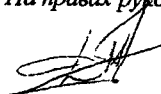


На правах рукописи



ПРИХОДЧЕНКО Дмитрий Иванович

**УЛУЧШЕНИЕ ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ОБСТАНОВКИ ГОРОДСКИХ
ТЕРРИТОРИЙ ПОСРЕДСТВОМ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ОЧИСТКИ
ФОСФАТСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД**

Специальность 25.00.36 – Геоэкология

**05.23.04 – Водоснабжение, канализация, строительные системы охраны
водных ресурсов**

АВТОРЕФЕРАТ

**Диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Волгоград, 2005

Работа выполнена в Волгоградском государственном архитектурно-строительном университете

Научный руководитель – доктор геолого-минералогических наук,
профессор Шубин Михаил Алексеевич

Официальные оппоненты – доктор технических наук, профессор
Голованчиков Александр Борисович
кандидат технических наук, доцент
Шибитов Николай Степанович

Ведущая организация – Южно-Российский государственный технический
университет (Новочеркасский политехнический
институт)

Защита состоится 20 января 2006 г. в 13 часов на заседании
диссертационного совета Д 212.026.01 при Волгоградском государственном
архитектурно-строительном университете по адресу:

400074, Волгоград, ул. Академическая, 1

Факс: (8442) 97-49-33

E-mail: postmaster@vgasa.ru

Автореферат разослан 19 декабря 2005 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор технических наук



Л.В.Кукса

2006 А

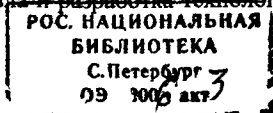
52

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Волгоградская область является крупнейшим промышленным районом Южного федерального округа Российской Федерации. Здесь сконцентрированы предприятия-гиганты различных отраслей промышленности: химической (ОАО «Химпром», ОАО «Каустик» и др.), нефтехимической (ОАО «Лукойл-Волгограднефтепереработка»), машиностроительной (ОАО «Тракторный завод», ОАО «Судостроительный завод» и др.), металлургической (ОАО «Красный октябрь») и других видов производства. Построенные в начале прошлого века и восстановленные после Великой Отечественной войны предприятия не отвечают современным требованиям экологической безопасности. Оборудование многих производств, как и системы защиты окружающей природной среды, морально и физически устарели, в результате чего опасные соединения поступают в водоемы, почву, воздух и подземные водоисточники, т.е. происходят техногенные изменения геоэкологических условий территории. Особенно ярко выделяется район южного промышленного узла, где расположены пруды-накопители и пруды-испарители крупных химических предприятий (ОАО «Химпром», ОАО «Каустик» и др.), ликвидация которых на данном этапе означает полную или частичную остановку производств.

В условиях широкого проявления на данной территории факторов изменения геоэкологической обстановки, связанных с эксплуатацией прудов-накопителей, большое значение приобретает не только изучение экологических последствий таких изменений и мониторинг геоэкологических систем, но и снижение нагрузки на природные системы путем утилизации стоков, содержащих сложные органические соединения ксенобиотического ряда.

Основной целью работы является изучение антропогенного воздействия сложных фосфаторганических соединений на геоэкологическую обстановку территории южного промышленного узла и разработка технологии их утилизации.



В соответствии с основной целью работы автором решались следующие задачи:

- ❖ Анализ геоэкологических условий территории южного промышленного узла;
- ❖ Изучение факторов изменения химического состава поверхностных и подземных вод, донных отложений прудов-накопителей, почв;
- ❖ Характеристика объекта техногенного загрязнения сложными фосфаторганическими соединениями и их воздействия на экологическое состояние территории;
- ❖ Исследование влияния фосфаторганических соединений на подземные водные объекты, используемые для питьевого водоснабжения, и здоровье человека;
- ❖ Анализ и оценка методов утилизации сложных фосфаторганических соединений ксенобиотического характера;
- ❖ Проведение опытно-экспериментальных работ по утилизации сложных фосфаторганических соединений;
- ❖ Разработка технологии утилизации сложных фосфаторганических соединений.

Научная новизна:

- ❖ Выявлены геоэкологические особенности территории южного промышленного узла;
- ❖ Установлены факторы изменения гидрохимических условий территории;
- ❖ Впервые выполнена оценка влияния сложных фосфаторганических соединений на геоэкологическую обстановку территории;
- ❖ Разработана методика опытно-экспериментальных исследований по микробиологической утилизации сложных фосфаторганических соединений, показавшая перспективность метода;
- ❖ Разработана технология утилизации сложных фосфаторганических соединений.

На защиту выносятся:

- ❖ Условия и факторы техногенных изменений геоэкологической обстановки территории южного промышленного узла;
- ❖ Результаты исследования влияния сложных фосфаторганических соединений на геоэкологическое состояние исследуемой территории;
- ❖ Оценка существующих технических средств и методов утилизации органических токсикантов;
- ❖ Результаты опытно-экспериментальных исследований по утилизации сложных фосфаторганических соединений;
- ❖ Технология утилизации сложных фосфаторганических соединений.

Практические результаты работы могут быть применены для:

- ❖ Реализации проектов по охране и рациональному использованию природных ресурсов в зоне техногенного загрязнения;
- ❖ Разработки мероприятий по полной утилизации сложных фосфаторганических соединений.

Представленные в диссертации материалы используются при разработке программ геоэкологического мониторинга на территории южной промышленной зоны и при утилизации ксенобиотических фосфаторганических соединений. Кроме того, теоретические и практические положения работы могут быть использованы в учебных курсах дисциплин «Геоэкология», «Охрана окружающей среды», «Утилизация токсичных соединений химических производств», «Замкнутые системы водоснабжения промышленных предприятий».

