

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Южно-Уральский государственный университет
(национальный исследовательский университет)»
Институт естественных и точных наук
Факультет «Химический»
Кафедра «Экология и химическая технология»

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ
Заведующий кафедрой, д.х.н.
_____ В.В. Авдин
_____ 2018 г.

Очистка сточных вод коксохимического производства

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА
К ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЕ
ЮУрГУ–18.03.01.2018.484.16.00 ПЗ ВКР

Руководитель работы, доцент
кафедры, к.х.н.
_____ Т.В. Варламова
_____ 2018 г.

Автор работы,
студент группы ЕТ-433
_____ А.А. Созыкина
_____ 2018 г.

Нормоконтролер, доцент кафедры,
к.т.н.
_____ К.Р. Смолякова
_____ 2018 г.

Челябинск 2018

Аннотация

Созыкина А.А. Очистка сточных вод коксохимического производства. – Челябинск: ЮУрГУ, ЕТ–433, 2018. – 105 с., 12 табл., библиогр. список – 6 наим.

Объектом исследования является очистка сточных вод коксохимического производства.

Цель работы – поиск путей совершенствования систем очистки сточных вод, образуемых на промышленных коксохимических предприятиях.

В рамках указанной цели выполнялись следующие задачи: изучены и описаны источники сточных вод коксохимического производства, рассмотрены типовые процессы механической, физико-химической и биохимической очистки, применяемые на указанном производстве, выполнен обзор литературных данных, позволяющий составить представление о современных тенденциях и предлагаемых решениях по рассматриваемому вопросу; рассмотрена технологическая схема очистки сточных вод конкретного предприятия; выполнен анализ эффективности данной технологии; предложены возможные варианты повышения эффективности водоочистки и оборотного водоснабжения рассматриваемого коксохимического производства; рассчитана экономическая эффективность внедрения комбинированной очистки сточных вод, рассмотрены вопросы безопасности жизнедеятельности в части предлагаемых решений.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1 ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД КОКСОХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА.....	7
1.1 Характеристика стоков по условиям их образования.....	7
1.1.1 Фенольные сточные воды.....	7
1.1.2 Ливневые (атмосферные) и поливочно-мочные воды.....	7
1.1.3 Хозяйственно-бытовые воды.....	8
1.2 Способы очистки сточных вод коксохимического производства.....	9
1.2.1 Физико-химическая характеристика сточных вод.....	9
1.2.2 Механические и физико-химические методы очистки сточных вод.....	14
1.2.3 Очистка ультразвуком.....	17
1.2.4 Электрофлотация.....	18
1.2.5 Электрокоагуляция.....	20
1.2.6 Озонирование.....	22
1.2.7 Комбинированная очистка.....	24
1.2.8 Использование водорослей <i>Cladophoraaegagropila</i>	27
1.2.9 Сущность биохимической очистки сточных вод коксохимических производств.....	30
1.3 Технология биохимической очистки сточных вод.....	43
1.3.1 Общая характеристика производства.....	43
1.3.2 Основные требования к составу сточных вод и характеристика вспомогательных материалов.....	44
1.3.2.1 Характеристика сточных вод, поступающих на очистку.....	44
1.3.2.2 Характеристика вспомогательных материалов.....	45
1.3.2.3. Характеристика аэрационной системы БХУ.....	48
1.3.2.4 Характеристика очищенной воды.....	48
1.3.3 Описание технологической схемы биохимической очистки сточных вод.....	49
1.3.3.1 Механическая очистка сточной воды от твердых примесей, смол и масел.....	49

1.3.3.3 Усреднение и предварительная очистка сточных вод.....	63
1.3.3.4 Подготовка бактериальных культур и биологическая очистка.....	63
1.3.3.5 Заполнение расходных баков ортофосфорной кислоты.....	72
1.3.4 Технологический режим работы БХУ.....	73
2 СПЕЦИАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	76
2.1 Кислотная обработка	76
2.2 Технология катионзамещения.....	77
2.3 Изучение влияния кислотной активации и солевой модификации на физико-химические свойства монтмориллонита.....	78
2.4 Оценка фосфорной кислоты как активирующего агента для монтмориллонитовой глины.....	80
2.5 Лабораторное исследование комбинирования биохимической очистки с применением кислотно-монтмориллонитовой пульпы.....	81
2.6 Расчет необходимого количества монтмориллонита и ортофосфорной кислоты для внедрения комбинированного способа очистки сточных вод в производство.....	82
3 ОРГАНИЗАЦИОННО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	84
3.1 Стоимость вводимого оборудования.....	84
3.2 Производственная программа.....	85
3.3 Себестоимость.....	86
3.3.1 Базовая себестоимость.....	86
3.3.2 Себестоимость плановая.....	86
3.4 Расчёт экономической эффективности.....	88
4 БЕЗОПАСНОСТЬ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ.....	90
4.1 Вредные вещества.....	90
4.1.1 Физико-химические свойства вредных веществ.....	90
4.1.2 Воздействие вредных веществ на человека.....	91
4.2 Индивидуальная защита.....	98
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	103
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	104

ВВЕДЕНИЕ

Коксохимическая промышленность, как и черная металлургия в целом, в экологическом отношении одна из наиболее сложных отраслей промышленности. Принципиальные решения в этой отрасли были разработаны в период, когда вопросы охраны природы не принимались во внимание. В настоящее время ситуация изменилась – превращение коксохимической промышленности в малоотходное производство и резкое улучшение экологической обстановки в коксохимии является решающим условием ее существования.

Обработка коксового газа приводит к образованию значительных объемов сточных вод. Трудно утилизируемыми отходами являются концентрированные стоки сероочистных установок. На стадии переработки химических продуктов также образуются сточные воды, содержащие грубодисперсные примеси (угольная и коксовая пыль) и химические примеси (фенолы, роданиды, аммиак, масла и др.).

Поэтому разработка применения новых технических решений, принципиально исключающих образование стоков и выбросов или позволяющих локализовать их в очень узкой области, что облегчило бы их очистку, является важной и актуальной задачей современности.

Исходя из этого целью данной выпускной квалификационной работы являлся поиск путей совершенствования систем очистки сточных вод, образуемых на промышленных коксохимических предприятиях.

В рамках указанной цели выполнялись следующие задачи: изучены и описаны источники сточных вод коксохимического производства, рассмотрены типовые процессы механической, физико-химической и биохимической очистки, применяемые на указанном производстве, выполнен обзор литературных данных, позволяющий составить представление о современных тенденциях и предлагаемых решениях по рассматриваемому вопросу; рассмотрена технологическая схема очистки сточных вод конкретного предприятия; выполнен анализ эффективности данной технологии; предложены возможные варианты повышения эффективности водоочистки и оборотного водоснабжения

рассматриваемого коксохимического производства; рассчитана экономическая эффективность внедрения комбинированной очистки сточных вод, рассмотрены вопросы безопасности жизнедеятельности в части предлагаемых решений.

Результаты выпускной квалификационной работы рекомендуются к рассмотрению и учету при составлении планов по повышению эффективности природоохранных мероприятий и экономической деятельности всего предприятия в целом.

