, речь идет о виновнике, лишь с некоторой долей вероятности.

Таким образом, в системе управления процессом формирования качества сточных вод систем канализации отражаются следующие вопросы: нормативно - правового, экономического, методического, математического обеспечения, программно - технический комплекс, разноразрядный стационарный и мобильный мониторинг.

Комплексное решение вопросов регулирования и управления условиями формирования качества сточных вод в системе канализации позволит снизить сброс загрязняющих веществ со сточными водами через системы канализации на очистные сооружения, стабилизируя, тем самым, работу последних, и в водоем-приемник сточных вод.

concerning with the industrial and domestic waste waters throughing down to the municipal sewerage:

-The whole system functioning regimes optimization with the aim of the unfavorable consequences from some wrecking situation bringing down;

-Finding of the cause of the wrecking situation in the sewerage sistem. In that case we can speak just about the probable cause.

Thus, in the system of waste water quality forming management repulsing the following questions: normativ-legal, economical, methodical, mathematical modelling, software, different level permanent and mobile monitoring.

The complex decision of the regulation questions of the conditions of waste water quality forming in sewerage system let us to reduce the load of harmful substances in the waste waters to the reservoir-receiver through municipal sewerage.

МЕМБРАННЫЕ УСТАНОВКИ ДЛЯ ОЧИСТКИ
СТОЧНЫХ ВОД ПРОМЫШЛЕННЫХ
ПРОИЗВОДСТВ

*Поворов А.А. к.т.н.,
директор научно-производственного
предприятия «Мембранная технология»,
г.Владимир, Россия.*

Воздействие хозяйственной деятельности на окружающую среду в настоящее время определяется значительными объемами выбросов в атмосферу, сбросов сточных вод, высоким водопотреблением.

Отраслевой подход к экологическим проблемам все еще базируется на частных усовершенствованиях действующих производств. В связи с этим количество сбрасываемых в окружающую среду сточных вод практически не уменьшается. Это приводит к безвозвратной потере ценных компонентов (кислот, солей и металлов, в первую очередь), к нерациональному использованию сырьевых и энергетических ресурсов.

Единственным пока радикальным решением возникшей проблемы является разработка и широкое внедрение систем использования воды на предприятиях в замкнутом цикле с одновременным выведением из него ценных компонентов (в виде товарных продуктов и вторичного сырья). Приоритетным направлением становится создание локальных систем переработки отдельных потоков сточных вод.

При этом мембранные методы обработки сточных вод по сравнению с обычно применяемыми имеют ряд преимуществ, в том числе универсальность процесса, отсутствие дополнительно вводимых в сточные воды реагентов, существенное уменьшение отходов, что облегчает их утилизацию или захоронение, сравнительная простота установок, низкие удельные энергозатраты, которые мало зависят от мощности установки.

НПП «Мембранная технология» в рамках выполнения работ по различным Государственным программам и хозяйственным договорам накоплен большой опыт использования мембранной технологии для очистки сточных вод.

MEMBRANE PLANTS
FOR INDUSTRIAL EFFLUENTS
PROCESSING

*A.A.Povorov, Cand. Sc.,
NPP «Membrane Technology»
director,
the town of Vladimir, Russia.*

Today water resources and our atmosphere have been abused by both industry and individuals.

In each branch of industry the eco-logical problems are solved now by some particular improvements of the operating productions. In this context the amount of effluents discharged into the environment is not decreased. It leads to valuable components loss (primarily metals and also acids and salts), to irrational raw and power resources usage.

Development and common introduction of the systems with water reuse at the water recycle productions and with the simultaneous removing of the valuable components (as goods and by-products) is for the present a single rational solution of the problem. Local processing of separated effluents streams becomes a priority trend.

In comparison with the conventional treatment methods membrane technologies of effluents processing have some advantages such as process versatility, the absence of the additional reagents to be introduced into the effluents, essential wastes decrease which facilitate their utilization or disposal, plants relative constructive simplicity, low specific energy consumption which depends little on the plant output.

NPP «Membrane Technology» has gained rich experience in membrane technology application for effluents processing within the framework of different State programmes and economic agreements.

В настоящее время в НПП «Мембранная технология» освоен выпуск следующих установок:

– Ультрафильтрационные установки для регенерации отработанных моющих и обезжиривающих растворов с использованием трубчатых ультрафильтров типа БТУ 0,5/2 производительностью 0,15–0,6 м³/час. Фильтрат используется для приготовления свежих моющих растворов и позволяет экономить от 35 до 90% реагентов.

– Двухступенчатые ультрафильтрационные установки для тонкой очистки отработанных смазочно-охлаждающих жидкостей производительностью 0,5 м³/час. С целью тонкой очистки ультрафильтрата от нефтепродуктов (0,05 мг/л) установки дополняются второй ступенью – адсорбцией на активированных углях.

– Установки для очистки сточных вод гальванических производств производительностью от 1 до 25 м³/час. Установка позволяет сократить расход воды на промывку в 5,6 раза, при этом обеспечивается селективность по ионам тяжелых металлов не менее 99,5%. Модернизация очистки позволит обеспечить замкнутый водооборот и выделить тяжелые металлы в свободном виде и получить сухой остаток с содержанием тяжелых металлов ниже ПДК.

– Станции комплексной очистки сточных вод от красителей и ПАВ производительностью от 5 до 50 м³/час и степенью оборотного использования воды не менее 95%, при этом обеспечивается степень очистки по основным компонентам 98–100%.

НПП «Мембранная технология» выполняет для заказчиков разработку технологии, проектирование, изготовление оборудования, пуско-наладочные работы и сдачу «под ключ», гарантирует комплектацию установок мембранами и фильтрующими элементами.

NPP «Membrane Technology» has mastered the production of the following plants:

– Ultrafiltration units equipped with BTU 0.5/2 tubular ultrafilters of 0.15–0.6 m³/h output designed for recovery of spent degreasing/cleaning solutions. The filtrate is used for fresh washing solutions preparations and it allows to save from 35 up to 90% of reagents.

– Two-stage ultrafiltration plants for fine processing of spent lubricating-cooling fluids of 0.5 m³/h output. Carbon sorption filters as the second stage serve for fine petroleum products processing (0.05 mg/l).

– Plants for processing electroplating effluents of 1–25 m³/h output. The plant allows to decrease by 5.6 fold water consumption for washing and to provide maximum 99.5% heavy metals ions rejectivity. Processing modernization will allow to provide water recycle and to remove heavy metals in free state and to obtain dry residue with heavy metal content lower than maximum permissible limit.

– Integrated stations for processing surfactants and dye-containing effluents of 5–50 m³/h output and with water recycle minimum of 95%, and retention rate for main components 98–100%.

NPP «Membrane Technology» develops membrane separation processes, designs, tailormakes and supplies membranes and filtering elements along with start-up adjustment and turnkey installation.

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И
СООРУЖЕНИЯ
ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ГОРОДОВ
И НАСЕЛЕННЫХ ПУНКТОВ

*Разумовский Э.С., академик ЖКА, про-
фессор., д.т.н.,
АООТ 'НИИ коммунального водоснабже-
ния и очистки воды'.*

ТЕЗИСЫ

1. В большинстве городов и населенных пунктов Российской Федерации эксплуатируются канализационные очистные сооружения, преимущественно биологической очистки: аэротенки и биофильтры. Однако, они не обеспечивают тех высоких требований к составу сбрасываемых в водоем сточных вод, установленных Правилами охраны водоемов и Санитарными правилами.

2. Достижение указанных в п.1 требований возможно проведением работ по двум направлениям:

- сокращением или исключением вредных веществ производственного происхождения в городскую или поселковую канализацию,
- изменением технологии очистных сооружений городов и поселков с целью повышения эффективности изъятия характерных для бытовых сточных вод загрязнений.

Настоящий доклад касается лишь последнего направления.

3. Для повышения эффективности очистки сточных вод в последние годы строились фильтры с зернистой загрузкой. Однако фильтры любой конструкции снимают в основном лишь взвешенные вещества, чему сопутствует связанное с этим уменьшение других показателей загрязнения сточных вод. Загрязняющие вещества, находящиеся в растворенном виде, не улавливаются.

4. Универсальным методом для удаления растворенных загрязняющих веществ (в основном органических) является биологический.

5. В последние годы стали создаваться новые типы биологических сооружений и

MODERN TECHNOLOGIES
AND UNITS
FOR TREATING URBAN SEWAGE

*Rasumovsky E.S. - academician Municipal
Academy, professor,
D.Sc. (Eng.),
Municipal Water Supply & Treatment
Research Institute,*

ABSTRACT

1. In the majority of cities and settlements of Russian Federation sewage treatment plants are operated using biological (secondary) methods: aeration tanks and trickling filters. However they do not ensure strict requirements for effluents discharged into receiving waters, as set by Water Pollution Control and by Sanitary Regulations

2. Achievements of the requirements stated in p.1 may be possible by carrying out work in two directions:

- decreasing or elimination the inflow of hazardous substances of industrial origin into a city or settlement sewage system;
- changing the technology of urban sewage treatment plants with an object to increase the effectiveness of removing polluting substances characteristic of domestic sewage.

This report deals only with the latter direction.

3. To raise the effectiveness of sewage treatment in recent years they constructed filters with granular medium. However, filters of any construction basically remove only suspended solids, which is accompanied by a decrease of other pollution parameters. Polluting substances in dissolved state are not removed.

4. Biological (secondary) treatment is a universal method for removal of dissolved pollutants (mainly organic).

5. In recent years there appeared new types of biological units and those combining

сооружений, сочетающих фильтрацию и биоокисление. Так например, фильтры типа "ОКСИПОР", включающие биологическую очистку и фильтрацию на керамзите, "БИОРЕАКТОР", представляющий собой каркасно-засыпной фильтр с встроенным биоблоком, модифицированные биофильтры из базальтового щебня крупностью 8-12 мм, "Биосорбер" - биофильтр со взвешенным слоем активного угля.

6.В НИИ КВОВ разработана технология биологической очистки, основанная на сочетании прикрепленных (иммобилизованных) и взвешенных культур микроорганизмов, находящихся в анаэробных и аэробных зонах. Она позволяет практически в тех же объемах сооружений, что и при обычной технологии достигать глубокую очистку. Поэтому она может быть применена как для реконструкции действующих сооружений, так и строительства новых. Конструктивно сооружения по новой технологии схожи с известной (применением аэротенков), но отличаются применением в биореакторах загрузки, что упрощает их освоение и эксплуатацию.

7.Предложенная технология состоит из трех ступеней: анаэробной, с прикрепленными культурами, аэробной с прикрепленными и взвешенными культурами и аэробной только с прикрепленными культурами микроорганизмов. В зависимости от конкретных условий и требований к качеству очистки сточных вод количество ступеней может меняться за счет исключения одной или двух.

8.Предложенная технология освоена в г.Анабар и г.Айхал. На этих сооружениях достигнуты следующие показатели очистки сточных вод: БПК - до 3, ХПК - до 11, взвешенные вещества - до 4.2, аммонийный азот - до 0.8, азот нитратов - до 10, общий фосфор - до 1.5, фосфаты - до 1.35 мг/л.

9.На основе предложенной технологии разработаны установки заводского изготовления.

filtration and bio-oxidation: for example filters OXYPORE, in which biological treatment is combined with filtration through keramzite; BIOREACTOR - a filled-in carcass with an inline biobloc; modified trickling filters with broken basalt of 8-12 mm size; BIOSORBER - a biological filter with suspended layer of activated carbon.

6.Municipal Water Supply and Treatment Research Institute has worked out biological treatment of sewage based on combination of immobilized and suspended cultures of microorganisms being in anaerobic and aerobic zones. The technology allows to attain profound treatment using conventional technology. Thus it can be used for reconstruction of operating plants as well as for building new ones. The construction of units using new technology is similar to that using conventional one with aeration tanks, but differs in the use of a fixed medium in bioreactors which simplifies their commissioning.

7.The offered technology includes three stages: anaerobic with immobilized cultures, aerobic with both immobilized and suspended cultures and aerobic with only immobilized cultures of microorganisms. Depending on actual conditions and requirements for treatment effect of sewage, the number of stages can be altered by excluding one or two of them.

8.The offered technology has been implemented in the cities of Anabar and Aikhal. The following treatment effect (in mg/l) has been attained at these plants: BOD up to 3, COD up to 11, suspended solids up to 4.2, ammonia nitrogen up to 0.8, nitrate nitrogen up to 10, total phosphorus up to 1.5, phosphates up to 1.35.

9. Based on the offered technology factory built (package) units have been worked out.

УСТАНОВКИ ЗАВОДСКОГО
ИЗГОТОВЛЕНИЯ
ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД МАЛЫХ
НАСЕЛЕННЫХ ПУНКТОВ

*Разумовский Э.С., академик ЖКА, проф.,
Д.Т.Н.,
АООТ "НИИ коммунального водоснабже-
ния и очистки воды".*

ТЕЗИСЫ

1. В последние годы резко возросли требования к качеству сбрасываемых сточных вод в водоем. В связи с этим, ранее серийно изготавливаемые установки типа КУ, КУТМ, Биокомпакт, а также БИО и УКО - устарели.

2. Опираясь на новую технологию в НИИ КВОВ созданы установки нового поколения типа Биоконтактор, Ручей и Нептун. Основаны они целиком на биологическом методе. Для интенсификации процессов использованы прикрепленные культуры микроорганизмов, позволяющие увеличить биомассу в очистных сооружениях, что ведет к сокращению их объемов, а также осуществить глубокую очистку сточных вод. Применение биопленки способствует снижению биогенных элементов.

3. Биологические процессы в установках проходят в режиме полного окисления, т.е. при очень низких нагрузках на ил при высоком его возрасте. Это позволяет вести глубоко процессы нитрификации и иметь минерализованный осадок, быстро подсыхающий на иловых площадках и не издающий неприятных запахов.

4. Конструктивными особенностями установок являются применение аэротенков-отстойников с тонкослойными элементами в отстойной зоне.

5. Особенности, указанные в п.2-4, обеспечивают их компактность, простоту в монтаже и эксплуатации.

6. Установки типа "Биоконтактор" имеют производительность 6, 12 и 25 м³/сут. Основным сооружением является биобара-

PACKAGE PLANTS FOR TREATMENT OF
WASTE WATER
IN SMALL COMMUNITIES

*Rasumovsky E.S. - academician Municipal
Academy, professor,
D.Sc. (Eng.),
Municipal Water Supply & Treatment
Research Institute,*

ABSTRACT

1. In recent years demands in effluent waste water quality have strongly increased. In connection with this, once serially produced treatment units of the types KU, KUTM, BIOCOMPACT, BIO and UKO have become out of date.

2. Basing on new technology, Municipal Water Supply and Treatment Research Institute has developed new generation of treatment units of the types BIOCONTACTOR, RUTCHEY and NEPTUNE. These are based fully on biological treatment methods. For process intensification fixed cultures of microorganisms are used, enabling to increase biomass in treatment units and thus decrease their volume, as well as to obtain better effluent quality. The use of biofilm favors a decrease of biogenic elements.

3. Biological processes in units follows total oxidation conditions, i.e. are held at very low loads on aged sludge. This allows to carry out profound nitrification processes and to have mineralized sludge, rapidly drying on drying beds and emitting no unpleasant odours.

4. Specific construction of the units includes the use of combined settling and aeration tanks with thin layer module in the settling zone.

5. Special features of the units stated in pts. 2 - 4 ensure their compactness and simplicity of assembly and operation.

6. The BIOCONTACTOR units have capacities of 6; 12 and 25 m³/d. Their basic part is a bio-drum consisting of sections with

бан, состоящий из секций с различной пластмассовой загрузкой и обеспечивающий за счет специфических микроорганизмов на каждой секции глубокую очистку сточных вод. Установка размещена со всем необходимым оборудованием в блок-контейнере.

7. Установки типа "Ручей" имеют производительность 100, 200, 400 и 700 м³/сут. Основным элементом установки является трехступенчатый биореактор: анаэробный - на первой ступени и аэробный - на второй и третьей. Все элементы станции объединены в блок-контейнеры.

8. Установки типа "Нептун" имеют производительность 1000, 1500 и 3000 м³/сут. По технологии они аналогичны установкам типа "Ручей", но отличаются конструктивным исполнением. Эти установки собираются на месте в виде резервуаров из рулонной стали, поставляемого оборудования для насыщения установок и ряда блок-контейнеров с дополнительным оборудованием.

9. Все установки рассчитаны на снижение БПК до 3 мг/л, взвешенных веществ - до 5 мг/л, аммонийного азота - до 2 мг/л, нитратов - до 9 мг/л и общего фосфора - до 1.5 мг/л.

10. Институтом разработаны и поставляются заказчиком установки и с более высоким эффектом очистки, предназначенные в основном для населенных пунктов, сбрасывающих сточные воды в оз. Байкал.

different plastic media and ensuring in each section profound treatment of waste water by specific microorganisms. The unit and its accessories are assembled in a bloc-container.

7. The ROUTCHEY units have capacities of 100; 200; 400 and 700 m³/d. Their basic element is a three stage bio-reactor anaerobic at the first stage and aerobic at the second and third stages. All plant elements are assembled in bloc-containers.

8. The NEPTUNE units have capacities of 1000; 1500 and 3000 m³/d. Their technology is analogous to that of the ROUTCHEY unit, but they differ in construction. These units are assembled on site as reservoirs made of steel rolls, which are then fitted with supplied equipment and with a number of accessories in bloc-containers.

9. All the units are designed to lower BOD down to 3 mg/l, suspended solids to 5 mg/l, ammonia nitrogen to 2 mg/l, nitrates to 9 mg/l and total phosphorus to 1.5 mg/l.

10. The Institute has worked out units with higher treatment effect, which can be delivered to customers and which are mainly intended for communities discharging waste waters to the lake Baikal.

ОХРАНА, САНАЦИЯ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ
ГРУНТОВЫХ ВОД В ЗОНЕ СВАЛОК
ПРОМЫШЛЕННЫХ И БЫТОВЫХ ОТХОДОВ.

*Ф.В.Рекнерс, доктор химических наук
Г.Я.Сегаль, хабилитированный доктор
инженерных наук, академик АСЛХ
Латвийской Республики
(ГОСНИИ "Водполимер")*

ТЕЗИСЫ

В зоне свалок твердых и жидких отходов, а также золоотвалов наиболее уязвимы для загрязнений грунтовые воды. На основе натуральных и модельных исследований разработан комплекс мероприятий по защите грунтовых вод в зоне отработанных свалок, откачке и использованию уже загрязненных. Приводятся принципиальные технические решения. Предложено использование материала из золоотвалов при консервации свалок.

Если при строительстве новых свалок сейчас принимаются специальные меры для защиты грунтовых вод, то старые (отработанные или действующие), как правило, остаются их опасными загрязнителями.

Следует обратить особое внимание на то, что уже отработанные свалки, но незаконсервированные должным образом, остаются источником загрязнений на очень длительное время; по некоторым данным - до 600 лет (3).

Одной из серьезных причин неудовлетворительного состояния поверхностных водоемов в окрестностях Москвы называется влияние фильтратов с территорий свалок (5).

В Латвии названная проблема, к сожалению, более, чем актуальна. Из 591 официально зарегистрированной на ее территории свалки твердых и жидких отходов лишь 31 оборудована по проекту. Однако и они далеки от совершенства. К тому же фактически имеется значительное количество тайных, никем не санкционированных свалок. Их выявление - тоже важная и непростая задача. К свалкам по степени и характеру их отрицательного воздействия на окружающую среду следует отнести

PROTECTION, SANITATION AND USE OF
SOIL WATERS IN A ZONE
OF INDUSTRIAL AND DOMESTIC WASTE
DUMPS.

*F.Rekners doctor of chemical sciences,
H.Segal habilitated doctor of engineer
sciences, academician of AAF
of Latvian Republic.
(State SRJ "Polymers in Water
Management")*

THE THESISES

In a zone of solid and liquid waste dumps as well as of ash dump soil waters are the most vulnerable for pollution. On the bases of research in nature and simulated ones, a complex of measures has been worked out to protect soil waters in a zone of closed dumps, to pump out and use already polluted ones. Fundamental technical solutions are given. It is offered to use the material from ash dump at dumps closing.

If building new dumps special measures are taken for soil waters protection, then old ones (closed or existing) as a rule are the source of their dangerous pollution. A special attention should be paid the fact that already closed but not conserved in a proper way dumps are the source of pollution for a very long time, according to some data - up to 600 years (3).

One of the serious reason of unsatisfactory condition of surface water sources in the surroundings of Moscow is considered to be the influence of filtrates from the territory of dumps (5).

In Latvia this problem, to its regret, is more than urgent. Out of 591 officially registered dumps of solid and liquid waste only 31 are arranged according to the project. And even they are too far from perfection. And besides this there is a considerable number of hidden, unsanctioned dumps. To expose them - it's also an important and uneasy task. Different ash dumps also must be treated as dumps by the rate and character of their negative influence on the surroundings. The influence of ash dumps on

также и различные золоотвалы. Влияние последних на уровень грунтовых вод в отдельных случаях ощущается в радиусе 10 км. В золоотвалах накапливаются тяжелые металлы, правда, в виде малорастворимых соединений, слабо мигрирующих в грунтовые воды. Значительно большую опасность представляют накапливающиеся в них радиоактивные изотопы естественного происхождения. Это ведет к повышению, а иногда и превышению допустимого уровня радиации (4)

Загрязнение грунтовых вод вызывает не только дополнительные траты на их очистку при использовании, но и приводит к прямому ущербу. Например, известен случай разрушения металлических болтов крепления тоннеля Киевского метро из-за агрессивности грунтовых вод. Серьезные неприятности имели место в Ташкентском метро из-за утечек нефтепродуктов и накопления метана, сероводорода и других газов (6).

При этом естественная агрессивность грунтовых вод, выявленная на стадии инженерных изысканий перед проектированием того или иного объекта, может быть учтена, и приняты меры для нейтрализации ее вредного воздействия. Утечки же из свалок, меняющие естественный химический состав грунтовых вод в течение короткого времени и на значительной территории, учесть сложнее. К тому же под угрозой оказываются здания и сооружения, построенные до того, как была организована свалка. В частности, в таком положении оказались в Риге дома жилой застройки вокруг свалки "Деглава". Специалисты высказывают опасения, что в подвалах зданий начнет накапливаться метан, создавая взрывоопасную ситуацию. Под угрозой разрушения могут оказаться и бетонные фундаменты зданий.

Особенно опасны для окружающей среды накопители жидких токсичных промышленных отходов, поскольку последние обладают высокой подвижностью. Если даже эти накопители изолированы от атмосферных осадков, длительное поступление жидких отходов в грунтовые воды продолжается.

Наш опыт исследований с целью надежной консервации отработанных свалок и санации прилегающих территорий насчитывает уже полтора десятилетия. Объекты исследований располагались в трех горо-

the soil water level in some cases is felt in the radius of 10 km. In ash dumps hard metals are accumulated, only not like very dissolvable combination, badly migrating into the soil waters. Accumulated in them radioactive isotopes of a natural origin are of considerably higher danger. This leads to the rise and sometimes to the excess of the permissible radiation level (4).

Soil water pollution causes not only extra expenditures for their purification when using, but it leads to straight damage. For example, is known an incident of destruction of metal fastening bolts of Kiev's underground tunnel because of the aggressiveness of soil waters. Serious troubles took place in Tashkent's underground because of the oil products leakage and accumulation of methane, hydrogen-sulphide and other gases (6).

With all this natural aggressiveness of soil waters elicited at the stage of engineering investigations before projecting some object can be taken into account and measures can be taken to neutralise its harmful influence. Leakages from the dumps that change natural chemical composition of soil waters in a short period of of time and on a considerably large territory is more difficult to take into account. To all this, under the threat then are buildings and constructions that had been built before the dump was organized. In particular, dwelling houses around the dump "Deglava" in Riga are in such situation. Specialists express apprehension that in the basements of these houses methane will start accumulating and creating dangerous explosive situation. Under the threat of destruction may be even the concrete bases of the houses.

Especially dangerous for the surroundings are the accumulators of liquid toxic industrial waste because the latest are very mobile. Even if these accumulators are isolated from precipitation, long-term entrance of liquid waste into soil water is being continued.

Our research experience with the purpose of a safe conservation of already closed dumps and the adjoining territories' sanitation numbers one and a half decade. The research objects were in three cities: Riga,

дах: Рига, Елгава, Олайне. Результаты исследований позволили дать практические рекомендации, на основе которых разработаны соответствующие проекты. Обобщение этого опыта и является темой настоящей публикации.

1. ИЗЫСКАНИЯ.

Изыскания с целью разработки проекта консервации свалки, кроме общепринятых, должны обязательно включать некоторые дополнительные.

а. Необходимо иметь более подробную, чем обычно, характеристику грунтов, подстилающих и окружающих свалку. Непременное требование - определение коэффициента фильтрации этих грунтов.

б. В течение некоторого времени, минимум года, необходимо вести ежедневные наблюдения за уровнем грунтовых вод в зоне свалки. Цель - определение направления движения грунтовых вод, колебания их уровня в разные сезоны года, получение исходного материала для дальнейшего моделирования ситуации методом ЭГДА и для проверки достоверности модели. Для выполнения наблюдений оборудуется система неглубоких (до 3-4 м) скважин-пьезометров. Как правило, число таких скважин колеблется от 10 до 20.

в. Выполняются анализы грунтовых вод для выявления пятна загрязнения в плане, а также глубины проникновения загрязнений. Безусловно следует знать их состав и концентрацию. Для выполнения этой работы упомянутых скважин-пьезометров может оказаться недостаточно, особенно если свалка эксплуатируется уже давно, а окружающие свалку грунты хорошо фильтруют.

г. Необходимо получить детальную гидрогеологическую характеристику зоны свалки, выявить естественные структуры, дренирующие территорию.

д. Рациональный проект консервации свалки и санации окружающей территории нельзя разработать без полной ясности обо всех коммуникациях, в первую очередь - системе канализации и осушения. Необходима ясность в планах использования территории в будущем, намечаемом строительстве.

В идеале надежно законсервированная свалка должна органически вписаться в

Yelgava, Olaine. The results of the research permitted to give practical recommendations, on the bases of which corresponding projects are worked out. Generalisation of this experience is the theme of the present publication.

1. INVESTIGATION.

The investigations with the purpose to elaborate project of dumps' conservation, except universally recognised, must include some additional ones:

a. It is necessary to have more detailed than usually characteristics of the soils that lie under and surround the dump. Obligatory demand is to define the filtration coefficient of this soil.

b. During some period of time, a year minimum, it is necessary to carry on every day observation of the soil water level at dump's area.

The aim is to define the direction of soil waters movement, their level fluctuation in different seasons of a year, to get initial material for the further simulation of the situation by EHDA method and to test the reliability of the model.

To carry out the observations a system of not deep (up to 3-4 m) wells-piezometers is made. As a rule, the number of such wells fluctuates from 10 up to 20. c. The soil waters' analyses are made to find out the soil water pollution spots in a plan, as well as the depths of pollution penetration. Of course their composition and concentration should be known. To carry out this work the mentioned wells-piezometers won't be enough, especially if the dump is being exploited for a long time and if the soils that surround the dump have a good filtration.

d. It is necessary to get a detailed hydrogeological characteristics of the dump's area, to find out natural structures that drain the territory.

e. Rational project of the dump conservation and surrounded territory sanitation can't be elaborated without the full knowledge about all communications, first of all about sewerage system and drainage. It must be clear about the plans of the territory use in future, about the planned contraction.

In ideal a safely conserved dump must

эти планы, а зачастую и внести в них коррективы.

2. АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ НАБЛЮДЕНИЙ.

Наиболее уязвимой частью окружающей свалки среды являются грунтовые воды. Поэтому именно их защите должно быть уделено самое большое внимание. По данным ежедневных измерений уровня грунтовых вод строятся планы гидроизогипс, дающие возможность выявить генеральное направление движения грунтовых вод. В принципе, это направление может меняться в разное время года: например, если свалка расположена вблизи реки, в которой очень значительны перепады уровней между периодом межени и паводка. Зная направление движения грунтовых вод, можно приступить к рациональному оконтуриванию пятна загрязнений.

В условиях Латвии, как правило, свалки располагаются на поверхности земли, возвышаясь над рельефом местности на несколько метров. Иногда ее ограждает земляной вал. Вследствие этого, вне зависимости от того, хранятся ли в ней жидкие или твердые, насыщенные водой (атмосферные осадки) отходы, уровень грунтовых вод здесь имеет - локальное повышение, "купол". Его наличие является одной из причин интенсивного поступления загрязнений в грунтовые воды. На рис. 1 приведены характерные планы гидроизогипс в районе рижской свалки "Деглава" 14.05.92. и 12.07.92. Как видно, основное направление движения грунтовых вод с СВ на ЮЗ. Превышение же отметки их уровня над уровнем грунтовых вод на прилегающей территории достигало 2,0-2,5 м. (1).

В принципе, для зоны накопителя жидких токсичных промышленных отходов в окрестностях Елгавы картина идентична. Далее, практика показывает, что поверхность отработанной свалки всегда неровна со множеством местных понижений и повышений. Эта деталь весьма существенна, ибо вынуждает выравнивать территорию свалки перед ее консервацией.

Пьезометры в окрестностях свалок дают возможность отбирать пробы воды для анализов. Их результаты наносятся на план местности и строятся изолинии концентрации тех или иных загрязняющих веществ в

organically join these plans and very often bring in some corrections.

2. THE ANALYSES OF THE OBSERVATION RESULTS.

Soil waters are the most vulnerable part of the surroundings of a dump. That is why a great attention should be paid to their protection. According to the everyday measurements of the soil water level, plans of water-table contour are made that gives possibility to find out the main direction of the waters movement. In fact, this direction can change every season; for example, if the dump is situated near the river, where the level overfills are considerable between the period of low-water and high-flood. When the direction of soil waters movement is known, it is possible to begin a rational outlining of the spot of pollution.

In the conditions of Latvia, as a rule dumps are located on the land surface, rising above the relief for some meters. Sometimes soil bank is as a barrier round it. Because of this, irrespectively of whether there are liquid or solid waste, satiated with water (precipitation) waste, soil water level has here a local rise, "a dome". Its existence is one of the reasons of the intensive entrance of pullutions into soil water. In picture 1 are shown typical plans of water-table contour in the region of Riga's dumps "Deglava" 4.05.92 and 12.07.92. As it is shown the direction of soil water movement is from the NE to the SW. The exceeding of their level mark over the soil water level on the adjoined territory has reached 2,0-2,5 m (1).

In fact, the picture is identical in the suburbs of Yelgava for the zone of a liquid toxic industrial waste accumulator. Further on the practice shows, that the surface of closed dump is always unplin, with a lot of local lowerings and rises. This detail is very essential because it compels to make the dump territory even before its conservation.

Piezometers in the dumps' suburbs give possibility to take water samples for the analyses. Their results are plotted on the locality plan and concentrations' isolines of those or these pollution substances in soil

грунтовых водах. При этом важно в каждом конкретном случае выбрать наиболее представительное вещество, сохраняющееся в воде длительное время. Изолинии дают дополнительную информацию о характере распространения загрязнений с грунтовыми водами.

waters are built. With all this it's very important in every concrete case to chose the most specific substance, that preserves in water for a long time. These isolins give additional information about the character of a spread of the pollution with soil waters.

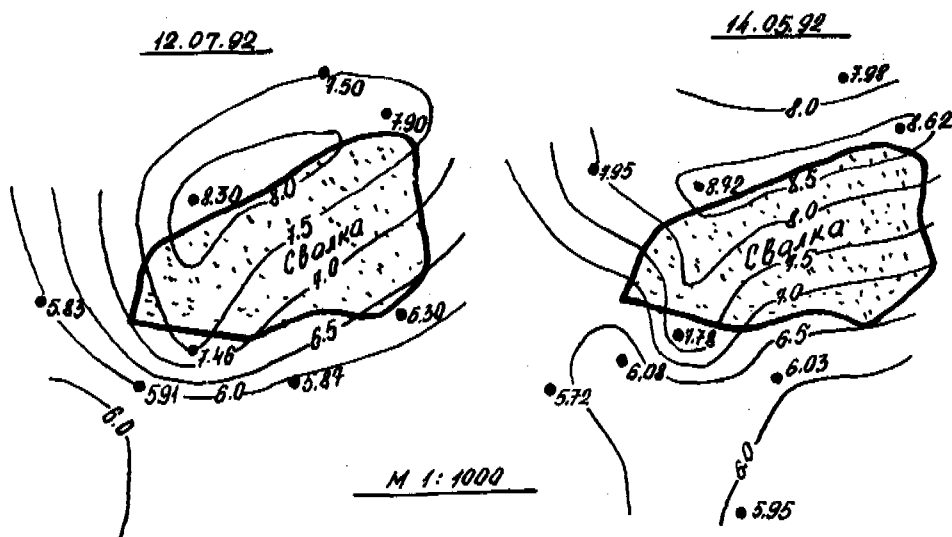


РИС.1.Планы гидроизогипс в зоне свалки 'Деглава' в Риге.