Достоверность представленных в работе положений, результатов и выводов подтверждается наличием обширного фактического материала экспериментальных и лабораторных исследований, проведенных по аттестованным методикам, а также результатами регионального и ведомственного геоэкологического мониторинга.

Изученность и фактический материал. Диссертационная работа выполнена с учетом теоретических положений по очистке воды от соединений

фосфора, разработанных С.В. Яковлевым, Ю.В. Вороновым, Я.А. Карелиным, М.И. Алексеевым, Б.Г. Мишуковым, Т.А. Будыкиной, Д.А. Данилович, Ф.А. Дайненко, М.Г. Журбой, В.А. Загорским, Н.А. Залетовой, Б.С. Ксенофонтовым, Н.И. Куликовым, Н.А. Лукиных, Э.С. Разумовским, Н.С. Серпокрыловым, Е.В. Вильсон, В.А. Куделич, Л.Ю. Черниковой, Б.Н. Фрогом, А.П. Левченко, М. Хенце и др., по утилизации токсичных промышленных соединений – П.И. Гвоздяком, О.Ф. Удиловой, В.В. Лубенец, Л.И. Глоба, Г.Н. Дмитриенко, Н.В. Воронович, И.А. Дунайцевым, Г.И. Азбаровым, Н.Г. Ковалевой, В.Г. Ковалевым и др., по иммобилизации микроорганизмов – Е.И. Андреюк, С.В. Яновер, Ж.П. Коптевой, А.Ю. Арибасовой, К.А. Кощеенко, А.А. Артемовой, М.И. Волошенко, П.И. Гвоздяком, Л.И. Глоба, Э.К. Голубовской, Н.С. Жмур, Н.С. Егоровым, Н.С. Ландау, Д.Г. Звягинцевым, Л.П. Истомино, И.В. Науменко, Т.А. Карюхиной, И.Н. Чурбановой, Ю.Ф. Колесовым, А.А. Эннан, Н.И. Куликовым, Г.Н. Никовской, А.С. Гордиенко и др., а также ряда зарубежных авторов – Cabral J.M., Novais J.M., Chien W.K., Keenan J.D., Mono J., Mozes N., Rouxhet P.G., Rosenberg M., White D.C. и др.

Работа выполнена на основе исследований автора, проведенных во время обучения в аспирантуре на кафедре «Водоснабжения и водной экологии» ВолгГАСУ. В работе были использованы обширный литературный и фондовый материал геофизических, гидрогеологических, гидрохимических, микробиологических и других исследований институтов Гидропроект, Ростовводоканалпроект, ВНИИ ВОДГЕО, Коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского, Волгоградского отделения РЭА, филиалов ОАО «Российские коммунальные системы» (Москвы, Санкт-Петербурга, Саратова, Нижнего Новгорода и др.) а также данные лабораторного изучения почв, подземных и сточных вод и донных отложений прудов-накопителей ОАО «Каустик» и ОАО «Химпром».

Апробация работы. Результаты работы были представлены на конференциях: «VIII и IX региональная конференция молодых исследователей

Волгоградской области» (Волгоград 2003, 2004г.), VI и VII международная научно-практическая конференция «Водоснабжение и водоотведение: качество и эффективность» (Кемерово 2003, 2004г.), IV международная научно-техническая конференция «Надежность и долговечность строительных материалов, конструкций и оснований фундаментов», «Ежегодная научно-практическая конференция профессорско-преподавательского состава» (Волгоград 2004, 2005 г.), «Вестник ВолгГАСУ» №3(10) (Волгоград 2004 г.).

Публикации. Основные результаты диссертации опубликованы в 6 работах.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, общим объемом 133 страницы, включает 17 таблиц, 25 рисунков и список литературы из 138 наименований.

ГЛАВА 1. ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ТЕРРИТОРИИ ЮЖНОЙ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЗОНЫ Г. ВОЛГОГРАДА

Положение территории южной промышленной зоны на юго-востоке Русской равнины и значительная удаленность от Атлантического океана обуславливают континентальность климата, возрастающую в восточном и юго-восточном направлениях, что выражается в увеличении годовых амплитуд, среднемесячных температур и уменьшении количества осадков.

Климатические условия территории характеризуются большими ресурсами тепла, резким недостатком осадков, сильной засушливостью, особенно в летний период.

В орографическом отношении исследуемая территория является местом сочленения трех крупных структур: Приволжской и Ергенинской возвышенностей и Прикаспийской низменности. Сарпинская низменность является частью Прикаспийской низменности и представляет собой плоскую равнину с цепочкой Сарпинских озер вдоль восточного склона Ергеней и обширных по площади лиманов на остальной территории. Основной чертой орографии изучаемой территории является ее равнинность. Это система равнин различ-

ных высот, ступенчато сменяющих друг друга с севера на юг и с запада на восток.

Гидросеть представлена р. Волгой, каналами Светлоярской и Райгородской оросительной систем, цепью Сарпинских озер (оз. Сарпа, Цаца, Барманцак) и лиманами южной части района.

Геологический разрез района представлен отложениями палеогена, неогена и породами четвертичного возраста.

Гидрогеологические условия исследуемой территории довольно сложные, что обусловлено структурно-тектоническими особенностями, литолого-фациальной изменчивостью пород, климатическими условиями. Гидрогеологический разрез исследуемой территории представлен водоносными горизонтами: четвертичных, озерно-аллювиальных, нижнехвалынских, ательских и хазарских отложений. Водоносный горизонт хазарских отложений распространен в пределах морской аккумулятивной равнины. Это наиболее водообильный и широко распространенный водоносный горизонт, который используется для питьевого водоснабжения ряда населенных пунктов рассматриваемой территории.

В пределах Сарпинской низменности защищенность грунтовых вод, в зависимости от состава и мощности перекрывающих отложений, изменяется от I до V категории.