1 ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД КОКСОХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ)

1.1 Характеристика стоков по условиям их образования

1.1.1 Фенольные сточные воды

К фенольным сточным водам относят:

- Избыточную надсмольную воду, образующуюся за счет физической и пирогенетической влаги шихты. Поскольку надсмольная вода предварительно очищается от летучих фенолов и летучего аммиака, объем ее увеличивается за счет конденсации острого пара (используемого для отдувки аммиака на аммиачных колоннах) на 20-25%.

- Воды, образующиеся за счет контакта острого пара и технической воды химическими продуктами коксования при их улавливании и переработке (сепараторные воды, отжимные воды из хранилищ, избыточная вода цикла конечного охлаждения коксового газа при обновлении цикла технической воды).

- Загрязненный конденсат энергетического пара, используемого для пропарок трубопроводов, аппаратуры, железнодорожных цистерн, для паровой инъекции газов при загрузке коксовых печей и др.

- Аварийные сбросы обводненных продуктов, утечки технической воды и конденсата пара при нарушении герметичности теплообменной аппаратуры.

1.1.2 Ливневые (атмосферные) и поливочно-моечные воды

Образующиеся в результате выпадения осадков, полива и мойки территории поверхностный сток смывает и выносит с потоком растворимые и нерастворимые примеси. Кроме того, атмосферная вода в результате сорбирования на поверхности гидроаэрозолей частиц пыли, газа и других примесей, находящихся в воздухе, начинает загрязняться еще в приземных слоях. Вследствие этого ливневые стоки предприятия относятся к категории сточных вод.

Поступление поверхностного стока в ливневую канализацию неравномерно по времени – зависит от времени года и интенсивности осадков. Поливочно-моечные

стоки возникают лишь в теплый период года, количество их относительно невелико, к тому же значительная часть испаряется.

Поверхностный сток с территории коксохимического завода условно можно разделить на 2 группы по основным загрязнениям:

1. Грубодисперсные примеси (угольная и коксовая пыль);
2. Химические примеси (аналогично фенольной сточной воде). Содержание их колеблется в очень широких пределах.

Содержание токсичных примесей в воде, полученной при таянии снега, значительно превышает уровень загрязненности промышленно-ливневых вод, поскольку количество условно чистых вод, поступающих в ливневую канализацию, как правило, в десятки раз превышает средний расход поверхностного стока. Об уровне загрязненности промышленно-ливневой воды (1) и снежного покрова – в расчете на талую воду (2) свидетельствуют данные обследования на одном из коксохимических предприятий, указанные в таблице 1.

Таблица 1 – Загрязненность промышленно-ливневой воды[1]

	Содержание веществ	
	1	2
Фенолы летучие	0,01-0,40	1,4-20
Роданиды	0,02-6,00	0,05-8,00
Аммиак общий	1-23	6-1000
Масла	1-64	1150-4400
Взвешенные вещества	25-340	1000-39400

1.1.3 Хозяйственно-бытовые воды

Основными источниками их образования являются душевые, прачечные, столовые, санузлы, питьевые точки. Источником химических загрязнений могут служить перетоки из систем фенольной и ливневой канализации, сбросы моющих средств в прачечной, душевых и вспомогательных производствах[1].

1.2 Способы очистки сточных вод коксохимического производства

Существуют разные способы очистки фенольных сточных вод коксохимических предприятий с содержанием растворенных фенолов, огромное число отечественных и зарубежных разработок, но, несмотря на это, данную проблему нельзя решать решенной. Причин несколько.

Во-первых, разнообразие по химическому составу и условиям образования и существования требует проведения индивидуальных исследований для каждого конкретного случая, а это не всегда возможно.

Во-вторых, технология полной очистки воды диктует соблюдение особых условий, которые на практике трудновыполнимы.

В-третьих, эффективные способы глубокой очистки преимущественно сопряжены с большими экономическими и ресурсными затратами, необходимостью использования дефицитных реагентов с последующей их регенерацией, утилизацией или захоронением отходов; для большинства предприятий выполнить это очень сложно.

Поэтому поиск новых эффективных способов очистки промышленных сточных вод, в том числе очистка сточных вод от фенола, является актуальным. В большинстве фундаментальных исследований по данной проблеме рассматриваются модельные системы, состоящие из воды и основной примеси фенолов; при этом всей совокупности сопутствующих веществ не уделяется достаточного внимания.

1.2.1 Физико-химическая характеристика сточных вод

Большое разнообразие примесей сточных вод предопределяет необходимость применения различных методов выделения или обезвреживания примесей. Часть методов входит как составная часть в основную технологию улавливания и переработки химических продуктов коксования и предназначена для выделения в виде товарных продуктов ряда веществ из технологических вод и улучшения качества отдельных составляющих общего стока до подачи в систему фенольной канализации.

Проблема очистки технологических и сточных вод от смолистых веществ, масел является общей для многих отраслей промышленности. Методы очистки известны и принципиально одинаковы для сточных вод всех производств: отстаивание, флотация, сорбция, фильтрация, экстракция, фугование и др. Выбор метода зависит не только от требований, предъявляемых к качеству воды, но и от природы смол и масел.

Очистка от смолистых веществ, имеющих удельный вес больше единицы, осуществляется, в основном, методом отстоя, реже – методом адсорбции на кварцевом песке или коксе.

Масла в сточных водах коксохимического производства в основном представлены компонентами поглотительного масла (конденсированными двухядерными ароматическими углеводородами с температурой кипения от 200 до 300 °С) и антраценового масла (полициклическими, в основном трехкольчатыми, конденсированными углеводородами с температурой кипения выше 300 °С).

Масла в сточных водах коксохимического производства по своему составу специфичны по сравнению со сточными водами других отраслей промышленности. В практике оценки работы очистных сооружений коксохимических предприятий контролирующими органами это обстоятельство, как правило, не учитывается. Обширная литература, посвященная проблеме очистки сточных вод от масел, в основном отражает условия выделения масел нефтяного происхождения, в которых присутствуют главным образом парафиновые (алканы) и циклопарафиновые (нафтены) углеводороды. С маслами коксохимического производства у них есть только общий признак, позволяющий под термином «масла» («нефтепродукты») объединять обширную группу органических веществ, – это высокая гидрофобность, обуславливающая низкую растворимость (или нерастворимость) в воде.

Исследования показали, что эмульсии в воде масел каменноугольного и нефтяного происхождения, полученные в одинаковых условиях, существенно отличаются: каменноугольные масла образуют эмульсии с дисперсностью частиц

масел на порядок выше; устойчивость этих эмульсий значительно выше. Это зависит, в первую очередь, от состава углеводородов. В нефтях и нефтепродуктах доля ароматических углеводородов мала, в них преобладают алифатические и алициклические углеводороды, отличающиеся насыщенностью структуры. Известно, что парафиновые (насыщенные) углеводороды практически не взаимодействуют с водой из-за своей насыщенной одинарной связи у атома углерода. В ряду углеводородов парафиновые – нафтеновые – ароматические происходит заметное увеличение степени взаимодействия с молекулами воды и, следовательно, растворимости и эмульгируемости углеводородов. Стабильность эмульсий зависит также от состава дисперсионной среды (то есть растворимых примесей сточных вод). Характерные примеси сточных вод коксохимического производства – фенол и пиридин (полярные вещества, с которыми способны взаимодействовать масла – ароматические углеводороды) в количестве, соответственно, более 500 и 100 мг/л являются стабилизаторами эмульсий каменноугольных масел. И, наконец, технологические условия ведения процессов улавливания и переработки химических продуктов коксования (высокие температуры, контакт с водяным паром при интенсивных тепло- и массообмене) способствуют эмульгированию масел в сточных водах. Изменения фазово-дисперсного состояния примесей могут происходить также при смешении отдельных стоков.