FIG. 1.Plans of water-table contour at dump's "Deglava" zone in Riga.

3.ПРИНЦИПИАЛЬНЫЕ РЕШЕНИЯ ПО КОНСЕРВАЦИИ СВАЛОК И САНАЦИИ ПРИЛЕГАЮЩИХ ТЕРРИТОРИЙ.

На наш взгляд, типовые решения по консервации отработанных свалок невозможны. В каждом конкретном случае должно приниматься свое, увязанное с местными природнохозяйственными условиями решение. Однако отдельные элементы комплекса осуществляемых операций обязательны во всех случаях и здесь возможна разработка типовых или повторно применяемых проектов. Одна из безусловно необходимых операций при консервации свалки - создание "крыши" над ней, поскольку атмосферные осадки, фильтруясь сквозь тело свалки, насыщаются различными растворимыми в воде загрязнителями и отравляют грунтовые воды. Для создания водонепроницаемого экрана над свалкой наиболее рационально использовать полимерный пленочный экран. Технология строительства такого экрана отработана, а его надежность проверена практикой. Для строительства экрана,

3.FUNDAMENTAL SOLUTION OF DUMPS' CONSERVATION AND ADJOINED TERRITORIES' SANITATION.

To our opinion, standard solutions for already closed dumps' conservation are possible. In every concrete case must be taken its own, connected with local natural economic conditions solution. But some elements of the executing operations' complex are obligatory for all cases and here is possible the elaboration of standard or repeatedly used projects. One of the absolutely necessary operations at dump conservation - to make "a roof" over it, because precipitation filtering through a dump's body are satiated with dissolvable in water contaminants and toxicate soil waters. For the creation of an unpermeable to water screen over the dump it is the most efficient to use a polymer film screen. The technology of such screen building is worked out and its safety is proved by practice. For this screen building, first of all, a plain surface without any inclusions of big size that may cause screen damage must be prepared. Usually the

прежде всего, должна быть подготовлена ровная поверхность, без крупных включений, способных повредить экран. Обычно подстилающий слой отсыпается из легкого грунта - песка или супеси. Именно так можно поступить и со свалкой твердых отходов. Однако, если поблизости имеется золоотвал, то открывается хорошая возможность, создавая подстилающий пленку слой одновременно освободить золоотвалы. Зола, особенно транспортируемая системой гидрозолоудаления, представляет собой достаточно однородную массу без грубых включений. При консервации свалки "Деглава" в Риге было предложено использовать золу Рижской ТЭЦ-1. При этом, правда, возникает одна проблема. Она связана с тем, что в теле свалки образуется метан, сероводород и другие газы, которые скапливаясь под экраном, могут привести к возникновению аварийной ситуации. Для отведения этих газов под экраном создается специальный газовый дренаж. Между тем, как зола проводит газы - неизвестно. Это вынудило нас выполнить серию экспериментов для выяснения газопроницаемости (W) золы. В зависимости от давления газа, влажности и толщины слоя золы она значительно меняется. Например при площади $\sim 0,43$ кв.м. она колебалась от 12 до 60 куб. дм./мин. (рис.2). Тем не менее, ясно, что зола обладает достаточной газопроницаемостью.

underlayer for the film is made of light soil-sand or sandy loam. It is possible to act in the same way towards the solid waste dump. But, if ash dump is near there appears a nice possibility to free ash dumps when making underlayer for the film. Ash, especially transported by the system of hydroashremoval, is a rather homogeneous mass without any rough inclusions. At the dump "Deglava" conservation in Riga it was offered to use ash of Riga's TES-1.

But one problem arises then. It is connected with the fact that methane, hydrogen-sulphide and other gases are formed in the dump body that accumulating under a screen may cause an incident situation. To draw these gases aside a special gas drainage is made under the screen.

But it is unknown how ash conducts gases. This made us to carry out a series of experiments to find out ash permeability to gases (W). In dependence of ash layer it considerably changes. For example, at area of 0,43 m square it fluctuated from 12 to 60 cube dm/min (PIC. 2).

Nevertheless, it's evident that ash is enough permeable to gas. To increase the intake ability of gas drainage it is offered to strew the pipes with a sand of a middle or big grain size or wrap with geotextile.

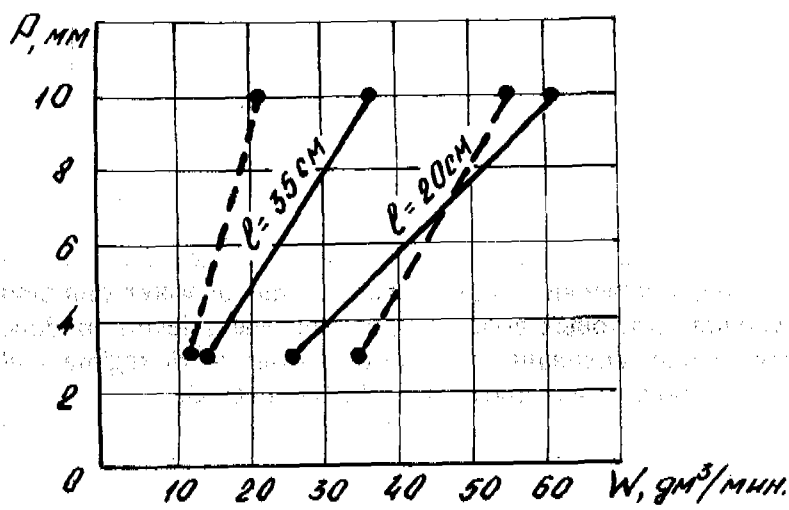


РИС 2. Газопроницаемость (W) золы Рижской ТЭЦ-1 в зависимости от давления газа (P) и толщины слоя (l). (— влажная зола, — сухая зола)

FIG. 2. Ash permeability to gases (w) in dependence of gas pressure (p) and thickness of the layer (e) (— wet ash, — dry ash)

Для того, чтобы увеличить приемную способность газового дренажа, предлагается его трубы обсыпать средне или крупнозернистым песком, либо обернуть геотекстилем.

Над экраном отсыпается защитный слой грунта. Здесь уже использование золы недопустимо. В грунт защитного слоя, непосредственно над экраном, укладывается дренаж, назначение которого - отвод воды атмосферных осадков и подстраховка на случай местных повреждений пленочного экрана.

Несмотря на все эти меры, полной гарантии быстрого прекращения загрязнения грунтовых вод в зоне свалки нет. Тело свалки, если оно значительно (например, "Деглава" в Риге: площадь более 20 га, слой мусора - 18-20 м.) и насыщено водой, еще долго будет выделять в грунтовые воды отравленный фильтрат. Поэтому в районе свалки оборудуется система вертикальных дрен, имеющих, по крайней мере - три назначения:

обеспечение разрыва уровней воды, содержащейся в теле свалки, и грунтовых вод;

постепенную откачку всей грунтовой воды из пятна загрязнения;

доступ к грунтовым водам для отбора проб на анализ - контроль эффективности принятых мер.

Загрязненные воды из вертикальных дрен направляются в существующую канализацию и далее на очистные сооружения либо на специально построенное локальное очистное сооружение. После завершения процесса откачки загрязненной воды вертикальные дрены становятся дополнительным источником хозяйственного водоснабжения или используются для создания зон рекреации, рыбоводных прудов и т.д. При отсутствии такой необходимости, вертикальные дрены включаются лишь периодически при резком повышении уровня грунтовых вод.

Рациональное размещение скважин, их дебет, время откачки воды из пятна загрязнения, уровни грунтовых вод в зависимости от режима работы вертикальных дрен - все это решается методом ЭГДА.

Приемы консервации накопителей жидких отходов несколько отличаются от применяемых для свалок твердых отходов, хотя основные принципы сохраняются.

A projective soil layer is strewed over the screen. To use ash here is inadmissible. A drainage is put into the protective soil layer directly over the screen, the purpose of which is to take aside precipitation water and to insure for the case of film screen local damages. In spite of all these there is no full guarantee of a quick stopping of soil water pollution in the dump zone.

The dump body, especially if it is large (for example, "Deglava" in Riga: area is more than 20 ha, rubbish layer - 18-20 m) and is satiated with water, will educe toxic filtrate into soil waters for a long time. That's why a system of vertical drains is installed in the dump region which have, at least, three purposes:

to ensure the break of the level of water containing in the dump body and soil waters;

gradual pumping of all soil water from the pollution spot;

access to soil waters to take samples for the analyses - the control of taken measures' efficiency.

Polluted waters from vertical drains are directed to the existing sewerage and further on to the purification plant or to specially built local purification plant. After the completion of the purified water pumping process vertical drains become an additional source of economic water supply or are used to create a zone of recreation, fish farming ponds etc.

If such necessity does not exist vertical drains are engaged only periodically at a sharp rise of the soil water level.

Rational dislocation of wells, their discharge, time of water pumping from pollution spot, soil water levels in dependence on the vertical drain work regime - all this is solved by EHDA method.

Ways of liquid waste accumulators' conservation in some way differ from ones used for solid waste dumps, though main principles are preserved.

We'll scrutinise this on the example of a liquid toxic waste accumulator in Yelgava (2).

Dangerous for the surroundings liquid is kept in the accumulator consisting of 4

Рассмотрим это на примере накопителя жидких токсичных отходов в Елгаве (2).

В накопителе, состоящем из 4 прудов, хранится опасная для окружающей среды жидкость. Сооружения накопителя ненадежны. В конце 80-ых годов уже произошла авария, сопровождавшаяся прямым попаданием токсичных отходов в реку Свете. Имелись достаточно обширные данные анализов проб грунтовых вод и почвы в окрестностях свалки, свидетельствующие об опасном их загрязнении, прежде всего тяжелыми металлами (рис. 3). Поэтому предстояло дать конкретные предложения не только относительно надежной консервации свалки, но и мер удаления и очистки грунтовых вод из обширного постоянно расширяющегося пятна загрязнения.

Исследования, включавшие длительные наблюдения за ходом уровня грунтовых вод и уровнями отходов в прудах, моделирование на электрогидродинамических моделях, изучение литературы и технологических аспектов проблемы, позволили предложить следующий комплекс мер по консервации и санации свалки.

1. В оградительных и разделительных дамбах трех прудов накопителей укладывается пластмассовый дренаж с высокой водоприемной способностью. Перехватываемые дренажем воды сбрасываются в четвертый, расположенный ниже других, пруд.

Цель этого мероприятия - понижение содержания воды в накопленных стоках, их консолидация.

2. По истечении некоторого времени по мере консолидации и стоков три верхних пруда засыпаются минеральным грунтом (песком или супесью).

Цель мероприятия - создание опоры и подстилающего слоя для гидроизоляционного пленочного экрана.

3. Из нижнего пруда токсичные стоки после соответствующего разбавления (в рассматриваемом случае минимум 1:30) по специально построенному трубопроводу вводятся в городскую канализационную сеть и дальше направляются на очистные сооружения.

Цель - постепенное удаление из свалки основной массы токсичных стоков.

4. После опорожнения нижнего пруда он также засыпается грунтом и все четыре пруда перекрываются пленочным

ponds. The accumulator's constructions are not safe. There was an incident at the end of 80-ies that caused direct getting of toxic waste in the river Svete. There had been wide analyses data of soil water and soil samples in the dump suburbs that indicated about their dangerous pollution, first of all - with hard metals (pic.3). So we were to give concrete offers not only what concerned the safety of dump conservation, but also measures of soil waters removal and purification from a vast constantly widening pollution spot.

Researches that included long-term observations of the soil water level movement and waste levels in ponds, simulation on electrohydrodynamic models, study of literature and the problem's technological aspects permitted to offer the following complex of measures on the dump's conservation and sanitation.

1. Plastic drainage with high permeability to water is laid in a barred and separating dams of three ponds. Intercepted by drainage waters are thrown in to the fourth one, located lower.

The aim of this step - lowering of a water content in the accumulators, the consolidation of settled sludge.

2. After some time as drains are being consolidated three upper ponds are filled up with mineral soil (sand or sandy loam).

The aim of this measure - to make a support and underlayer for the hydroisolative film screen.

3. Toxic run-offs from the lower pond after the corresponding dilution (in this case minimum 1:30) are removed to the city's sewage system through specially built pipe and further are directed to the purification plant.

The aim of this measure - gradual removal of toxic run-off main mass from the dump.

4. After becoming empty the lower pond also is filled with soil and all four ponds are covered with a film screen, under which

экраном, под которым предварительно укладывается газовый дренаж.

Цель - создание "крыши" над свалкой и прекращение поступления атмосферных осадков. Газовый дренаж должен обеспечить отвод скопившихся под экраном газов.

5. Над экраном отсыпается защитный слой грунта, в котором укладывается пластмассовый дренаж, и осуществляется залужение поверхности грунта.

Цель - предотвращение механических повреждений пленочного экрана, гарантия предотвращения просачивания воды в тело свалки в случае наличия повреждения экрана, не замеченного в ходе строительства, формирование благоприятного ландшафта.

gas drainage preliminary is laid.

The aim is to make 'a roof' over the dump and to stop the entry of precipitation. Gas drainage must secure the removal of gases accumulated under the screen.

5.A protective soil layer is spread over the screen where plastic drainage is put and a lawn is made on the soil surface.

The aim - to prevent film screen from a mechanical damage, to guarantee the prevention of water infiltration into the dump body in case the screen is damaged and it is not noticed during the process of building, to form a favourable landscape

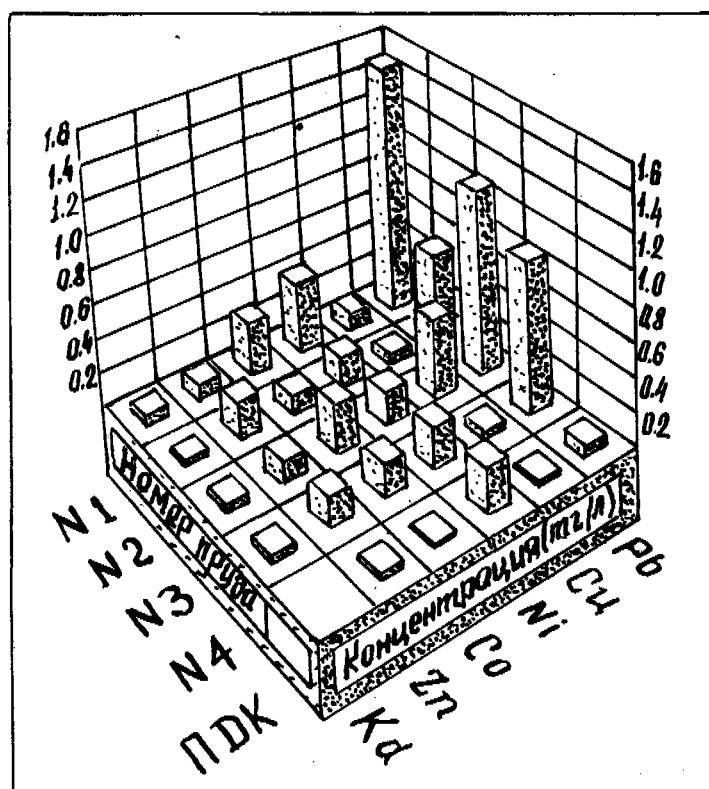


РИС 3. Сравнительное превышение ПДК по тяжелым металлам в воде из прудов 1-4 (Елгава).

FIG. 3. Comparative content of hard metals in waters from the ponds No. 1-4 (Yelgava)

6. Вокруг свалки в соответствии с данными электрогидродинамического моделирования располагается система вертикальных дрен, из которых с помощью насосов откачивается вода, подающаяся на узел разбавления токсичной жидкости из нижнего пруда.

Целей несколько: получение воды для

.6.A system of vertical drains is displaced around the dump according to the data of electrohydrodynamic simulation, from which with the help of pumps water is pumped out and is driven to the toxic liquid from the lower pond dilution unit.

The aims are several: to get water for run-offs' dilution; to lower soil water level

разбавления стоков; понижение уровня грунтовых вод и обеспечение разрыва уровней воды в грунте и в теле свалки; обеспечение возможности отбора проб воды в зоне свалки для контроля ее качества.

Выполненные исследования позволили сформулировать некоторые общие принципы консервации существующих свалок твердых и жидких отходов.

1. Поскольку, практически, все расположенные в Латвии свалки не оборудованы должным образом, их консервация должна в обязательном порядке сопровождаться специальными мерами по удалению и очистке загрязненных грунтовых вод.

2. Консервация свалок должна включать следующие этапы:

изыскания с целью выявления характера и масштабов загрязнения окружающей среды и условий консервации;

анализ материалов изысканий, выполнение необходимых исследований и разработку принципиальных конструктивных решений;

разработку проекта консервации (создание "крыши" над свалкой и газового дренажа под ней, оборудование системы вертикальных дрен для откачки загрязненных вод и обеспечения разрыва уровней между грунтовыми водами и водами в теле свалки, создание системы контроля качества грунтовых вод в зоне свалки).

3. Обязательное благоустройство законсервированной свалки и прилегающей территории, включающее их хозяйственное использование.

4. К свалкам должны быть отнесены также золоотвалы, шламонакопители и другие накопители промышленных отходов.

5. В мероприятиях по консервации отработанных свалок наиболее перспективно использование полимерных изделий в силу специфических присущих им свойств (химическая стойкость, эластичность). В первую очередь это полимерные пленки, рулонные защитно-фильтрующие материалы из синтетических волокон, дренажные трубы.

ИСТОЧНИКИ.

1. VZPI "Lauksaimniecības polimēri". Atskaite par tematu: "Izpešes darbi un konkrētu rekomendāciju izstrāde šāna "Deglava" izgāz-

and secure the break of water levels in soil and in the dumps' body; to secure the possibility of water samples taking in the dump zone for its quality control.

The fulfilled researches allowed to formulate some general principles of conservation of solid and liquid waste existing dumps.

1. As far as, practically, all dumps located in Latvia are not equipped in a proper way, their conservation must be accompanied in obligatory order by special measures on polluted soil water removal and purification.

2. The dumps' conservation must include the following stages:

the investigation aimed to find out the character and the scale of the surroundings pollution and conservation conditions;

the investigated material analyses, the fulfilment of the necessary researches and the elaboration of fundamental constructive solutions;

conservation project's elaboration (creation of 'a roof' over the dump and gas drainage under it, equipping of vertical drain system for polluted water pumping and securing the level break between soil waters and waters in the dump body, the creation of system of soil waters quality control in a dump zone).

3. Obligatory organisation of all amenities of a conserved dump and adjoining territory, including their economic use.

4. To dumps must be referred also ash dumps, slurry accumulators and other accumulators of industrial wastes.

5. In measures for the closed dumps' conservations it's more perspective to use polymer articles by force of their specific properties (chemical resistance, elasticity). First of all these are polymer films, rouleaus protective-filtrative materials from synthetic fibre, drain pipes.

THE SOURCES.

1. VZPI "Lauksaimniecības polimēri". Atskaite par tematu: "Izpešes darbi un konkrētu rekomendāciju izstrāde šāna "Deglava" izgāz-

tuves konserva'cijas projektam' Jelgava, 1992. c. 116.

2. ГосНИИ "Водполимер". Отчет по теме 368Д "Разработка проекта рекомендаций существующих накопителей жидких токсичных промышленных отходов в Елгаве и участие в его реализации" (раздел темы) Елгава, 1991, с. 86.

3. НПО "Альянс". Институт научно-прикладных исследований. Отчет "Изучение геохимической характеристики материала закрытой свалки "Деглава" и связанного с ней загрязнения почвы и грунтовых вод" Рига, 1991.

4. Назаров А.В. Вопросы исследования влияния золоотвала на режим и загрязнение подземных вод. Известия ВНИИГ им. Б.Е. Веденеева. Том 224. "Исследование гидротехнических объектов ТЭС и АЭС с учетом природоохранных мероприятий." Ленинград, 1991, с. 97-101.

5. Обобщенные материалы Государственной экспертной комиссии по проблеме водообеспечения Москвы. Москва, 1991, с. 25.

6. Плотников Н.И., Карцев А.А., Рогинец И.И. Научно-методические основы экологической гидрогеологии. Москва, 1992.

tuves konserva'cijas projektam' Jelgava, 1992. c. 116.

2. ГосНИИ "Вополимер". Отчет по теме 368Д "Разработка проекта рекомендации существующих накопителей жидких токсичных промышленных отходов в Елгаве и участие в его реализации" (раздел темы) Елгава, 1991, с. 86.

3. НПО "Альянс. Институт научно-прикладных исследований. Отчет "Изучение геохимической характеристики материала закрытой свалки "Деглава" и связанного с ней загрязнения почвы и грунтовых вод" Рига, 1991.

4. Назаров А.В. Вопросы исследования влияния золоотвала на режим и загрязнение подземных вод. Известия ВНИИГ им. Б.Е. Веденеева. Том 224. "Исследование гидротехнических объектов ТЭС и АЭС с учетом природоохранных мероприятий." Ленинград, 1991, с. 97-101.

5. Обобщенные материалы Государственной экспертной комиссии по проблеме водообеспечения Москвы. Москва, 1991, с. 25.

6. Плотников Н.И., Карцев А.А., Рогинец И.И. Научно-методические основы экологической гидрогеологии. Москва, 1992.

СОЗДАНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ МОДУЛЬНОГО
ПРИНЦИПА В ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ
СТОЧНЫХ ВОД

Рубинштейн Юлий Борисович, д.т.н., проф., ИОТТ
Дебердеев Ильдар Хамзич, д.т.н., проф., ИОТТ
Барский Лев Абрамович, д.т.н., ИПКОН
Корнеев Владислав Викторович, ИОТТ

ТЕЗИСЫ

Рассмотрены основные способы очистки сточных вод предприятий от масел, жиров, нефтепродуктов и нерастворимых взвешенных частиц.

При попадании жиров и нефтепродуктов в воду, они распространяются по поверхности одномолекулярным слоем и частично растворяются. Поверхностная органическая пленка препятствует насыщению воды кислородом, затрудняет процесс фотосинтеза и изменяет теплообменные характеристики воды.

Растворенные в воде масло и нефтепродукты невидимые и трудновыделимы. Они часто являются причиной неприятного запаха воды и легко попадают в питьевую воду.

Даже отделенном от воды состоянии масла, жиры, и нефтепродукты, а также твердые осадки, загрязненные ими, требуют дополнительного обезвреживания и специальных способов утилизации. Поэтому проблема очистки сточных вод предприятий представляется весьма насущной и требующей комплексного подхода.

Предприятия, с объемом сточных вод в пределах $10\text{м}^3/\text{ч}$, оснащены в настоящее время подземными самоточными очистными сооружениями и установками типа кристал.

Применяемые в обоих случаях методы очистки - отстаивание и фильтрация, экстенсивны по своему принципу, т.е. эффективность очистки сточных воды пропорциональна времени отстаивания и объему фильтрационного материала.

Комплекс проведенных исследований позволил разработать технологию и оборудование, предназначенную для очистки сточных вод до требуемых уровней концентрации по нефтепродуктам и взвешен-

DEVELOPMENT AND APPLICATION MODULAR
PRINCIPLE IN TECHNOLOGY OF WASTE WATER
TREATMENT

Julius Rubinstein, Doctor of Technical Sciences, Prof., ISFFP
Ildar Deberdeev, Doctor of Technical Sciences, Prof., ISFFP
Lev Barsky, Doctor of Technical Sciences, Prof., ICDMR
Vladislav Korneev, Engineer, ICDMR

SUMMARY

There have been considered the main methods of waste water purification of enterprises from used oil, grease, oil-products and insoluble suspended particles.

While penetrating into the water grease and oil-products spread on the surface by single molecular layer and partly are dissolved. The surface organic layer prevents oxygen water getting, makes the process of photosynthesis more difficult and changes heat-exchanging characteristics of water.

Oil and oil-products in the water are invisible and hard extracted. They often cause unpleasant water smell and easily penetrate into drinking water.

Oils, grease and oil-products even being separated from water, and also solid sediments, polluted by them, require additional dewatering and special methods of utilization. That's why the problem of waste water purification of enterprises is regarded as really actual and requires a complex approach.

Enterprises with waste water volume $10\text{m}^3/\text{h}$ are supplied now with subway gravity purification constructions and equipment like "Crystal".

Purification methods-sedimentation and filtration, applied in the aboth cases are extensive by their principle, that is treatment the efficacy of water is proportional to time sedimentation and filtration material volume

The complex of the investigations made it possible to develop technology and equipment for waste water purification to the required concentration oil-products and suspended substances. Our fundamental new

ным веществам. Принципиальная новизна нашего подхода связана с использованием модульного принципа компоновки технологии и оборудования.

Вся установка состоит из трех независимых модулей, каждый из которых может работать автономно. Модульный принцип позволяет организовать гибкую технологию очистки. В зависимости от задач, стоящих перед пользователем, может быть задействован один или два модуля для организации оборотного водоснабжения или вся установка для сброса воды в канализационную систему или водоем.

Модульная компоновка позволяет свести к минимуму затраты на монтаж и наладку оборудования. Вся установка может быть смонтирована в здании ангарного типа, что также снижает капитальные затраты. Преимущества предлагаемой технологии по сравнению с предлагаемыми в России и на Западе связаны с разработкой, оригинальных аппаратов используемых в схеме очистки воды. Разработанные конструкции тонкослойного отстойника, напорного флотатора и адгезионного маслоотделителя позволили снизить энергоемкость, металлоемкость и габаритные размеры установки и повысить эффективность очистки.

Основными аппаратами 1 модуля являются гидроциклон и тонкослойный отстойник, оснащенный адгезионным маслоотделителем. Модуль позволяет сократить на порядок содержание взвешенных твердых частиц и в два-три раза уменьшить содержание эмульгированных нефтепродуктов.

2 модуль представляет собой установку напорной флотации. При добавлении реагентов коагулянтов степень очистки воды от взвешенных веществ достигает 99,5% и от эмульгированных и растворенных нефтепродуктов до 90-98%.

3 модуль, оснащенный набором сорбционных напорных фильтров, предназначен для доводки грубоочищенной и обеспыленной воды до предельнодопустимых концентраций.

Предлагаемая технология прошла проверку на ряде предприятий Кемеровской области и Москвы. Опыт эксплуатации показал высокую эффективность применяемых методов, возможность получения воды с различной степенью глубокой очистки и возможность получения высокой концентрации выделенных нефтепродуктов, пригодных к утилизации.

approach is connected with modular principle use of technology and equipment.

The equipment consists of three independent modules each of them can work separately. The modular principle makes it possible to arrange flexible purification technology one or two modules can work for recirculating water supply or the whole equipment for water release in canalization system or to a pond, depending on tasks, the user faces.

Modular system makes it possible to have minimum expenses on assembling and equipment arranging. The whole equipment can be assembled in the hangar type building, that decreases fundamental expenses. The advantages of the suggested technology in comparison with the same ones in Russia and in the West, are connected with the development of original apparatus used in water treatment flowsheet.

The developed constructions of thin layered sediment settler, compressed flotator and adhesive oil separator made it possible to reduce energy and metal capacity and size equipment and to increase purification efficiency.

The main apparatus of the 1-st module are hydrocyclon and thin layered sediment settler equipped with adhesive oil separator. The model makes it possible to reduce the contents of suspended solid particles by an order and to decrease the contents of emulsified oil-products in 2-3 times.

Module 2, is an equipment of compressed flotation. Adding reagents-coagulants, purification water degree from suspended particles reaches 99,5%, and from emulsified and dissolved oils to 90-98%.

Module 3, equipped with a set of sorption compressed filters, is applied for making purified and dedusted water to limit required concentrations. The suggested technology was tested at some enterprises of the Kemerov region and Moscow. Its exploitation showed a high efficiency of applied methods, the possibility of getting water with a different degree of deep purification and possibility of getting high concentration of extracted oil-products available for utilization.

The total equipment flow sheet is shown on Fig.1. It can be added with ozonator,

Общая схема установки приведена на рис.1. Она может быть дополнена озонатором, мембранными фильтрами может варьироваться характеристика сорбентов. Все эти дополнения связаны с требованиями к степени очистки воды.

Разработана техническая документация на установки производительностью 5-10; 20-25; 50-60 м³/ч.

membran filters, the sorbent characteristics may be changed. All these additions are connected with requirements to water purification degree.

Technical documents for equipment with productivity 5-10; 20-25; 50-60 m³/h are developed.

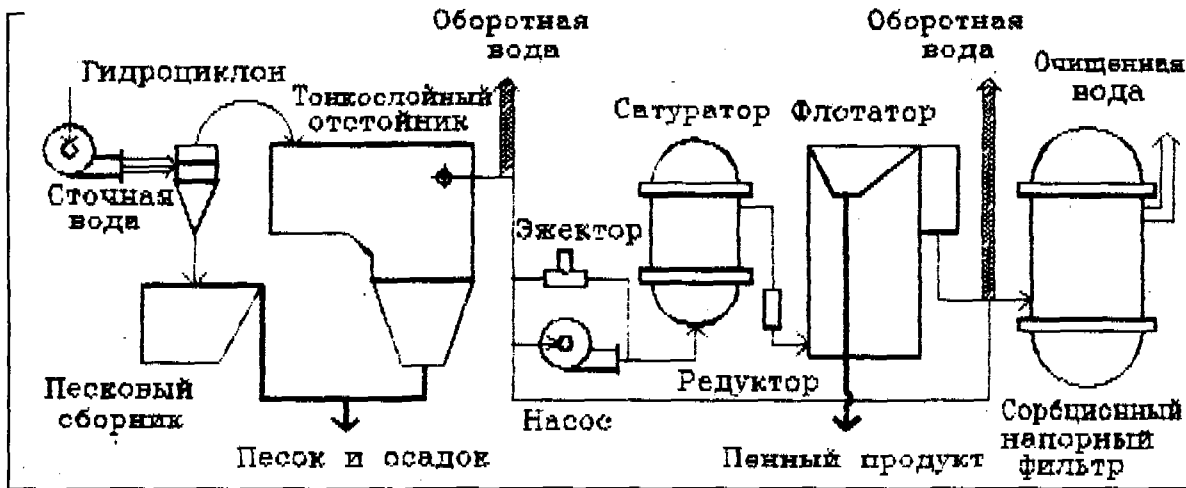


РИС. 1

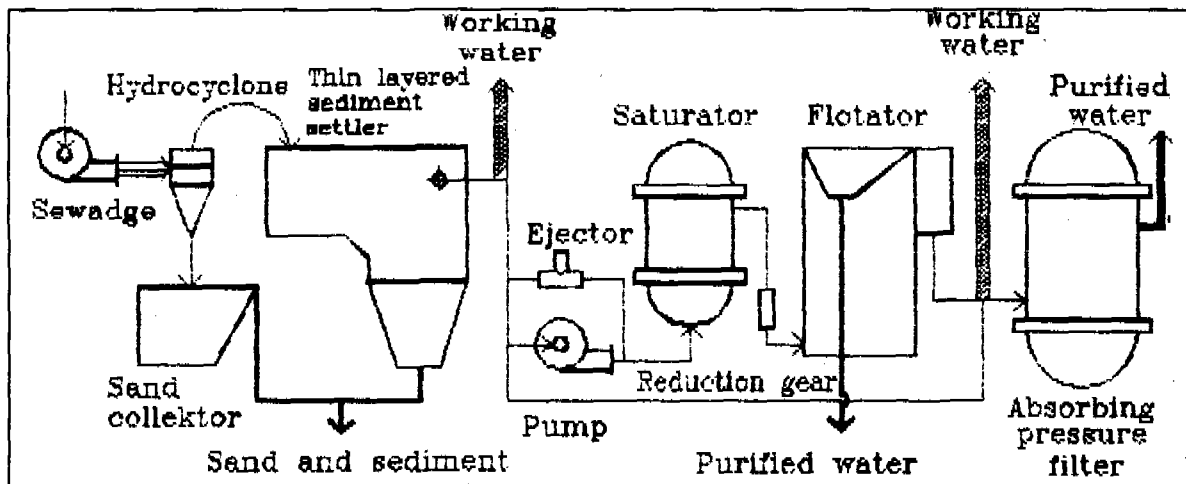


FIG. 1

*С.А. Савинцева, к.х.н., И.М. Секисова,
Ю.Н. Охонская, В.А. Колосанова
Институт неорганической химии,
Сибирское Отделение РАН, Новосибирск*

С целью исследования возможности очистки отработанных моющих средств на основе неионогенных ПАВ (НПАВ) проведены исследования физико-химических свойств растворов, содержащих ПАВ и индустриальное масло, в зависимости от температуры, концентрации и добавок электролитов.