Нахождение в южной промышленной зоне сети гидротехнических сооружений, состоящих из прудов-накопителей и прудов-испарителей биологически очищенных сточных вод, в составе которых находятся сложные, в том числе и фосфаторганические, ксенобиотические соединения обусловили техногенные изменения геологической среды. Сюда можно отнести влияние сложных фосфаторганических соединений на почвы, поверхностные и подземные воды.

Пруды-накопители и пруды-испарители сточных вод и отходов промышленных предприятий были построены на рубеже 60-70-х годов и рассчи-

тывались как временное решение проблемы утилизации различных химических соединений, сброс которых в водоемы любого назначения не допускался. Пруды-накопители, при условии сброса в них биологически очищенной воды (условно чистой) или неочищенной, стали самостоятельными водными системами с развитием флоры и фауны. Пруды, тем не менее, служат источником дополнительного загрязнения окружающей среды, в связи, с чем необходимо проводить оценку влияния этого фактора на жизнь и здоровье населения г. Волгограда.

К основным экологическим факторам, определяющим условия существования микро- и макроорганизмов в биологических прудах, относятся количество и качество поступающих загрязнений, кислородный режим прудов, климатические условия.

Под влиянием этих факторов формируется биоценоз пруда. Химические соединения, поступающие в водоем, вызывают его первичное загрязнение, а прямое усвоение высокомолекулярных и стойких к окислению органических соединений, поступающих со сточными водами, практически невозможно. Для деструкции подобных соединений необходимо создавать специальные условия для развития специфических микроорганизмов-деструкторов для каждого вида сложных органических химических загрязнителей.

Загрязнение фосфатами почв наблюдается только в результате хозяйственной деятельности человека, за счет внесения фосфатных удобрений.

Из поверхностных источников наиболее близко к прудам-накопителям и прудам-испарителям находится цепь Сарпинских озер, большая часть которых расположена на территории Калмыкии, в пределах Волгоградской области находятся два – Сарпа и Цаца. В водах озера Сарпа концентрация фосфатов составляет $0,25 \text{ мг/дм}^3$, что в 1,25 раза выше ПДК для рыбохозяйственных водоемов второй категории.

Наиболее крупный водный объект - р. Волга - относится к первой категории рыбохозяйственного водопользования. Поступление сложных фосфа-

торганических соединений в Волгу возможно в связи с аварийными ситуациями, а также с подземными водами. Кроме прудов-накопителей ОАО «Каустик», ОАО «Химпром», ОАО «Лукойл-Волгограднефтепереработка» и ТЭЦ-3, влияние оказывает пруд-накопитель ОАО «Химпром», ранее называемый «Белое море», который в настоящее время засыпан твердыми отходами строительства и химического производства. Природная защищенность грунтовых вод от загрязнения в пределах поймы соответствует I категории, т.е. они практически не защищены от загрязнения. Подземные воды рядом с накопителем оцениваются как опасные по содержанию трибутилфосфата (ТБФ) и сумме фосфорсодержащих соединений (10-100 ПДК). Даже в скважинах на берегу Волги загрязнение трибутилфосфатом оценивается как опасное.

В 1996 г. были проведены исследования донных отложений прудов-накопителей и прудов-испарителей ОАО «Каустик» и ОАО «Химпром» на содержание токсинов-ксенобиотиков (табл. 1).

Т а б л и ц а 1

Количество органических соединений в пробе седиментов

№ п/п	Соединение	Количество мкг/кг
1.	Бис(2-этилгексил)фталат	669,5
2.	Дибутилфталат	577,9
3.	3-Метилфенол	112,6
4.	Нафталин	14,2
5.	Сера	1109,0
6.	Трибутилфосфат	856,4
7.	Трис(2-этилгексил)фосфат	4384,0
8.	Трихлорфенол	66,4
9.	Фенол	28,8

Присутствие трибутилфосфата в количестве 856,4 мкг/кг показывает, что данное соединение не утилизируется ни на биологических очистных сооружениях ОАО «Каустик», ни в самих прудах, а лишь накапливается. Необходимо также заметить, что в результате сложных биохимических реакций появляются новые соединения, в том числе сложные органические, которые

местная промышленность не производит, (Трис(2-этилгексил)фосфат - 4384,0 мкг/кг) и которые могут обладать еще более выраженными токсическими свойствами. Накопление в донных отложениях прудов-накопителей сложных фосфаторганических соединений негативно влияет на геоэкологическую обстановку территории, флору и фауну искусственного водоема, на процессы самоочистки, включая поступление ксенобиотиков в подземные водоносные горизонты.

Поскольку водоносный горизонт хазарских отложений в данном районе является первым от поверхности эксплуатируемым для хозяйственно-питьевых целей горизонтом, то именно для него проводится гидрогеохимический мониторинг. Положение уровня грунтовых вод достаточно четко фиксирует уклон потока подземных вод в сторону р. Волги. Определено влияние прудов-накопителей на химический состав хазарского водоносного горизонта. Так в наблюдательной скв. №105, близко расположенной к грязной секции №2 (бывший накопитель ВПО «Химпром»), в 2003 г. определено превышение ПДК по фосфатам в 1,29 раз. Однако и стоки чистой секции №1 оказывают влияние на подземные воды. По данным многолетних наблюдений по скв. №201, наиболее близко расположенной к секции №1, отмечается превышение ПДК по фосфатам в 2000-2001 и 2004 гг. Сравнение химического состава подземных вод проводится в соотношении с ПДК для водных объектов хозяйственно-питьевого назначения, поскольку хазарский водоносный горизонт используется для водоснабжения отдельных населенных пунктов (Дубовый Овраг, Трудолюбие и др.). Следует заметить, однако, что в районе прудов-накопителей и прудов-испарителей водозаборные сооружения в хазарском горизонте отсутствуют, а ближайшая водозаборная скважина №102 в пос. Дубовый Овраг, имеющая радиус откачки не более 200 м, расположена на расстоянии 10 км от ближайшего пруда. Здесь концентрация фосфатов в подземных водах не превышает нормативных значений ПДК, за исключением 1993 и 1995 гг., которые связаны, вероятно, с аварийными сбросами в грязную секцию №2 пруда-накопителя сточных вод.