Различия в природе углеводородов нефтяных и каменноугольных масел и свойствах образуемых ими эмульсий приводят к тому, что при одних и тех же условиях очистки маслосодержащих стоков (схема, аппаратура, режим) остаточное содержание каменноугольных масел почти на порядок выше, чем нефтяных.

Общий фенольный сток – сложная дисперсная система. Как любую дисперсную систему его можно характеризовать с точки зрения размера частиц дисперсной фазы (в сточных водах коксохимического производства дисперсную фазу составляют, помимо масел, также частицы угля и кокса), их агрегатного состояния и межфазного взаимодействия с дисперсионной средой.

Классификация по степени дисперсности рассмотрена в таблице 2.

Таблица 2 – Классификация по степени дисперсности [1]

	Размер частиц, см
Грубодисперсные системы	более 10^{-4}
Системы промежуточной степени дисперсности	$10^{-4} \cdot 10^{-5}$
Высокодисперсные системы (коллоиды)	$10^{-5} \cdot 10^{-7}$

Микроскопические исследования сточных вод коксохимических предприятий показали, что в них находятся частицы различной степени дисперсности - система полидисперсна. Частицы имеют шарообразную форму, размер их обычно не превышает 40-50 мкм. По агрегатному состоянию диспергированных примесей сточные воды относятся к эмульсиям и частично суспензиям.

Высокодисперсные частицы (размером менее 1 мкм), в отличие от других, проходят через обычные фильтры и задерживаются мембранными фильтрами. Именно высокодисперсные частицы масла представляют наибольшую трудность при очистке сточных вод. Содержание их зависит в основном от состава, а также условий образования сточных вод. Для ориентировочной оценки содержания высокодисперсных частиц (У) по текущим анализам общего фенольного стока можно воспользоваться уравнением регрессии (с уровнем значимости 95%):

$$Y = 14,49444 + 0,180343X_1 - 0,017566X_2 + 0,008963X_3, (1)$$

где X_1 и X_2 - соответственно содержание общих масел и аммиака общего, в мг/л;

X_3 - химическая потребность в кислороде (ХПК) сточной воды за вычетом ХПК идентифицированных соединений (в основном фенолов и роданидов), которая характеризует наличие в воде органических примесей.

Содержание высокодисперсных частиц масел в общих фенольных стоках различных предприятий существенно различается – от 10 до 70 мг/л (в большинстве случаев более 40-50 мг/л). Присутствие солей аммония способствует

снижению, а большого количества органических примесей (например, в стоках склада масел смолоперегонного цеха и в стоке пекококсового цеха) – увеличению содержания высокодисперсных частиц.

Агрегативная устойчивость частиц масла (и, соответственно, стабильность эмульсий) зависит от всех основных примесей сточных вод и состава масел. Установлена прямая зависимость от содержания фенолов в дисперсионной среде и обратная – от содержания солей аммония. По-разному влияет рН среды: при увеличении рН повышается агрегативная устойчивость эмульсии поглотительного масла и наблюдается область минимальной устойчивости эмульсии антраценового масла при значениях рН около 8,5.

Плотность сточных вод несколько меньше 1 г/см^3 . Наименьшую плотность имеют сепараторные воды отделения дистилляции бензола и цехов ректификации сырого бензола ($0,991-0,993 \text{ г/см}^3$), что обусловлено высоким содержанием бензола. Вязкость отдельных стоков коксохимического производства колеблется от 1,32 до 1,48 сСт (при $25 \text{ }^\circ\text{C}$), что в 1,5 раза выше вязкости дистиллированной воды. Это свидетельствует о наличии дополнительных связей между молекулами, кроме постоянных сил сцепления.

Величина поверхностного натяжения сточных вод характеризует наличие поверхностно активных веществ (ПАВ). Примеси, находящиеся в общем стоке, в избыточной надсмольной воде, в воде цикла конечного охлаждения коксового газа, в сепараторных водах бензольного отделения, а также в общем стоке пекококсового цеха, обладают незначительной поверхностной активностью (разница в величинах поверхностного натяжения дистиллированной воды и этих сточных вод – в пределах от 0,3 до 3,7 дин/см). Примеси в сточных водах со склада масел смолоперерабатывающего цеха, в отжимных водах хранилищ антраценового и поглотительного масел снижают поверхностное натяжение воды уже на величину до 7,8 дин/см, то есть поверхностная активность их больше. Таким образом, во всех стоках коксохимического производства в том или ином количестве содержатся ПАВ. Существуют довольно сложные зависимости поверхностного натяжения от состава вод, в основном от взаимного соотношения

масел, фенолов и солей аммония. Наличие в сточных водах ПАВ создает необходимое условие для флотационного выделения масел, но в некоторых водах содержание их незначительное. Снижение поверхностного натяжения находится в прямой зависимости от повышения температуры.

Хороший эффект дает внесение таких неорганических электролитов, как соли двухвалентных металлов. Присутствие двухзарядных катионов (Fe^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} и др.) при небольшой концентрации (0,2 мг-моль/л) способствует коагуляции части высокодисперсных частиц масел.

1.2.2 Механические и физико-химические методы очистки сточных вод

Наиболее распространенным методом выделения нерастворимых примесей (взвешенных веществ, смол и масел) является отстой. Отстой применяется практически во всех технологических процессах улавливания и переработки химических продуктов коксования; в ряде случаев отстойные сооружения или сепараторы используются одновременно для выделения диспергированных углеводородов с удельным весом больше и меньше удельного веса воды (с отводом отстоявшихся продуктов с нижней и верхней части отстойников). Залповые поступления легкокипящих продуктов (бензольных углеводородов), нафталина могут ухудшить работу отстойников из-за изменения удельного веса смол и масел за счет растворения этих продуктов.

Осветление сточных вод отстоем является первым этапом очистки общего фенольного стока на биохимической установке. Обследования работы отстойников ряда биохимических установок показали, что остаточное содержание смол и масел обычно выше 100 мг/л после шестичасового отстоя, при этом содержание высокодисперсных частиц масел практически не изменяется. Поэтому эффективность осветления отстоем отдельных (локальных) стоков различна: например, она выше для стока пекококсового цеха и хуже для воды со склада масел смолоперерабатывающего цеха. Кинетика процесса отстаивания зависит от исходного содержания смол и масел, но в любом случае при отстаивании общего стока остаточное содержание смол и масел практически не изменяется после 4-5 часового отстоя. Очень важно в практике очистки сточных

вод иметь оптимальную температуру стока перед осветлением. Эффективность отстоя одинакова в диапазоне температур от 20 до 50 °С и резко ухудшается при температуре сточной воды выше 50 °С. Поэтому, кстати, нецелесообразно смешивать не охлажденную избыточную надсмольную воду с общим фенольным стоком до подачи их в отстойники. Флотационные методы очистки от масел сточных вод обладают существенными технологическими достоинствами (простотой аппаратного оформления, высокой производительностью, отсутствием стадии регенерации) и возможностью довольно глубокой очистки сточных вод от диспергированных примесей – в пределе до полного удаления всех частиц, кроме высокодисперсных (такой возможностью обладает еще только способ фильтрации, который, однако, сложнее в эксплуатации и требует стадии регенерации). Повысить глубину обезмасливания сточных вод при флотации возможно только за счет коагуляции частиц коллоидной дисперсности. Это достигается при использовании реагентной флотации, в частности, при добавке в сточную воду неорганического электролита. Наиболее распространено использование сернокислого закисного железа (железного купороса $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), оптимальная доза которого от 30 до 70 мг/л в расчете на FeSO_4 .