Быявлена возможность терморегулирования растворов на основе НПАВ. Исследована кинетика терморегулирования, определены оптимальные концентрационные и температурные режимы снижения содержания ПАВ в системе. Изучена адсорбция ПАВ из растворов на твердых поверхностях различной природы. Оценена адсорбционная способность и природа сорбционного взаимодействия ПАВ адсорбент.

Проведены исследования по возможности снижения концентрации ПАВ в сточных водах с использованием фильтрации и флотации. Эффективность флотации зависит от исходной концентрации ПАВ, природы фильтрующего материала и его дисперсности. Выбор оптимальных условий флотационного процесса pH среды, температуры и конфигурации флотатора позволяют обеспечить эффективную очистку отработанного моющего раствора перед сбросом.

В последние годы водные моющие растворы поверхностно-активных веществ в сочетании с электролитами широко применяются вместо токсичных и пожароопасных углеводородных растворителей во всех отраслях промышленности, на транспорте, при ремонте техники для обезжиривания металлических поверхностей от масляных и эксплуатационных загрязнений.

Отработанные моющие растворы, содержащие нефтепродукты и ПАВ, часто сливаются в канализацию, являясь одним из источников загрязнения окружающей сре-

*S.A. Savintseva, I. M. Sekisova, Yu. N. Okhonskaya, V.A. Kolosanova
Institute of Inorganic Chemistry, Siberian
Branch of the Russian Academy of Sciences,
Novosibirsk*

In order to investigate the possibility of purification of used cleaning solutions on the basis of non-ionogenic surface-active substances we have performed a study of the physico-chemical properties of solutions containing surface-active substances and industrial oils as a function of temperature, concentration and electrolyte additives.

It was found that solutions on the basis of surface-active substances are temperature-controllable. The kinetics of the thermal control process has been studied, optimum concentrations and temperatures to effect reduction in the surfactants content of a system have been determined.

Surfactant adsorption on different types of solid surfaces has been studied. Adsorption properties and the nature of the sorptive interaction between surfactant and adsorbent have been estimated.

Studies have been performed of the possibility of reducing surfactant concentration in waste water by filtration and flotation. The efficiency of filtration depends on the initial surfactant concentration, the nature of the filter material and its dispersity. By using optimum conditions of the flotation process: pH value, temperature and configuration of the flotation plant it is possible to achieve an effective purification of used washing solutions before its disposal.

In the recent years, aqueous surfactant solutions with electrolyte additives have been widely used in all fields of industry, transport and repair instead of toxic and

ды. Попадая в водоемы, эти вещества оказывают токсическое действие на обитателей водоемов, нарушают санитарный режим, истощают запас растворенного в воде кислорода, образуют на поверхности пену и т.д. В связи с этим на современном этапе наряду с поиском эффективных моющих средств актуальными являются вопросы регенерации и утилизации отработанных моющих растворов.

Для уменьшения объема сточных вод, продления срока службы моющих растворов и повышения качества отмывания поверхности необходима регулярная очистка растворов в процессе их использования. Для очистки отработанных моющих средств могут быть использованы механические, химические и физико-химические методы и их комбинации.

Простота и дешевизна способов отстаивания позволяет широко использовать их для очистки технических моющих средств (ТМС) от грубых примесей (мелких взвесей, песка), нефтепродуктов. Отстаивание позволяет проводить очень глубокую очистку. Как показали наши исследования, за 10 часов даже достаточно мелкие частицы могут седиментировать на глубину до 2-х метров.

Регулярное удаление загрязнений, скопившихся в моющем растворе, обеспечивает продление срока службы ТМС. Если выделенные нефтепродукты и осадки удалять ежедневно перед рабочей сменой, то раствор может служить в 5-8 раз дольше.

Более качественную очистку можно обеспечить отстаиванием при нагревании. Наши исследования показали, что устойчивость эмульсий, стабилизированных НП АВ, подчиняется терморегулированию, т.е. при нагревании эмульсия разрушается, при охлаждении и встряхивании снова получается устойчивая эмульсия. Мы провели исследования по использованию этого свойства для очистки раствора методом термостоя. При нормальной температуре эмульсия, содержащая НП АВ и промышленное масло (модель загрязнения), рас-

dangerous hydrocarbon solvents for removal of fat, oil and other dirt from metallic surfaces.

The used cleaning solutions are very often disposed of through waste-water disposal systems and are therefore a source of environmental contamination. Having got into the water basins, they have a toxic effect on the living organisms, destroy the healthy water conditions, deplete the oxygen content dissolved in water, form foam on the water surface.

Therefore, along with the search for new effective cleaning agents, regeneration and utilization of used cleaning solutions is also of great importance.

To reduce the volume of waste water, to increase the life time of cleaning solutions and to improve the quality of cleaning, the cleaning solutions must be periodically purified during the use. This can be achieved by mechanical, chemical and physico-chemical methods or combinations of these.

The easy-to use and inexpensive settling processes can be widely employed for purification of industrial cleaning agents (ICA) from coarse dirt particles (fine suspensions, sand, oil products). As has been shown by our studies the settling methods are capable of providing very high degrees of purification.

After 10 hours of settlement even fairly fine particles can sediment to a depth of 2 meters. Periodical removal of dirt accumulating in the cleaning solution increases the lifetime of ICA. By removing the separated oil products and sediments every day before work the lifetime of the cleaning solutions can be increased 5-8 times.

Higher quality of cleaning is achieved by carrying out the settlement under heating. Our studies have shown that the stability of emulsions stabilized by non-ionic surfactants is thermally controllable: the emulsion destroys upon heating and restores upon cooling and shaking. We have carried out studies to utilize this property for purification of solutions by thermal settling. At normal temperatures an emulsion containing surface-active substances and industrial oils (a dirt model) separates slowly which leaves in the solution rather large amounts of surfactants and dirt oil. At higher temperatures the

сливается медленно и в растворе остается достаточно много ПАВ и масла. При повышении температуры процесс резко ускоряется, что позволяет снизить концентрацию ПАВ в растворе с 1% до 0,03%, масла с 5,0% до 0,02%. Этот раствор можно снова использовать для приготовления моющей композиции, если он еще не сильно загрязнен водорастворимыми компонентами, ухудшающими моющие свойства. В противном случае отработанный моющий раствор приходится сбрасывать, при этом его следует подвергать тщательной очистке от веществ, пагубно влияющих на окружающую среду.

Основными компонентами моющей композиции, которые необходимо утилизировать перед сбросом в городские очистные сооружения, являются нефтепродукты и ПАВ.

Одним из наиболее распространенных методов очистки сточных вод от органических компонентов является применение коагулянтов. Нами исследовано влияние добавок сульфатов магния, алюминия, железа и едкого натрия на степень очистки моющего раствора. Добавки щелочей наиболее эффективно высаливают НПАВ из раствора, снижая их концентрацию до 0,002%, а концентрацию масла до 0,003%. Однако при решении вопроса о целесообразности применения коагулянтов для очистки сточных вод надо иметь в виду, что введение коагулянтов повышает минерализацию очищаемой воды.

В последние годы в практике очистки сточных вод адсорбционные методы извлечения растворенных органических веществ находят все более широкое применение во всех технически развитых странах, отдавая предпочтение активированному углю. Это обусловлено тем, что активные угли способны извлекать из воды многие органические вещества, в том числе и биологически жесткие, не удаляемые другими методами. Наши исследования показали, что несмотря на достаточно высокую адсорбируемость НПАВ на углеродных поверхностях извлечение их из сточных вод целесообразно проводить лишь при очень низкой концентрации масла и ПАВ в воде, поступающей на очистку.

Для фильтрации использован раствор, предварительно подвергнутый термоотстаиванию и содержащий НПАВ - 0,03% и индустриальное масло 0,02%. В качестве

process is sharply accelerated which allows a decrease in the surfactant concentration in the solution from 1% to 0.03% and in the oil concentration from 5.0 to 0.02%. The solution thus purified can again be used for the preparation of a cleaning composition unless it is too much contaminated by water-soluble components which deteriorate its cleaning properties. In the latter case the used cleaning solution is to be disposed of prior to which all environmentally unfriendly substances must be removed from it.

The main components of a washing composition that are to be removed before its disposal into a city sewage purification system are oil products and non-ionogenic surfactants.

Organic component are most often removed from the waste water by means of coagulants. We have studied the effect of magnesium, aluminium, iron sulfates and sodium hydroxide on the degree of purification of a cleaning solution. Non-ionogenic surfactants are best salted out by alkali additives, the surfactant concentration being reduced to 0.002% and that of oil, to 0.003%. However, when considering the use of coagulants for waste water purification one has to bear in mind that coagulants also lead to increased mineralization of the water being purified.

In the last years in the waste water purification practice adsorption methods are used more and more widely for the extraction of dissolved organic substances in all technologically advanced countries, the preference being given to the use of active carbons. Active carbons extract many organic substances from water, including those which are hard to degrade biologically, not removable by other methods. Our investigations have shown that despite the rather good ability of non-ionogenic surfactants to adsorb on carbon surfaces their removal from waste water is only reasonable at very low surfactants and oil concentrations in the waste water to be purified.

Used for the filtration was a solution that was first subjected to thermal settlement and

фильтрующих материалов были использованы гидрофобные и гидрофильные адсорбенты: активные угли марки КАД - молотый, БАУ-1, сибунит (который представляет собой синтетический композиционный углерод с развитой поверхностью), цеолит и песчаник. Раствор проходил через слой адсорбента с определенной скоростью. Анализ фильтрата на содержание НПАВ и масла показал, что лучшими адсорбентами из водных моющих растворов являются активные угли, что показано в таблице.

contained 0,03 % of non-ionogenic surfactant and 0,02 % of industrial oil. The filtering materials were hydrophobic and hydrophylic adsorbents: active carbons of the KAD-ground grade, BAU-1, sibunit (a synthetic composite carbon with a developed surface), zeolite and sandstone. The solution was passed through a layer of adsorbent with a definite flow rate. Analysis of the filtrate for the contents of non-ionogenic surfactants and oil indicated that active carbons are the best adsorbents from cleaning solutions which is shown in the Table.

Таблица

Адсорбент	$C_{\text{НПАВ}}\%$	$C_{\text{инд.масла}}\%$
КАД - молотый	<0,0005	0,002
БАУ-1 - молотый	<0,0005	0,0005
Бау-1 - кусочки	0,001	0,003
Сибунит	0,001	0,005
Цеолит	0,014	0,015
Песчаник	0,018	0,015

Table

Adsorbent	$C_{\text{SURF}}\%$	$C_{\text{oil}}\%$
KAD-ground	<0,0005	0,002
BAU-1-ground	<0,0005	0,0005
Bau-1-pieces	0,001	0,003
Sibunit	0,001	0,005
Zeolite	0,014	0,015
Sandstone	0,018	0,015

В лабораторных условиях получены положительные результаты при использовании метода обратноосмотической очистки моющих растворов (модельного и производственного) с использованием мембран.

Under laboratory conditions positive results have been obtained for the use of the reverse osmotic method of purification with membranes by which we purified model and industrial solutions.

При исследовании возможности использования для очистки отработанных ТМС метода флотации в наших экспериментах объектом исследования служил моющий раствор, прошедший очистку термоотстаиванием. Процесс флотации велся до полного прекращения пенообразования в растворе. Оставшийся раствор анализировался на содержание ПАВ и масла. Этим способом нам удалось понизить концен-

We also have studied the possibility of using the flotation method for the purification of ICA. The object of study in our experiments was a cleaning solution that underwent purification by thermal settlement. The flotation process was carried out until there was no more foam formation in the solution. The solution was then analyzed for surfactant and oil contents. In this way it was possible to decrease the surfactant concentration from 0,03% to 0,0025% and that of oil, from

трацию ПАВ с 0,03% до 0,0025%, а масла - с 0,02% до 0,002%.

На предприятиях для очистки сточных вод, содержащих наряду с ПАВ легкогорющие компоненты в высоких концентрациях, например стоки нефтеперерабатывающих заводов, можно рекомендовать сжигание (возможно использование циклонных печей) с утилизацией выделяющегося тепла. Когда такое сжигание по каким-либо причинам нельзя осуществить, можно рекомендовать метод химического окисления с помощью двуокиси марганца.

Профильтрованные стоки отработанных растворов, содержащих ПАВ, перемешивают с избытком серной кислоты и двуокиси марганца при 97-98°C в течение пяти часов. За это время происходит окисление органической фазы, включающей в себя ПАВ и загрязнения органического характера, до углекислого газа и воды.

Сульфат марганца добавлением щелочи и продувкой кислородом воздуха можно превратить снова в окись марганца и использовать повторно. При использовании химического окисления органической фазы с целью удешевления метода можно использовать техническую серную кислоту и пиролюзит. Использование одного из предложенных способов очистки отработанных моющих растворов с учетом требований, предъявляемых к составу и свойствам очищаемых растворов, характеру и количеству загрязнений, дает возможность снизить концентрацию ПАВ и масла до ПДК, что позволит избежать загрязнения окружающей среды нефтепродуктами и синтетическими поверхностно-активными веществами.

Авторы готовы оказать содействие по очистке производственного оборудования и при использовании любого из названных методов регенерации и утилизации отработанных моющих растворов.

0,02% to 0,002%.

For the industrial plants, for the purification of waste water containing along with the surfactants also high levels of readily combustible components (for example liquid waste of oil-processing plants) combustion can be recommended. If the combustion is impossible for some reasons chemical oxidation with manganese dioxide can be recommended.

The filtered waste water containing surfactants is stirred with an excess of sulphuric acid and manganese dioxide at 97-98°C for 5 hours. During this time there takes place oxidation of the organic phase to carbon monoxide and water. Manganese sulphate can be converted to manganese oxide by the addition of alkali and blowing of air oxygen and then re-used.

Using one of the described purification methods taking into account the requirements to the composition and properties of the solutions being purified, and the type and amount of the dirt, it is possible to reduce the surfactants concentration to the maximum permissible concentration and thus to avoid contamination of environment by oil products and synthetic surface-active substances.

The authors are ready to render their assistance in the cleaning of production equipment and application of any of the described methods for regeneration and utilization of used cleaning solutions.

NON-WASTE BIOSORPTION PURIFICATION
OF WASTE WATERS
BY CLAYISH ADSORBENTS

*Sartbaev Maden Kalkabaevich, Doctor of
Sciences (Engineering)*
*Elemanov Bolat Daldaevich, candidate of
Sciences (Engineering)*
State Holding company MUNAIGAS

The dynamic development of Kazakhstan national economy causes progressive pollution of water environment. Existing biological purifiers work beyond the limits of their potentialities, they are not effective for removal of hard oxidizable compounds like dyes, oil products, surface active substances (SAS) and non-ferrous metals salts. (4) The problem of redundant silt removal is not solved yet. The preliminary or subsequent treatment of waters by physical and chemical methods is often required (5). Usage of large quantities of absorbent carbon, coagulators and flocculators is rather problematic for water purification. The reason is their deficiency, high cost, changes they cause in pH and salt composition of purifying water, contamination of sediment and hence difficulties of its utilization and dehydration (16).

Natural materials like clays may have a large surface, developed porosity and considerable capacity of adsorption which can be regulated by processes of chemical activation depending on the pollution composition of sewage and waste waters. After introducing clays in waste waters by 2-3g/l the colloidal electrolytes and disperse particles are intensively absorbed on the clay surface and are quickly precipitated like floccules due to large specific mass of clay adsorbents (up to 2,3 g/cubic cm). This does not always occur while using coagulators and flocculators. Due to high ion-exchange capacity of clays water softening takes place without change of pH flow.

The utilization of clay adsorbents together with redundant silt and sediments of water purifiers in production of building materials (bricks, ceramsite, tile, etc.) and consumer goods (pigments, coagulators, coal and mineral carbonated sorbents) makes it expedient to use bentonitic clays (Naukat, Inylchek, Seraphimovka - more than 100 objects), palygorskite clays (Kurshab, Kizil-Yar, Mukry,

Top-Kok - more than 15 objects) and china clays (Soguta, Sulukata, Tash-Kumir, Alekseevka - more than 10 objects) of Central Asia for water environment protection and rational usage of local clay materials (6).

The problem of pure water for repeated usage after biological purifiers may be successfully solved by combination of adsorption of purifying substances with the help of clay and biological processing of waste water. The advantages of the combined process of purification of industrial waste waters and householding waters containing oil products, colloidal electrolytes and ions of heavy metals using the existing biological purifiers are as follows (2-3):

- the quality of purified water is higher than the quality achieved by biological purification, and it is the same as the quality of waste water pre-purified by active carbon;

- efficiency of purification with changing volumes of pollutions and constant growth of biological mass at the cost of preliminary adsorption of hard oxidizable compounds on clays;

- economic expediency of biosorption process of water purification on clays in comparison with separate usage of adsorption and biodestruction;

- effective regeneration of clay adsorbents by microorganisms with subsequent use of worked-out sorbents with sediments of purifiers in the manufacture of building materials, which excludes the construction of expensive methane tanks and bulky ecologically ineffective silt sites.

In this work (15) an attempt is made to investigate the involvement of each process (adsorption, biodestruction, bioadsorption) in the removal of organic solutes from water and to assess the regeneration of microorganisms of absorbent carbon adsorbing these compounds. The aim was set up to compare the efficiency of application of various microorganisms (both pure substances and microorganisms of active silt) in adsorptive and biological (A-B) process. In these tests there have been used compounds differed in speed and depth of destruction, but they all have been adsorbed from water solutions on carbon sorbents or silica gel. Clean cultures of bacteria of *Bacillus* and *Pseudomonas* species, microorganisms of active silt and ferment preparations extracted from them were used for biodestruction of

organic substances. Activated anthracite, activated carbon of KAD-iodine grade with grain size of 0,25-0,5 mm, AG-3 grade, OU-grade, acetylene non-porous soot, silica gel and fibreglass were used as adsorbents.

Making comparative investigation of intensity of bacterial oxidation of hexanol, non-ionogen surface active substances of different chemical composition (ether of polyethyleneglycol, syntanol DC-10, stearox-6, preparation OS-20, prevoselle EO), azo dye activated bright red 5CX with the help of manometric method of Warburg in the presence of carbon sorbents and silica gel, it was established that investigated adsorbents except non-activated anthracite increase the oxidizing activity of bacterial cells. The same data were received under biodestruction of these compounds in the presence of adsorbents in liquid synthetic environments. The process was the most intensive when activated carbon was added, so later on it was used as adsorbent.

Quantitative comparison of adsorption process and biodestruction process is rather difficult. Using adsorption the balance is achieved between substance concentration in adsorptive layer and in volume. After which the equilibrium concentration remains the same on keeping the same conditions of experiment. When biodestruction takes place in the concentration of substrate in the solution as time goes on.

The essence of adsorption and biological process may be presented in the following way after biological destruction of substance becomes a stage defining the summary speed of processes. During the first three hours the adsorption process achieves the balance while biochemical activity of microorganisms increases. As the result, the concentration of substances in the solution decreases not due to adsorption but due to their destruction by microorganisms. If the speed of substance biodestruction at this stage of adsorption and biological process is higher than the speed of adsorption, then the specific adsorption which equals to its value in the equilibrium process in the absence of microorganisms is not achieved. Under long introduction of new portions of substances adsorbent may be saturated until achieving the balance with introduced concentration, for example, in flowing process during period of time. If adsorption reaches the value which is possible in the similar

conditions in equilibrium process, part of substance adsorbed during the first hours of adsorption and biological installation operation must be desorbed as decrease of adsorbate in the solution takes place because of biodestruction. Desorbate is destroyed further by microorganisms. As concentration of adsorbate reduces in the solution its desorption from adsorbent and its regeneration go on.

In the following system new portion of adsorbate in contact with adsorbent and microorganisms are introduced. Destructive activity of microbes reaches some biological balance, A-B process leads to longer adsorbent usage than in installations of periodical operation.

It is evident that the activity of substance to desorb from activated carbon with sufficient speed leads to the fact that adsorbent capacity will never be used up to the end in A-B process. Hence it appears that degree of adsorbent regeneration is determined by velocity of desorption of adsorbate and by activity of microorganisms stipulating the velocity of substance concentration reduction in the solution. This fact is confirmed by investigation of regeneration process of adsorbent which is worked out by microorganisms.

With the help of hexanol destruction in running water it is established that specific consumption of activated carbon in A-B process is 2,5 times less than in adsorbing purification of water from the same hexanol quantities. Consequently, the regeneration of activated carbon takes place in A-B process.

It is possible to propose the following mechanism of A-B process on the basis of data received for substances subjected to biodestruction on activated carbon. Because desorption speed of investigated substances exceeds the speed of their destruction by microorganisms, the adsorption process prevails in the first three hours of contact (solution of non-ionogen surface active substances, azo dyes and hexanol) with activated carbon.

Only after the establishment of adsorption balance, intensive biological destruction of solute takes place. as the result, the substances concentration becomes less than equilibrium one in relation to initially adsorbed substance quantity. This leads to its partial desorption and redistribution between active carbon and solution. Because of this

phenomenon the substance concentration under biodestruction is the same, and it is considerably less than the concentration under microbe destruction in the absence of adsorbent. Higher degree of biodestruction is achieved as the result.

Efficiency of A-B process depends on activity of microorganisms. It is established that microorganisms of active silt destroy hexanol partially ($C_0 = 1\text{gr/l}$) even during 30 days. Selected cultures of microorganisms in the same initial concentrations destroy hexanol completely during 4 hours. Biodestruction of non-ionogen surface active substances and azo dye increases under periodical recultivation, and it constitutes accordingly 20-50%. For acceleration of water purification by bioadsorption it is offered to use homogenat of destroyed cells derived from active silt and individual cultures of microorganisms. Intensification of A-B process was observed due to increase of degree and velocity of adsorbent regeneration in this case.

Upon using microorganisms and ferments in A-B process, the pores of adsorbent are partially blocked which leads to incomplete usage of adsorption capacity of carbon, and is accompanied by decrease of process efficiency. The development of ways of releasing active carbon pores from albuminous substances will allow not only to intensify the process of organic substances removal from water solutions, but also to apply this technology in industry. This will permit to purify waste waters containing substances yielding to microorganisms destructive power, well adsorbing on carbon sorbents.

Microzones with raised concentration of organic substances are formed on the surface of carbon adsorbent. Favourable conditions are created for development of microorganisms carrying out biooxidation of substances adsorbed on carbon if sufficient oxygen concentration is available in the system. Due to microorganisms vital functions, activated carbon is regenerated (1,15).

Comparative analysis of bioreactors operation with active carbon and sand charge in the conditions of maximum waste purification shows the difference in their efficiency evaluated according to quality of purified water. Chemical consumption of oxygen (COC) and colour of water purified in

bioreactor with carbon charge are by 34-40% less than water purified in bioreactor with sand charge. The minimum value of biological oxygen consumption of water purified on carbon constitutes 3-5, on sand - 8 mg O₂/l.

Data received demonstrate that sulphureous dyes and sulphides are difficult to adsorb. In flowing conditions the sorption column with false-liquefied layer of activated carbon operating in the same loading conditions as biofilter for purification of waste containing 250 mg/l of sulphide and black sulphureous dye ran out of sorption capacity within 5 days.

Long operation of bioreactor, in which activated carbon was not replaced for one year and a half, showed considerable exceeding of sorption of carbon capacity. This is the result of biological regeneration of active charge by immobilizing microflora. Deeper pollutants removal in bioreactor with active charge in comparison with inert charge points at the importance of adsorption process for deep waste purification. Oxidizing reactor capacity working in condition of maximum waste purification constitutes 0,8-0,85 kg COC cubic meters a day.

Identical results for purification from hydrogen sulphide are got for other types of waste containing sulphureous compounds. This shows good perspective of this method.

Biosorption waste purification by natural clays is intended for purification of waste waters containing non-oxidizable surface active substances (SAS), dyes, oil products, ions of heavy metals. This method is advisable to introduce at enterprises of oil refining, light, pulp and paper industries for purification of all kinds of waste (7-13).

Suggested non-waste technological flow-sheet for waste purification by clays is based on combination of biological and sorption processes in one and the same apparatus (for example in aerotanks). This flowsheet allows to increase considerably purification efficiency for such hard oxidizable pollutants like SAS, dyes, oil products, and at the same time to decrease the values of chemical oxygen consumption and biological oxygen consumption (8).

Well known abroad industrial biosorption methods of waste purification represent the processes with introduction of particles of

sorbent-carrier into aeration zone of biochemical purification. Scarce and expensive lighting active carbon is mostly often used as a carrier, which must be regenerated after its usage. The cost of its regeneration corresponds to its initial cost which in its turn raises the price of purification of one cubic metre of waste.

The first industrial tests of biosorption technology defined its main advantages in comparison with traditional biological purification. They are as follows: the degree of organic and toxic substances removal increases; operation stability of structures under heavy loading conditions rises; active silt properties are improved, etc. But necessity of high temperature and thermal regeneration of used, expensive, powdery active carbon sharply reduces wide application of biosorption method of waste purification by clays.

Biosorption method of water purification by clays developed by authors provides a new type of biotechnical process. It is based on introduction of cheap and accessible natural clays as sorbent carrier into aeration zone of aerotank. According to carried investigation these clays intensify biological processes taking place in aerotank and simultaneously adsorb various pollutions of waste waters. Usage of natural gas as sorbent allows to utilize worked out mixture of active silt and natural clays as plasticizers added to the main mass for production of building materials like bricks, ceramic tiles, ceramics, roof tiles, etc. increasing resistance of products. Developed flowsheet of waste purification allows to utilize completely waste sediments as consumer goods and to create non-waste technology of waste purification from dyes, oil products and accompanying admixtures.

Purification efficiency according to new method reaches 100% for some types of textile dyes, 80-90% for SAS, 95-99% for oil products, 93-97% for reduction of BOC. Optimum dose of clay constitutes 3-3gr/l, and dose of active silt-2-4 gr/l for dry substance, time of contact is from 30 to 60 minutes.

REFERENCES

1. Agamemnon M., (1985) Usage of sewage mud as raw material. AES, v.7, _ 3, p.22-26.
2. Dukhek P., (1986) Usage of bentonites for environmental conservation. Glass and Ceramics. _ 36. Czechoslovakia. p.202-204.
3. Laskorin B.N., Gromov B.V., (1981) Problems of non-waste industries development. Stroiizdat, M.
4. Sartbaev M.K., (1979) Giving water the second life (Waste purification by natural sorbents. Frunze, Kirgistan.
5. Sartbaev M.K., (1988) Non-waste usage of mineral materials and the secondary resources in Kirgisia. Kirgisia, Frunze.
6. Sartbaev M.K., (1977) Practical usage of clays of Southern. RIO FPI, Frunze.
7. Sartbaev, Bakanov., (1990) Ecological improving of waste environment by natural sorbents with sediment utilization. Kirgiz scientific research institute, Frunze.
8. Sartbaev M.K., (1991) Biosorption waste purification. by clays with production of building materials is the basis of ecological security of reservoirs and resources saving. ECONIVTS Goskompriroda, Kirgistan, Bishkek.
9. Sartbaev M.K., (1988) Technology of adsorbents productions on the basis of natural disperse minerals and their usage for waste purification. Thesis of Doctor of Sciences (Engineering). Funds of Tashkent Polytechnical institute.
10. Sartbaev M.K., Klets A.N., Elemanov B.D., (1993) Usage of clay adsorbents for problem of water ecology. Bishkek-Almaty.
11. Sartbaev M.K., (1991) Rational nature usage of mineral wealth of Kirgistan. Goskompriroda, Bishkek.
12. Sartbaev M.K., (1992) Resource saving technologies of improving reservoirs and removal of dyes, SAS by alumasilicate dispersed minerals. Bishkek.
13. Sartbaev M.K., (1992) Waste purification of pulp and paper industry by organic clays. Bishkek.
14. Tarasevish Yu.E., (1981) Natural sorbents in water purification process. Science, Kiev.
15. Udod V.M., (1986) Bioadsorption waste purification. Chemistry and technology of water, V.8, _ 3. p.66-68.
16. Yakovlev Yu.N., (1979) Industrial waste purification. Stroiizdat, M.

*Г.Я.Сегаль, хабилитированный доктор
инженерных наук, академик АСЛХ
Латвийской Республики.
(ГосНИИ'Водполимер')*

*В.А.Файтельсон, доктор инженерных
наук (ЛатНИИСтроительства)*

*H.J.Segal, habilitated doctor of engineer
sciences, academician of AAF
of Latvian Republic.
(State SRJ 'Polymers in Water Management')
V.A.Faitelson, doctor of engineer sciences
(Lat SRJ of building)*

ТЕЗИСЫ.

ABSTRACTS

Открытопористые фильтрующие блочные материалы весьма перспективны для малых локальных очистных сооружений в сельской местности. Разрабатываются различные композиционные жесткие фильтрующие элементы с использованием крупнопористого полимербетона, растительного сырья, ионнообменных смол и других материалов.

Предлагаются конструкции малых очистных сооружений, основанных на последовательном отстое, фильтрации и утилизации сточных вод растениями.

Открытопористые фильтрующие материалы всегда представляли интерес для технологии очистки сточных вод, и их совершенствованию уделялось большое внимание.

Этот интерес резко возрос в последние несколько лет в связи с отказом от коллективизации сельского хозяйства на территории бывшего СССР. Идет ликвидация крупных животноводческих и земледельческих ферм с одновременным массовым возникновением небольших фермерских хозяйств. А это означает прекращение работы множества относительно крупных сооружений для очистки сточных вод (кстати, всегда функционировавших не слишком эффективно) и необходимость срочного создания локальных малых очистных устройств.

Приходится считаться с тем, что большинство известных высокоэффективных конструкций дороги и не имеют реальных перспектив на широкое использование. Во всяком случае на то время, пока новые фермы не окрепнут и финансовые возможности их хозяев не возрастут. Между тем, дальнейшее загрязнение почвы и грунтовых вод стоками сельскохозяйственного производства недопустимо. Поэтому

Openporous filter block materials are rather long-range ones for small local sewage purification plants in rural area. Different composite stiff filter elements are being created with the application of porous polymer concrete with big grain size, plant material, ion-exchange rosins and other materials.

The constructions of small sewage purification plant are offered, which are based on settling, filtration and sewage water utilization by plants.

Openporous filter materials have been always of interest for the sewage waters purification technology and big attention has been paid to their perfection.

This interest has highly increased in the latest years because of the agriculture's refusal from collective farming on the territory of the former USSR. The liquidation of large cattle-breeding and agriculture farms is going on with the simultaneous mass rise of small farms. And this means ceasing of work of many relatively large plants for sewage waters purification (by the way, functioning not too effective) and the necessity of urgent creation of local small purification plants.

It must be taken into account that the majority of well known highly effective constructions are expensive and do not have real perspective for the wide application. At least for the time till the new farms will get strong and their proprietors' financial possibilities will increase. At the same time, further purification of soil and subsoil waters by sewages of agricultural production is inadmissible. That's why the creation of not expen-

создание недорогих, достаточно эффективных и простых в строительстве и эксплуатации очистных сооружений - весьма актуально.

Анализ известных методов очистки сточных вод позволил сделать вывод о том, что наиболее целесообразным для небольших хозяйств является сочетание отстаивания сточных вод, их фильтрации и утилизации фильтрата растениями. Принципиальная схема такой очистки показана на рис. 1.

sive, rather effective and simple in building and exploitation purification plants is very urgent.

The analyses of known methods of sewage waters purification allowed to make a conclusion that for small farms it is most expediently to combine settling of sewage waters, their filtration and utilisation of the filtrate by plants. Fundamental scheme of such purification is shown in picture No 1.