ГЛАВА 2. ТЕХНОЛОГИИ УТИЛИЗАЦИИ СЛОЖНЫХ ФОСФАТОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Производством сложных фосфаторганических соединений, таких как трибутилфосфат ТБФ (применяется как экстрагент редкоземельных металлов), дибутилфенилфосфат ДБФФ (производство негорючих гидравлических жидкостей), трикрезилфосфат ТКФ (производство кабельного пластификата, лаков и красок), занимается ОАО «Химпром». Эти соединения относятся ко II классу опасности. Симптомы отравления данными соединениями идентичны для неорганических соединений фосфора, но протекают намного тяжелее, вплоть до летального исхода. На ОАО «Химпром» отсутствует локальная очистка данных соединений. Сточные воды смешиваются с общим стоком ОАО «Химпром» и поступают на биологические очистные сооружения ОАО «Каустик», технология которых не предусматривает утилизацию токсичных органических соединений, в том числе фосфаторганических.

Основным мероприятием по снижению воздействия сложных фосфаторганических соединений на геэкологическую обстановку является создание таких систем производства или очистки, при которых поступление сложных фосфаторганических соединений в природную среду будет исключено.

Литературные данные довольно широко освещают вопрос утилизации неорганических соединений фосфора, однако вопрос утилизации органических фосфатсоединений практически не освещен. Фосфаты удаляются химическими (реагентный), физико-химическими (наложение магнитного поля, адсорбционный, электро-коагуляционный, флотационный и кристаллизационным), биологическим и комбинированным методами. Анализ литературных данных показал, что из существующих методов утилизация фосфаторганических соединений на практике возможно применение реагентного или биологического методов и их комбинация. Применение реагентного метода сопрягается с дополнительными экономическими затратами на устройство громоздкого реагентного хозяйства, доставку реагента и его перерасход, а также с трудоемким процессом утилизации образующегося осадка, который

чаще всего складывается на иловых площадках. Биологический метод очистки сточных вод от органических соединений фосфора является наиболее экономически целесообразным и экологически безопасным, а в ряде случаев, единственно возможным, при этом необходимо последовательно включить и совместить процессы анаэробной и аэробной очистки, что и легло в основу разрабатываемой технологии утилизации сложных фосфаторганических соединений на анаэробно-аэробном биофильтре.

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИИ УТИЛИЗАЦИИ СЛОЖНЫХ ФОСФАТОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В исследованиях была поставлена задача подбора технологических условий создания микрофлоры микроорганизмов-деструкторов, осуществляющих биотрансформацию ксенобиотиков ДБФФ, ТБФ и ТКФ на простые органические и неорганические вещества и последующую полную их утилизацию. Эта задача может быть реализована в биореакторе с прикрепленной на биоположительной загрузке микрофлорой и проточной фильтрацией поступающих сточных вод.

Основываясь на закономерностях окислительно-восстановительных процессов с участием ферментов бактериальных клеток и исходя из того, что первоначальная стадия процесса деструкции, в основном, осуществляется анаэробными дегидрогеназами, для проведения эксперимента была выбрана анаэробно-аэробная модель биофильтра (открытый биофильтр без искусственной подачи воздуха). Наиболее важными факторами, влияющими на развитие и жизнеспособность микрофлоры активного ила, а также качество биологической деструкции фосфаторганических соединений, являются: температура очищаемой воды, наличие питательных веществ, значения рН, соотношение биогенных элементов, присутствие в воде токсинов, концентрация

растворенного кислорода, материал загрузки биореактора, возраст активного ила, время нахождения воды в биореакторе и др.

Бактерии-минерализаторы фосфора в большинстве представлены гетеротрофами (*Bacterium*, *Pseudomonas*, *Mycobacterium*), и в связи с этим наиболее приемлемым донором электронов являются органические соединения, что как нельзя лучше соответствует их использованию для деструкции сложных фосфаторганических соединений. Эти микроорганизмы склонны к иммобилизации к носителю, поэтому выбор материала биозагрузки оказывает решающее воздействие на эффективность очистки в целом.

Для проведения работ в качестве носителей микроорганизмов были выбраны наиболее доступные и простые в эксплуатации материалы с необходимыми физико-химическими характеристиками: высокой механической прочностью, незначительной истираемостью, биологической и химической устойчивостью. При проведении экспериментальных работ использовались два вида биозагрузки. Биозагрузка I – гравий керамзитовый (фракция 10-20 мм) по ГОСТ 9757-90. Изготовитель «Промстройкомплекс» (ПСК), г. Волгоград. Керамзит – объемная загрузка, плотностью 500-1500 кг/м³, пористостью 40-50%. Он характеризуется микроячейной структурой поверхности, которая создает удельную поверхность прикрепления, значительно превышающую геометрические размеры элементов носителя, т.е. формирует развитую площадь прикрепления микрофлоры. Биозагрузка II – полотно нетканое иглопробивное фильтровальное. Артикул ИФ-1-5Т или ТУ 8388-001-114996667755-98. Поставщик: ТОО «Техинком» г. Москва, ОАО «Термопласт» г. Таганрог. Обладает развитой волокнистой структурой поверхности.

Схема экспериментальной стендовой установки очистки сточных вод представлена на рис.1. Экспериментальная установка состоит из двух моделей: модель I – биозагрузка керамзитом, модель II – биозагрузка фильтровальным полотном. В опытные модели биореакторов рабочим объемом 2 дм³, представляющих собой колонки с открытым верхом с размещенными в них биологическими носителями, загружался активный ил из действующих аэро-

тенков БОС ОАО «Каустик» с целью получения специфической микрофлоры.