Присутствие сернокислого железа в определенных дозах положительно влияет на последующее биохимическое окисление фенолов и роданидов, в частности за счет связывания части цианидов в нетоксичные для биохимического процесса комплексы ферроцианидов. Известно, что соли окисного железа широко используются при очистке природных и сточных вод, но в значительно больших, чем 30-70 мг/л дозах. Однако в присутствии солей трехвалентного железа, особенно в условиях аэрации воздухом, существенно повышается коррозия стали в сточной воде. Соли же закисного (двухвалентного) железа даже тормозят коррозионный процесс. К тому же механизм действия реагента FeSO_4 при флотации иной (чем у классических коагулянтов, на хлопьях которых в воде сорбируются масла) – он заключается в коалесценции (укрупнении) части высокодисперсных частиц масла. Влияние добавок сернокислого закисного железа на дисперсность частиц масел рассмотрено в таблице 3.

Таблица 3 – Влияние добавок сернокислого закисного железа на дисперсность частиц масел [1]

Добавка FeSO ₄ , мг/л	рН	Содержание масел, мг/л	
		общее	частиц < 1 мкм
Нет	8,3	138	38
52	8,6	115	26
Нет	7,3	132	39
68	7,6	132	21

Общее представление о возможностях методов очистки от масел дает рисунок 1.

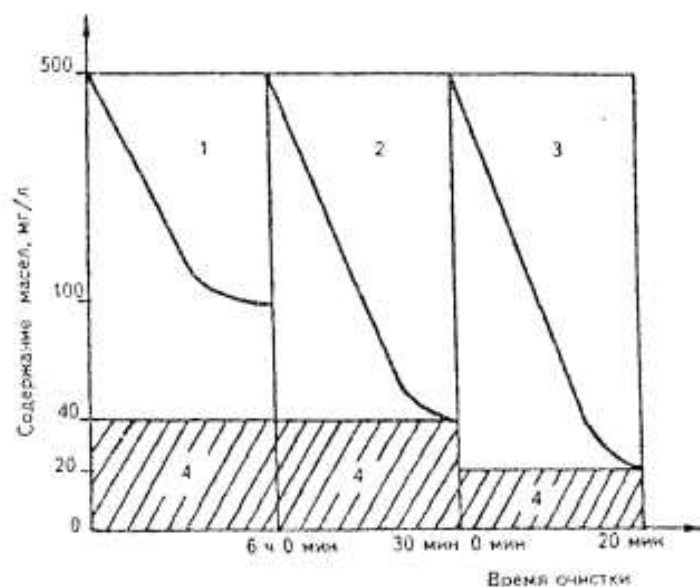


Рисунок 1– Эффективность методов очистки сточных вод от масел: 1 – отстой, 2 – безреагентная флотация, 3 – реагентная флотация, 4 –высокодисперсные частицы масла (диаметром < 1 мкм)

Действие реагентов при флотации не ограничивается только коалесценцией высокодисперсных частиц, то есть повышением глубины очистки сточных вод от масел на 30-50% и более по сравнению с безреагентной флотацией. Добавка сернокислого закисного железа и марганцевокислого калия позволяет также значительно (в 3-4 раза) ускорить флотацию, то есть благоприятно влияет на кинетику процесса. В реальных условиях при оптимальных режимах и

аппаратурном оформлении процесса время флотации по кинетике процесса – 15-20 мин.

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

В коксохимическом производстве использовали также адсорбционные методы очистки стоков (в основном от смолистых и взвешенных веществ) с применением в качестве сорбентов кварцевого песка, кокса, но эти методы имеют серьезные технологические недостатки (связанные в основном с регенерацией сорбента) и широкого распространения не получили[1].

1.2.3 Очистка ультразвуком

Эффективность звуковой очистки базируется на высокочастотных звуковых колебаниях, которые являются причиной возникновения сильной кавитации в жидкости. Микроскопические кавитационные пузырьки взрываются в жидкости, удаляя жир и другие виды загрязнений быстро и эффективно.

В сонохимических процессах звуковая волна на частотах от 20 кГц и выше прикладывается к водному раствору. Энергия этой волны превращается в тепловую, вследствие образования кавитационных пузырьков. В результате происходит диссоциация воды на гидроксильные радикалы и атомы водорода.

Виды загрязнений, которые удаляются из воды при ультразвуковой очистке:

- твердые и жидкие пленки – масла, жиры и т.д;

- твердые осадки – частички металла, пыль, водонерастворимые неорганические соединения и водорастворимые и частично растворимые органические соединения;

- продукты коррозии – ржавчина, окалина и т.д.

Химические реакции, возникающие при воздействии ультразвука:

1. Окислительно-восстановительные реакции, протекающие в жидкой фазе между растворенными веществами и продуктами расщепления внутри кавитационного пузырька молекул растворителя воды и газа;

2. Реакции между растворенными газами, водой и веществами с высокой упругостью пара, находящимися внутри кавитационного пузырька;

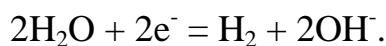
3. Цепные реакции в растворе, инициируемые радикалами, появляющимися в результате расщепления в кавитационной полости какого-либо вещества.

1.2.4 Электрофлотация

Электрофлотация – это процесс очистки сточных вод, при котором электролитически полученные газовые пузырьки, всплывая в объеме жидкости, взаимодействуют с частицами загрязнений, в результате чего происходит их взаимное слипание, обусловленное уменьшением поверхностной энергии флотируемой частицы и пузырька газа на границе раздела «жидкость-газ». Плотность образующегося в электрофлотаторе пенного продукта (флотошлама) ниже плотности воды, что обеспечивает его всплытие и накопление на поверхности очищенной воды[2].

На катоде будут восстанавливаться окисленные формы электрохимических систем. Из нескольких возможных процессов будет протекать тот, осуществление которого сопряжено с минимальной издержкой энергии. Это означает, что на катоде будут восстанавливаться окисленные формы электрохимических систем, имеющих наибольший электродный потенциал, а на аноде будут окисляться восстановленные формы систем с наименьшим электродным потенциалом. Электрохимическое выделение водорода из кислых растворов происходит

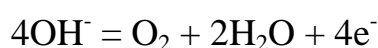
вследствие разряда ионов водорода. В случае же нейтральных или щелочных сред оно является результатом электрохимического восстановления воды:



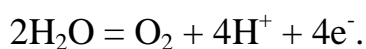
Таким образом характер катодного процесса при электролизе водных растворов определяется, прежде всего, положением соответствующего металла в ряду напряжений. В ряде случаев большое значение имеют рНраствора, концентрация ионов металла и другие условия электролиза.