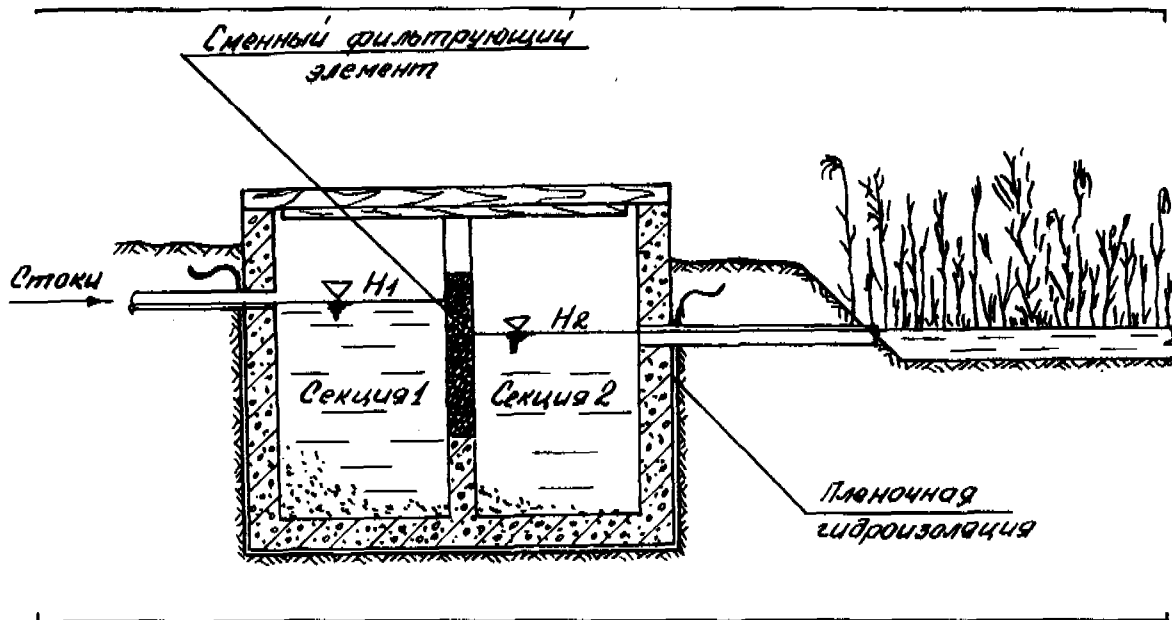
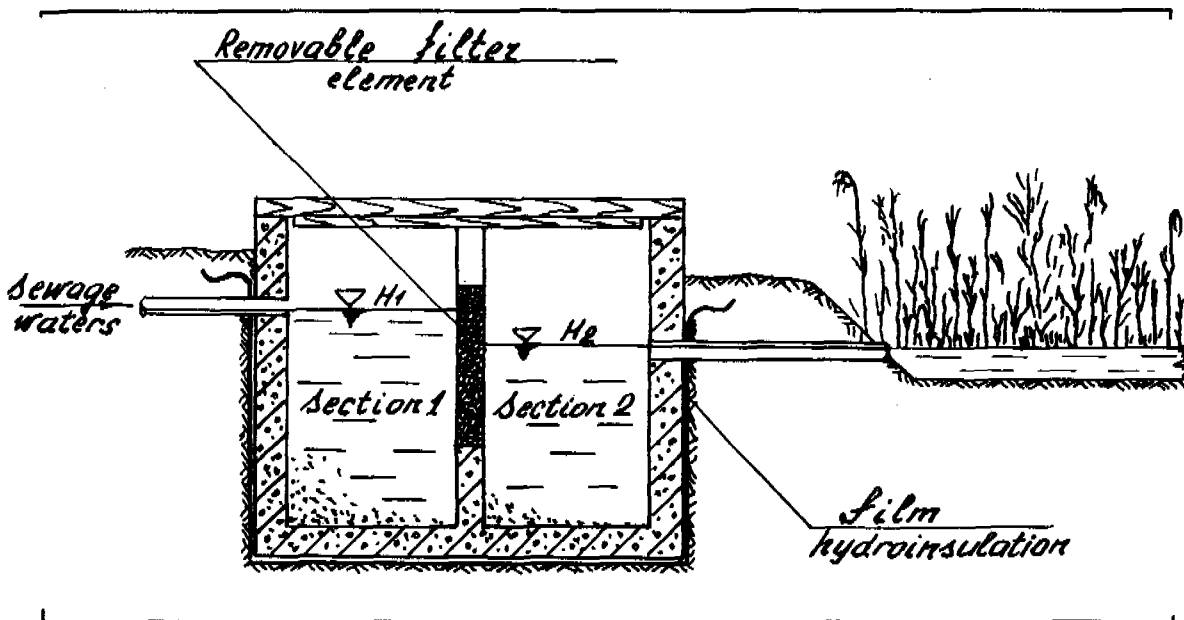


РИС1. Принципиальная схема малого локального очистного сооружения



PIС 1. Fundamental scheme of small local purification plant.

Возникает лишь вопрос о том, какие фильтрующие материалы должны быть

Only there appears a question what materials should be used in the offered construc-

использованы в предлагаемых конструкциях. Прежде всего, совершенно ясно, что для упрощения эксплуатации очистных сооружений следует отказаться от фильтров насыпных в пользу легко заменяемых блочных. В принципе, известен целый ряд фильтрующих блочных материалов, однако далеко не все они могут использоваться в устройствах по очистке сточных вод. Назовем лишь две причины: агрессивность этих вод по отношению ко многим строительным материалам и интенсивное засорение фильтров и сложность их дальнейшей промывки. С учетом сказанного, в свое время были созданы фильтрующие плиты из порозласта для очистных сооружений. Порозласт химически и морозостоек, достаточно прочен, легко промывается. Он представляет собой крупнопористый полимербетон, получаемый из мытого, сортированного по крупности наполнителя (песок, гравий, шлак, щебень, бой стекла или керамики, керамзит и пр.) и термопластичного связующего (полиэтилен, полипропилен, полистирол.).

Оригинальная технология получения этого материала (11-14) позволяет использовать не только первичные и вторичные полимеры, но и их отходы. Выбор связующего определяется, в первую очередь, санитарно-гигиеническими требованиями. Широкое варьирование свойств порозласта обеспечивается не только подбором компонентов, но и технологическими параметрами изготовления (давление формования, режим охлаждения и пр.). В результате при одинаковой рецептуре композиции может быть получен материал с различными свойствами. Расширение свойств и возможностей порозластов достигается за счет использования различных смесей термопластов и наполнителей, введения всевозможных добавок (реагентов, ионообменных смол и пр.). В среднем в фильтрующих композициях доля связующего составляет 3,5 - 6,0% по массе.

Подбор рецептур композиций и технологических параметров позволяет менять поверхностные свойства материала (электрокинетические, электростатические, смачиваемость) и таким образом влиять на процесс фильтрования и его эффективность.

Дело в том, что массообменные процессы на границе раздела "твердое тело - жидкость" зависят от выбранного полимера

tions. First of all it's evident that to make purification plants exploitation more simple it is necessary to refuse from filters made from dry substances in favour of easy changeable block ones.

In fact, a whole range of filter block materials is known, but not all of them can be used in plants for the sewage waters purification. We shall point out only two reasons: the aggressiveness of these waters towards many building materials and intensive obstruction of filters and difficulty with their further washing. With the regard for the above said at one time filter slabs from poroelast for purification have been made. Poroelast chemically is frost-resistant, strong enough, easy washed through. It is a big-porous polymer-concrete, obtained from washed and sorted according to the grain size filter (sand, gravel, slag, road metal, broken glass or ceramics, expanded clay aggregate etc.) and thermoplastic binding (polyethylene, polypropylene, polystyrol)

The original technology of this material obtaining (11-14) permits to use not only primary and secondary polymers, but also their waste. The selection of the binding material is determined first of all by the sanitary-hygienic demands.

Wide variation of poroelast properties is ensured not only by components' selection, but also by the technological parameters of production (moulding pressure, cooling regime etc.). As a result applying the same recipe of the composition a material with different properties can be received. The broadening of the poroelast properties and possibilities is achieved by using different blends of thermoplastics and fillers, putting into different additives (reagents, ion-exchangeable rosins etc.). Average rate of the binding in filter compositions is 3,5-6,0% in the mass.

The selection of compositions' recipes and technological parameters permits to change surface influence on the process of filtration and its effectiveness. The matter is that mass-exchangeable processes on the boarder of the division "solid-liquid" depend on the chosen polymer (on molecular groups carrying charge opposite to the sign of the particles surface of the non-sinking mechanic particles).

(от молекулярных групп, несущих заряд по знаку противоположный зарядам поверхности частиц взвеси).

Из порозэласта можно отформовать изделия практически любой формы.

К достоинствам материала следует отнести также то обстоятельство, что в результате интенсивного набора им прочности в раннем возрасте, изделия из него не требуют длительного изготовления.

Свойства порозэласта были достаточно хорошо изучены, а результаты опубликованы (1,4-9). Однако сейчас целесообразно привести данные изучения еще одной важной особенности этого материала, которой раньше уделялось недостаточное внимание. Речь идет о его пористости и, главное, - о характере пористости.

Итак, практический интерес представляют следующие вопросы:

какова общая пористость материала, и как она распределяется на открытую и замкнутую;

какова открытая пористость материала;

каковы размеры пор в материале с наполнителем различной крупности.

В отличие от монофракционного сыпучего материала, пористость которого мало зависит от диаметра гранул (при равной плотности упаковки), в связанном материале с уменьшением крупности наполнителя сокращается и пористость материала. Для пористого бетона это, например, установил В.Р.Булдей (2). Такое положение определяется тем, что крупность наполнителя влияет на распределение связующего. Именно это обстоятельство вынуждает ставить все данные о пористости порозэласта в зависимость от крупности наполнителя.

Совершенно очевидно, что пропускная способность жесткого фильтрующего материала зависит не от его общей пористости, а лишь - открытой, точнее ее части. Открытые, но тупиковые поры в процессе фильтрования жидкости непосредственно не участвуют.

Общий объем пор материала (m) состоит из тупиковых (m_t), замкнутых (m_z), открытых (m_o) и сквозных пор (m_c):

$$m = m_t + m_z + m_c = m_o + m_z \quad (1)$$

$$m_o = m_t + m_c \quad (2)$$

Замкнутые поры на процесс фильтрации никакого влияния не оказывают. Тупиковые поры в крупнопористом материале при большой скорости фильтрации могут оказывать некоторое очень незначительное

It is possible to mould from poroelast the articles, practically, of any form. To the merits of this material can be applied the fact that in the result of getting intensively strong at the early age the goods do not need a long process of manufacturing.

The properties of poroelast had been studied rather deep and the results were published (1,4-9). But now it is expedient to give the data of one more essential peculiarity of this material, to which attention has not been paid enough before. It concerns its porosity, and mainly, the porosity's character.

So, the following questions are of practical interest:

what is general porosity of the material, and how it is distributed among opened and reserved ones;

what is the open porosity of the material;

what is the size of the pores in the material with the filler of different grain size.

In distinction of monofractional dry materials, the porosity of which do not depend on the granules' diameter (when the density of the package is equal), in the binding material when the grain size of the filter decreases, the porosity of the material also is reduced. For the porous concrete it was ascertained by V.P.Buldei (2). Such situation is determined by the fact that the grain size of the filler influence the binding's distribution. Just this very fact forces to put all the data about poroelast porosity in the dependence on the filler's grain size.

It's evident, that pass capacity of the hard filter material depends not on its general porosity, but only on the open one, to be more exact - on its part. Opened, but blind pores do not participate directly in the process of the liquid filtration.

General volume of the pores of the material (m) consists of blind pores (m_t), reserved pores (m_z), opened (m_o) and through (m_c) ones:

$$m = m_t + m_z + m_c = m_z + m_o(1)$$

$$m_o = m_t + m_c(2)$$

The reserved pores do not have any influence on the process of filtration. The blind pores in the material with big pores at a high rate of filtration flow may have a small influence on the given process, but for practical

влияние на рассматриваемый процесс, однако для практических целей этим влиянием можно пренебречь. Следовательно, лишь сквозные поры определяют расход жидкости через фильтр.

Не вдаваясь в подробности методики исследований, скажем лишь, что они были выполнены на значительном числе образцов материала, полученных по единой технологии. Результатом исследований была эмпирическая зависимость доли закрытых пор от среднего диаметра наполнителя (d_{cp}):

$$m_3 = 4,04 \cdot 0,24 \cdot d_{cp} \quad (3)$$

Отсюда следует, что замкнутые поры должны исчезнуть при: $d_{cp} = 4,04/0,24 = 16,8$ мм

Если учесть, что порозласт изготавливается из наполнителя, сортируемого по узким фракциям, в которых отличие наибольших частиц от наименьших не превышает 3-4 мм, то речь идет о фракции примерно 15-19 мм. Из исследованных образцов этому требованию более всего соответствуют те, что были изготовлены из гравия крупностью 16-20 мм. Его открытая пористость оказалась равной 34% и в нем, практически, не было закрытых пор. С увеличением диаметра наполнителя сокращается и число тупиковых пор. Все это означает, что кольматация таких фильтров будет проходить медленно.

Определение величины открытой пористости на большом числе образцов и изделий из порозласта позволило получить ее зависимость от средней крупности наполнителя, достоверную при $4 \text{ мм} < d_{cp} < 18$ мм:

$$m_0 = 24,5 + d_{cp}/2 \quad (4)$$

При $m_0=34\%$ по этой формуле $d_{cp}=19$ мм.

Очень важной характеристикой фильтрующего материала, используемого в очистных сооружениях, является размер пор. Его определение было осуществлено с использованием разработанной А.И.Гольмштоком для сыпучих материалов методики. Она основана на фильтрации электролитов сквозь исследуемый материал (3). В ходе опытов были использованы образцы порозласта на гравии разной крупности при различном содержании связующего. Одним из результатов исследований было выявление связи между значением эффективного диаметра пор (D_3) и коэффициентом фильтрации (Рис.2). Анализ этой

цели влияния можно пренебречь. Следовательно, лишь сквозные поры определяют расход жидкости через фильтр.

Not going into details of the research methods, we shall only mention that they have been carried out on a small number of samples of the material, manufactured by the same technology. The result of these researches was an empirical dependence of the closed pores' part from average diameter of the filter (d_{cp}):

$$m_3 = 4,04 \cdot 0,24 \cdot d_{cp} \quad (3)$$

This means that the reserved pores must disappear at: $d_{cp} > 4,04/0,24 = 16,8$ мм

Taking into account that poroelast is made of a filler sorted in narrow fractions in which the difference between big particles and small ones does not exceed 3-4 mm, we speak about a fraction of approximately 15-19 mm. Out of the investigated samples most of all those ones corresponds to this demand which had been made of gravel with the grain size of 16-20 mm. Its opened porosity was 34% and there were not practically any closed pores in it. With the increase of the filler's diameter the number of blind pores is reduced. All this means, that clogging of such filters will go on slowly.

The definition of the opened porosity's magnitude on a big number of samples and articles from poroelast allowed to get its dependence from average grain size of the filler, true at $4 \text{ mm} < d_{cp} < 18$ mm:

$$m_0 = 24,5 + d_{cp}/2 \quad (4)$$

At $m_0 = 34\%$ with formula $d_{cp} = 19$ mm

The size of pores is a very important characteristics of the filter material which is used in purification plants. Its definition has been made using methods for dry substances worked out by A.J.Golmshtok. The main point of it consists in electrolyte filtration through the material under the investigation (3). In the cause of the experiments the poroelast samples based on gravel of different grain size at a different content of the binding were used. One of the results of the investigations was the exposure of relations between the meaning of the effective pores' diameter (D_3) and the filtration coefficient (picture 2). The analyses of this dependence

зависимости показал, что порозласт практически прекращает фильтровать воду при $D_3=0,06$ см.

has showed that poroelast practically stops water filtration at $D_3 = 0,06$ cm.

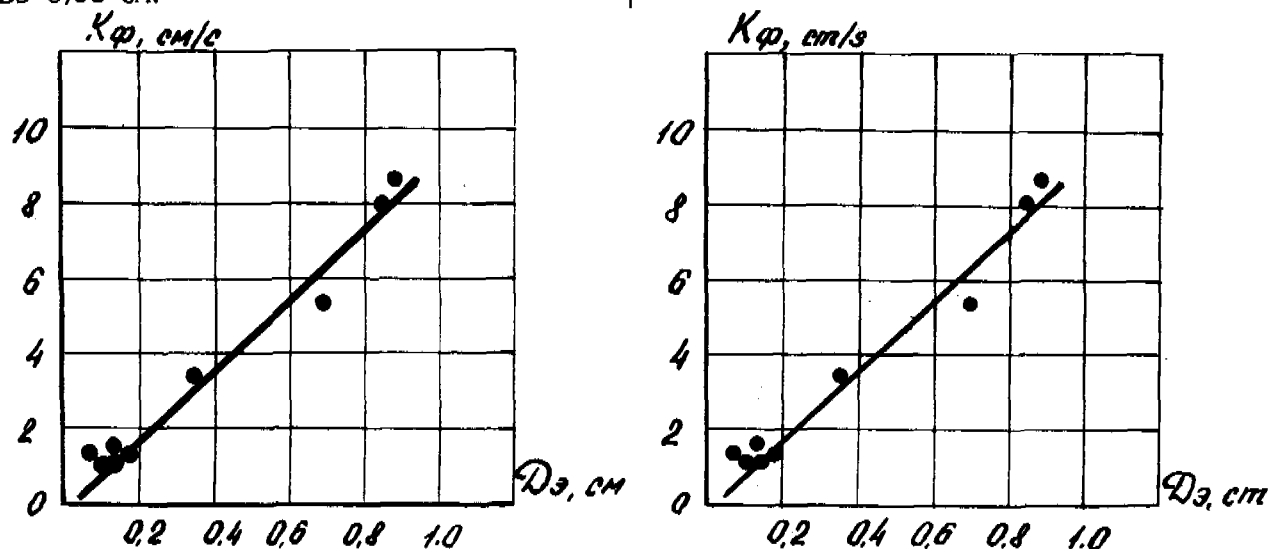


РИС.2. Зависимость между эффективным диаметром пор (D_3) и коэффициентом фильтрации ($K\phi$) порозласта..

PIC 2. The dependence between the effective diameter of the pores (D_3) and the poroelast filtration coefficient (K_{cp})

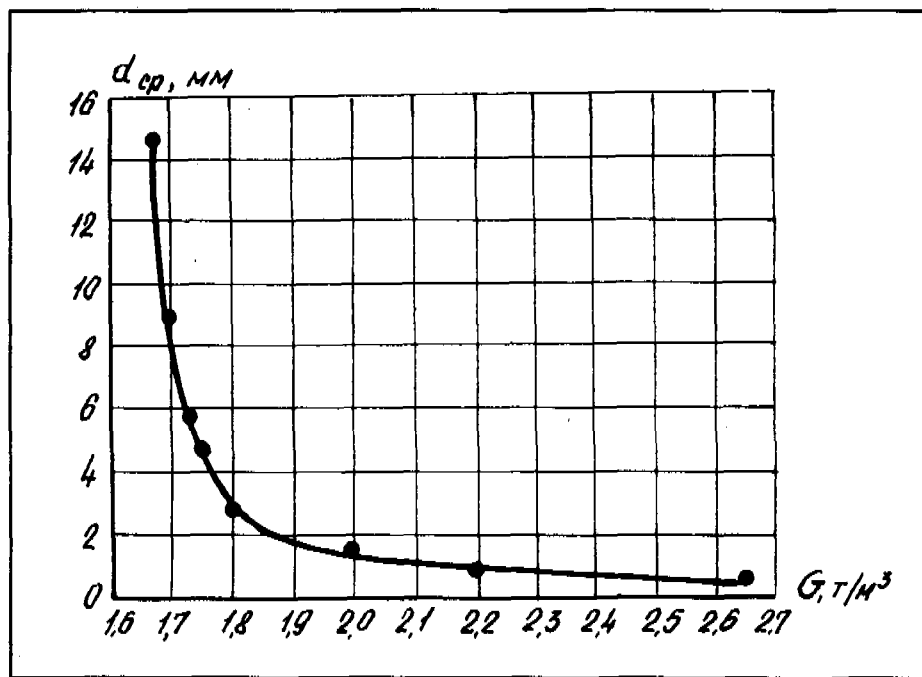


РИС.3. Зависимость объёмной массы (G) порозласта от среднего диаметра наполнителя (d_{cp}).

PIC 3. The dependence of poroelast volumetrically mass (G) from the filler average diameter (d_{cp}).

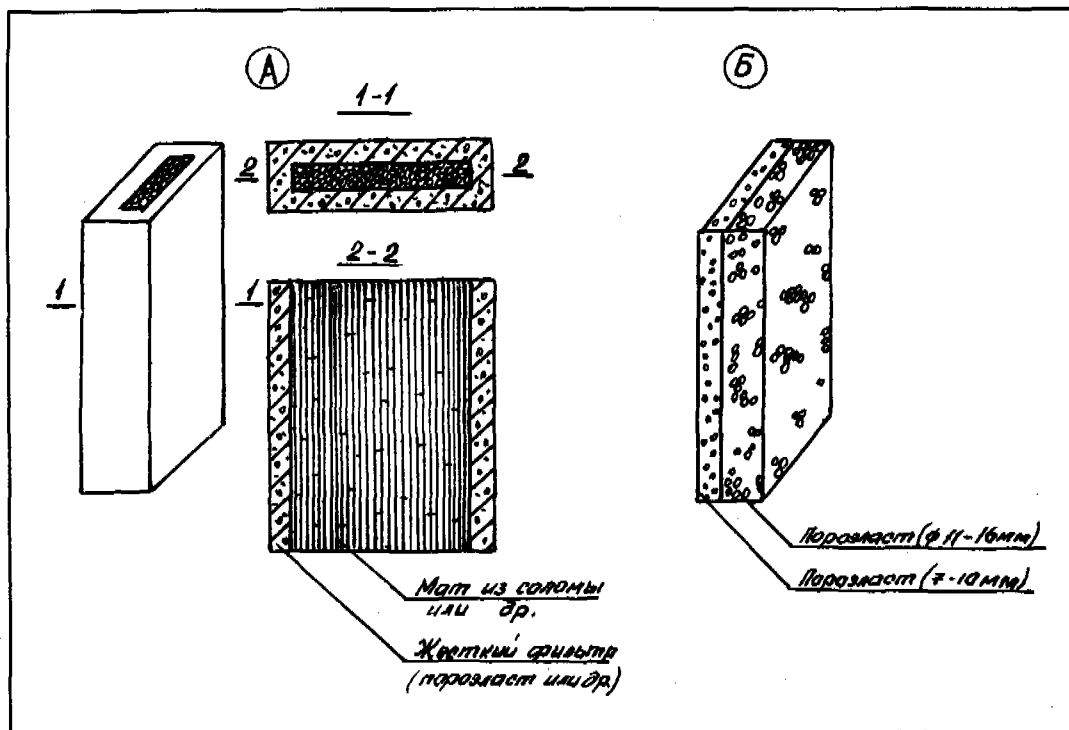
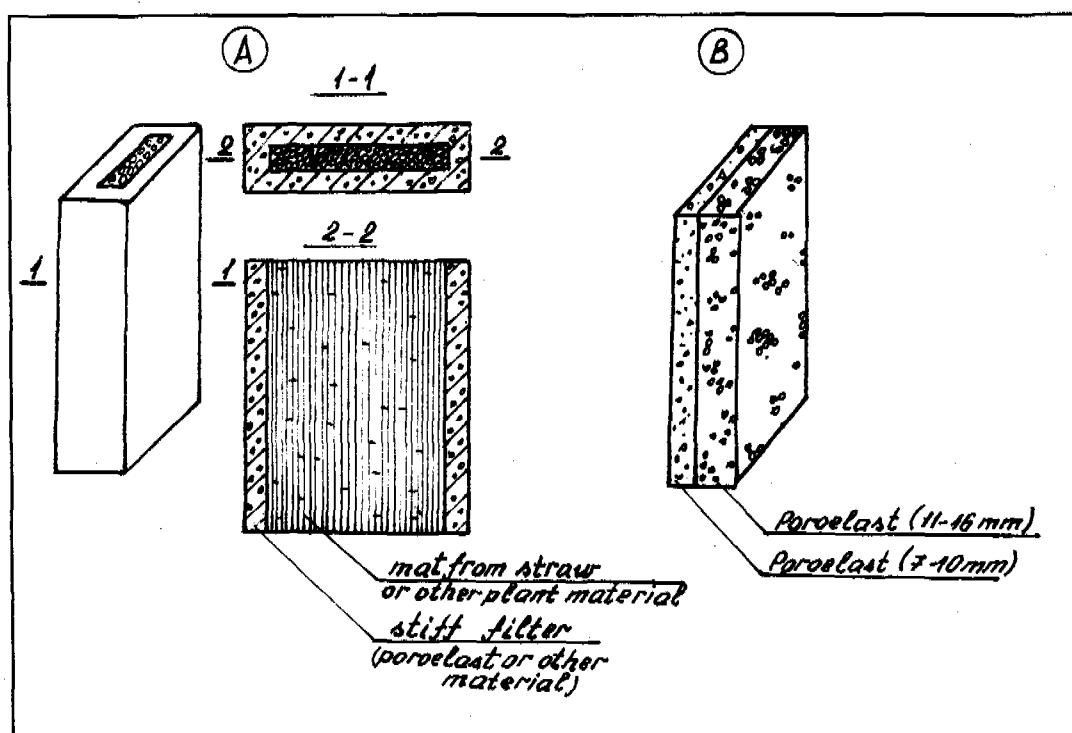


РИС.4. Варианты исследуемых фильтрующих элементов.



PIC 4. The variants of the investigated filter elements.

Наконец, исследования показали, что объемная масса (G) порозласта с гравием в качестве наполнителя и полиэтилена - связующего может колебаться в пределах $1,65 < G < 2,65$ т/куб.м. График этой зависимости приведен на рис.3.

Последние исследования как бы замкнули обширную программу изучения этого материала. В настоящее время мы располагаем достаточно полной характеристикой свойств порозласта, и его поведение в очистных сооружениях прогнозируется.

Этот материал в 80-ые годы успешно использовался на очистных сооружениях в городах Валмиера, Салдус, Лиепая, поселок Гробиня, ряде сельских районов. Его предлагается широко применять в аэротенках-вытеснителях (15).

Перспективен порозласт и для малых локальных очистных сооружений, но было бы желательно повысить его эффективность за счет придания ему дополнительных функций. В частности, в настоящее время ведутся исследования в двух направлениях (рис.4):

введение в тело фильтра элементов из растительного сырья, обеспечивающего контакт сточных вод с атмосферным воздухом для их аэрации и окисления; создание блочных многослойных фильтров из порозласта на гравии разной крупности.

И то и другое являет собой довольно сложную технологическую задачу.

Еще одно направление поисков оптимальных для локальных очистных сооружений фильтрующих элементов - создание дешевых легко разлагающихся блоков из растительного сырья. Такие блоки после засорения извлекаются и компостируются, а на их место в очистное сооружение помещаются новые.

В заключение предлагается одна из многих возможных конструкций малого очистного сооружения с использованием фильтрующих плит (рис.5).

And at last, the researches have shown that volumetrically mass (G) of poroelast with gravel as a filler and polyethylene as the binding can vary within limits $1,65 < G < 2,65 \text{ t/m}^3$. The diagram of this dependence is shown in picture 3.

The latest researches as if closed a wide program of this material study. At present we have sufficiently full characteristics of poroelast properties, and its behaviour in the purification plant is being forecaster.

This material had been successfully used in the purification plants in the 80-ies in the cities of Valmiera, Saldus, Liepaya, settlement Grobinya, in some rural regions. It is advised for wide application in aerotanks-ousters (15).

Poroelast also has a perspective for the local small purification plants but it would be desirable to rise its efficiency by giving it additional functions. In particular, at present the research takes place in two directions (picture 4):

putting into the filter's body the elements of plant material, that provide contact of sewage waters with the atmospheric air for their aeration and oxidation; creation of block multi-layered filters from poroelast on the bases of gravel of different grain size.

This seems to be a rather complicated technological task.

One more direction of an optimal for local purification plants filter elements searching is to create cheap easily decomposed blocks from plant material. Such blocks after obstruction are taken out and decomposed, and the new ones are put into their place in purification plants.

In conclusion one of many possible constructions of a small purification plant of filter slabs is offered (picture 5).

Основные достоинства конструкции:
 сточные воды при перетекании из первой секции во вторую дважды проходят через фильтр;
 по мере засорения фильтра растет напор на фильтрующий барабан и он автоматически проворачивается, в результате чего направление движения сточных вод сквозь фильтр меняется на обратное и проходит его частичная промывка; замена фильтрующих элементов может осуществляться с поверхности земли.

The main merit of the construction is:
 sewage waters when flowing from the first section into the second one go through this filter twice;
 as the filter gets obstructed the pressure on the filtration drum grows and it turns automatically, in the result of what the direction of sewage water movement through the filter changes to the opposite and partial washing of it takes place;
 the filter elements replacement can be done from the land surface.

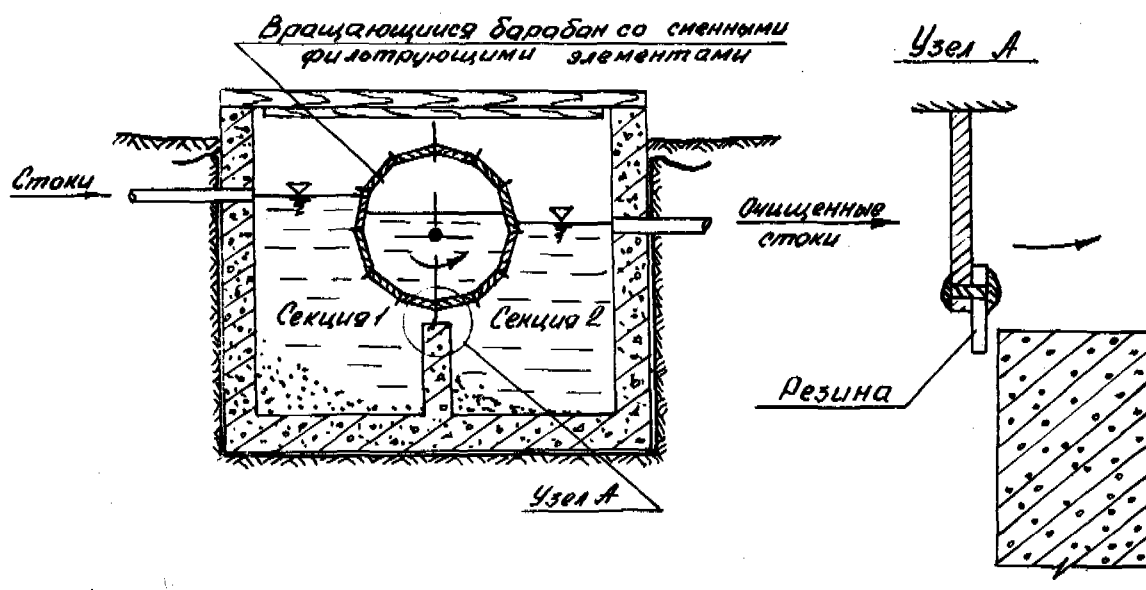
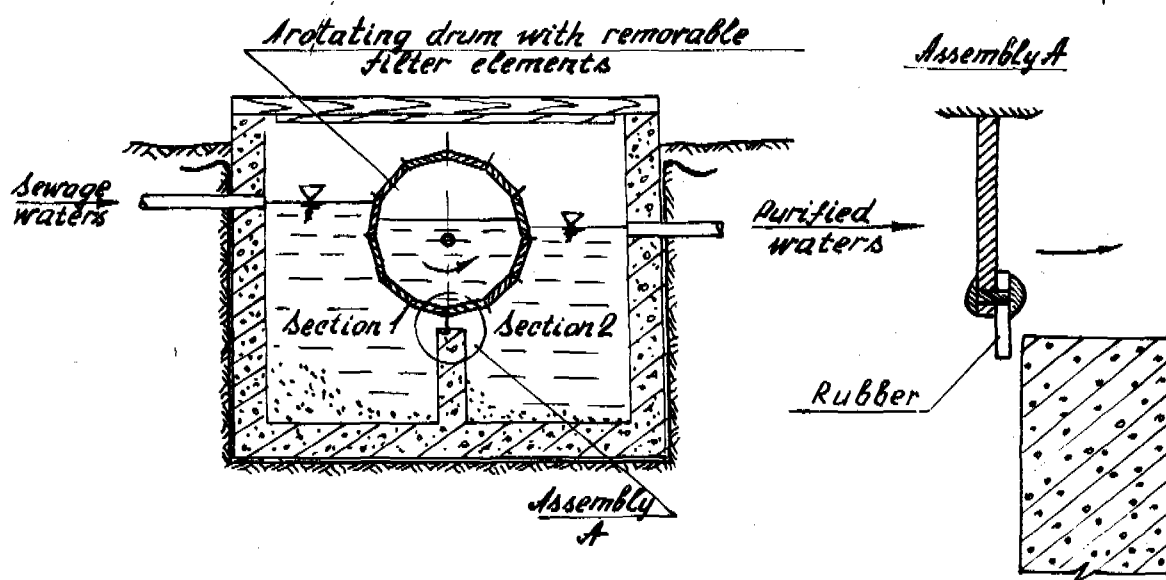


РИС.5. Конструкция очистного сооружения с вращающимся фильтрующим барабаном.



PIC 5. The construction of purification plant with a rotating filter drum.

ИСТОЧНИКИ.
THE SOURCES.

1. Большов А.М., Невядомская М.В., Сегаль Г.Я., Файтельсон В.А. Применение фильтрующего материала "порозласт" для рыбозащитных устройств. В сб. научных трудов В/О "Союзводпроект" 1(41). Москва, 1975, с.156-162.

2. Будей В.Р. Пористобетонные водозаборы. Киев, 1961, 63с.

3. Гольмшток А.И. Определение диаметров фильтрационных ходов в пористых средах методом фильтрации электролитов. В сб. "Моделирование, управление и автоматизация гидромелиоративных систем". Ленинград, 1979, с.44-52.