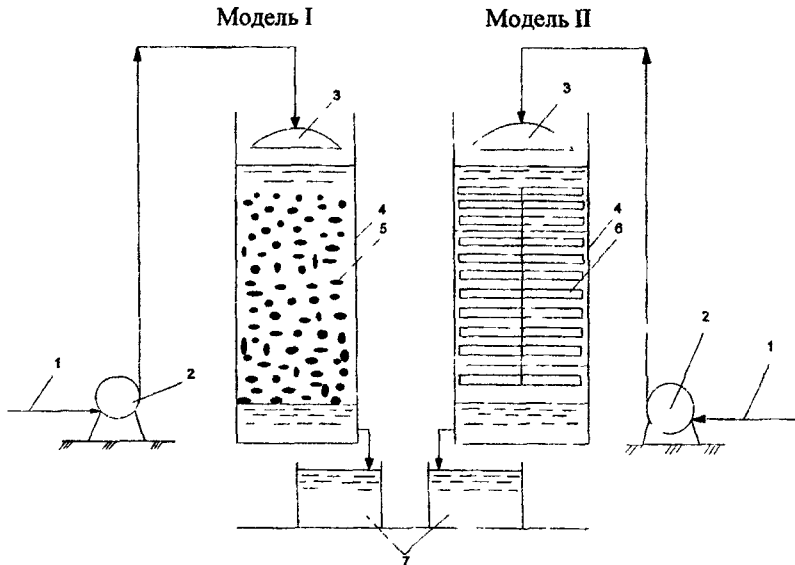


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

Условные обозначения:

1. Подача сточной воды; 2. Насос-дозатор; 3. Водораспределитель; 4. Аэробно-анаэробный биореактор; 5. Биоагрузка керамзит; 6. Биоагрузка полотно; 7. Емкость для сбора очищенной воды.

Искусственная подача воздуха в биофильтр не ведется и на материале биоагрузки формируется анаэробно-аэробная микрофлора в виде биопленки.

Условия создания культуры микрофлоры активного ила следующие:

- Соотношение биогенных элементов C:N:P=120:20:5;
- pH среды 7,5-8,5;
- активный ил из действующих аэротенков БОС ОАО «Каустик» с дозой 6-8 г/дм³ для селекции микроорганизмов по изменению сапробиологического индекса;
- режим – бескислородный;

➤ концентрация фосфаторганических соединений: ДБФФ=1 мг/дм³, ТБФ=1 мг/дм³.

В процессе наращивания в биопленке получены культуры бактерий рода *Bacterium*, *Pseudomonas*, *Mycobacterium* (результаты прямого микроскопирования, увеличение 1200). Данные микроорганизмы положительно активно закрепились на биозагрузках.

Эксперимент проводился в условиях, наиболее приближенных к реальным, по проточной схеме. Расход фосфаторганических сточных вод, поступающих в каждую опытную модель – 1 дм³/сут. Время пребывания сточной воды в опытных установках – 48 часов. Режим работы опытных установок – непрерывный, круглосуточный. Работы проводились на реальном стоке ОАО «Химпром». Дозирование биогенных элементов не проводилось, т.к. соотношение биогенных элементов в промышленном стоке ОАО «Химпром» составляет: С:N:P=53:6,6:1. Нагрузки по фосфаторганическим соединениям, поступающим в анаэробно-аэробный биореактор, постепенно повышались до величин, максимальной растворимости этих соединений в воде в присутствии катализатора (ацетона): ДБФФ – 5, 10, 20, 25, 35, ≈50 мг/дм³, ТБФ – 5, 10, 20, 25, 35, ≈50 мг/дм³. Период адаптации к изменению нагрузки составляет 3-5 суток, в течение которых происходит адсорбция фосфаторганических веществ микроорганизмами активного ила и синтез в клеточном веществе бактерий.

Очищенные сточные воды после анаэробно-аэробного биореактора направлялись на доочистку в лабораторную модель азротенк – вторичный отстойник, загруженный активным илом действующих биологических очистных сооружений ОАО «Каустик» с целью полной утилизации фосфаторганических соединений (ДБФФ, ТБФ и ТКФ). Результаты эксперимента представлены в табл. 2.

Результаты двухступенчатой очистки воды на моделях

Наименование ингредиента	Вход в анаэробно-аэробный биореактор	Вход в аэротенк после 1-ой ступени анаэробно-аэробной очистки	Выход после 2-ой ступени (после БОС)	Нормативы сброса в водоемы культурно-бытового водопользования
рН	9,07	7,2	7,14	6,5-8,5
ХПК, мгО ₂ /дм ³	1640,0	515,0	60,0	30,0
Р ₂ О ₅ , мг/дм ³	9,80	15,25	14,55	0,5
Р _{общ} , мг/дм ³	28,05	27,48	28,83	3,5
ТБФ, мг/дм ³	49,62	4,82	н/о	0,01
ДБФФ, мг/дм ³	49,89	2,74	н/о	1,5

Данные таблицы 2 четко показывают, что эффективность очистки ТБФ и ДБФФ довольно высока после модели биореактора, а после модели аэротенка концентрации ниже ПДК для водоемов культурно-бытового водопользования. Увеличение концентрации неорганических фосфатов (Р₂О₅) в очищенной воде также служит показателем биодеструкции сложных фосфаторганических соединений. Концентрация минеральных фосфатов в очищенной воде увеличивается, при этом концентрация общего фосфора остается на одном уровне на входе и выходе из биофильтра. Деструкция сложных фосфаторганических соединений подтверждается также снижением ХПК.

$$P_{\text{общ}} = \text{const.} = P_{\text{мин}} \uparrow + P_{\text{орг}} \downarrow$$

На конечной стадии опытно-экспериментальных работ получены оптимальные технологические параметры биореактора:

1. рН=6,5-9,5;
2. Температура сточной воды - +20±5 °С;
3. Искусственная подача воздуха – отсутствует;

4. Доза активного ила при загрузке – не менее 6 г/дм³;
5. Время пребывания сточной воды в биофильтре – 48 часов;
6. Возраст активного ила – 30-50 суток.