При рассмотрении анодных процессов следует иметь в виду, что материал анода в ходе электролиза может окисляться. В связи с этим различают электролиз с инертным анодом и электролиз с активным анодом. Инертным называют анод, материал которого не претерпевает окисления в ходе электролиза. Активным называется анод, материал которого окисляется в ходе электролиза. В качестве материалов для инертных анодов чаще применяют графит, уголь, платину.

В инертном аноде при электролизе водных растворов щелочей, кислородсодержащих кислот и их солей, а также фтористоводородной кислоты и фторидов происходит электрохимическое окисление воды с выделением кислорода. В зависимости от рН раствора этот процесс протекает по-разному и может быть записан различными уравнениями. В щелочной среде уравнение имеет вид



а в кислой или нейтральной:



В рассматриваемых случаях электрохимическое окисление воды является энергетически наиболее выгодным процессом [3].

Рассматривая катодные процессы, протекающие при электролизе водных растворов, необходимо учитывать величину потенциала восстановления ионов водорода. Этот потенциал зависит от концентрации ионов водорода.

Основную роль при электрофлотации играют пузырьки, образующиеся на катоде. Размер пузырьков водорода значительно меньше, чем при других методах флотации. Он зависит от краевого угла смачивания и кривизны поверхности

электродов. Диаметр пузырьков меняется от 20 до 100 мкм. Из пересыщенных растворов мельчайшие пузырьки выделяются на поверхности частичек загрязнений и тем самым способствуют эффекту флотации. Для получения пузырьков требуемого размера необходим правильный подбор материала, диаметра проволоки катода и плотности тока. Оптимальное значение плотности тока $200...260 \text{ А/м}^2$, газосодержание около 0,1%.

При небольших объемах сточных вод $10...15 \text{ м}^3/\text{ч}$ электрофлотационные установки могут быть однокамерными, при больших объемах следует применить двухкамерные установки, которые могут быть горизонтальными и вертикальными.

Флотошлам периодически удаляется из электрофлотатора автоматическим устройством сбора шлама [2].

1.2.5 Электрокоагуляция

При прохождении сточной воды через межэлектродное пространство электролизера происходит электролиз воды, поляризация частиц, электрофорез, окислительно-восстановительные процессы, взаимодействие продуктов электролиза друг с другом. При использовании нерастворимых электродов коагуляция может происходить в результате электрофоретических явлений и разряда заряженных частиц на электродах, образования в растворе веществ (хлор, кислород), разрушающих сольватные соли на поверхности частиц. В данных методах по электрохимическому механизму растворяют железо, и образовавшиеся ионы Fe^{2+} восстанавливают шестивалентный хром Cr^{6+} до трехвалентного Cr^{3+} с последующим образованием гидроксида хрома. Такой процесс можно использовать для очистки вод при невысоком содержании коллоидных частиц и низкой устойчивости загрязнений [4].

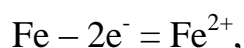
Суть процесса электрокоагуляции для очистки и обработки вод заключается в оседании коллоидных систем в силу постоянного воздействия электрического тока. В ходе процедуры присутствующие в очищаемой жидкости технические соли подвергаются электрической диссоциации, а ионы выборочно взаимодействуют с вредными примесями и выпадают в осадок в виде обычных

гелей. Современная установка электрокоагуляции для очистки воды в системе обработки шламов обычно используется в металлургии, а также в горнорудном производстве. Специальная технология обогатительных предприятий предполагает использование большого количества технических жидкостей, поэтому на предприятиях широко используется их качественное очищение и последующее вторичное использование [5]. Электрохимические методы позволяют извлекать из сточных вод ценные продукты при простой автоматизированной технологической схеме очистки, без использования химических реагентов. Основным недостатком этих методов является большой расход электроэнергии. Очистку сточных вод электрохимическими методами можно проводить периодически или непрерывно.

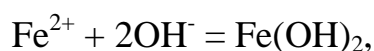
Процессы анодного окисления и катодного восстановления разработаны для очистки вод от растворенных примесей: цианидов, роданидов, аминов, сульфидов, нитросоединений, спиртов и альдегидов. В процессе электрохимического окисления образуются трудно растворимые вещества, которые можно удалять другими методами.

В качестве анодов используются электролитически нерастворимые материалы: графит, магнетит, диоксид свинца, марганца и рутения, которые наносят на титановую основу. Катоды изготавливают из молибдена, сплава вольфрама с железом или никелем, нержавеющей стали или других металлов, покрытых молибденом, вольфрамом или их сплавом. Для очистки промышленных сточных вод, содержащих высокоустойчивые загрязнения, проводят электролиз с использованием растворимых стальных или алюминиевых анодов. Под действием тока происходит растворение металла, в результате чего в воду переходят катионы железа или алюминия, которые, встречаясь с гидроксидными группами, образуют гидроксиды металлов в виде хлопьев [6].

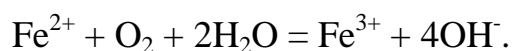
В результате растворения стальных анодов вода обогащается ионами железа (II) по реакции:



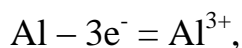
образующими затем при $\text{pH} > 5,5$ гидроксид железа (II):



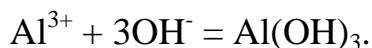
который под действием растворенного в воде кислорода переходит в гидроксид железа (III):



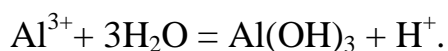
Растворение алюминиевого анода протекает по реакции:



с последующей гидратацией ионов Al^{3+} :



Кроме того, при катодной поляризации алюминия возможно протекание химической реакции взаимодействия алюминия с водой:



В результате осуществляется процесс коагуляции [7], аналогичный обработке сточной воды соответствующими солями железа или алюминия. Однако по сравнению с реагентным коагулированием при электрохимическом растворении металлов не происходит обогащения воды сульфатами и хлоридами, содержание которых в воде лимитируется как при сбросе в открытые водоемы, так и при повторном использовании в системах промышленного водоснабжения. При электрокоагуляции сточных вод протекают и другие электрохимические, физико-химические и химические процессы: электрофорез; катодное восстановление растворенных в воде органических и неорганических веществ или их химическое восстановление, а также образование катодных осадков металлов; химические реакции между ионами Al^{3+} или Fe^{2+} , образующимися при электролитическом растворении металлических анодов, и некоторыми содержащимися в воде ионами (S^{2-} , PO_4^{3-}) с образованием труднорастворимых соединений, выпадающих в осадок; флотация твердых и эмульгированных частиц пузырьками газообразного водорода, выделяющегося на катоде; сорбция ионов и молекул растворенных примесей, а также частиц эмульгированных в воде примесей на поверхности гидроксидов железа и алюминия, которые обладают значительной сорбционной способностью, особенно в момент образования.

Основными преимуществами электрокоагуляционного метода по сравнению с реагентными являются компактность установки, относительная простота ее эксплуатации и резкое сокращение реагентного хозяйства. Недостатком является расход металла (алюминия и железа) и электроэнергии. Теоретически для растворения 1 г железа и 1 г алюминия расходуется соответственно 3 и 12 Вт·ч [6]. Наступает интенсивная коагуляция.