4. Gol,ms'tok A., Novika N., Segal G. Fil,tre'jos'o aizsargmateriale'lu porometriskie pe'ti'jumi. I. "Padomju Latvijas Lauksaimnieciba". N 11, Ri'ga, 1982, с.56-57.

5. Невядомская М.В., Новик Н.П., Сегаль Г.Я., Файтельсон В.А. Гидротехнические свойства порозласта. В сб. "Полимеры в мелиорации и водном хозяйстве" Выпуск 1. Елгава, 1974, с. 39-44.

6. Сегаль Г.Я. Основные гидравлические свойства порозласта. В сб. "Полимеры в мелиорации и водном хозяйстве" Выпуск 5. Елгава, 1978, с.64-67.

7. Сегаль Г.Я. Пособие по проектированию, строительству и эксплуатации рыбозащитных сооружений с применением порозласта к СНиП 2.06.07-87 "Подпорные стены, судоходные шлюзы, рыбопропускные и рыбозащитные сооружения". Елгава, 1989, с.23.

8. Сегаль Г.Я., Файтельсон В.А. Опыт применения порозласта в гидротехническом строительстве. В сб. "Применение полимерных материалов в гидротехническом строительстве". Ленинград, 1980, с. 61-66.

9. Segals G., Spirts J., Faitelsons V. Porozlasta izstra'da'jumi lauksaimnieciba. I. "Padomju Latvijas Lauksaimnieciba". N 8, Ri'ga, 1986, с.58-62.

10. Файтельсон В.А. Способ изготовления изделий, используемых в гидротехническом строительстве. А.С. СССР N 321506. Оpubл. в "Б.И." N 35, 1971.

11. Файтельсон В.А. Фильтрующий пористый материал. А.с. СССР N 239547. Оpubл. в "Б.И." N 39, 1975.

12. Файтельсон В.А., Табачник Л.Б. Способ изготовления строительных изделий. А.с. СССР N 1719345. Оpubл. "Б.И." N 10, 1992.

13. Файтельсон В.А., Табачник Л.Б., Балицкая Р.А. "Способ приготовления полимербетонной смеси" А.с. СССР N 1511236 Оpubл. "Б.И." N 26, 1989.

14. Файтельсон В.А., Табачник Л.Б., Вайнштейн А.Б. Способ получения полимербетонных изделий. Оpubл. "Б.И." N 1 1993.

15. Юрьев Б.Т., Гулманис В.А., Сиполис А.Э. Водоотведение городов и поселков. Рига, 1989, с.203.

**ДИФФЕРЕНЦИАТОР
НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ СТОКОВ –
МАЛОГАБАРИТНОЕ ОЧИСТНОЕ УСТРОЙСТВО**

Селиванов А.В. инженер

ВВЕДЕНИЕ

В связи с возрастающим количеством внегосударственных предприятий по изготовлению и реализации горюче-смазочных материалов, автопредприятий, моек автотранспорта, ремонтных мастерских, с одной стороны, и ужесточением экологических требований к качеству технологических стоков от названных предприятий, с другой стороны, существенно возросла потребность в технологии и оборудовании малой производительности, обеспечивающих кондиционные стоки.

ФИРМА «ПЭСИО»

/Природосберегающие Экологические Системы Инженерного Оборудования/ 129278 г. Москва, ул. Павла Корчагина, 2 тел. 262-08-54
Предлагает: дифференциатор нефтесодержащих стоков ДНС1.3.5 – устройство для очистки сточных вод от взвешенных веществ и нефтепродуктов, патент №1674895 СССР МКИ В01 D 17/02, 21/00 /А.В.Селиванов и др./

АННОТАЦИЯ

Дифференциатор – малогабаритное устройство работает в напорном режиме по интенсивной технологии, разделяя сточную жидкость на очищенную воду, нефтепродукты и выпавший осадок с отдельным их отведением.

Компактность устройства обеспечивается сочетанием в одном малогабаритном аппарате шести очистных устройств:

1. Гидроциклон – камера хлопьеобразования;
2. Осветлитель со взвешенным слоем;
3. Тонкослойный блок;
4. Коалесцирующий фильтр 1-ой ступени с гранулами диам. 3:5 мм;
5. Флотатор с подачей водовоздушной смеси;

6. Коалесцирующий фильтр 2-ой ступени с гранулами диам. 0,2 – 0,5 мм.

Данное устройство, представляя собой закрытый аппарат, предотвращает загрязнение окружающего воздуха и позволяет использовать дифференциатор в закрытых помещениях, что особенно важно в условиях продолжительной зимы.

Размещение установок не требует специальных помещений, дифференциаторы можно располагать непосредственно в цехах предприятий для локальной очистки производственных нефтесодержащих стоков.

Постоянная промывка коалесцирующих фильтров не требуется. Регламентные работы по очистке поддерживающих сеток, коллекторов, пластин тонкослойного блока, промывка загрузки и перегрузка коалесцирующих фильтров производятся периодически 1 раз в 3 : 6 месяцев.

Дифференциатор снабжен устройством поворота и фиксирования крышки в поднятом положении, которое приваривается к корпусу после установки аппарата в цехе. Монтаж аппарата и подъем крышки при проведении регламентных работ осуществляется грузоподъемными механизмами цеха.

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

– Очистные сооружения оборотных систем «грязного» цикла автопредприятий, локомотивного и вагонного хозяйства, ремонтных заводов, моек автотранспорта.

– Очистные сооружения промливневых стоков с территорий предприятий машиностроительной промышленности, нефтебаз, котельных на мазуте и т.п.

– Очистка балластных вод нефтеналивных судов.

ПРИНЦИП ДЕЙСТВИЯ

Промстоки, смешиваясь с коагулянтном в подводящем коллекторе, тангенциально подводятся в корпус дифференциатора и, приобретая вращательное движение в гидроциклоне, образованном внешней /1/ и внутренней /2/ стенками корпуса, направляются вниз. При этом всплывающие нефтепродукты через отверстия поступают под крышку дифференциатора и скапливаются в сборнике нефтепродуктов /12/.

ТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДНС 1. 3. 5.

- объем аппарата, м ³	-	2,0
- производительностью, м ³ /час	-	3 : 5
- давление в аппарате, до МПА /кг/см ² /	-	0,5 / 5,0
- температура, К /С /	-	293+10 /20+10/
- концентрация загрязнений: взвешенные вещества, мг/л нефтепродукты, мг/л	на входе	на выходе
	8000 - 55 5000 - 100	40 - 10 22 - 5
- масса аппарата, кг	без воды	с водой
	1300	4000
- габаритные размеры, мм	1940 x 1940 x 3030	

Образовавшиеся в результате взаимодействия коагулянта со взвешенными частицами хлопья увлекаются основным потоком вниз в коническую часть, где поддерживаются во взвешенном состоянии основным потоком, который здесь меняет свое направление и, двигаясь вверх, осветляется /V восходящего потока = 6 мм/с/ в слое взвешенных частиц. Продолжая движение вверх, основной поток попадает в блок тонкослойного отстаивания /4/, образованный коаксиально расположенными полипропиленовыми пластинами. При этом выпадающий осадок опускается вниз по внутренней стороне пластин, а всплывающие нефтепродукты поднимаются по внешней стороне пластин и скапливаются в карманах под гребнями /отбортовкой/ пластин. Откуда по коллектору /6/ попадают во флотатор, где флотируются. Основной поток воды попадает в коалесцирующий фильтр 1-ой ступени /8/ с загрузкой из полипропиленовых гранул $d = 3 : 5$ мм, где мелкодисперсные частицы нефти коалесцируются /«слипаются» в более крупные, проходя сквозь загрузку/. Фильтр 1-ой ступени выполнен в виде тора с подводом водовоздушной смеси /9/ под нижнюю поддерживающую сетку для предотвращения образования на ней нефтяной пленки и для флотации нефтепродуктов из загрузки.

После фильтра 1-ой ступени основной поток «зависает» и, оставляя частицы нефтепродуктов под крышкой дифференциатора /7/, направляется вниз во флотатор /5/, где происходит флотация оставшихся нефтепродуктов и нефтепродуктов, попавших во флотатор из коллектора /6/ тонкослойного отстойника.

Водовоздушная смесь подается во флотатор коллекторами /9/, расположенными по периметру флотатора и под коалесцирующим фильтром 2-ой ступени. Выпавшие во флотаторе частицы взвеси отводятся в коническую часть дифференциатора по отводящей трубе /15/. После флотатора основной поток воды вновь меняет направление и; двигаясь вверх, проходит через коалесцирующий фильтр 2-ой ступени /10/ с загрузкой из полипропиленовых гранул $d = 0,2 : 0,5$ мм, где мелкодисперсные нефтепродукты коалесцируются и флотируются пузырьками воздуха из водовоздушной смеси, подаваемой под фильтр 2-ой ступени. После фильтра 2-ой ступени поток вновь «зависает» и, оставляя всплывающие нефтепродукты в сборнике /11/, направляется вниз в дефлектор /14/ и далее вверх по отводящей трубе /13/ очищенная вода выводится из дифференциатора под остаточным напором.

Осадок из конической части и нефтепродукты из сборников отводятся периодически по мере накопления.

Для интенсификации процессов осаждения взвешенных веществ может применяться коагулянт $Al_2(SO_4)_3$ - 5% раствор, подаваемый в подводный коллектор дифференциатора при помощи эжектора, установленного на напорном трубопроводе подающего насоса или другими способами.

Для обеспечения процесса флотации нефтепродуктов и предотвращения загрязнений поддерживающих сеток коалесцирующих фильтров в дифференциатор подается водовоздушная смесь, создаваемая водовоздушным эжектором, установленным на байпасной линии насоса, отводящего очищенную воду.

*Тетерина Н.Н., д.т.н., проф.,
Уральский научно-исследовательский
и проектный институт галургии,
АО «Галургия»
Адеев С.М., к.т.н.,
АО «Галургия»
Радушев А.В., к.х.н.,
институт технической химии
Уральского отделения
Российской Академии наук*

Основное направление выполненных нами исследований относится к проблеме очистки стоков гальванических производств от ионов тяжелых металлов. Большинство отечественных гальванических производств используют химический и электрохимические (гальвано- и электрокоагуляция) методы, которые не обеспечивают степень очистки, соответствующую требованиям к воде, сбрасываемой в городские очистные сооружения или используемой повторно в гальваническом производстве. Это относится к ионам железа, никеля, цинка и меди.

Целесообразно рассматривать ионную флотацию как разновидность ряда процессов: в частности, собственно ионная флотация, включающая образование из ионов тяжелых металлов под воздействием органических реагентов нерастворимых осадков и их флотацию; флотация осадков, где органические реагенты используются только как гидрофобизаторы; флотация с носителем, в качестве которого используются гидроокиси металлов, органические вещества (воск, желатин и др.) и т.д.

По литературным данным известны разработки Одесского университета и примеры промышленного их применения на ряде предприятий Украины. К недостаткам этих работ относится сравнительно невысокая эффективность реагентных режимов, многостадийность процесса. Выполненные нами исследования включали комплексность подхода к проблеме, а именно:

- максимальное использование преимуществ существующих химических и электрохимических процессов на действующих предприятиях;

*D.Sc., N.N.Teterina Professor,
the Urals Research and Development
Institute of Hallurgy,
JSC Hallurgy
C.Sc., S.M.Adeiev
JSC Hallurgy
C.Sc. A.V.Radushev
Industrial Chemistry Institute
of the Ural branch of the
Russian Academy of Sciences*

Basic problem of the investigation undertaken refers to the problem of heavy metal ions off purification of galvanic shop effluents. Chemical and electrochemical (galvanic and electric coagulation) methods used at the majority of domestic galvanic shops fail to provide the degree of water purification that meets standards for water discharged to municipal treatment facilities or recycled into the process. This refers to Fe, Ni, Zn and Cu ions.

It is practical to consider ion flotation as a variety of a number of processes: namely, the ion flotation proper that results in formation of insoluble residue of heavy metal ions effected by organic reactants and its flotation; residue flotation with the organic reactants being used only as hydrophobizers; carrier flotation with metal hydroxides, organic matter (wax, gelatin, etc.) and other substances being used as a carrier.

By the publications it is known that Odessa University has some developments and examples of their commercialization at some enterprises of Ukraine. As their limitations we may note comparatively low efficiency of reaction and multistage operation. Our investigation was based upon an integrated approach to the problem, namely:

- maximal adoption of advantages of existing chemical and electrochemical methods of purification;

- разработка нового высокоэффективного реагентного режима на основе нетоксичных и доступных органических реагентов;
- использование флотоаппаратов, обеспечивающих высокую дисперсность газовой фазы и рациональный гидродинамический режим.

В результате получено положительное решение о выдаче патента на способ очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов. Способ в лабораторных условиях апробирован на сточных водах гальванических производств ряда предприятий города Перми. Проводятся исследования в заводских условиях пилотной установки.

На основании полученных данных выявлены основные преимущества разработки:

- высокая скорость процесса очистки и возможность его реализации в действующих системах очистки сточных вод;
- возможность многократного использования очищенной воды в гальваническом производстве согласно требованиям к воде по ГОСТ 9.314-90;
- высокая концентрация тяжелых металлов в малообъемном продукте.

Разработаны новый реагентный режим, пригодный к практическому использованию, и требования к флотоаппарату пневматического колонного типа.

Ведутся также исследования по очистке флотационным методом сточных вод нефтехимических производств.

- design of new high-effective nontoxic and available organic reactant-base conditions;
- use of flotation machines maintaining high gaseous phase dispersity and rational hydrodynamic conditions.

As a result a favourable decision on issue of a patent for a method of effluents purification from heavy metal ions was received. The method evaluation test has been carried out on the effluents of galvanic shops of some Works in Perm. Investigations on the pilot-scale test facility are still in progress.

On the basis of the studies the data received have brought to light the following advantages of the development:

- high rate of purification and its feasibility in operating effluent treatment facilities;
- purified water can be repeatedly recycled into galvanic process with the former meeting the specifications of GOST 9.314-90.
- high concentration of heavy metals in low-volume product.

New reagent regime applicable to use and specifications for the flotation machines of pneumatic column type have been designed.

Investigations of oil refinery effluents purification by flotation are under way.

БЕЗОТХОДНЫЕ СПОСОБЫ
ОЧИСТКИ
ФЕНОЛСОДЕРЖАЩИХ ПРОМСТОКОВ

Скрипник Юрий Георгиевич канд хим наук ст научн сотр
Безродный Владимир Павлович канд хим наук ст научн сотр
Лящук Сергей Николаевич канд хим наук
Еня Василий Иванович канд хим наук
Васильева Наталья Васильевна
Прокофьева Людмила Алексеевна
Гнатюк Алексей Иванович
Кипря Александр Владимирович
Карант Мария Леонидовна
Скрипник Светлана Юрьевна

Проблема утилизации промышленных сточных вод и их очистки от имеющихся в них токсикантов является одной из важнейших проблем экологии. Фенолы будучи одним из наиболее распространенных токсичных загрязнителей, являются в то же время важными и дефицитными компонентами органического синтеза. Поэтому из концентрированных фенольных сточных вод более выгодно извлекать фенолы или переводить их в малотоксичные продукты, которые могут найти дальнейшее применение, а не просто уничтожать их, подвергая деструкции путем биохимического окисления, термического разложения и др.

В нашей Лаборатории разработаны эффективные способы очистки и переработки фенольных промстоков и отходов, а также технологии процес-сов, которые основываются на различных химических превращениях фено-лов в нерастворимые в воде малотоксичные соединения, обладающие целым рядом ценных свойств.

Было изучено взаимодействие сульфохлоридов с фенолами в условиях катализа основаниями в водных и водноорганических средах. Показано, что каталитический эффект для реакции фенолиза многократно выше, чем для реакции гидролиза, что позволяет использовать данный процесс для дефеноляции промстоков. Разработан способ очистки и переработки фенольных промстоков и отходов, который

WASTELESS METHODS OF PHENOL-
CONTAINING
INDUSTRIAL WATER PURIFICATION

Skrypnik Yuri G., cand.sci.(chem.), senior sci.worker
Besrodnyi Vladimir P.,cand.sci.(chem.), senior sci.worker
Lyaschuk Sergei N., cand.sci.(chem.)
Jenja Vasilij I., cand.sci.(chem.)
Vasiljeva Natalia V.
Prokofjeva Ljudmila A.
Gnatjuk Alexej I.
Kiprja Alexandr V.
Karant Maria L.
Skrypnik Svetlana Yu.

The problem of utilization of waste waters and their purification from the toxicants is one of the most important ecological problems. Phenol being among the most wide-spread and toxic pollutants are at the same time important product of organic synthesis. With fairly concentrated phenol waste waters it is advantageous to extract phenols or to transform them to small toxic products, which is lightly separated from water and may be used rather and not purely to destroy them by biochemical oxidation, thermal destruction and etc.

In our Laboratory effective methods of purification and work of phenol industrial waste waters and wastes and also the technologies of processes, which are based on the different chemical phenol transformations to insoluble in water small toxic compounds, which have some valuable properties, have been discovered.

It has been studied the interaction of sulfoxchlorides with phenols in the conditions of base catalysis in aqua and aqua-organic mediums. It has been shown that catalytic effect for phenolysis is much higher than for hydrolysis. It permits to use these process for dephenolation of industrial waste waters. The method of purification and work of phenol waste waters and wastes was

заключается в их обработке сульфохлоридом в присутствии оснований.

+ B



- B HCl

Продукты очистки, фениловые эфиры сульфокислот являются пластификаторами и растворителями ряда пластмасс и резин, проявляют пестицидные свойства. Показана возможность их практического использования.

В качестве реагентов для очистки могут быть применены арилсульфохлориды, а также смеси алкансульфохлоридов (продуктов окислительного хлорирования дисульфидов и меркаптанов).

На основе реакции сульфонилирования фенолов разработан также эффективный и высокочувствительный метод анализа фенолов.

Конденсационно-химический способ дефеноляции стоков основывается на способности фенола вступать в реакцию поликонденсации с участием альдегидов и заключается в обработке сточных вод формальдегидом в кислой среде с добавкой дополнительного реагента. Данная добавка углубляет конденсацию фенола и формальдегида и резко увеличивает глубину извлечения фенола. При этом наряду с фенолом в реакцию вступают и удаляются феноло-спирты, альдегиды, красители, спирты, олигомерные полупродукты и др.

В результате очистки образуется пространственно-сшитый полимер в виде порошка, который может быть использован в качестве модифицирующего наполнителя для альдегидных смол, резин, для получения сорбентов ионов тяжелых металлов.

Экстракционно-химический способ извлечения фенолов из промстоков заключается в использовании эффективного термически и химически стабильного высококипящего комплексного экстрагента, который после отгонки фенолов возвращается в процесс многократно без регенерации.

Разработанные способы очистки успешно прошли лабораторные и опытно-промышленные испытания на ряде предприятий России и Украины и рекомендованы к внедрению. Показано, что в промышленных условиях достигается высокая степень очистки (более 99.9 %), остаточная концентрация фенола в воде на

elaborated, which consist in their treatment with sulfochloride in the presence of a base.

+ B



- B HCl

The purification products, sulfonyl acids phenyl esters, are plastisizers and softeners of some polymers and rubbers, evince acaricide properties. It has been shown the practical possibility of their practical application.

Arylsulfonyl chlorides and also mixture of alkanesulfonyl chlorides (products of oxidate chlorination of disulfides and mercaptanes) may be used as reagents for purification.

It has been elaborated the effective and high sensitive method of phenols analysis on the base of sulfonylation reaction of phenols.

Condensative-chemical method of waste waters dephenolation is based on the phenol ability to enter into polycondensave reaction with aldehydes and consists in waste waters treatment with formaldehyde in acid medium with the addition of the reagent. The present reagent increases phenols, formaldehydes condensation degree and their extraction from water. Also side by side with phenol phenolalcohols, aldehydes, dye-stuffs, alcohols, oligomeres and etc. interact and is extracted from the water.

As a result of purification the space-network polymer is obtained in the form of powder, which may be used as a ptomote filler for aldehyde resins, rubbers for obtain of sorbent for heavy metal ions.

Extractive method of purification is consisied in using of effective, thermal and chemical stable high boiling complex extragent, which may be return to process after phenol distillate withiot regeneration many times.

Elaborated methods of purification standed the laboratory and industrial tests on some enterprices of Russia and Ukraine successfully. It has been shown the high degree of purification in industrial conditions (more than 99.9 %), the residual phenol concentration is equal to 0.1-1 mg/l. The methods are intended for purification of

уровне 0.1-1.0 мг/л. Способы предназначены для очистки промышленных сточных вод предприятий химической, нефтехимической, коксохимической, электротехнической и других отраслей промышленности. На основе способов разработаны технологии очистки фенольных промстоков с использованием серийного оборудования.

Изыскание эффективного способа обезфеноливания сточных вод является одной из важнейших задач в общей программе охраны окружающей среды рационального использования отходов промышленности.

Следует отметить, что фенолы, будучи одним из наиболее вредных и токсичных загрязнителей сточных вод, являются в то же время важными продуктами промышленного органического синтеза. На основе фенолов работает ряд направлений химической промышленности: производство пластификаторов, смол, красителей и полупродуктов, ПАВ и др. и, естественно, целесообразно использовать фенолы из сточных вод, а не просто уничтожать их. Это особенно важно для концентрированных фенольных сточных вод и выбросов.

В этом плане нам представляются весьма перспективными способы очистки фенолсодержащих сточных вод, базирующиеся на основе различных химических превращений фенолов в нерастворимые в воде и легко отделяющиеся малотоксичные соединения, которые могут быть использованы.

Химический способ с использованием сульфохлоридов

Химический способ с использованием сульфохлоридов разработан на основе результатов исследования кинетики и механизма реакции сульфонилования фенолов в условиях катализа основаниями (1) (1,2)

+ B



- B HCl

Нами показано, что при катализе основаниями в водных и водно-органических средах преимущественно протекает фенолиз, и практически не идет гидролиз сульфохлоридов (3,4). Этот факт объясняется существенными различиями в каталитическом действии оснований в случае гидролиза и фенолиза. Так, каталитический

industrial waste waters of chemical, oil-chemical, coke-chemical, electro-technical and other industries. On the base of methods it has been elaborated the purification technologies for phenol industrial waste waters with using of serial equipments.

Working out an effective method of dephenolation of waste waters is one of the most important aspects in the general problem of environmental protection and rational use of industrial waste.

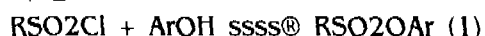
It should be noted that phenol being among the most wide-spread and toxic pollutants in waste waters are at the same time important product for industrial organic synthesis. Phenol provides the stuff for a number of branches of chemical industry, e.g. for production of resins, plasticizers, half-finished products and dyes, surface-active substances, etc., and it is naturally advisable to use phenol of waste waters and not purely to destroy them. It is the most important for a concentrative phenol waste waters and pollutions.

In this respect we consider very promising methods of purification phenol-containing waste waters developed on the basis of the different chemical transformations of phenols into insoluble in water and lightly separate small toxic compounds which may be used.

Chemical method using sulfochloride

Chemical method using sulfochlorides developed on the basis of the results obtained in the research of kinetics and mechanism of sulfonylation reaction of phenols under base catalysis conditions (1)(1,2).

+ B



- B HCl

It has been shown base-catalysed phenolysis of sulfonyl chlorides in aqueous and aqua-organic proceeds predominantly and hydrolysis does not realise (3,4). This fact is explained by the essential distinction of catalytic action of bases in the case of phenolysis and hydrolysis. Thus, the

эффект триэтиламина в реакции гидролиза составляет

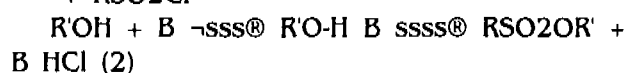
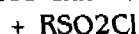
$$\text{kcat./kнекат.} = 5.6 \cdot 10^{-4} / 0.135 \cdot 10^{-4} = 41.5,$$

в то время как для реакции фенолиза

$$\text{kкат./кнекат.} = 10^{-1} / 10^{-7} = 10^6,$$

где ккат., кнекат. — константы скорости первого порядка, с^{-1} , для реакции между бензолсульфохлоридом и фенолом или водой в условиях псевдопервого порядка, в присутствии триэтиламина для ккат..

Эти результаты объяснимы с точки зрения механизма общего основного катализа (2), поскольку фенол кислота более сильная, чем вода.



быстро медленно

Таким образом, в условиях катализа основаниями, процесс фенолиза сульфохлорида практически полностью превалирует над процессом гидролиза, благодаря чему есть возможность использовать эту реакцию для дефеноляции промышленных сточных вод.

На основе проведенных кинетических исследований был разработан способ очистки сточных вод от фенолов (5,6), проведена отработка технологических параметров процесса (Табл.). С помощью химического способа обесфеноливания очистке могут подвергаться воды с неограниченно высокой исходной концентрацией фенола. Степень очистки превышает 99.9 %, остаточная концентрация фенола на уровне 1-10 мг/л.

Т.к. сульфохлориды в воде нерастворимы, для увеличения поверхности контакта необходимо интенсивное перемешивание реакционной массы. Оптимальная скорость перемешивания около 3000 об/мин. (Табл.). Подачу катализатора лучше производить непрерывно в течение первой половины времени проведения процесса (Табл.). Оптимальной является температура сточной воды в пределах 10-30°C. Повышение температуры ведет к резкому снижению степени обесфеноливания из за значительных различий активационных параметров реакций гидролиза и фенолиза (Табл.). Для гидролиза они значительно выше и потому при повышении температуры гидролиз превалирует над фенолизом.

Было изучено влияние природы катализатора на процесс. Как видно из таблицы,

catalytical effect of triethylamine for hydrolysis of benzene sulfonyl chlorides is equal to

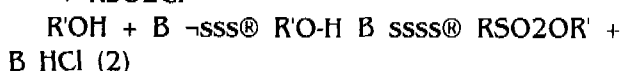
$$\text{kcat./kincat.} = 5.6 \cdot 10^{-4} / 0.135 \cdot 10^{-4} = 41.5,$$

at the same time for phenolysis it is equal to

$$\text{kcat./kincat.} = 10^{-1} / 10^{-7} = 10^6,$$

where kcat., kincat. are the first order rate constants, с^{-1} , for reaction between benzene sulfonyl chloride and phenol or water under pseudo-first-order conditions in the presence of triethylamine for kcat..

These results are explained in according to the view point of mechanism of general-base catalysis (2), because phenol is more power acid than water.



fast slowly

Thus, in base-catalysed conditions phenolysis of sulfonyl chlorides predominate completely in comparison with the hydrolysis. For this reason, it is the possibility to use this process for dephenolation of industrial waste waters.

On the basis of the obtained results a method of purification of waste waters from phenol has been elaborated (8,9) and technological parameters for the process have been established (Table). Chemical method of dephenolation may be applied for purification of waters with any initial phenol concentration. The purification degree is more as 99.9 %, residual phenol content equals 1 to 10 mg/l.

As far as sulfonyl chlorides are water insoluble intensive mixing of the reaction mass is necessary to enlarge the surface of contact. The most advantageous mixing rate is approximately 3000 rpm (Table). It is advisable to supply the catalyst during the first half of the process time (Table). The optimum temperature lies within the limits of 10 to 30 °C (Table). The increase of temperature leads to abrupt decline of dephenolation degree. This apparently occurs due to significant differences in activation parameters of hydrolysis and ester therefore with the increase of temperature hydrolysis prevails over ester formation.

The influence of the catalyst nature on the process has been studied. As Table shows, application of pyridine is rather ineffective.

применение пиридина неэффективно. Хорошие результаты дает использование аммиака, щелочи, соды, триэтиламина.

Сточные воды, кроме собственно фенола, содержат крезолы, ксилолы и целый ряд других фенолов. Было изучено влияние строения фенола на процесс дефеноляции и показано, что процесс успешно протекает и для других фенолов.

Исходя из полученных результатов был сделан вывод о возможности практического применения химического способа очистки сточных вод. На искусственных смесях с исходной концентрацией фенола 5 г/л обесфеноливание было выше 99.9 % остаточная концентрация фенола 1-10 мг/л.

Способ был испытан на коксохимических сточных водах. Степень очистки составила 99.4 % остаточное содержание фенола 5-10 мг/л. Одновременно снижается содержание роданидов на 30 % цианидов в 3-5 раз полностью обезвреживается сероводород. Кроме этого были проведены испытания на высококонцентрированных фенольных стоках химических производств (содержание фенолов от 15 до 80 г/л). Степень очистки свыше 99 %.

The use of ammonia, alkali, soda, triethylamine yields good results.

As far as waste waters except phenol proper contain cresols, xylenols, and a series of other phenols, the influence of phenol structure on the dephenolation process has been investigated. It has been demonstrated that process also successfully proceeds in the case of other phenols.

Proceeding from the obtained results one can make a conclusion about the possibility of practical application for the chemical method of purification of phenol waste waters. In artificial mixtures with the initial phenol concentration 5 g/l dephenolation reached 99.9 % and more, residual phenol concentration equaled 1 to 10 mg/l and less.

The method has been tried on industrial waste waters. Dephenolation degree comprises 99.4 %, residual phenol content equals 5 to 10 mg/l. Simultaneously rhodanide content is brought down to 30 %, cyanides to 3 or 5 times and hydrogen sulfide is rendered completely harmless. Besides, tests on high-concentration phenol sewers of chemical plants were carried out (phenol content from 15 to 80 g/l). Dephenolation degree reached over 99.9 %.

ТАБЛИЦА. Влияние различных факторов на процесс дефеноляции

(20°C; скорость перемешивания 3000 об /мин ; исходная концентрация фенола г/л; молярное соотношение фенол:сульфохлорид: основание 1:1.25:1.50).

Фактор	Варьирование	Остаточная концентрация фенола, мг/л	Степень очистки, %
Природа NH ₃ 78 98.44 основания NaOH 27 99.46 Na ₂ CO ₃ 2 99.96 (C ₂ H ₅) ₃ N 1 99.98 C ₅ H ₅ N 4500 10.00	Темпера- 10 99 98.02 тура, °C 20 38 99.24 40 298 94.04 55 1147 76.06 65 4587 8.26	Скорость 1600 83 98.34 перемешива- 2000 68 98.64 ния, об/мин 2440 50 99.00 2900 41 99.18 3300 40 99.20	Время подачи 3 123 97.54 основания, 6 85 98.30 мин, после 9 40 99.20 начала про- 12 36 99.28 цесса 25 34 99.32

TABLE. The influence of different factors on dephenolation process (20 °C; mixing rate 3000 rpm; initial phenol concentration 5 g/l; molar relative phenol: sulfochloride:base=1:1.25:1.50).

Factor	Variation	Residual phenol concentration, mg/l	Purification DEGREE, %
Base NH ₃ 78 98.44	Tempera- 10 99 98.02	Mixing 1600 83 98.34 rate, 2000 68 98.64	Supply time 3 123 97.54 of the base, 6 85 98.30
nature NaOH 27 99.46	ture, °C 20 38 99.24	rpm 2440 50 99.00 2900 41 99.18 3300 40 99.20	min. after 9 40 99.20 beginning 12 36 99.28 of process 25 34 99.32
Na ₂ CO ₃ 2 99.96 (C ₂ H ₅) ₃ N 1 99.98	40 298 94.04 55 1147 76.06 65 4587 8.26		
C ₅ H ₅ N 4500 10.00			

Продуктами реакции (1) являются фениловые эфиры сульфокислот, которые нерастворимы в воде и легко отделяются отстаиванием. Фенилсульфонаты обладают целым набором различных полезных свойств. В частности, некоторые фениловые эфиры сульфокислот давно известны (7) как пластификаторы резин и пластмасс. В Германии и Китае имеются крупнотоннажные производства пластификаторов такого рода, например, мезамолл.

Кроме того, фениларилсульфонаты обладают акарицидным действием (8). Ряд соединений такого рода выпускается промышленностью для борьбы с клещами. Известны и другие сферы возможного применения фенилсульфонатов.

Учитывая вышесказанное, можно констатировать, что образующиеся в результате очистки фенольных стоков фенилсульфонаты после дополнительной очистки или без таковой, могут найти применение. Нами были проведены испытания продуктов дефеноляции и показана принципиальная возможность их использования.

Применение продуктов дефеноляции может в значительной степени компенсировать расходы на проведение очистки, а в ряде случаев дать прямой экологический эффект.

Способ анализа фенолов разработанный в нашей лаборатории, также базируется на реакции сульфозэфириобразования (1) (9). Он состоит в обработке фенольного раствора в водной, водно-органической и орга-

Sulfonyl acid phenyl esters are the products of the reaction (1), they are insoluble in water and one are lightly separated from water by settling. Sulfonate esters have series different useful properties. In particular, some phenyl esters of sulfonyl acids are widely known as plastisizers and softeners of high-molecular compound and rubber (7). There are the high tonnage production of such plastisizers as mesamoll and others in Germany and China. Besides, certain phenyl esters evince acaricide properties (8). Series such compounds are produced for struggle against "tetranychus". It is known other fields of possible using of sulfonyl acids phenyl esters.