Глава 4. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ УТИЛИЗАЦИИ СЛОЖНЫХ ФОСФАТОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Экспериментальные работы по деструкции сложных фосфаторганических соединений в анаэробно-аэробном биореакторе с различными видами биозагрузки показали достаточно высокую эффективность, что для локальных очистных сооружений вполне приемлемо. При этом возраст активного ила, время пребывания воды в биореакторе материал биозагрузки имеет решающее значение и в конечном итоге влияет на эффективность очистки в целом (табл. 3).

Т а б л и ц а 3

Эффективность снижения концентраций
в аэробно-анаэробном биофильтре

Концентрации ФОС, мг/дм ³	Эффективность снижения загрязнений, %					
	ХПК		ТБФ		ДБФФ	
	І мо- дель	ІІ мо- дель	І мо- дель	ІІ мо- дель	І мо- дель	ІІ мо- дель
5	68,0	66,6	50,0	77,4	68,3	99,9
10	65,8	68,2	69,5	75,6	78,4	99,9
20	67,8	69,9	79,2	84,6	83,4	92,9
25	67,0	67,4	76,3	85,0	80,6	92,7
35	65,5	65,4	79,2	87,6	83,8	93,0
50	68,1	68,2	73,3	90,3	84,5	94,5

Данные табл. 3 показывают, что эффективность деструкции сложных фосфаторганических соединений зависит от вида применяемой загрузки в биофильтрах: в І модели (загрузка-керамзит) эффективность составляла в среднем 75%, во ІІ модели (загрузка полотно фильтровальное) – 85%, что объясняется тем, что загрузка ІІ модели имеет более развитую поверхность для иммобилизации микроорганизмов-деструкторов и их удерживания. Кро-

ме этого при начальных концентрациях ТБФ от 5 до 20 мг/дм³ отмечается невысокая эффективность очистки, которая возрастала по мере роста концентрации загрязнения. Ввиду того, что для очистки использовался реальный сток ОАО «Химпром», в котором содержатся другие органические соединения, в начальной стадии очистки, когда концентрации ТБФ были малы, прирост микроорганизмов-деструкторов ТБФ был также невысок, т.к. питательной среды для них было недостаточно. Поэтому в биофильтре развивались микроорганизмы, которые очищали воду от других органических соединений, что графически подтверждается постоянной эффективностью очистки по ХПК – 65-68%. При увеличении нагрузки по ТБФ развитие микроорганизмов-деструкторов пошло более интенсивно, вследствие чего эффективность значительно возросла (75-79% - I модель и 85-91% - II модель). При этом для I модели эффект очистки практически сразу достиг оптимального значения – 77%, т.е. подтверждается недостаточно эффективная иммобилизация микроорганизмов на поверхности керамзитовой загрузки. В II модели сложилась другая ситуация. На поверхности загрузки иммобилизация микроорганизмов происходит более интенсивно и качественно, в результате чего эффективность очистки возросла с 84% до 90%. Дальнейший рост эффективности очистки вряд ли превысит 1-3%, т.е. биофильтр достиг оптимальной эффективности деструкции ТБФ (87-91%).

Подобная картина наблюдалась и при деструкции ДБФФ в I модели, где эффективность также зависела от концентрации ДБФФ и оптимальных значений достигла при нагрузке по ДБФФ=20 мг/дм³, и составила 82-85%. В II модели очистка проходила эффективно при любых концентрациях ДБФФ и составила 92-95%. Данный результат объясняется, опять же, более эффективной иммобилизацией микроорганизмов-деструкторов, а также тем, что ДБФФ обладает менее токсичными свойствами по сравнению с ТБФ.

Эффективность снижения ХПК практически сразу достигла оптимального значения – 65-68%. Увеличение нагрузки по ТБФ и ДБФФ на эффективность очистки воды по показателю ХПК не повлияло, т.к. в биофильтрах по-

шла более эффективная очистка фосфаторганических соединений, а эффективность очистки от других органических веществ присутствующих в стоке на эту же величину снизилась, что подтверждается экспериментально.

Распад сложных фосфаторганических соединений – это многостадийный процесс, который происходит по следующему механизму:

1. Гидролитическое расщепление внутримолекулярных связей с помощью адаптированных ферментов – гидролаз и изомераз, до разрыва связей $R-O-P=O$;

2. Процесс переноса атомных группировок, в том числе остатка фосфорной кислоты, через мембрану бактериальных клеток;

3. Дегидрирование спиртов до альдегидов;

4. Может проходить по двум направлениям:

❖ Аэробное окисление оксиредуктазами, при комбинированной схеме анаэробная → аэробная биоочистка, конечными продуктами распада будут $CO_2 + H_2O + PO_4^{3-}$ (фосфат-ион);

❖ При строгой анаэробности процесса $CH_4 + H_2 + CO + CO_2 + P_2O_5$ (фосфор минеральный).

На основании успешных экспериментальных работ по биодеструкции сложных фосфаторганических соединений разработана технологическая схема утилизации органических токсикантов (ТБФ, ДБФФ и ТКФ), которая представлена на рис. 2. В соответствии с технологией сточные воды производств ТБФ, ДБФФ и ТКФ поступают в резервуар-усреднитель. После усреднения сточная жидкость поступает в отстойник-нейтрализатор, предварительно смешивается с щелочными сточными водами для нейтрализации соляной кислоты, образующейся в результате производства данных соединений. После отстойника-нейтрализатора вода поступает на локальную очистку на анаэробно-аэробных биофильтрах. Далее вода смешивается с общим стоком ОАО «Химпром» и поступает на БОС ОАО «Каустик». После БОС очищенная вода сбрасывается в пруды-накопители и пруды-испарители.