На процесс электрокоагуляции оказывает влияние материал электродов, расстояние между ними, скорость движения сточной воды между электродами, ее температура и состав, напряжение и плотность тока. С повышением концентрации взвешенных веществ более 100 мг/л эффективность электрокоагуляции снижается. С уменьшением расстояния между электродами расход энергии на анодное растворение металла уменьшается. Теоретический расход электроэнергии для растворения 1 г железа составляет 2,9 Вт/ч, а 1 г алюминия 12 Вт/ч. Электрокоагуляцию рекомендуют проводить в нейтральной или слабощелочной среде при плотности тока не более 10 А/м², расстоянии между электродами не более 20 мм и скорости движения воды не менее 0,5 м/с.

Достоинства процесса электрокоагуляции: простота управления, малая чувствительность к изменениям условий проведения процесса очистки (температура, рН среды, присутствие токсичных веществ), получение шлама с хорошими структурно-механическими свойствами [4].

1.2.6 Озонирование

Озонирование – широко используемый способ глубокой очистки воды от фенолов, а также от других нефтепродуктов. Озон обладает большой окислительной способностью, оказывает сильное бактерицидное действие, устраняет неприятный запах и привкус и возвращает воде естественный цвет. Окислительные свойства озона в воде могут проявляться в реакциях прямого окисления, озонлиза, катализа, окисления радикалами и полимеризации. Прямому окислению подвергаются некоторые органические соединения. Каталитическое действие озона заключается в инициировании реакций окисления растворенным в воде кислородом.

Окисление озоном протекает по месту двойной связи бензольного кольца и параллельно окисляется гидроксильный радикал с последующей рекомбинацией пероксид радикалов, пероксид водорода реагирует с озоном, образуя воду и кислород.

Для ускорения процесса инициирования целесообразно окисление проводить в щелочной среде. Чем выше величина показателя рН среды, тем больше степень окисляемости озоном.

Метод озонирования позволяет эффективно очищать воду от фенолов, при этом образуются альдегиды, щавелевая и дикарбоновые кислоты, гидропероксид, диоксид углерода и вода. Озон может быть применен для глубокой очистки слабо концентрированных сточных вод, содержащих биологически трудно окисляемые вещества. С помощью озонирования можно достичь очистки сточных вод до уровня 0,05 мг/л и ниже. При озонировании фенольных сточных вод, содержащих другие примеси углеводов, образующихся при обессоливании и обезвоживании нефтепродуктов, расход озона значительно возрастет по сравнению с расходом на озонирование чистых водных растворов, и достигает 5...10 г озона и более на 1 г фенола [8].

В этом методе отмечается, что степень очистки нефтесодержащих сточных вод, имеющий сложный состав, с помощью озонирования может колебаться в пределах 50...75%. Причем в озонируемой воде остаются промежуточные продукты окисления углеводов, не поддающихся дальнейшему разрушению и являющиеся более опасными, чем исходные вещества. Время контакта очищаемой воды, содержащей не более 0,5 мг/л нефтепродуктов, с озоном в реакторе должно быть не менее 13...15 мин. При несоблюдении этого условия реакция окисления идет не до конца, т.е. не до образования CO_2 , H_2 и O_2 , и выделяются очень опасные кислородсодержащие органические соединения. При окислении озоном бром-фтор-хлорорганики образуются бромистая, фтористая и соляная кислоты, а в случае хлорорганики фосген, являющийся боевым отравляющим веществом [9].

Процесс озонирования осуществляется в барботажных ваннах или смесителях, в которых вода смешивается с озонируемым воздухом или кислородом.

Для производства 1 кг озона требуется 15 кВт электроэнергии. Расход электроэнергии на 1 кг окисленного фенола составляет 50...100 кВт·ч в чистом водном растворе [8].

Преимуществом данного метода очистки можно считать то, что в воду не вносятся химические реагенты.

К недостаткам процесса озонирования следует отнести: малое время жизни молекул озона, низкий коэффициент полезного действия озонаторов, высокую стоимость озона, необходимость применения коррозионностойких материалов.

1.2.7 Комбинированная очистка

С целью совершенствования существующей схемы биохимической очистки сточных вод разработано технологическое решение, основанное на использовании и биохимической, и адсорбционной очистки. В качестве сорбента применяется слоистый алюмосиликат – монтмориллонит (ММ). Для повышения адсорбционной способности его обрабатывали серной и фосфорной кислотами. Серная кислота является традиционным активатором природных минералов. Использование 80%-ной ортофосфорной кислоты обусловлено тем, что при биохимической очистке фосфорная кислота дозируется в аэротенки для питания фенолрадоноразрушающих микроорганизмов.

Установлен оптимальный режим активации ММ кислотами. Сорбент активировали при температуре 90 °С растворами 20 %-ной H_2SO_4 в течение 6 ч ($ММ:H_2SO_4=1:3$) и 80 %-ной H_3PO_4 в течение 4 ч ($ММ:H_3PO_4=1:3$).

На рисунке 2 показаны изотермы адсорбции фенола ММ.



Рисунок 2 – Изотермы адсорбции фенола, обработанного 20 %-ной серной и 80%-ной фосфорной кислотами[15]

Адсорбционная способность ММ, обработанного фосфорной кислотой, в 10 раз выше, чем обработанного серной кислотой. Следовательно, для адсорбции фенола целесообразнее использовать ММ, обработанный фосфорной кислотой, которая является реагентом при биохимической очистке.

Для комбинации биохимического и адсорбционного способов предлагается на стадии очистки от фенолов и роданидов в аэротенки второй ступени вводить дозированное количество монтмориллонитовой пульпы (МП), которая представляет собой смесь ММ и фосфорной кислоты в соотношении 1:3. Апробация предложенного метода проводится на установке, показанной на рисунке 3.

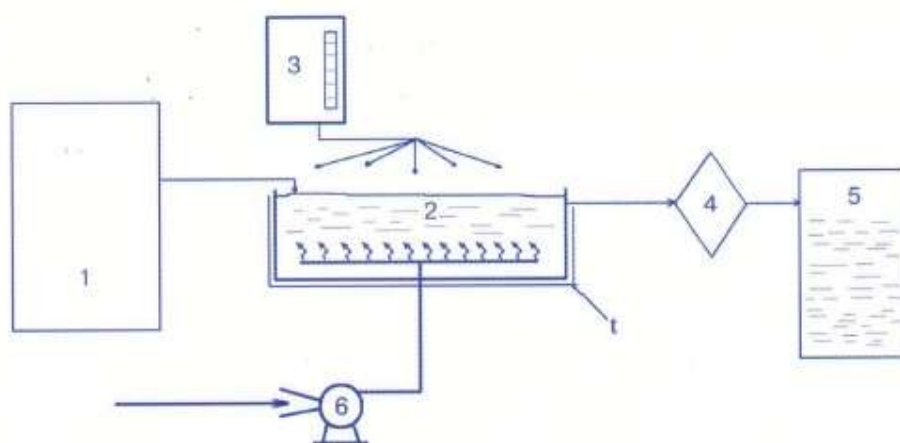


Рисунок 3 – Лабораторная установка комбинированной очистки сточных вод[15]:

1 – емкость с исходной водой; 2 – аэротенк; 3 – дозатор ММ; 4 – тканевый фильтр; 5 – емкость для сбора очищенной воды; 6 – компрессор

В данном методе исследуется влияние объема вводимой МП на концентрацию фенола и роданидов в сточных водах (рис. 3). В аэротенк с помощью дозатора добавляют МП в количестве 4, 8 и 12 мл на 1 дм³ сточной воды. Концентрация фенола в результате использования МП снижается до 380, а роданида – до 410 мг/дм³.