Thus, we state, that sulfonyl acids phenyl esters, which are formed by the dephenolation processes, may be used after additional purifying or without one. We carried out examination of dephenolation products and showed the principle possibility of their using. The using of ones may compensate for purification expenses and give a direct ecological effect.

The method for phenol analysis elaborated in our laboratory is also based on the reaction of sulfoester formation (1) (9). It consists in treatment of the phenol solution in aqueous, aqua-organic and organic media

нической средах сульфохлоридом последующим хроматографическим определением образующихся сульфозэфиров. Реакция протекает с количественным выходом, следовательно, мольная доля эфира соответствует мольной доле фенола в исходном растворе.

Конденсационно-химический способ

Конденсационно-химический способ основывается на реакции поликонденсации фенола и формальдегида в условиях кислотного катализа с добавкой дополнительного реагента. Данная добавка углубляет конденсацию фенола и формальдегида и резко увеличивает глубину извлечения фенола из воды.

Процесс протекает с образованием пространственно-сшитого полимера. В зависимости от соотношения фенола, формальдегида и реагента, кислотности среды получают продукты, которые отличаются строением, физическими и др. свойствами.

Способ дефеноляции был оптимизирован с целью максимального извлечения фенола из воды. Было показано, что оптимальной является температура 95-100 °С, что позволяет завершать процесс в течение 2 час. Чем выше кислотность среды, тем быстрее и эффективнее протекает процесс, оптимальной является pH среды на уровне 2. Важен также порядок введения реагентов и кислоты поскольку в ряде случаев наблюдается бурное вскипание реакционной массы, образование крупных комков осадка.

Конденсационно химический способ позволяет производить очистку сточных вод, содержащих фенолы, фенолоспирты, альдегиды, олигомеры, красители и др. Наиболее целесообразно его применение для очистки надсмольных вод производства фенол-формальдегидных смол. Начальная концентрация фенолов может быть на уровне 30-40 г/л. Эффективность очистки составляет более 99.9 %, остаточная концентрация фенола в воде на уровне 0.1-0.5 мг/л.

Продукт обесфеноливания, Формопор, представляет собой порошок, имеющий степень дисперсности 0.1-1.0 мм, белого цвета или слабоокрашенный в зависимости от окраски сточной воды. Порошок нетоксичен, имеет 4-й класс опасности. Испытания показали возможность его

by sulfochloride with subsequent chromatographic determination of sulfoesters formed. The reaction proceeds with quantitative yield, therefore, the mole portion of the ester coincides with the mole portion of phenol in original solution.

Condensative-chemical method

Condensative-chemical method is based on the polycondensation reaction of phenol and formaldehyde in the conditions of acid catalysis with the addition of the reagent. The present addition increases phenols, formaldehydes condensation degree and their extraction from water.

The process proceeds with the space-network polymer formation. In dependence on phenol, formaldehyde and reagent correlation, acidity of medium different products has been obtained, which distinguish on the structure, physical and other properties. For the maximum phenol extraction from the water the process was optimized. It has been shown that the optimum temperature is 95-100 °С. This permit over the process during two hours. The higher medium acidity, the rapidly and effectively process proceeding. The optimum pH is at two. The order of reagents and acid introduction is important because in some cases rapid boiling and big lumps formation of product is observed.

Condensation-chemical method permits to purify the waste waters, which contain phenols, phenolalcohols, aldehydes, oligimeres, dye-stuffs and etc. For purification of tar-waters of phenol-formaldehyde resins production the use of worked out method is most effective. The initial phenol concentration may be in range 30-40 g/l. The purification degree is more than 99.9%, the residual phenol concentration in water is equal to 0.1-0.5 mg/l.

The dephenolation product ("Formopor") is the powder with 0.1-1 mm dispersity. It has white or low-saturated colour in dependence on the waste water colour. The powder is unotoxic and has fourth class of dangerous. Tests showed the possibility of its use as a promote filler for aldehyde resins and some kind of rubbers. Besides, the powder has large adsorption surface, contains active functional groups and may be used as

применения в качестве модифицирующего наполнителя для альдегидных смол и некоторых видов резин. Кроме того, порошок, имея развитую поверхность, содержит активные функциональные группы, что позволяет использовать его в качестве адсорбента ионов тяжелых металлов.

На основе конденсационно-химического способа разработана технология очистки фенолсодержащих промстоков, проведены опытно-промышленные испытания способа и ведется проектирование установки очистки на ряде предприятий России и Украины.

Экстракционно-химический способ

Был получен эффективный комплексный экстрагент основного характера, который позволяет достигать степени дефеноляции сточной воды на 99-99.5 % за одну ступень. При этом удаляются фенол и его различные замещенные. Емкость экстрагента по отношению к фенолу достигает 60 %. Благодаря высокой термической и химической стабильности экстрагента, абсорбированный фенол отделяется достаточно просто. При ректификации комплексного экстрагента, насыщенного фенолом, адсорбционная вода первой удаляется в виде азеотропа, например, с толуолом. Затем, при возрастании температуры ректификации (при нормальном давлении или с использованием вакуума) выделяются фенолы и крезолы. После отгонки фенола экстрагент без дополнительной регенерации может быть использован для дефеноляции многократно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю.Г.Скрыпник, В.П.Безродный (1982). О механизме мезилирования фенолов в присутствии третичных аминов. Доклады Академии Наук СССР, т.266, с.642.
2. Lyashchuk, S.N., Skrypnik, Yu.G., and Besrodnyi, V.P. (1993) Sulfene mechanism in the Pyridine-catalysed Reactions of Alkanesulfonyl Halides with Phenols. *J.Chem.Soc.Perkin Trans. 2*, N6, 1153-1159.
3. Ю.Г.Скрыпник, В.П.Безродный, М.М.Гиленсон (1990). Каталитическое влияние триэтиламина в реакциях гидролиза и фенолиза бензолсульфохлорида. *ЖОрХ*, т. 26, N 4, с.814-818.
4. Ю.Г.Скрыпник, М.М.Гиленсон,

adsorbent for heavy metal ions.

On the base of condensative-chemical method the technology of purification of phenol-containing industrial wastewater has been elaborated. The technology stood the tests on industrial conditions. The purification plants is projected for some enterprises in Russia and Ukraine.

Extractive-chemical method

The effective complex extractive agent of basic character, which allows to obtain the waste water dephenolation degree 99-99.5% during the periodic one-stage treatment, has been prepared. Phenol and different substituted phenols being removed besides. The extractive agent capacity in phenol attains 60%. Thanks to high thermal and chemical extractive agent stability the absorbed phenol discharge becomes simpler. At the rectification of complex extractive agent saturated by phenol absorbed water is first removed with azeotropizer, for example, toluene. Then, the rectification temperature being increased (the pressure being normal or with vacuum use) phenol, cresols are distilled off. After the phenol distillation the extractive agent without additional regeneration is once again subjected to dephenolation and it is capable to be used repeatedly.

REFERENCES

1. Skrypnik Yu.G. and Besrodnyi V.P., (1982). About the mechanism of phenol mesylation in the presence of tertiary amines. *Dokladi Akademii nauk SSSR*, v.266, p.642.
2. Lyashchuk S.N., Skrypnik Yu.G., and Besrodnyi V.P., (1993). Sulfene mechanism in the Pyridine-catalysed Reactions of Alkanesulfonyl Halides with Phenols. *J.Chem.Soc.Perkin Trans. 2*, N6, 1153-1159.
3. Skrypnik Yu.G., Besrodnyi V.P. and Gilenson M.M., (1990). Catalytic influence of triethylamine in the reaction of hydrolysis and phenolysis of benzenesulfonyl chloride. *Zhurnal organicheskoi khimii*, v.26, N4,

В.П.Безродный (1990). Влияние полярности среды и концентрации воды на катализируемый триэтиламино гидролиз бензолсульфохлорида. ЖОРХ, т.26, N12, с.2600-2605.

5. В.П.Безродный, Ю.Г.Скрыпник, М.М.Гиленсон и др. (1988). Способ очистки сточных вод. Авт.свид. СССР N 1370089, Бюл. N4, 1988.

6. Ю.Г.Скрыпник, В.П.Безродный, М.М.Гиленсон, С.Н.Лящук. (1992). Способ очистки фенольных сточных вод. Авт.свид. СССР N 1745694, Бюл N25, 1992.

7. К.Тинниус (1964). Химия, физика и технология полимеров. изд. «Химия», М. Л., с.516-525.

8. Н.Н.Мельников, (1987). Пестициды. Химия, технология и применение. изд. «Химия», М.: с.364-365.

9. Ю.Г.Скрыпник, В.П.Безродный (1982). Способ определения ароматических спиртов. Авт.свид. СССР N 938147, Бюл. N 33. 1982.

p.814-818

4. Skrypnik Yu.G., Gilenson M.M. and Besrodnyi V.P. (1990). The influence of medium polar and water concentration for catalysed hydrolysis of benzenesulfonyl chloride by threethyl amine. Zhurnal organicheskoi khimii, v.26, N12, p.2600-2605.

5. Besrodnyi V.P., Skrypnik Yu.G., Gilenson M.M. and others, (1988). The purification method of waste waters. Inventor's certificate N 1370089, USSR, B.I. 1988, N4.

6. Skrypnik Yu.G., Besrodnyi V.P., Gilenson M.M. and Lyashchuk S.N. (1992). The purification method of phenol waste waters. Inventor's certificate N1745694, USSR, B.I. 1992, N25.

7. K.Thinius, (1964). 'Chemie, physik und technologie der Weichmacher'. izd. Khimia, Moscow-Leningrad, p.516-525.

8. N.N.Melnikov, (1987). 'Pesticides. Chemistry, technology and application'. izd. Khimia, Moscow, p.364-365.

9. Skrypnik Yu.G., Besrodnyi V.P. (1982). Analysis method of aromatic alcohols. Inventor's certificate N938147, USSR, B.I. 1982, N33.

*Ф.И.Тютюнова,
Е.М.Грачевская,
Институт литосферы РАН*

Обострение экологической ситуации в пределах урбанизированных территорий в значительной мере обусловлено загрязнением водных ресурсов. Национальный опыт мониторинга качества пресных вод показывает, что необратимые экологические последствия техногенеза можно предотвратить, используя экологическую экспертизу проектов инженерно – хозяйственных мероприятий как инструмент управления объектом мониторинга. Ее главной приоритетной целью является достижение некоторого приемлемого в конкретных социально – экономических условиях уровня качества природных вод хозяйственно – питьевого назначения.

В экологической экспертизе системы мониторинга водных ресурсов можно выделить следующие основные направления:

- экспертиза планов, проектов, схем мероприятий, тем или иным образом влияющих на изменение качества поверхностных и подземных вод;
- экспертиза технологических процессов, применяемых и выпускаемых изделий и веществ;
- экспертиза открытий и изобретений тем или иным образом связанных с использованием водных ресурсов;
- экспертиза разрабатываемых стандартов.

Главной особенностью современной экологической экспертизы является необходимость принятия решений в условиях риска на базе определения субъективной вероятности происхождения случайных событий (вероятностная определенность при недостатке информации) и разной степени их неопределенности.

В связи с высоким уровнем загрязнения поверхностных и подземных вод в ряде регионов Российской Федерации исключительно важное значение имеет повышение эффективности экспертных решений. Оно

*F.Iv.Tyutyunova,
E.M.Grachevskaya,
Institute of the lithosphere*

An aggravation of ecological situation in many industrial countries of the world is chiefly caused by pollution and impoverishment of fresh water resources. National experience in fresh water quality monitoring shows, that it is possible to prevent irreversible consequences of technogenesis, using ecological expertise as a method for the monitoring object management. Its main goal is the achievement of suitable fresh water quality in the concrete social-economic conditions.

There are several main directions in ecologic expertise of the fresh water monitoring system:

- expertise of plans, projects and arrangement influencing the changes of terrestrial and underground water quality as sources of environment pollution;
- expertise of technologic processes, changing the chemical composition of the sewage and industrial waste;
- expertise of the discoveries and inventions connected with water resources utilization;
- expertise of the working standards.

The main feature of modern ecological expertise is the necessity to take decision in high risk conditions on the basis of subjective probability of random events (probability definiteness in the lack of information) and different extent of their indefiniteness.

The increasing of expert decision efficiency is of exceptional importance in connection with high level of terrestrial and underground water pollution. It is limited by the reason of expertise's conceptional base; by

лимитируется обоснованием концептуальной основы экспертизы, созданием системы национального и региональных банков данных и баз знаний о закономерностях трансформации бассейново – речных и водообменных литосистем в условиях техногенеза; разработкой ее методической базы, и системы стандартов качества природной среды. При этом большое внимание должно быть уделено латентной стадии загрязнения природных вод, анализу неблагоприятных ситуаций, которые могут появиться в будущем, учету случайных событий, отдаленные события которых зависят от пока непредсказуемых событий настоящего и ближайшего будущего, а также экологических последствий техногенеза, возникающих и развивающихся спустя определенный промежуток времени.

Современные тенденции социально-экономического развития России выдвигают безотлагательную необходимость решения следующих важных проблем:

- совершенствование процедуры проведения экологической экспертизы, включая разработку экспертных систем;
- расширение практики подготовки альтернативных решений;
- снижение уровня риска при принятии групповых экспертных решений;
- привлечение общественности к обсуждению итогов экологической экспертизы на региональном и национальном уровне.

producing national and regional banks of data and bases of knowledge about transformation laws of basin-river and water-exchange lithosystems in technogenesis conditions; by the development of it's methodic base and the system of the environment quality standards. Serious attention to the latent stage of water pollution and analysis of unfavorable situation possible in future, estimation of the accidents, distant consequence of which are dependent on unpredictable for the present and nearest future events and also distant ecologic reactions of technogenesis accounting is essentially.

Modern trends of the social-economic development of Russia advance the urgent necessity of decision on next important problems:

- modifying of the ecological expertise procedure conducting, including the development of the expert systems;
- widening of the alternative decisions preparing experience;
- reducing of the risk level in group expert decision;
- organization of the public discussion by the ecological expertise results on regional and national levels.

БЕЗРЕАГЕНТНОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ
РАСТВОРОВ СМЕСЕЙ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ПРИ
ОБРАБОТКЕ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ СТОКОВ

*Ферапонтов Н. Б., Тробов Х. Т.,
Горшков В. И., проф.,
Парбузина Л. Р., к. х. н.,
Струсовская Н. Л., к. х. н.,
Гавлина О. Т., к. х. н.
Московский Государственный
Университет им. М. В. Ломоносова
Химический факультет*

В докладе приведены примеры разделения концентрированных бинарных растворов электролитов новым, предложенным авторами способом, основанном на различиях в количествах электролитов, проникающих в зерна ионита.

Разделение осуществляется на промышленных ионообменных смолах.

Отличительными особенностями способа являются полное отсутствие затрат вспомогательных реагентов, минимальные затраты энергии, возможность разделения смеси реагентов практически любого состава, простота аппаратного оформления и увеличение эффективности метода по мере роста концентрации.

В качестве иллюстраций возможностей способа приведены результаты экспериментов по разделению некоторых наиболее часто встречающихся смесей.

Восстановление свойств регенерационных растворов:

- а) очистка HCl от CaCl₂;
- б) очистка NaOH от NaCl.

Разделение продукта синтеза и исходного вещества:

- а) разделение KNO₃ и KCl.

Переработка гальванических и других стоков:

- а) разделение NiCl₂ и CuCl₂;
- б) разделение LiCl и HCl.

Переработка природных рассолов:

- а) разделение смеси KCl и CaCl₂;
- б) очистка NaCl от CaCl₂;
- в) очистка KCl от KBr.

В докладе приведены ориентировочные производительности аппаратов. Указано, что авторы являются обладателями уникального банка данных, на основании которых можно подбирать условия разделения конкретной смеси.

REAGENTLESS ELECTROLYTES MIXTURE
SOLUTIONS SEPARATION IN CONCENTRATED
WASTES PROCESSING.

*N.B. Ferapontov, H.T. Trobov,
V.I. Gorshkov, prof.,
L.R. Parbusina, Ph.D. N.L.
Strusovskaya, Ph.D., O.T.
Gavlina, Ph.D.
Moscow M.V. Lomonosov State University
Chemistry Department*

The paper concerns a new method of concentrated binary electrolytes solutions separation. The method uses distinction between quantities of electrolytes and solvent penetrated into ionite grains. Separation proceeds by industrial ion-exchange resins. The method's main characteristic properties are the followings:

- auxiliary reactives expenditure absence;
- low energy consumption;
- possibility of any electrolytes mixture separation;
- the more concentrated is the electrolytes solution the more effective is the method;
- apparatus simplicity.

As examples of method's particularities the results of the most frequently encountered mixtures separation are presented.

Recovering of regeneration solution composition:

- a) HCl purification from CaCl₂;
- b) NaOH purification from NaCl.

Synthesis product and initial substance separation:

- a) KNO₃ and KCl separation.

Sewages processing:

- a) NiCl₂ and CuCl₂ separation;
- b) LiCl and HCl separation.

Nature brines processing:

- a) KCl and CaCl₂ mixture separation;
- b) NaCl purification from CaCl₂;
- c) KCl purification from KBr.

Approximate apparatus productivity are presented, too.

It is noticed, that authors are the owners of unique data bank, which helps to select the conditions for particular mixture separation.

ТЕХНОЛОГИЯ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ СТОЧНЫХ
ВОД, СОДЕРЖАЩИХ ТОКСИЧНЫЕ ФОСФО-
ОРГАНИЧЕСКИЕ
ПРИМЕСИ.

*И.Н.Цветинский, Д.С.Горбенко-Германов,
НИИ химических средств защиты растений,
Москва*

При производстве фосфорорганических пестицидов образуются высокотоксичные сточные воды, содержащие до 5% масс. фосфорорганических соединений. Очистка или утилизация таких сточных вод представляет серьезные проблемы. Основными токсичными примесями в сточных водах являются полупродукты и побочные продукты со стадии получения пестицидов, а также продукты их гидролиза. Так, при получении пестицидов класса диалкиларилтиофосфатов (гетерофос, этафос, метафос и др.) сточные воды содержат моно- и диалкил (тио) фосфаты, алкиларил (тио) фосфаты в виде свободных кислот или водорастворимых солей

Процесс очистки сточных вод производства фосфорорганических пестицидов включает стадии осаждения фосфорорганических соединений из сточных вод в виде малорастворимых солей железа (III) или кальция с их отделением и стадию экстракции из сточных вод не осаждающихся с железом или кальцием соединений. В качестве экстрагентов используют бензол или несмешивающиеся в водой кетоны. Осаждение фосфорорганических соединений проводится при мольном соотношении $Fe : P_{общ.} = 0.5-0.55$, $pH=2.5$, температуре $20^{\circ}C$. Степень очистки сточных вод по органическому фосфору составляет 93-97 %.

TECHNOLOGY OF DETOXICATION OF THE
WASTE WATERS
CONTAINING TOXIC ORGANOPHOSPHORUS
IMPURITIES

*Tsvetinsky I.N., Gorbenko-Germanov D.S.
Reseach Institute of the Plant Protection
Chemicals, Moscow*

High toxic mineralized waste waters, containing up to 5 % (by weight) organophosphorus compounds, are formed by the production of organophosphorus pesticides. The purification or utilisation such waste waters is a serious problem. Semiproducts and side-products of their hydrolysis are main toxic waste waters components. Thus, by the production of dialkylarylphosphorothioate pesticides (heterophos, ethaphos, methaphos etc.) the waste waters contain mono- and dialkylphosphates (phosphorothioates), alkylarylphosphates (phosphorothioates) as acids or water soluble salts.

The waste waters purification process by the production of organophosphorus pesticides includes the stages of the precipitation of organophosphorus compounds of low solubility such as ferric or calcium salts followed by their separation and that of the extraction of unprecipitated compounds. Bensene or insoluble ketones are used as extragents. The precipitation of organophosphorus compounds are carried out with molar ratio Fe^{+3} to total phosphorus $0.5-0.55$, $pH=2.5$, $t=20^{\circ}C$. The waste waters purification degree for organic phosphorus is 93-97 %.

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФОРМАМИДА
ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ ИЗ СЛОЖНЫХ ПО
СОСТАВУ СТОЧНЫХ ВОД, СОДЕРЖАЩИХ
МУРАВЬИНУЮ КИСЛОТУ.

*И.Н.Цветинский, Д.С.Горбенко-Германов,
НИИ химических средств защиты растений,
Москва.*

Сточные воды, содержащие муравьиную кислоту в низкой концентрации (3-15% массовых) получают в ряде процессов нефтехимической, лесохимической промышленности, органическом синтезе: при производстве синтетических жирных кислот, пестицидов, полупродуктов.

При производстве хлорорганических веществ окислительным хлорированием фурфуrolа в водной среде после выделения целевых продуктов образуются сточные воды, содержащие хлористый водород до 20% масс., хлорорганические соединения 10-12% масс и муравьиную кислоту 7-13% масс. Переработка сточных вод, содержащих муравьиную кислоту с получением формамида включает три стадии: этерификацию муравьиной кислоты в составе сточных вод метанола с ректификацией образующегося метилформиата, аммонолиз метилформиата с получением формамида и метанола, выделение формамида после дистилляции метанола с возвратом последнего на первую стадию процесса. Переработка осуществляется по непрерывной схеме. Конверсия муравьиной кислоты составляет 98.5%, метилформиата - 100%, выход формамида практически количественный. Технология позволяет получать высококачественный формамид с содержанием основного вещества не ниже 99.7%. По разработанной технологии можно получать из сточных вод другие высококачественные продукты: муравьиную кислоту, формиат натрия или метилформиат.

Данная технология также может быть использована для переработки сточных вод, содержащих низшие карбоновые кислоты C_2-C_4 с получением соответствующих чистых кислот, их солей или амидов.

TECHNOLOGY OF HIGH PURITY FORMAMIDE
PREPARATION FROM COMPOSITE
WASTE WATERS CONTAINING FORMIC ACID

*Tsvetinsky I.N., Gorbenko-Germanov D.S.
Research Institute of the Plants Protection
Chemicals, Moscow*

The waste waters with low concentration of the formic acid (3-15% by weight) forming in some processes of petrochemical and timber industry, and organic synthesis such as the production fat acids, pesticides and their intermediates.

The production of the organochlorine compounds by the oxidizing chlorination of furfural in the water gives waste waters, containing hydrogen chloride (up to 20% by weight), organochlorine compounds (10-12% by weight) and formic acid (7-13% by weight). The treatment of the formic acid containing waste waters to obtain formamide includes three stages: esterification of the formic acid in waste waters by methanol with rectification of the obtaining methyl formate, ammonolysis of the methyl formate to form formamide and methanol, isolation of formamide after the distillation of methanol with recycling the latter to the first stage of the process. The treatment is carried out by the continuous process. The formic acid conversion is 98.5%, the methyl formate one is 100%, the formamide yield is quantitative.

This technology makes it possible to obtain high purity formamide with its content more than 99.7% and also other high purity products such as formic acid, sodium formate or methyl formate.

This technology also can be used for the treatment of waste waters containing lower carbon acids C_2-C_4 to give the corresponding pure acids, their salts or amides.

ТЕХНИКА ТЕРМИЧЕСКОГО ОПРЕСНЕНИЯ
ВОДЫ В СИСТЕМАХ ВОДОПОДГОТОВКИ И
ЛИКВИДАЦИИ СОЛЕСОДЕРЖАЩИХ
ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОКОВ

*Чернозубов Владимир Борисович,
канд. техн. наук
Подберезный Валентин Лазаревич,
канд. техн. наук
Токманцев Николай Константинович,
канд. техн. наук
СвердНИИхиммаш*

Техника термического опреснения воды достигла значительного прогресса и широко применяется для получения пресной воды из морской с целью коммунального и промышленного водоснабжения. В России СвердНИИхиммашем разработаны три поколения этой техники, представленные дистилляционными опреснительными установками (ДОУ). Установки новейшего, третьего поколения основаны на многоступенчатом выпаривании воды в горизонтальнотрубных пленочных аппаратах-испарителях (ГТПА), в которых реализуется принцип орошения горизонтальных трубных пучков исходной соленой водой и выпаривания ее в пленке на наружной поверхности труб; греющий пар конденсируется внутри труб. Основные преимущества ДОУ, обусловленные этим принципом, состоят в высокой тепловой экономичности, малом расходе электроэнергии, компактности установки и малой металлоемкости. Дополнительное преимущество дают специально разработанные безнапорные оросители, не требующие нагнетания воды в них насосами и позволяющие компоновать испарительные ступени каскадом в единый аппарат - многоступенчатый испаритель. Разработан ряд ДОУ с ГТПА - испарителями на производительности 10, 25, 50, 160, 350 и 700 куб.м/ч дистиллята. Их характеристики: выход дистиллята на 1 т затраченного пара 9-14 куб.м, расход электроэнергии на 1 куб.м дистиллята 1,5-0,7 кВт·ч, металлоемкость 2,2-1,4 т на 1 куб.м часовой производительности. Методы расчета основных процессов: теплопередачи, уноса влаги и сепарации пара, коррозии и отложения накипи (включая защиту от них) - обоснованы экспериментальными исследо-

SEA WATER THERMAL DESALINATION
IN THE SYSTEMS OF WATER PREPARATION
AND SALT CONTAINED EFFLUENTS
PROCESSING

*Chernozubov Vladimir Borisovich, candi-
date of technical
sciences; Podberezni Valentin
Lazarevich, candidate of
technical sciences; Tokmantsev Nikolai
Konstantinovich,
candidate of technical sciences
SverdNIChimmash*

Techniques of thermal sea water desalination attained rather high progress and are widely applied for fresh water preparation for every day use and industrial water supply.

Three generations of such equipment are developed in Russia by SverdNIChimmash. They are represented by distillation desalting plants (DDP). The plants of the modern, the third generation are based on multistage sea water evaporation in horizontal-tube thin-film evaporators (HTFE), in which the principle of sprinkling the tube bundles by initial sea water and its evaporation in a film on the tube outer surfaces is used; heating steam condenses inside the tubes.

The main advantages of DDP, specified by this principle, comprise high heat efficiency, low energy consumption, plant compactness and low metal content. Additional advantages arise from specially developed nonpressurized sprinklers that don't require water supply into them by pumps and allow evaporation stages as a cascade into a single unit - a multi-stage evaporator to be arranged. A number of DDP HTFE are developed for the outputs of 10, 25, 50, 160, 350 and 700 m³/h distillate. Their specifications are the following: distillate output per 1 tonne of steam consumed 9- 14 m³; electrical power consumption per 1 m³ distillate 1.5- 0.7 kW-7, metal content per 1 m³ of hourly output 2.2- 1.4 t.

Calculation methods of the main processes of heat transfer, moisture entrainment and steam separation, corrosion and scale deposition (including protection from them) are well-founded by experimental investiga-

ваниями и подтверждены результатами испытаний промышленного оборудования.

Наряду с указанной традиционной областью применения ДОО возникли другие, весьма перспективные. ДОО являются эффективной техникой обессоливания воды для подпитки энергоблоков тепловых и атомных электростанций: в отличие от стандартных испарителей они рассчитаны для работы на сырой неумягченной воде и снабжены собственной системой защиты от отложения накипи; они не требуют для технологического процесса постоянных расходов кислоты, щелочи и хлорида натрия, в отличие от ионообменного обессоливания, где эти реагенты потребляются в больших количествах и формируют основной поток жидких сбросов, загрязняющих водоемы, в виде отработанных регенерационных растворов. В то же время, благодаря малой потребной численности персонала и экономному энергопотреблению ДОО характеризуются приблизительно но такими же приведенными затратами на обессоливание, что и современные установки ионного обмена, естественно, без учета предотвращенного экологического ущерба. Примерами эффективного использования ДОО для получения обессоленной подпиточной воды могут служить Мангышлакский энергокомбинат с атомным энергоблоком и тремя ТЭЦ, (г. Актау, Казахстан), Красноводская ТЭЦ (Туркменистан) и другие.

Обширная перспективная область применения ДОО - переработка засоленных промышленных стоков с возвратом обессоленной воды в производство. Разработанная типовая схема технологической линии термической переработки стоков включает узел предварительной обработки стоков, ДОО для глубокого концентрирования их с выдачей обессоленного дистиллята и вакуум-выпарную кристаллизационную установку для переработки жидких солевых концентратов после ДОО на кристаллические солепродукты. Реальность таких технологических линий обусловлена опытом работы ДОО на водах различного состава и установок кристаллизации пищевой поваренной соли и технического сульфата натрия.

Техника термического опреснения воды достигла значительного прогресса и широко применяется для получения пресной

воды и substantiated by test results of the industrial equipment.

Alongside with the common field of DDP application shown there appeared some other promising ones.

Distillation desalting plants are also efficient for sea water desalination used for boiler make-up of thermal and nuclear power stations: unlike normal evaporators they are intended for operation with raw nonsoften water and are equipped with their own protection system from scale deposition; they needn't constant supply of acid, alkali and sodium chloride unlike ion exchange desalination, where these chemical agents are used in great quantities and form the main flow of effluents, contaminating water basins, as spent reprocessing solutions. Mangyshlak power combinat with a nuclear power unit and three heat and electric power plants (Aktau, Kazakhstan), Krasnovodskaja heat and electric power plant and others are the examples of DDP efficient use for desalted make-up water production.

A large and promising field of DDP application is processing of salted industrial effluents with the return of desalted water into the process. The developed model flow sheet of the process line for effluents thermal treatment comprises a unit of effluents pretreatment,

DDP for their deep concentration and distillate production and a vacuum evaporation-crystallization unit for processing of liquid salt concentrates after DDP and crystalline salt concentrate production.

Feasibility of such process lines is due to DDP operating experience with waters of different composition and at crystallization installations of common salt production and commercial sodium sulphate.

Sea water thermal desalination attained considerable progress in the production of fresh water for every day and industrial water

воды из морской с целью коммунального и промышленного водоснабжения в самых различных масштабах: от малых установок до опреснительных заводов, питающих большие города. Труды регулярно проводимых международных симпозиумов и конгрессов по вопросам опреснения и повторного использования воды, другие многочисленные публикации достаточно подробно и полно освещают состояние, возможности и показатели этой техники, избавляя от необходимости повторять это здесь: данный доклад содержит сведения о работах в этой области Свердловского научно-исследовательского института химического машиностроения, которым разработаны и реализованы, начиная с 60-х годов, три поколения техники термического опреснения, представленные дистилляционными опреснительными установками (ДОУ). Наиболее крупным объектом реализации этих разработок является опреснительный завод в г. Актау (бывшем г. Шевченко, Казахстан), работающий на тепловой энергии от атомного реактора на быстрых нейтронах.

Дальнейшее изложение относится к третьему, новейшему поколению ДОУ, область применения которого распространяется, наряду с традиционным опреснением морской воды, на получение обессоленной подпиточной воды для тепловых и атомных электростанций и на переработку засоленных промышленных стоков.

ДОУ третьего поколения. Опреснение морской воды.

Эти установки основаны на многоступенчатом выпаривании воды в горизонтальнотрубных пленочных аппаратах-испарителях, в которых реализуется принцип орошения горизонтальных трубных пучков исходной соленой водой с выпариванием ее в пленке, стекающей по наружной поверхности теплообменных труб. Особенности, вытекающие из этого принципа, состоят в следующем:

- интенсифицируется теплопередача в испарителе за счет более высокого коэффициента теплоотдачи при конденсации пара внутри горизонтальных труб в сравнении с конденсацией на вертикальных и горизонтальных пучках;
- исключаются потери температурного

supply in different scale: from small units up to desalination plants, supplying large cities.

Proceedings of international meetings and congresses on desalination and water reuse conducted regularly and other numerous publications represent rather thoroughly and completely state of the art of this technique, eliminating the necessity to repeat all this here. The present report contains information concerning the works of the Sverdlovsk scientific research institute of chemical machine-building in this branch, which were developed and realized since 60-th, i.e. three generations of thermal desalination technique, represented by distillation desalting plants (DDP).

The desalination plant in Aktau (former Shevchenko, Kazakhstan, operating on thermal power of a fast breeder reactor) is the largest one of these developments. We shall describe further the third, the modern generation of DDP, whose application involves both the traditional sea water desalination and the production of desalted make-up water for thermal and nuclear power stations and processing of salted effluents.