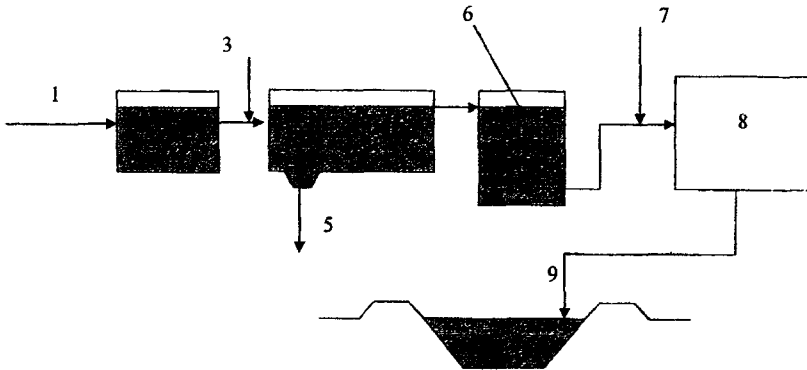


Рис. 2. Технологическая схема утилизации сложных ФОС

Условные обозначения:

1. Подача сточных вод; 2. Резервуар-усреднитель сточных вод; 3. Подача щелочных сточных вод; 4. Отстойник-нейтрализатор; 5. Отвод осадка; 6. Анаэробно-аэробный биофильтр; 7. Промышленные сточные воды остальных производств ОАО «Химпром»; 8. Биологические очистные сооружения ОАО «Каустик»; 9. Перекачка очищенных сточных вод в пруды-накопители и пруды-испарители; 10. Пруды-накопители и пруды испарители.

При применении данной технологии ежегодное поступление ТБФ в окружающую природную среду можно снизить с 67,16 тонн/год до 0,011 тонн/год, ДБФФ – с 18,25 тонн/год до 0,0008 тонн/год, ХПК (показатель наличия в воде трудноокисляемой органики, в том числе и ТБФ, ДБФФ и ТКФ) – с 127,70 тонн/год до 4,82 тонн/год. Это безусловно окажет заметное влияние на улучшение геоэкологической обстановки исследуемой территории, вследствие снижения уровня техногенных загрязнений окружающей природной среды. Предотвращенный экономический ущерб составил 20,630 млн. руб/год. Ожидаемый экономический эффект от внедрения технологии составит 17,153 млн. руб/год.

В ЗАКЛЮЧЕНИЕ диссертации сформулированы выводы, которые сводятся к следующему:

1. Техногенные изменения геоэкологической обстановки южной промышленной зоны г. Волгограда, помимо прочих факторов, определяются воздействием токсичных сточных вод, содержащих сложные фосфаторганические соединения (ТБФ, ДБФФ и ТКФ) производства ОАО «Химпром». Установлено, что токсичные фосфаторганические соединения накапливаются в донных отложениях прудов-накопителей и прудов-испарителей ОАО «Каустик» и ОАО «Химпром» с возможным последующим поступлением загрязнений в р. Волгу и подземные воды казарского водоносного горизонта, которые используются для целей хозяйственно-питьевого водоснабжения ряда населенных пунктов;

2. Снижение уровня воздействия сложных фосфаторганических соединений на геоэкологическую обстановку территории южной промышленной зоны возможно путем разработки технологии полной утилизации токсичных соединений фосфора. Существующие методы очистки сточных вод, содержащих сложные фосфаторганические соединения, основанные на применении реагентного и биологического аэробного методов очистки, или их комбинации не отвечают требованиям экологической и экономической эффективности;

3. Разработана опытно-экспериментальная технология очистки сточных вод от сложных фосфаторганических соединений и модель анаэробно-аэробного биофильтра, который обеспечивает эффективность, допустимую для стадии локальной очистки. Экспериментально установлены основные технологические параметры работы биофильтра: температура и pH воды; доза активного ила при загрузке биофильтра и после его адаптации; время адаптации активного ила (20 суток) и его оптимальный возраст; время пребывания сточной жидкости в биофильтре;

4. В результате опытно-экспериментальных работ селекционированы специфические прикрепленные микроорганизмы-деструкторы сложных фосфа-

торганических соединений и установлены гидробиологические характеристики активного ила биофильтров. Экспериментальные работы по биодеструкции и дальнейшей утилизации сточных вод показали, что они могут быть очищены биологическим методом в анаэробно-аэробном биофильтре с использованием прикрепленных культур микроорганизмов;

5. Разработана двухступенчатая схема утилизации сложных фосфаторганических соединений, включающая анаэробно-аэробную деструкцию на биофильтрах локальной очистки, которые могут располагаться на ОАО «Химпром», и последующую полную утилизацию в аэротенках БОС ОАО «Каустик»;

6. Применение технологии утилизации сточных вод, содержащих сложные фосфаторганические соединения (ТБФ, ДБФФ и ТКФ), позволит резко снизить поступление данных соединений в окружающую природную среду, что значительно улучшит геоэкологическую ситуацию территории южной промышленной зоны г. Волгограда. Планируемый чистый экономический эффект от внедрения технологии составляет 17,153 млн. руб/год.

Основные публикации по теме диссертационной работы:

1. Очистка сточных вод химического завода от фосфора // Тезисы докладов VI Международной научно-практической конференции г. Кемерово: Изд-во СибГИУ, 2003. С. 64-65.