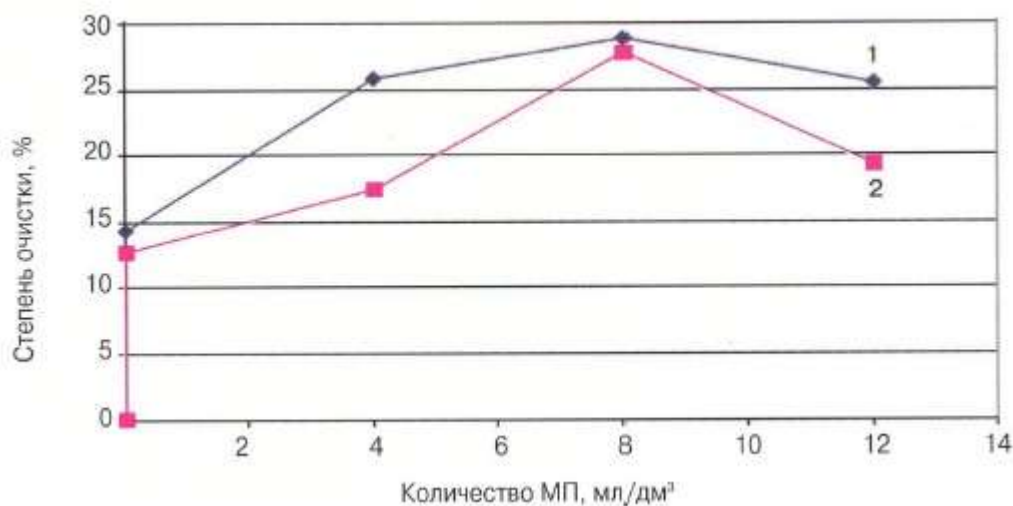


Рис. 3. Зависимость концентрации фенолов (1) и роданидов (2) в сточных водах от количества вводимой МП.

Улучшение адсорбционной способности ММ после обработки фосфорной кислотой обусловлено изменением его адсорбционно-структурных характеристик: число мезопор и активных адсорбционных центров увеличивается, удельная поверхность растет. Возможность образования водородных связей между молекулами сорбата и структурными фрагментами и поверхностно-активными центрами сорбента повышается, вследствие чего адсорбционные процессы интенсифицируются, что приводит к снижению концентрации загрязнителей в сточных водах.

В лабораторных условиях степень очистки сточных вод от фенола и роданидов биохимическим способом не превышала 14 и 12,5% соответственно, а комбинированным 29 и 28%.

Исследования показали, что оптимальным количеством вводимой МП является 8 мл/л. При большем количестве снижается степень очистки сточных вод, так как избыток фосфорной кислоты губительно влияет на жизнедеятельность микроорганизмов.

Биохимическую и адсорбционную очистку можно проводить не только совместно, но и последовательно, когда сорбент добавляют в сточные воды после биохимической очистки.

Таким образом, предложенная технология биохимической очистки сточных вод обеспечивает следующие преимущества:

- Возможность удаления токсичных, биохимически не окисляемых органических соединений;
- Более глубокую и стабильную очистку;
- Уменьшение чувствительности к изменениям нагрузок;
- Небольшие финансовые затраты при внедрении и эксплуатации;
- Снижение необходимого для очистки количества активного ила и уменьшение расхода кислоты на питание микроорганизмов;
- Применение в качестве сорбционной добавки природных силикатов исключает регенерацию отработавшего сорбента, который накапливается вместе с отмершим илом и вывозится на шлакоотвалы.

При существующей технологии степень очистки сточных вод на производственных биохимических установках составляет 98-99 %, содержание фенола снижается до 3-10 мг/дм³ (3000-10000 ПДК). Предложенная технология комбинированной очистки обеспечивает остаточное содержание фенолов в очищенной воде, не превышающее ПДК (степень очистки 99,99-100%), поэтому использование дополнительных очистных сооружений и процессов доочистки сводится к минимуму[15].

1.2.8 Использование водорослей *Cladophoraaeagropila*

Известно использование микроорганизмов-деструкторов фенола для доочистки сточных вод. Однако сложности аппаратурного оформления такой очистки препятствуют широкому распространению этого способа. Наиболее

перспективным для очистки сточных вод от фенольных соединений является использование водорослей для аккумуляции.

Целью данной работы является исследование очистки сточных вод от фенольных соединений при помощи макроскопических зеленых водорослей рода *Cladophora aegagropila*.

Кладофора шаровидная (*Cladophora aegagropila*) представляет собой колонию зеленых нитчатых водорослей. Их нити располагаются радиально, образуя пушистый шарик. В природе может достигать 20 сантиметров в диаметре. Растет достаточно медленно – около 5-10 мм в год. Внутри шара водоросли отмирают, образуя полость. Свободно перемещается по дну. Освещенные дневным светом водоросли начинают вырабатывать кислород, пузырьки которого придают кладофоре шаровидной положительную плавучесть.

С этой целью были поставлены 3 серии модельных опытов, для каждого вещества отдельно. В качестве исследуемого вещества был взят гомолог фенола - ПТБФ. Это связано с тем, что фенол является летучим соединением и температура кипения его намного ниже, чем у ПТБФ. Учитывая два важных фактора, опыты проводились с помощью ПТБФ. Концентрация последнего в модельном растворе составляла 10 ПДК (0,3 мг/дм³). Количество водорослей в опытах составляло 20, 60, 120 г/дм³. Опыт проводился при комнатной температуре 25 °С в течение 24 ч. Контролем являлась загрязненная ПТБФ вода без внесения водорослей. Об эффективности очистки судили путем отбора проб после 2, 6, 12, 18 и 24 ч методом капиллярной газовой хроматографии. Основные параметры прибора: хроматограф (перихром); колонка – кварцевая капиллярная длиной 60 м диаметром 0,25 мм толщина пленки 0,10 мкм; фаза – DB-5; температура термостата: начальная изотерма 50 °С, в течении 1 мин., подъем температуры до 50-300 °С со скоростью 4 °С/мин, конец изотермы 300 °С в течении 20 минут; режим ввода пробы – split/splitless; газ носитель - азот, деление потока 1:60; объем вводимой пробы – 1-5 мкл.

Хроматограммы экстрактов из модельных растворов после 24 часов эксперимента при различных массах используемых растений приведены на

рисунке 4. Результаты эксперимента свидетельствуют, что наибольшая степень очистки воды от ПТБФ достигается после 24 часов опыта при массе водорослей 60-120 г/дм³.