DDP of the third generation. Sea water desalination

These plants are based on multistage sea water evaporation in horizontal-tube thin-film evaporators, in which the principle of horizontal tube bundles sprinkling by initial sea water with its evaporation in a film flowing down an outer surface of heat exchange tubes is realized; heating steam condenses inside the tubes. The advantages of the method are the following:

- heat transfer intensification in an evaporator due to a higher heat transfer factor at steam condensation inside horizontal tubes as compared with condensation in vertical and horizontal tube bundles;
- elimination of temperature pressure losses

напора от гидростатической и кинетической депрессии, весьма существенные для ДОУ других типов, что позволяет увеличить число ступеней выпаривания на располагаемый перепад температур;

- испарение и первичное разделение воды и пара происходят непосредственно в межтрубном пространстве пучка, тем самым исключается необходимость в громоздких испарительных камерах, характерных для традиционных опреснительных установок мгновенного вскипания (тип Flash);

- исключается необходимость в больших циркуляционных потоках морской воды внутри ДОУ.

В результате достигаются преимущества, обуславливающие качественно новый уровень ДОУ с ГТПА - испарителями: высокий выход дистиллята на 1 тн затраченного пара, малый расход электроэнергии, компактность и пониженная металлоемкость оборудования. Дополнительное преимущество дают специально разработанные безнапорные оросители трубных пучков, не требующие нагнетания в них воды насосами и позволяющие компоновать испарительные ступени каскадом друг над другом в единый аппарат многоступенчатый испаритель [1].

Характеристика разработанного ряда из шести ДОУ с ГТПА - испарителями, охватывающего диапазон производительностей от 10 до 700 куб.м/ч, дана в таблице применительно к работе по океанской воде при расчетной температуре ее 25 град С. Качество продукта (дистиллята) характеризуется для всех указанных ДОУ содержанием не более 20 мг/л. Система защиты от накипи основана на дозировке в морскую воду, поступающую на опреснение, антинакипинов-полиэлектrolитов типа зарубежного "Белгард-ЕV" или отечественного ПАФ-13А.

Установки потребляют водяной пар абсолютным давлением 0,15-1,0 МПа и электроэнергию напряжением 380/220 В.

Основные технические решения, технологические параметры, методики инженерных расчетов данных ДОУ обоснованы результатами исследований с экспериментальным моделированием протекающих в них процессов: теплоотдачи при конденсации пара внутри горизонтальных труб и при течении водяной пленки по ним; дробления и уноса влаги с паром и

due to hydrostatic and kinetic depression that are rather great for DDP of other types; this allows the number of evaporation stages per temperature drop given to be increased;

- evaporation and primary separation of water and steam occur directly in intertube space of a bundle, thereby eliminating the necessity of huge evaporation chambers characteristic of the traditional flash desalination plants (type Flash).

As a result the following advantages, stipulating a qualitatively new level of DDP HTFE are gained: high distillate output per 1 tonne of steam consumed; low electrical energy consumption, compactness and low metal content of the equipment. Specially developed pressureless sprinklers of tube bundles provide for an additional advantage. They don't require pumping water into them and allow to arrange evaporation stages as a cascade, i.e. one over another in a single unit - a multistage evaporator.

Specifications of DDP HTFE, consisting of units for the output range from 10 to 700 m³/h are given in Table as applied to the operation with ocean water at its temperature of 25 C. Product quality (distillate) is characterized by salt content not over 20 mg/l for all DDP mentioned. Scale prevention system is based on metering antiscaling agents - polyelectrolytes of foreign type "Belgard-EV" or home "PAF-13A into sea water. The plants consume steam at a pressure of 0.15-1.0 MPa abs. and electrical energy at a voltage of 380/220 V.

The main engineering solutions, process parameters, methods of engineering calculations for DDP given are substantiated by experimental results with the simulation of processes occurring in them: heat transfer at steam condensation inside horizontal tubes and at water film flow along them; pulverizing and entrainment of moisture with steam

сепарации его; отложения накипи и его регулирования; коррозии и защиты конструкционных материалов (2-5).

Обессоливание воды для подпитки котлов.

Применение ДОО для получения обессоленной подпиточной воды на тепловых, атомных электростанциях и промышленных котельных привлекательно по ряду обстоятельств.

Во-первых ДОО могут работать, в отличие от стандартных испарителей, на сырой речной (озерной) воде, не требуя предварительного натрий-катионирования, так как снабжаются собственной системой защиты от отложения щелочной накипи. Эта система при умеренной щелочности воды сводится к дозировке антинакипина в весьма малых концентрациях 1-5 мг/л, а при высокой щелочности - к сочетанию подкисления воды с дозировкой накипина.

Далее, ДОО не требуют для технологического процесса большого расхода реагентов в виде кислоты, щелочи и хлорида натрия, в отличие от традиционных систем химического обессоливания (H - OH - ионирования), где эти реагенты в виде отработанных регенерационных растворов формируют основную часть загрязняющих водоемы стоков. Наконец, значительное преимущество ДОО перед химобессоливанием состоит в том, что они обладают длительным безостановочным циклом работы в стационарном автоматическом режиме и поэтому требуют значительно меньшей численности эксплуатационного персонала.

Приведенные затраты на производство обессоленной воды с использованием ДОО соизмеримы с таковыми для химического обессоливания, а в ряде случаев оказываются ниже, - без учета предотвращенного экологического ущерба от сброса отработанных реагентов.

ДОО в системах переработки засоленных стоков.

Значительные объемы засоленных сточных вод характерны для предприятий тепловой энергетики, металлургии, производства минеральных удобрений, подземной добычи сырья и топлива. Переработка таких вод с целью предотвращения сброса

and its separation; scale deposition and its regulation; corrosion and construction material protection /2-5/.

Desalination of water for boiler make-up

DDP application to produce desalted water for boiler make-up at thermal, nuclear power stations and commercial boilers is attractive for some reasons.

First, DDP can operate on raw water, not requiring pretreatment with sodium cations unlike standart evaporators, as they are supplied by their own protection system from alkaliscale deposition. In case of moderate water alkalinity this system involves antiscaling agent metering in rather low concentrations of 1-5 mg/l and at high alkalinity - a combination of water acidification with antiscaling agent metering.

Then DDP don't require large chemical agent consumption for the process in the form of acid, alkali and sodium chloride in contrast to the traditional system of chemical desalination (H -OH -ionation), where these agents as spent regeneration solutions compose the main part of water basin contaminating effluents. Finally, a great advantage of DDP before chemical desalination lies in the fact, that they operate continuously for a long time in automatic regime and therefore require lower maintenance staff.

The results given for the production of desalted water with the use of DDP are commensurable with such for chemical desalination, and in a number of cases they are lower if prevention of environmental detriment from spent reagents sewage isn't taken into consideration

DDP in systems of salted effluents processing

Considerable amounts of salted effluents arise at the enterprises of thermal power production, metallurgy, mineral fertilizers, under-ground mining of raw materials and oil. Processing of such waters with the aim of effluents prevention and water production

и получения воды для повторного использования возможна на современном этапе лишь с помощью выпарки и опреснения, причем выпарка создает меньше проблем. ДОУ - не что иное, как выпарные установки, доведенные до высокой степени совершенства по экономии пара и электроэнергии, теплопередаче, сепарации пара, защите от накипи. Идея технологической линии по переработке соледержащих стоков состоит в том, чтобы на высокоэкономичной ДОУ выпарить до 95% воды, вернув ее в виде обессоленного дистиллята в производство, а на дальнейшую переработку направить оставшийся малый объем жидких солевых концентратов.

Солевые составы сточных вод разнообразны, но в большой доле представляют собой системы из сульфата и хлорида натрия со значительными примесями ионов кальция и магния и отчасти тяжелых металлов.

Типовая схема переработки таких вод, изображенная на рис.1, включает узел предварительной обработки воды (УПО) для осаждения кальция, магния и тяжелых металлов в виде карбонатов и гидроксидов, ДОУ для глубокого концентрирования обработанной воды и вакуум-выпарные кристаллизационные установки (ВВКУ) для переработки концентратов после ДОУ на кристаллические сульфат натрия и хлорид натрия.

Отходы в виде маточника с неоткристаллизованными примесями объемом в 200 - 500 раз меньше первоначальных стоков подлежат захоронению либо, по возможности, возврату на узел предобработки воды. Кристаллический сульфат натрия подлежит реализации как технический продукт для использования в целлюлозно-бумажных и стекольных производствах. Хлорид натрия получается с примесью сульфата натрия до 20% масс и может использоваться для регенерации натрий-катионитовых фильтров в системах химводоподготовки.

Основное оборудование ВВКУ, выпарные аппараты-кристаллизаторы с принудительной циркуляцией суспензии, отработаны и освоены в многолетней эксплуатации в производствах пищевой поваренной соли и технического сульфата натрия.

for reuse is possible at the present stage with the help of evaporation and desalination, in so doing evaporation is less problematic. DDP is an evaporation plant highly efficient from the point of view of steam and electrical energy saving, heat transfer, steam separation, scale formation prevention. The idea of a technological line to process salt-containing effluents consists in the fact, that up to 95% of water are evaporated at an efficient DDP, then desalted water is returned back into the process and the rest low quantity of liquid salt concentrates is sent for further treatment.

Salt compositions of effluents are different, but most of them represent systems of sodium sulphate and chloride with considerable amounts of calcium and magnesium ions and partly hard metals.

A standard flow sheet of this effluents processing is given in figure. It comprises an unit for water pretreatment (UWP) to precipitate calcium, magnesium and hard metals as carbonates and hydroxides, a DDP for deep concentration of treated water and vacuum evaporation crystallisers (VEC) for concentrate processing after DDP with the production of crystalline sodium sulphate and sodium chloride.

Residues in the form mother liquor with noncrystalline impurities in the amount of 200-500-fold as low as the initial effluents are subject to disposal or, if possible, return to the unit of water pretreatment. Crystalline sodium sulphate may be used as a commercial product for utilization in glass and cellulose - pulp industry. Sodium chloride is obtained with the admixture of sodium sulphate in the amount of up to 20 mass % and can be used for reprocessing of sodium - cation filters in the systems of chemical water preparation.

The main equipment of VEC, vacuum evaporation crystallizer, with forced suspension circulation are developed and mastered during long-term operation in the production of common salt and commercial sodium sulphate.

ТАБЛИЦА. Характеристики ДОУ с ГПА-испарителями

Показатели	Порядковый номер					
	1	2	3	4	5	6
Производительность по дистилляту, м ³ /ч	10	25	50	160	350	700
Расход пара, т/ч	0.9	2.0	3.1	11	23	45
Расход морской воды, включая охлаждающую, м ³ /ч	60	175	225	550	1200	1940
Расход электроэнергии на 1 м ³ дистиллята, кВт.ч	1.0	0.7	1.5	1.6	1.7	0.5
Число ступеней выпаривания	12	13	16	16	16	16
Габариты, м:						
длина	7.0	7.0	11	22	31	21
ширина	0.7	0.65	0.5	0.7	0	0
высота	3.7	3.7	5.0	5.0	20	26
	7.4	7.15	7.0	10	28	19
	4	15	35	6.5	0	4
Металлоёмкость оборудования, т	21	46.3	80	230	750	1000

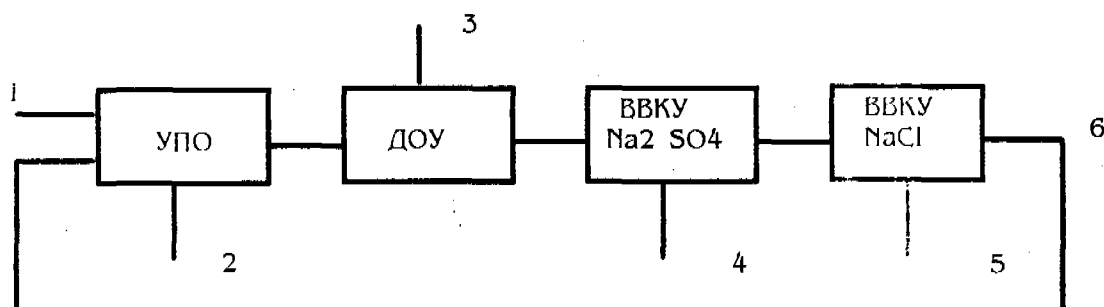


РИСУНОК 1. Схема переработки засоленных стоков

- 1 - исходные стоки,
- 2 - вывод нерастворимых шламов,
- 3 - дистиллят,
- 4 - кристаллический сульфат натрия,
- 5 - кристаллический хлорид натрия,
- 6 - маточник.

TABLE. Specifications of DDP HNPE

Characteristic	Plant number					
	1	2	3	4	5	6
Output of distillate m ml/h	1 0	2 5	3 0	4 60	5 50	6 00
Steam consumption t/h	0. 9	2. 0	3. 1	1 1	2 3	4 5
Sea water flow rate including cooled, ml/h	6 0	1 75	2 25	5 50	1 200	1 940
Electric energy consumption per 1 ml distillate, kWh	1. 0	0. 7	1. 5	1. 6	1. 7	0. 5
Number of evaporation stages	1 2	1 3	1 6	1 6	1 6	1 6
Dimensions, m:						
length	7.	7.	1	2	3	2
width	0	65	5.0	7.0	1.0	1.0
height	3. 7	7. 15	5. 0	5. 0	2 0.0	2 6.0
	7. 4	7. 15	7. 35	1 6.5	2 8.0	1 9.4
Equipment metal content, t	2 1	4 6.3	.8 0	2 30	7 50	1 000

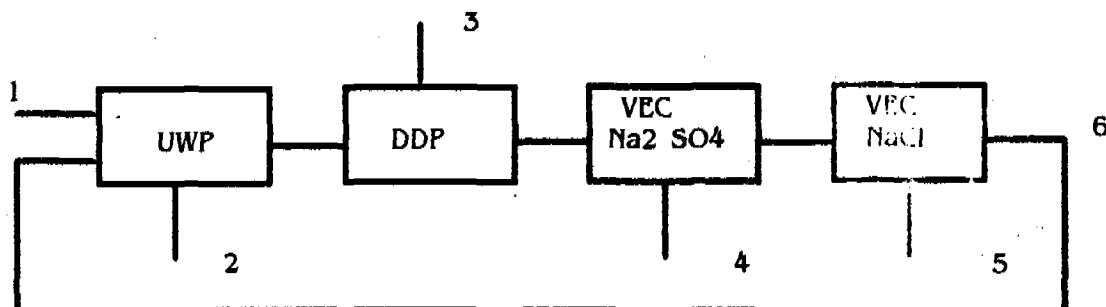


FIGURE 1 A flow sheet for salted effluents processing

- 1 - initial effluents;
- 2 - discharge of nonsoluble slurries;
- 3 - distillate;
- 4 - crystalline sodium sulphate;
- 5 - crystal line sodium chloride;
- 6 - mother liquor.

Источники.

1. Podbereznyi V.L., Smirnov Ju.K. and Putilin Ju.V., 1989, Some aspects of the development and operation of the desalination installations with horizontal - tube thin - film evaporators. Desalination, Vol.73, p.447-456.

2. Rifert V.G., Podbereznyi V.L., Putilin Ju.V., Nikitin Ju.G. and Barabash P.A., 1989. Heat transfer in film - type evaporator with profiled tubes. Proceedings of the Fourth World Congress on Desalination and Water Reuse, Kuwait, vol 2, p.363-372.

3. Rifert V.G., Sardak A.I., Trokoz Ja.E. and Podbereznyi V.L., 1991, Heat exchange intensification at condensation in side tubes of film-type evaporators of desalination installations on Proceedings of the Twelfth International Symposium on Desalination and Water Re-Use. Malta Vol 1 p 367-382.

4. Ilyushchenko V.V., Podbereznyi V.L. and Golub S.I., 1989 Interaction of spraying liquid and Vapour in horizontal tube film evaporators. Desalination. Kuwait Vol 74 p 391-396.

5. Linnikov O.D., Podbereznyi V.L., Belyshev M.A., Balakin V.M. and Talankin V.S., 1989. Inhibition efficiency of scale formation by chemical additives. Desalination Vol 74 p. 355-362.

References

1. Podbereznyi V.L., Smirnov Ju.K. and Putilin Ju.V., 1989, Some aspects of the development and operation of the desalination installations with horizontal - tube thin - film evaporators. Desalination, Vol.73, p.447-456.

2. Rifert V.G., Podbereznyi V.L., Putilin Ju.V., Nikitin Ju.G. and Barabash P.A., 1989. Heat transfer in film - type evaporator with profiled tubes. Proceedings of the Fourth World Congress on Desalination and Water Reuse, Kuwait, vol 2, p.363-372.

3. Rifert V.G., Sardak A.I., Trokoz Ja.E. and Podbereznyi V.L., 1991, Heat exchange intensification at condensation in side tubes of film-type evaporators of desalination installations on Proceedings of the Twelfth International Symposium on Desalination and Water Re-Use. Malta Vol 1 p 367-382.

4. Ilyushchenko V.V., Podbereznyi V.L. and Golub S.I., 1989 Interaction of spraying liquid and Vapour in horizontal tube film evaporators. Desalination. Kuwait Vol 74 p 391-396.

5. Linnikov O.D., Podbereznyi V.L., Belyshev M.A., Balakin V.M. and Talankin V.S., 1989. Inhibition efficiency of scale formation by chemical additives. Desalination Vol 74 p. 355-362.

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ И
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ОЧИСТКИ
СТОЧНЫХ ВОД ПРОМЫШЛЕННЫХ И
ПИЩЕВЫХ ПРОИЗВОДСТВ ЦЕОЛИТАМИ
ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА

*Шапкин Н.П., член-корр. РАЕН, профес-
сор ДВГУ*

Бортин Н.Н., к.т.н., ДБФ РосНИИВХ

*Авраменко В.А., к.х.н., Алехина О.Г. И.Х.
ДВ РАН*

Шапкина В.Я., к.х.н. ДВМА,

Жамовская Н.Н., к.х.н. Дальрыбвтуз

В настоящей работе обобщены результа-
ты исследований, посвященные адсорбции
ионов тяжелых металлов, белков и жиров
из модельных и реальных стоков произ-
водств природными и синтетическими сор-
бентами. В качестве сорбентов были
использованы туфовые породы Чугуевского
(Прим.край), Гедзамского (Грузия) место-
рождений (среднее содержание клиноптил-
лолита 60% и 90% соответственно), цеолиты
CaA и NaX. Исследование сорбции ио-
нов тяжелых металлов проводили из мо-
дельных растворов, моделирующих стоки
гальванических производств в статическом
и динамическом режимах. Показано, что в
динамическом режиме селективность сор-
бции (из промышленных стоков) водо-
родной и натриевой формами Чугуевского
цеолита возрастает в ряду Ni Cu Cd .
Наиболее высокое значение ДОЕ по ионам
Cd и Cr наблюдается для натриевой
формы Чугуевского цеолита. Эти данные
позволяли рекомендовать его для очистки
промывных вод гальванических ванн с
содержанием этих ионов близких к
значениям ПДК для питьевой воды.

Выполненные ранее исследования по
сорбции белков цеолитами имеют
довольно противоречивый характер. В
работе обсуждаются данные по адсорбции
белка и жира из модельных растворов и
сточных вод рыбоперерабатывающего
комбината. Исследование сорбции белка,

FUNDAMENTAL AND TECHNOLOGICAL AS-
PECTS OF PROCESSING AND FOOD MANU-
FACTURE WASTE WATERS PURIFICATION BY
FAR EASTERN ZEOLITES.

*Shapkin Nicolai Pavlovich Corresponding
member RANS, Doctor of Chemistry, Professor
Bortin Nicolai Nicolaevich Doctor of Tech-
nical Sciences Director of Far Eastern Branch
of Russian*

*Avramenko Valentin Alexandrovich Head
of laboratory Chemistry Research Institute
Alyokhina Olga Georgievna Junior scientist
Chemistry Research Institute by*

*Zhamskaya Nelly Nicolaevna Doctor of
Chemical Sciences, Professor*

*Shapkina Valeria Yakovlevna Doctor of
Chemical Sciences*

*Malyshev Alexander Alexandrovich Interna-
tional Green Cross Public Association*

This article presents a summary of investi-
gations regard adsorption of heavy metals,
proteins and oils ions from model and real
processing waste waters by natural and syn-
thetic sorbents. Tuf rocks of Chuguevskiy
(Primorie) , Gedzamskiy (Georgia) deposits
(average content of clinoptilolite is 60% and
90% respectively), zeolites CaA and NaX
were selected as sorbents. The sorption of
heavy metals ions was studied in pattern so-
lutions, modeling electro-plating manufacture
waste waters in static and dynamic modes. It
was noted that in dynamic mode the
sorption selectivity by hydrogen and sodium
forms of Chuguevskiy zeolite increases in
series Ni²⁺ < Cu²⁺ < Cr³⁺ < Cd²⁺ . The
highest dynamic exchange capacity value of
ions Cd and Cr was noted for sodium form
of Chuguevskiy zeolite. This fact permitted to
recommend it for purifying waste waters of
electroplating baths, where these ions
content is close to value of con-
centration tolerance limit for drinkable water.

Early investigations on sorption of
proteins by zeolites have quite contradictory
character.

This article contains data on proteins and
oil adsorption in pattern solutions and waste
waters of fish-processing factory. The
research of protein and ox serum albumin
sorption, using a number of natural and
synthetic zeolites, has shown that samples of
microcrystalline zeolites have extreme

овечьего сывороточного альбумина (БСА) на ряде природных и синтетических цеолитов показало, что образцы микрокристаллических цеолитов имеют резко экстремальную зависимость сорбции от pH раствора, при этом изменение величин сорбции от максимума до минимума происходит в интервале от 1.5 до 2.5 pH. Максимум сорбции для цеолитов Чугуевского месторождения относительно силикагеля, макропористого стекла смещен в кислую область по сравнению с pH БСА, что связано на наш взгляд с высокой кристаллическостью поверхности цеолита. Следует отметить, что природа кристаллическости искусственных цеолитов, а также природа обменного иона (Ca или Na) не оказывают существенного влияния на сорбцию белка. Сорбция белка из модельных растворов стоков на природных цеолитах слабо зависит от pH, при этом существует концентрационный предел, выше которого происходит десорбция белка в статическом режиме. В динамическом режиме оптимальная концентрация равнялась 1.1 мг/мл, при этом сорбция белка тем меньше, чем выше соотношение концентрация белка - масса цеолита. Исследованы зависимости сорбции рыбьего жира от концентрации, степени помола цеолита и времени процесса сорбции в статическом и динамическом режимах. С увеличением концентрации жира, величина сорбции возрастает. В динамическом режиме существует предельная концентрация, выше которой величина сорбции не зависит от концентрации. на базе полученных данных сформулированы направления практического использования цеолитов Дальнего Востока.

Применение природных сорбентов как фильтрующих материалов при очистке сточных вод промышленных и пищевых производств достаточно широко используется в практике. Природные цеолиты являются катионообменниками, причем в обмене главным образом, участвует одно- и двухвалентные металл /1/. Однако, известно, что цеолиты обладают также высокой емкостью по отношению к ионам трехвалентных металлов /2/.

В настоящей работе была исследована сорбция ионов (Ш), никеля (П), хрома (Ш, IV) и кадмия (П) в статическом и динамическом режимах. Для изучения сорбции

dependence of sorption upon pH solution, with sorption value variability from max to min occurring within interval 1.5-2.5 pH. Zeolites of Chuguevskiy deposit provide maximum sorption regard silica gel, macroporous glass in acid media. In comparison with pH of ox serum albumin, which can be explained, to our opinion, by high crystallinity of zeolite surface. It must be noted that crystallinity nature of artificial zeolites as well as nature of exchanged ion (Ca or Na) don't have important implication for the sorption of protein. The protein sorption in model waste waters solutions using natural zeolites, weakly depends on pH, meanwhile there is a concentration limit beyond which the desorption of protein occurs in static mode. In dynamic mode the optimum concentration equalled to 1.1 mg/ml, meanwhile the sorption of protein is as less as higher is the correlation: concentration of protein / mass of zeolite. Investigations were held concerning cod-liver oil sorption dependence upon concentration, zeolite grinding degree and period of sorption process in static and dynamic modes. With the increase of oil concentration, sorption value increases as well. In dynamic mode there is a concentration limit beyond which sorption value doesn't depend on concentration. On the basis of attained data, the practical application of Far Eastern zeolites was outlined.

The natural sorbents are widely used as filtering material for purifying waste waters of industrial and food enterprises. Natural zeolites are cation exchangers, noting that mainly univalent and bivalent metals take part in exchange process (1). However it is well known that zeolites also possess high capacity in relation to ions of trivalent metals (2).

This article contains research on sorption of ions of iron (III), nickel (II), chromium (III, IV) and cadmium (II) in static and dynamic modes. To study sorption characteris-

онных характеристик были использованы сорбенты, полученные на основе природного цеолита Чугуевского месторождения: (а), обработанный 10% соляной кислотой в течение 1 часа (I), б) с закрепленными -дикетоновыми группами (II), в) исходный цеолит (III).

tics, selected were sorbents got out of natural zeolite of Chuguevskly deposit:(a) treated by 10% hydrochloric acid during 1 hour (I),(b) with attached b -diketone groups (II),(c) Initial zeolite (III).

Таблица 1. Адсорбация ионов никеля на цеолитах I, II, III в зависимости от pH раствора в статическом режиме.

Сорбент	с мг/г pH=5.3	с мг/г pH=9.5
I	0.025	0.12
II	0.010	0.11
III	0.10	0.11

TABLE 1 The adsorption of nickel ions on zeolites I,II,III depending on pH solution in static mode.

Sorbent	C mg/g pH=5.3	C mg/g pH=9.5
I	0.025	0.12
II	0.010	0.11
III	0.10	0.11

Уменьшение pH приводит к значительному снижению величин сорбции (табл.1) в случае водородной и -дикетоновой форм, в то время как для природного цеолита влияние pH незначительно. Это прежде всего связано со смещением равновесия в сторону молекулярной формы сорбента при увеличении и концентрации ионов водорода.

Decrease of pH leads to considerable decrease of sorption value (Table 1) in case of hydrogen and b -diketone forms, while in case of natural zeolite the impact of pH is not significant. It is connected first of all with balance shift towards molecular form of sorbent-with increase of hydrogen ions concentration.

Исследовали сорбцию ионов хрома (+3) и кадмия (+2) в динамических и статических условиях.

Concerning the sorption of chromium (+3) and cadmium (2+) ions in dynamic and static conditions:

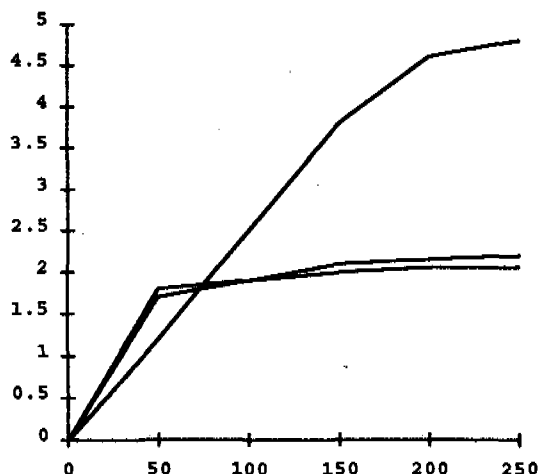


РИС 1. Изотермы сорбции ионов хрома +3 а) на природном цеолите, б) тот же обработанный 5% NaOH в течении часа и в) кадмия (+2) на природном цеолите в статическом режиме в интервале концентраций от 50 до 600 мг/л при pH=6.0.

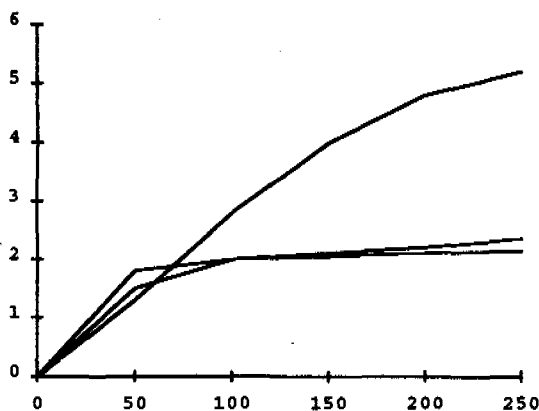


FIGURE 1. Isotherms of chromium +3 ions sorption
 a) on natural zeolite
 b) the same but treated by 5% NaOH during 1 hour
 c) cadmium(+2) on natural zeolite in static mode with concentrations interval from 50 to 600 mg/l with pH=6.0

Полученные данные (рис.1) свидетельствуют о более высоком средстве цеолита Чугуевского месторождения к ионам кадмия, чем хрома, что согласуется с литературными данными /3/. Однако, в области низких концентраций отсутствует селективность по отношению к кадмию. Максимальное СОЕ (статическая обменная область) по хрому (Ш) достигает 1.5 мг/л.

При исследовании сорбции ионов хрома (Ш) в динамическом режиме (рис.2) наблюдается тривиальная закономерность, с увеличением содержания клиноптилолита в образце увеличивается время проскока иона хрома.

The obtained data (fig.1) justifies about the higher affinity of Chuguevskiy zeolite to cadmium ions than to chromium ones, this fact coincides with reference data /3/. However low concentrations have no selectivity regard cadmium. Maximum static exchange capacity regard chromium (III) reaches 1.5 mg/l.

While studying chromium (III) ions sorption in dynamic mode (fig.2), we can observe trivial regularity-with increase of clinoptilolite content in the sample, increases the period of chromium ions retention volume.

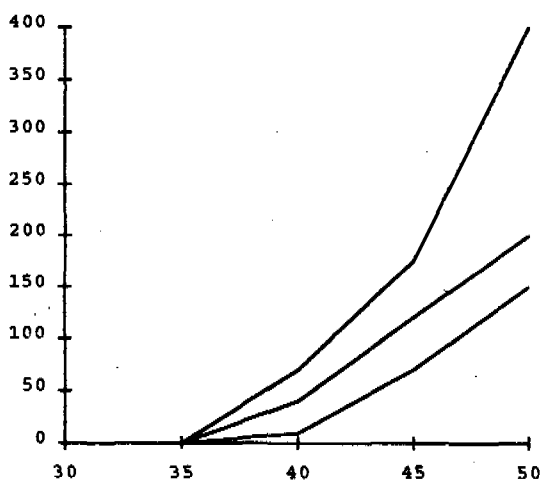


РИС.2. Изотермы сорбции ионов хрома (III) а) на природном цеолите с содержанием клиноптилолита 46%, б) обработанный 5% NaOH в течении часа и в) на природном цеолите, содержащим 60% клиноптилолита, в динамическом режиме при исходной концентрации 330 мг/л и pH=6.0.

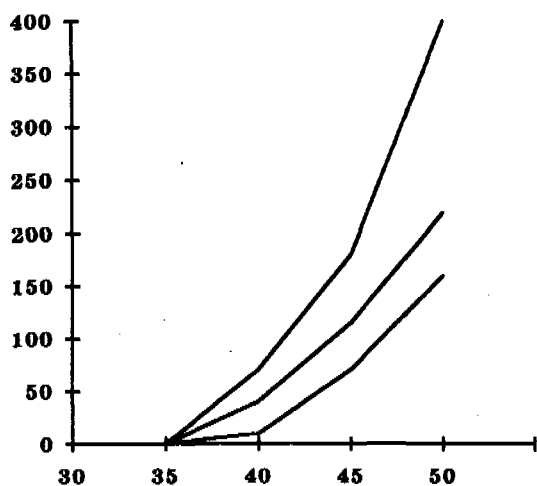


FIGURE 2. Isotherms of chromium ions sorption(III)
 a)on natural zeolite with clinoptilolite content of 46%
 b)treated by 5% NaOH during 1 hour
 c)on natural zeolite with 60% clinoptilolite
 content in dynamic mode with initial concentration 330 mg/l and pH=6.0

Сорбция смеси хрома (III и IV), кадмия, железа в растворах промывных вод гальванического цеха (суммарная концентрация 30 мг/л) в динамическом режиме на цеолите I (табл.1) составляет 0.035 мг/л и отвечает, по-видимому, содержанию ионов хрома III. При этом содержание ионов кадмия и железа при концентрациях 0.02 и 0.05 мг/л соответственно практически не меняется. Полученные данные позволяют определить концентрационные границы, за пределами которых использование природных цеолитов нецелесообразно, однако возможно при отдельной очистке стоков.

За последние десять лет значительно возрос интерес к сорбции белков и липидов на различных цеолитах /4,5/ и как следствие выросло применение природных цеолитов при очистке сточных вод пищевых и биохимических предприятий /6,7/.

Использование цеолитосодержащих пород для этих целей во многом сдерживается значительно меньшей, по сравнению с глинистыми минералами, сорбционной емкостью.

Выполненные ранее исследования по сорбции белков цеолитами имеют противоречивый характер /4-6/.

Это связано на наш взгляд с тем, что исследователи не уделили должного внимания изучению влияния вторичной пористой структуры цеолитосодержащих пород на сорбцию белка. В нашей работе в качестве объектов исследования были выбраны природные цеолиты Чугуевского, Гедземского месторождений, синтетические цеолиты и микрокристаллические образцы синтетических цеолитов.