2. Очистка фосфорсодержащих сточных вод производства пластификаторов ОАО «Химпром» // Тезисы докладов VIII региональной конференции молодых исследователей Волгоградской области, Волгоград: Изд-во ВолгАСУ, 2003. С. 14-16.

3. Снижение антропогенного воздействия фосфатсодержащих сточных вод на водные объекты // Вестник ВолгАСУ. «Естественные науки» №3 (10), Волгоград: ВолгАСУ, 2004. С. 149-155.

4. Снижение антропогенного воздействия сложных органических соединений на экологическую обстановку «Южного промузла» // Тезисы докладов

IX региональной конференции молодых исследователей Волгоградской области, Волгоград: ВолгГАСУ, 2004. С. 55-57

5. Влияние сложных органических соединений на подземные воды хазарского водоносного горизонта, используемых для питьевого водоснабжения // Труды VII Международной научно-практической конференции г. Кемерово: Изд-во СибГИУ, 2004. С. 73-75. (соавт. – Н.В. Воронович).

6. Технология утилизации отходов химического производства для улучшения геоэкологических условий объекта // Надежность и долговечность строительных материалов и конструкций. Мат. IV Межд. научн.-тех. конф., Волгоград: Изд-во ВолгГАСУ, 2005. С. 56-59.

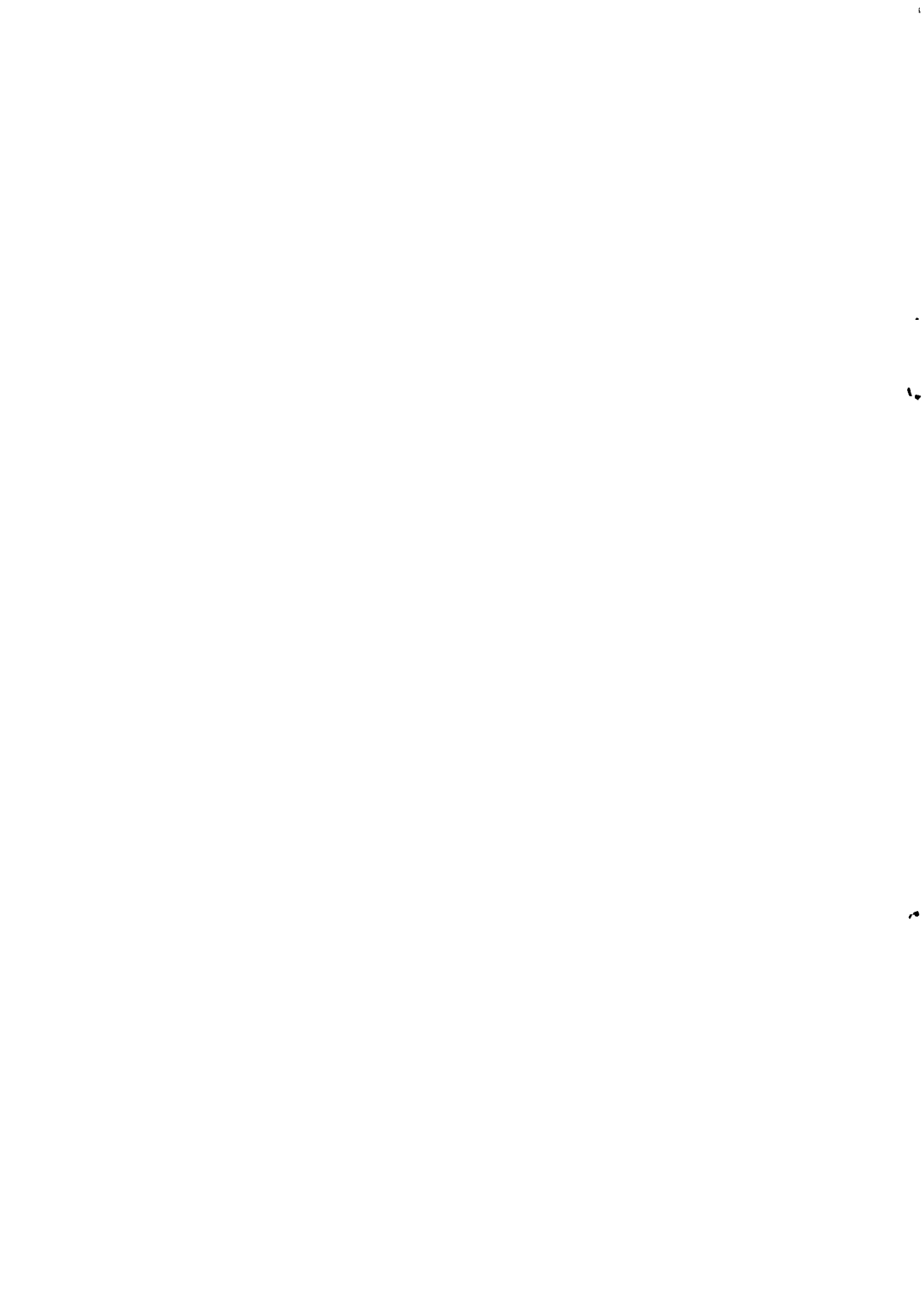
ПРИХОДЧЕНКО Дмитрий Иванович

**УЛУЧШЕНИЕ ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ОБСТАНОВКИ ГОРОДСКИХ
ТЕРРИТОРИЙ ПОСРЕДСТВОМ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ОЧИСТКИ
ФОСФАТОСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД**

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Подписано в печать 12.12.05 г. Формат 60x84/16
Бумага офсетная. Гарнитура Times New Roman. Печать трафаретная.
Усл. печ. л. 1,0. Тираж 120 экз. Заказ № **603**

**Волгоградский государственный архитектурно-строительный университет
Сектор оперативной полиграфии ЦИТ
400074, г. Волгоград, ул. Академическая, 1**



1

2

3

2006 A

52

№ - - , 52