The sorption of chromium (III and IV), cadmium and iron mixture in solutions of rinsing waters of electroplating factory (total concentration-30 mg/l) in dynamic mode on zeolite I (Table 1) makes up 0.035 mg/l, and evidently corresponds to the content of chromium ions (III). Here the content of cadmium and iron ions with concentrations 0.02 and 0.05 mg/l respectively in fact doesn't change. The obtained data permit to determine concentration limits, beyond which the usage of natural zeolites is not reasonable but remains possible in case of separate waste waters purification.

During the last decade greater interest has been attracted to sorption of proteins and oils on different zeolites /4,5/, and thus natural zeolites usage has increased for purifying waste waters of food and biochemical enterprises /6,7/.

The usage of zeolite-bearing rocks for this purpose is restricted by less, in comparison with clay minerals, sorption capacity.

Early investigations on protein sorption by zeolites have contradictory character /4-6/. To our opinion, it is connected with the fact that investigators have not paid due attention to impact of secondary porous structure of zeolite-bearing rocks on protein sorption. For our research we have selected natural zeolites of Chuguevskiy and Gedzemskiy deposits, synthetic zeolites and microcrystalline samples of synthetic

На рис.3 показаны зависимости сорбции белкового сывороточного альбумина (БСА) от pH для вышеперечисленных образцов.

zeolites.

Fig.3 shows the dependence of ox serum albumin on pH for above-mentioned samples.

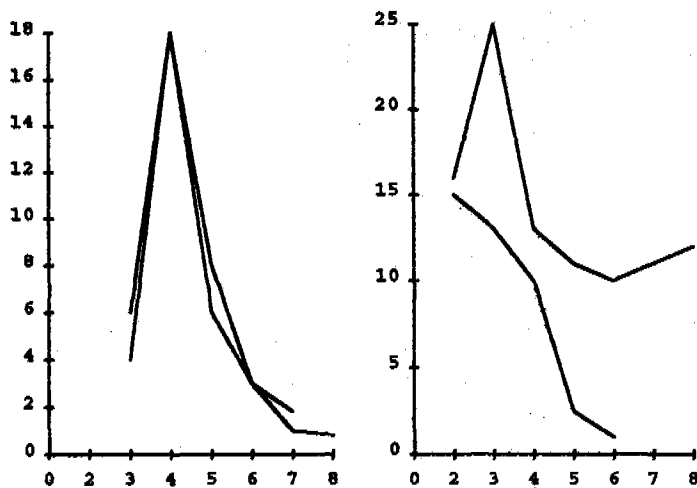


РИС.3. Зависимость адсорбции БСА от pH раствора на синтетическом цеолите без связующего а) CaA б) NaX; на синтетических цеолитах со связующими в) CaA, г) NaX.

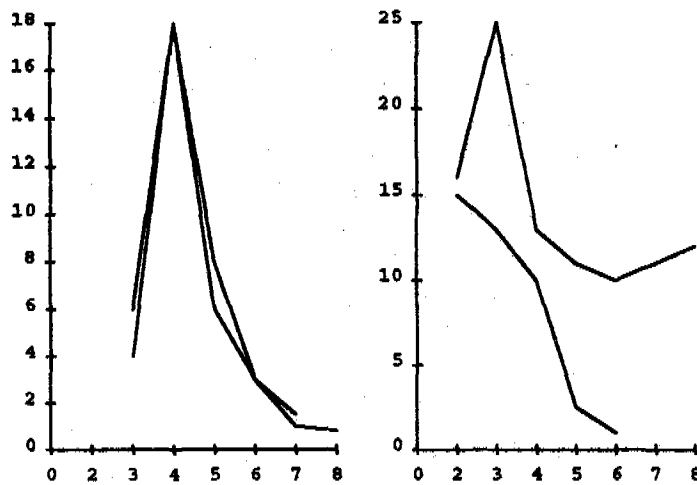


FIGURE 3. Ox serum albumin adsorption dependence on pH solution on synthetic zeolite without binder: a) CaA, b) NaX; on synthetic zeolites with binder: c) CaA, d) NaX

Зависимость сорбции БСА от pH раствора на образцах (рис.3) показали, что исследуемые образцы микрокристаллических цеолитов имеют резко экстремальную зависимость сорбции от pH раствора (изменение величины сорбции от максимума до минимума происходит в интервале от 1.5 до 2.5 pH). Причем максимум сорбции по сравнению с традиционными сорбентами (такими как силикагель, макропористые стекла) смещен в кислую область по сравнению с pH БСА. Наиболее вероятным объяснением этим данным может служить тот факт, что среди распространенных сорбентов - цеолиты имеют структуры с наибольшей кристалличностью поверхности /8/. Действительно, высокая кристалличность позволяет осуществляться перезарядке поверхности в узком интервале pH и, как следствие, сильно из менять со-

The figure shows that samples of microcrystalline zeolites have sorption extremely dependent on pH solution (the sorption value varies from max to min within interval 1.5-2.5 pH). Note that sorption max value in comparison with traditional sorbents (as silica gel, macro-porous glass) is shifted to acid media (comparing with pH ox serum albumin).The most probable explanation of these data is the fact that among widespread sorbents zeolites possess structures with the highest crystallinity of surface /8/. Indeed high crystallinity permits recharging of the surface within short interval of pH, and thus changing the sorption of charged protein globules. It should be also noted that concrete crystalline structure of zeolites (CaA and NaX) as well as nature of exchanged ion (Ca and Na) are not significant for protein sorp-

рбцию заряженных белковых глобул. Следует также отметить, что конкретная кристаллическая структура цеолитов (CaA и NaX), а также природа обменного иона (Ca и Na) не имеют существенного значения для сорбции белка. Рассматривая сорбцию белка на тех же гранулированных цеолитах со связующим (рис.3 в,г) можно видеть, что имеются существенные различия в характере сорбции. Так, если на гранулированном цеолите CaA сорбционное поведение БСА близко к микрокристаллическому цеолиту, то для гранулированного NaX наблюдается значительная сорбция в щелочной области. Здесь следует отметить, что связующее в образце CaA представляет собой чистый каолин, в то время как в образце NaX связующее содержит значительную примесь железа и других переходящих элементов.

Была изучена обратимость сорбции белка с поверхности цеолитов при различных условиях значения БСА. Данные приведены в таблице 2.

tion. Considering sorption on the same granulated zeolites with binder (fig.3, c), d) we can see considerable differences in sorption behaviour.

While sorption behaviour (ox serum albumin) on granulated zeolite CaA is approximately the same of that on microcrystalline zeolite, the sorption on granulated NaX is considerable in alkaline media. It should be noted, that in sample CaA, the binder is a pure kaolin, while in sample NaX the binder contains considerable impurities of iron and other transition elements.

Investigations involved the study of reversibility of protein sorption from zeolite surface under different conditions of ox serum albumin value.

Таблица 2. Десорбция БСА (в %) о поверхности различных типов цеолитов.

Условия десорбции	CaA	NaX	Чугуевский цеолит
Кислотная десорбция (pH=2.4)	31.4	17.6	4.79
Щелочная десорбция	73.2	73.2	67.0
Раствор ДДС (pH=7.0)	72.7	67.7	100.0

TABLE 2.Desorption of ox serum albumin (%) from surface of different types of zeolites.

Conditions of desorption	CaA	NaX	Chuguevskly zeollite
Acid desorption (pH=2.4)	31.4	17.6	4.79
Alcaline desorption	73.2	73.2	67.0
Solutio of dodecylsulphate (pH=7.0)	72.7	67.7	100.0

Согласно полученным данным при кислотной обработке поверхности, десорбция уменьшается с увеличением содержания примесей в цеолите, которые удерживают

According to data obtained from acid treatment of surface, desorption decreases with increase of impurities content in zeolite, which retains the part of protein. With alka-

часть белка. В присутствии щелочи десорбция практически не меняется. Наибольшая обратимость наблюдается в присутствии ДДС, который является поверхностноактивным веществом, вытесняющим БСА с поверхности цеолита.

На сорбцию БСА влияет размер зерна цеолита и скорость потока, наиболее ярко выражена эта тенденция для Чугуевского цеолита (рис.4).

line pre-sence, desorption is in fact the same.

The largest reversibility is observed in dodecylsulphate presence, which is a surface-active substance expelling ox serum albumen out of zeolite surface.

Sorption of ox serum albumin is influenced by zeolite grain size and flux velocity, this feature is most characteristic of Chuquevskiy zeolite.

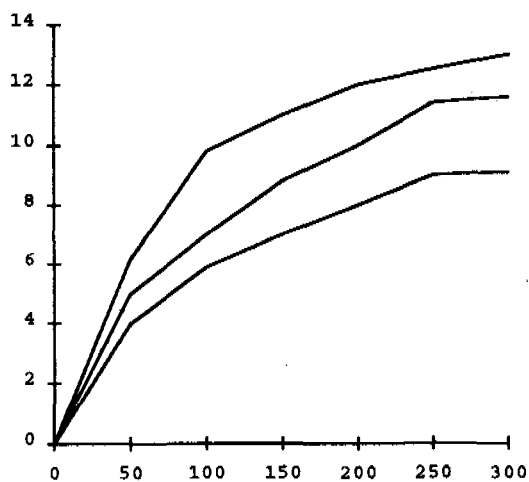


РИС.4. Выходные кривые БСА для Чугуевского цеолита (1,3) фракции $0,1 < d < 0,2$ (2) $0,3 < d < 0,5$ при скорости пропускания раствора: (1.2) - 0.5 см/с ; (3) - 1.0 см/с.

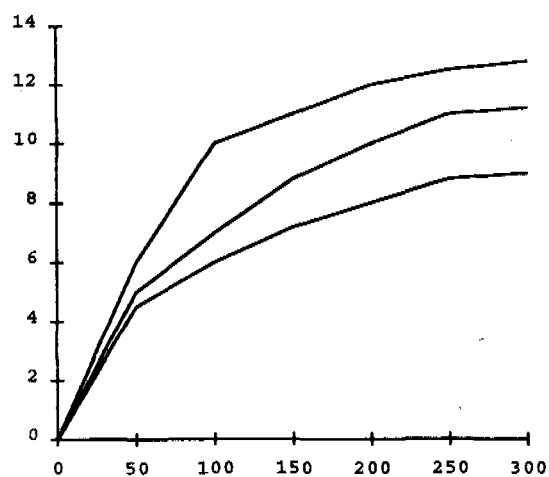


FIGURE 4. Diagrams of ox serum albumen for Chuquevskiy zeolite (1,3) fractions $0,1 < d < 0,2$, (2) $0,3 < d < 0,5$ with flux velocity: (1.2)-0.5 sm/s; (3)-1.0 sm/s.

С уменьшением размера частиц возрастает динамическая емкость. Данный эффект может иметь как чисто кинетический характер /9/, так и за счет поверхностного эффекта, описанного в работах /10/.

Данные сорбции рыбного белка в статическом режиме (модель сточных вод рыбокомбината) показывают, что с увеличением

With the decrease of particles size, the dynamic capacity increases. This effect can have purely kinetic character /9/ as well as can be a result of surface effect described in articles /10/.

The sorption of cod-liver oil in static mode of model waste waters of fish-

концентрации и времени контакта белка с Чугуевским цеолитом (0.1 d 0.3) начинает идти одновременно процесс десорбции (рис. 5).

processing factory shows, that with the increase of concentration and period of protein contact with Chuguevskiy zeolite (0.1 > d > 0.3), the sorption process starts simultaneously (fig.5).

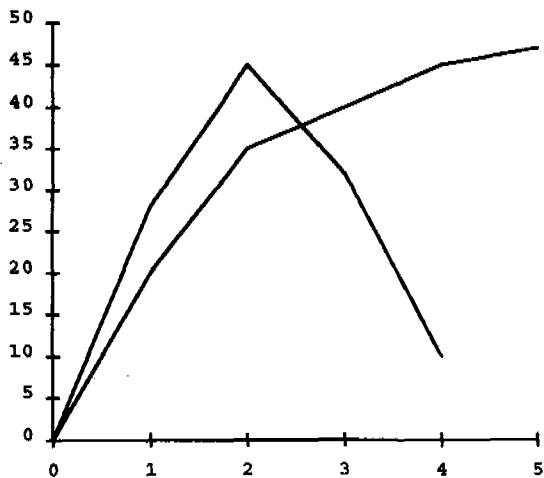
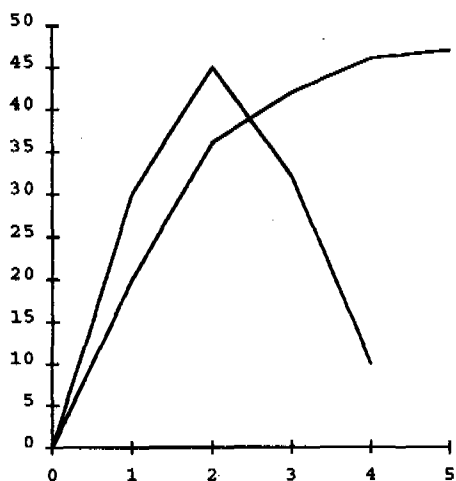


РИС.5. Изотермы адсорбции рыбного белка на Чугуевском цеолите:

- 1) в течении 30 мин.,
- 2) - в течении 60 мин.



FIRURE 5. Diagrams of cod-liver oil adsorption on Chuguevskiy zeolite:

- 1) during 30 min; 2) during 60 min.

Процесс десорбции, по-видимому, обусловлен структурной перестройкой белка со временем при его высоких концентрациях.

Evidently desorption process is caused by restructuring of protein in the course of time in case of its large concentrations.

Исследование динамики сорбции рыбного белка (рис.6) на чугуевском цеолите позволяет сделать вывод, что величина и характер сорбции рыбного белка определяется концентрацией раствора при всех равных условиях.

The study of dynamics of fish protein sorption (fig.6) on Chuguevskiy zeolite permits to conclude that volume and character of fish protein sorption is determined by solution concentration with all equal conditions.

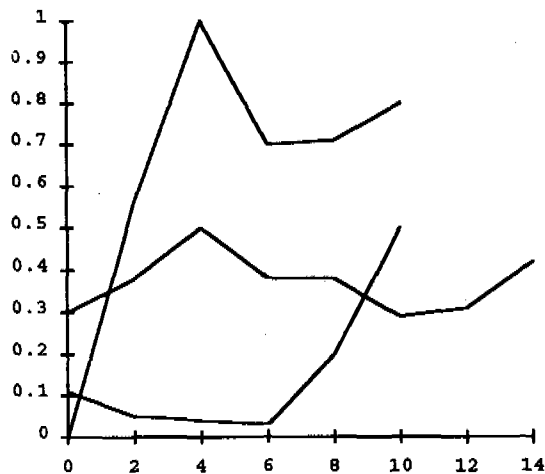


Рис.6. Зависимость величины равновесной концентрации от концентрации исходного раствора во времени

1) 2,2 мг/мл,
2) 1,35 мг/мл; 3) 1,1 мг/мл.

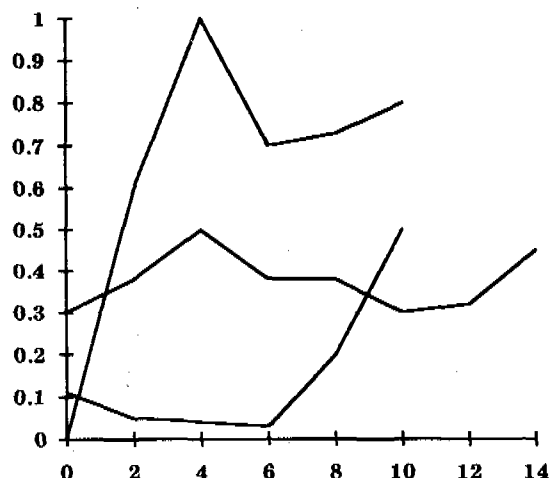


FIGURE 6. Time dependence of balanced concentration volume on initial solution concentration

1) 2.2 mg/ml,
2) 1.35 mg/ml,
3) 1.1 mg/ml.

Предельная концентрация рыбного белка для Чугуевского цеолита оказалась близкой 1.0 мг/мл, выше которой наблюдается проскок в первоначальный момент. При большой концентрации белка, по-видимому, сорбция протекает во вторичной пористости цеолита.

При исследовании сорбции липидов (рыбьего жира) на Чугуевском цеолите нами было показано (табл.3), что при малых концентрациях липидов в растворе сорбция достаточно слабо увеличивается с ростом концентрации эмульсии. Однако при концентрациях свыше 0.2 мг/мл наблюдается значительный рост сорбции жира.

Такой характер сорбции жира можно объяснить образованием мономолекулярной гидрофобной пленки при малых концентрациях эмульсии жира, что соответствует слабому изменению сорбции с концентрацией эмульсии. Однако при увеличении концентрации эмульсии увеличивается средний размер микрокапель жира, что

The limit concentration of fish protein for Chuguevskiy zeolite proved to be close to 1.0 mg / ml, beyond this retention is observed in the starting moment. With large protein concentration sorption probably occurs in secondary porosity of zeolite.

Studying the sorption of lipids (of cod-liver oil) on Chuguevskiy zeolite we observed (table 3) that with small lipid concentrations in solution, the sorption increases quite slowly (with growth of emulsion concentration). However when concentrations are above 0.2 mg/ml, considerable growth of oil sorption is observed.

This oil sorption feature can be explained by formation of monomolecular hydrophobic film in case of small concentrations of oil emulsion, which corresponds to weak change of sorption with emulsion concentration. However with increase of emulsion concentration, the average size of oil microdrops increases as well, which leads to filling the

приводит к объемному заполнению вторичной пористости жиром с последующим увеличением гидрофобного слоя жира, целиком покрывающего частицы сорбента.

volume of secondary porosity with oil, which is followed by the further increase of hydrophobic oil layer, fully covering the particles of sorbent.

Таблица 3. Зависимость адсорбции от концентрации рыбьего жира и степени помола цеолита.

№ пробы	Co	Cp	a	Зерн. фр, мм
1	0.020	0.010	0.20	1.0
2	0.052	0.025	0.54	
3	0.106	0.065	0.84	
4	0.218	0.080	0.76	
5	0.300	0.065	4.70	
6	0.354	0.115	4.70	
7	0.400	0.120	5.60	
1	0.206	0.095	2.22	0.25
2	0.304	0.150	3.08	
3	0.416	0.260	3.08	
4	0.512	0.180	6.64	

TABLE 3. The dependence of adsorption upon cod-liver concentration and zeolite grinding degree.

Sample number	Co	Cp	a	Grain fractions, mm
1	0.020	0.010	0.20	1.0
2	0.052	0.025	0.54	
3	0.106	0.065	0.84	
4	0.218	0.080	0.76	
5	0.300	0.065	4.70	
6	0.354	0.115	4.70	
7	0.400	0.120	5.60	
1	0.206	0.095	2.22	0.25
2	0.304	0.150	3.08	
3	0.416	0.260	3.08	
4	0.512	0.180	6.64	

Наблюдаемая зависимость сорбции от диаметра зерна сорбента (табл.3) не выходит за рамки обычных представлений, с увеличением поверхности сорбция жира возрастает. Исследование сорбции различных растворов не позволяет с достаточной достоверностью оценить сорбцию белка и жира из стоков рыбокомбината в реальных условиях. Нами были проделаны опыты по сорбции компонентов реальных стоков рыбокомбината Чугуевским

The dependence of sorption upon the diameter of sorbent grain (table 3) is traditional-the larger the surface, the higher the sorption of oil. Investigations on sorption of different solutions don't allow to estimate for sure the sorption of protein and oil from fish-processing factory waste waters in real conditions. We have made experiments on sorption of components of real fish-processing factory waste waters by Chuguevskiy zeolite ($d=0.25$ mm) in dynamic

цеолитом ($d = 0.25$) в динамических условиях. Величину сорбции всех компонентов определяли по изменению величины ХПК. Определение ХПК проводили по методу Кубеля /11/. Наблюдается проскок в первоначальный момент и полученные данные свидетельствуют, что величина сорбции отвечает максимальной величине сорбции белка в динамических условиях для модельного раствора с концентрацией 2.2 г/мл.

ЛИТЕРАТУРА

1. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М., Мир, 1976 - 781 с.
2. Хорунжина С.И., Сизова Л.С., Павская О.Е., Кардашова М.В. // Тез. докл. Всесоюзного совещ. Красноярск, 1988, с.313-314.
3. Ceramic T.C., Lukic T.M. J.Serb. Chem.Soc. 1989. t.54. n9-10-p.547-554
4. Pumezhshchikov A.E., Zhidomirov G.M. Event. Eur. Ed. Chim. Eng. Budapest, 1989. v.1. p92-97.
5. Церетели Б.С. // Матер. Всес. науч. конф. по добыче, перераб. и прим. прир. цеолитов. Тбилиси, 1989, с. 257-259.
6. Борисенко Г.И., Природ. цеол. Новосибирск, 1990, с.43-46.
7. Samanta A., Chatteroj D.K. // J. Colloid. and Jnt. Sci. 1987-v.116-n.1- p.113-156.
8. Norde W., Luklma J. // J. Colloid. and Jnt. Sci. -1979. v71. p.350.
9. Катушкина Н.В., Белаш О.И., Лебедев Ю.Я., Борисова Н.В., Коликов В.М. // Коллоидный журнал, 1990 т.52, - N5, - с.978-981.
10. Гуменюк В.А., Гунько В.М., Богомов В.И., Бакай З.А., Чуйко А.А. // Ж. Физ. хим. - 1991. Т.65, N 7, с.1851-1856.
11. Лурье Ю.Ю. Унифицированные методы анализа вод // М. Химия, 1971. - 375 с.

conditions. The sorption volume of all components was determined by the change of chemical oxygen consumption value. Chemical oxygen consumption was defined according to method of Cubel /11/. In the starting moment the retention is observed, and obtained data justify that sorption volume corresponds to max value of protein sorption in dynamic conditions for model solution with concentration 2.2 g/ml.

REFERENCES

1. Brek D. Zeolite molecular sieves. Moscow, Mir (1976) p.781
2. Khorounzhina S.I., Sizova L.S., Pavskaya O.E., Kardashova M.V. Theses of All-Union Conference. Krasnoyarsk (1988) pp.313-314.
3. Ceramic T.C., Lukic T.M. J.Serb. Chem.Soc. (1989) v.54 N9-10, pp.547-554
4. Pumezhshchikov A.E., Zhidomirov G.M. Event Eur. Ed. Chem. Eng. Budapest (1989) v.1 pp.92-97.
5. Tsereteli B.S. Theses of All-Union Scientific Conf. on extraction, processing and application of natural zeolites. Tbilissi. (1989) pp.257-259.
6. Borissenko G.I. Natural zeolites. Novosibirsk (1990) pp.43-46.
7. Samanta A., Chatteroj D.K. Colloid. and Int. Sci. (1987) v.116 N1 pp.113-156.
8. Norde W., Luklma I. Int. Colloid. and Int. Sci. (1979) v.71 p.350.
9. Katoushkina N.V., Belash O.I., Lebedev U.Y., Borissova N.V., Colikov V.M. Colloid. journal (1990) v.52 N5 pp.978-981.
10. Goumenyuk V.A., Gouunko V.M., Bogomoz V.I., Bakai E.A., Chouiko A.A. Physical chemistry (1991) v.65 N7 pp.1851-1856.
11. Lourie U.U. Consistent methods of waters analysis. Moscow. Chemistry. (1971) p.375.

ГЛУБОКАЯ ОЧИСТКА КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ СТОЧНЫХ ВОД

Швецов В.Н., д.т.н., профессор (НИИ ВОДГЕО)

С концентрированными сточными водами предприятий агропромышленного комплекса, легкой и пищевой промышленности сбрасывается до 30 % всей массы загрязнений, поступающих в системы водоотведения России. Наиболее перспективными методами очистки этой категории сточных вод являются биологические, возможности которых еще далеко не исчерпаны.

На современном уровне развития биотехнологии наиболее перспективным направлением совершенствования количественных и качественных характеристик очистных сооружений является созданием многоступенчатых схем биологической очистки с оптимальным сочетанием различных типов анаэробных и аэробных биоценозов, а также использование микроорганизмов, иммобилизованных на поверхности сорбентов и других носителей.

НИИ ВОДГЕО проведены обширные исследования по разработке многоступенчатых схем биологической очистки с использованием в качестве теоретической основы уравнений ферментативной кинетики, которые имеют общий характер и дают возможность описать кинетику биохимической деструкции загрязнений сточных вод и их отдельных компонентов в аэробных и анаэробных условиях.

Показано, что при полной биологической очистке концентрированных сточных вод с БПК < 4000 мг/л рациональны схемы, включающие анаэробное сбраживание до конечной БПК 1000 - 2000 мг/л и стадию очистки в двухступенчатых аэротенках с промежуточным илоотделителем. Эти схемы применимы для очистки сточных вод фабрик первичной обработки шерсти, промышленных свиноккомплексов, дрожжевых заводов и др. Двухступенчатые схемы с аэротенками рациональны при БПК исходной воды 400 - 4000 мг/л, например для очистки сточных вод картонно-бумажных комбинатов, текстильных предприятий, предприятий по переработке картофеля и др.

Для сточных вод, содержащих соединения азота целесообразно применение схем очистки в аэротенках с анаэробной и аэробной зонами и циркуляцией иловой смеси между ними, которые обеспечивают параллельное удаление органических загрязнений и соединений азота до нормативов ПДК. В каждом конкретном случае целесообразность применения той или иной схемы и их параметры должны определяться на основе технико-экономических оптимизационных расчетов. Для этих расчетов следует применять уравнения ферментативной кинетики, константы которых устанавливаются экспериментально. При оптимизации многоступенчатых схем варьируются концентрации активного ила и степень очистки на каждой ступени по обобщенным показателям и по отдельным компонентам.

Для глубокой доочистки сточных вод после полной биологической очистки целесообразно применение принципиально нового процесса - биосорбции, процесса. Разработанные НИИ ВОДГЕО новые сооружения - биосорберы с псевдооживленным и плотным слоями сорбента, основанные на совмещении в пространстве и во времени процессов адсорбции загрязнений, их биологического окисления микроорганизмами и их экзоферментами (биорегенерация) и удаление взвешенных веществ, обеспечивает непрерывную очистку сточных вод от биорезистентных и биоразлагаемых органических загрязнений сточных вод и исключает необходимость термической регенерации активированного угля. Биосорберы эффективны для глубокой очистки и доочистки сточных вод от СПАВ, нефтепродуктов, соединений азота, сернистых соединений, красителей и других трудноокисляемых и биорезистентных соединений, определяющих остаточную ХПК и цветность сточных вод. Разработана концептуальная математическая модель, описывающая процессы, протекающие в биосорберах. Новые технологические схемы и конструкции биосорберов испытаны в опытно-промышленных и промышленных условиях и по своим характеристикам существенно превосходят известные отечественные и зарубежные аналоги. Их новизна подтверждена рядом патентов.

БОТАНИЧЕСКАЯ ПЛОЩАДКА – НОВОЕ
БИОИНЖЕНЕРНОЕ СООРУЖЕНИЕ ДЛЯ
ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

*Эйно́р Л.О.,
Доктор биологических наук,
Институт водных проблем
Российской академии наук.*

Под ботаническими площадками автор понимает широкий спектр водотоков, заросших макрофитами естественным путем или высаженных в них искусственно. Как правило, это болотистые участки с замедленными скоростями течения воды на пути к водному объекту. Мы классифицировали несколько типов ботанических площадок, которые обсуждаются в докладе.

От естественных зарослей болотной растительности с большей или меньшей проточностью ботанические площадки отличаются вмешательством человека в естественно развивающиеся процессы метаболизма попаданием хозяйственно-бытовых стоков, спуском в них вод, различающихся по степени загрязненности.

Широкий спектр водоохраных объектов в водосборе, объединенных общим термином «ботаническая площадка», требует рассмотрения в них качественных процессов изменения параметров воды, так и получения количественных характеристик, которые позволили бы планировать размещение ботанических площадок там, где это необходимо и создавать их с максимальной эффективностью круг-годового функционирования.

THE BOTANICAL PLOT – A NEW
BIOENGINEERING STRUCTURE FOR
TREATMENT OF WASTWATERS

*Einor L.O.,
The Head of Laboratory of Water
Ecosystems of Water Problems Institute
of the Russian Academy of Sciences.*

By botanical plots the author means a broad spectrum of streams overgrown by macrophytes naturally or artificially planted in them. As a rule, these are marshy stretches with slow current velocities of the water on the path to water objects. We are classified some types of botanical plots, which would be discussed. The botanical plots differ from natural beds of marsh vegetation with greater or less flowage by human intervention into the naturally developing processes of metabolism, and by the disposal in them of waters differing in degree of pollution.

There is the task of studying of the broad spectrum of water-protection objects on a drainage basin, which are united by the general term «botanical plot» requires examining both of the qualitative processes of a change in the water parameters occurring in them and obtaining quantitative characteristics which would make it possible to plan the disposition of botanical plots where this is necessary and to create them with maximum efficiency of year-round functioning.

In our opinion, the highest level of organization of botanical plot is, obviously, its construction on a specially allotted area with the creation of necessary directed slope for the flow of water and prevention of its stagnation with spreading of the flow over the entire width of the plot. By placing pebbles, rubble or other chemical inert material on the impervious ground or on a special impermeable film on the bed of the botanical plot, rhizome layer with

По нашему мнению, наивысшим уровнем организации ботанической площадки является, очевидно, ее сооружение на специально отведенном участке местности с созданием необходимого направленного уклона для потока воды и предупреждение ее застоя, с распластыванием потока на всю ширину площадки. Путем рыхлой укладки на ложе ботанической площадки гальки, щебенки или другого химически инертного материала на водоупорный грунт или специальную водонепроницаемую пленку и укладки корневищного грунта с зачатками выбранных видов гелофитов сверху достигается фильтрация жидкости в двух горизонтах: верхнем, аэробном, в горизонте корнеобитания гелофитов и сопутствующей микрофлоры и в нижнем горизонте поселения на твердых, рыхло уложенных субстратах анаэробных микроорганизмов. Водообмен между горизонтами обеспечивается перемешиванием поднимающимися снизу газами и опускающимися мелкими частицами. Эффективная очистка сточных вод достигается хорошо сбалансированным взаимодействием всех компонентов биоты, саморазвивающихся внутри ботанической площадки, образующей единый

turions in upper layer filtration of the liquid in two horizons is achieved: in the upper aerobic horizon, in the zone of the roots of the helophytes and accompanying microflora, and in the lower horizon of the colonization of anaerobic microorganisms on the solid, loosely placed substrates. Water exchange between horizons is provided by mixing of the rising gases and descent of small particles.

Effective polishing of wastewaters is achieved by well-balanced interaction of all member of biota, which gradually selfdeveloped on the botanical plot, and which create a single hydrobiocenose. The efficiency of polishing is determined from the water-quality parameters being checked at outlet of botanical plot.

биоценоз. Эффективность очистки определяется по контролируемым параметрам качества воды на выходе ботанической площадки.

НЕПРЕРЫВНЫЙ КОНТРОЛЬ СТОЧНЫХ ВОД ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ

*Щербаков Борис Яковлевич, старший
научный сотрудник ВНИИ неорганических
материалов имени академика А.А.Бочвара*

Одна из основных причин интенсивного загрязнения окружающей среды это отсутствие непрерывного контроля всех потоков сточных вод, что позволяет сбрасывать опасные отходы в реки безнаказанно. Нами сконструирован автономный механический проботборник "ЩЕМ-3" для автоматического непрерывного круглосуточного отбора проб сточной воды в 2 усреднительные емкости в колодцах самотечной канализации. Он также позволяет периодически оценивать расход контролируемой сточной воды. Прибор работоспособен в условиях высокой влажности, химической агрессивности и взрывоопасности среды. Чтобы удовлетворить растущий спрос на проботборник-расходомер, мы предлагаем лицензии на серийное изготовление "ЩЕМ-3" с предоставлением всей необходимой технической документации.

CONTINUOUS CONTROL OF INDUSTRIAL SEWAGE

*Shcherbakov Boris Yakovlevich
Senior researcher,
A.Bochvar All-Russia Scientific Research Insti-
tute of Inorganic Materials*

One of the main reasons of intense contamination of environment is no continuous control of all sewage streams, which allows discharge of dangerous waste into rivers unpunished. We have designed an independent mechanically operated sampler "ЩЕМ-3" for automatic continuous all-day-round sampling of sewage into 2 averaging tanks in wells of gravity-flow sewerage system. It also allows a periodic estimation of controlled sewage flow rate. The device is serviceable under conditions of high humidity, chemical aggressiveness and highly explosive medium.

In order to satisfy an increasing demand for the sampler-flowmeter, we offer licences for a large-scale production of "ЩЕМ-3" and all necessary technical documentation.