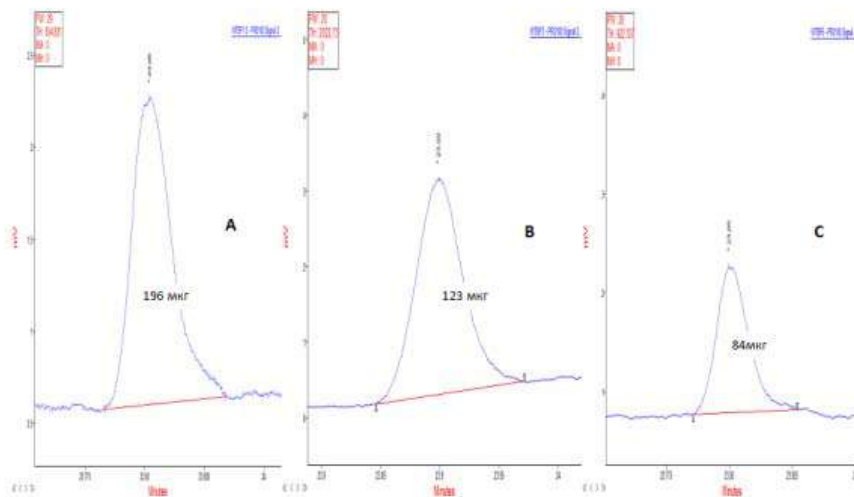


Рисунок 4 –Содержание ПТБФ в экстракте из воды с водорослями после суточной выдержки с: А –20 г; В - 60 г; С – 120 г[16]

На рисунке 5 приведены графики изменения остаточной концентрации ПТБФ в модельных растворах в зависимости от массы водорослей и времени контактирования. Очевидно, что с увеличением времени нахождения водорослей в растворе и их массы, остаточная концентрация ПТБФ снижается, что вполне закономерно.

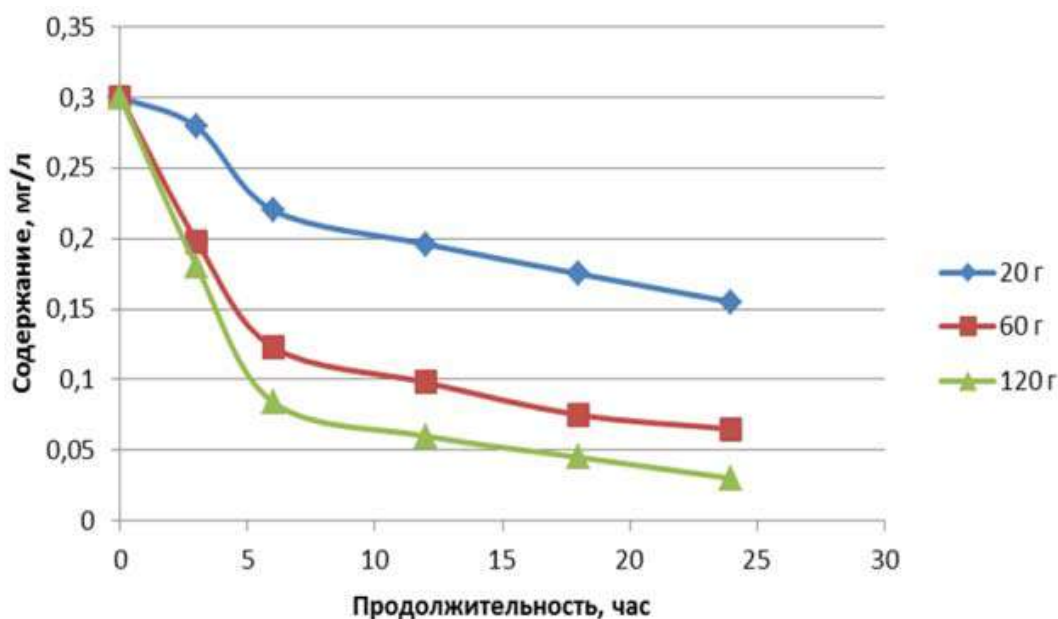


Рисунок 5 – Влияние времени воздействия водорослей на содержание ПТБФ в воде (начальная концентрация ТБФ 0,3 мг/дм³) [16]

Для достижения значений ПДК, как показано данными эксперимента, количество водорослей *Cladophora aegagrophilia* должно составлять не менее 120 г/дм³, а время экспозиции – не менее 24 часов при начальной концентрации ПТБФ не более 0,3 мг/дм³. В результате исследования установлено, что водоросли *Cladophora aegagrophilia* обладают высокой кумулятивной активностью по отношению к фенольным соединениям. Таким образом, водоросли из рода *Cladophora* могут в перспективе использоваться для доочистки сточных вод от фенольных соединений до нормативных значений.

1.2.9 Сущность биохимической очистки сточных вод коксохимических производств

Биохимическое окисление - широко применяемый на практике метод очистки производственных сточных вод. Главным действующим началом при биохимической очистке являются микроорганизмы, использующие в качестве питательных веществ и источников энергии растворенные органические и неорганические соединения. Из них микроорганизмы берут все необходимое для размножения, увеличивая при этом активную биомассу.

Загрязняющие сточную воду вещества при их аэробной биохимической очистке окисляются активным илом, представляющим собой биоценоз, обильно заселенный микроорганизмами. Активный ил разрушает органические и неорганические соединения в специальных сооружениях - аэротенках - в условиях аэрации воздухом сточной воды и ила, находящегося благодаря аэрации во взвешенном состоянии. В процессе очистки микроорганизмы активного ила, контактируя с органическими и неорганическими веществами сточных вод, разрушают их при помощи различных ферментов.

Для создания протоплазмы клетке микроорганизмов нужны биогенные элементы: углерод, азот, кислород, водород, фосфор, калий, железо, магний и различные микроэлементы. Многие из этих элементов бактериальная клетка может почерпнуть из загрязнений сточных вод коксохимического производства.

Недостающие элементы, чаще всего фосфор и реже калий, приходится добавлять в очищаемую сточную воду в виде ортофосфорной кислоты и соли (марганцовокислый калий).

Для нормального процесса синтеза клеточного вещества, а следовательно, и для эффективного процесса очистки сточной воды в среде должна быть достаточная концентрация всех основных биогенных элементов, которая для сточных вод коксохимического производства определяется соотношением:

$$\text{БПК}_{\text{полн}} : \text{N} : \text{P} = 100 : 5 : 1, (2)$$

где БПК- полная биологическая потребность в кислороде, мг О/л ;

N - концентрация азота, мг/л;

P - концентрация фосфора, мг/л.

Способ биохимической очистки обычно применяется для очистки промышленных сточных вод после обработки их физико-химическими методами, при помощи которых из вод удаляются не поддающиеся биологическому разрушению токсичные вещества и снижается концентрация загрязнений. Возможность биохимической очистки сточных вод определяется соотношением БПК полного к ХПК, которое должно быть меньше 0,4.

К числу преимуществ метода биохимической очистки относится способность разрушать различные классы органических соединений, однако, ряд органических соединений не подвергаются биохимическому окислению. Отдельные органические соединения распадаются, но продукты распада не окисляются до углекислого газа и воды. Эти продукты распада могут быть иногда даже более токсичны, чем исходные вещества. Иногда биохимическое окисление невозможно из-за высокой концентрации загрязнений в сточной воде, оказывающей токсичное влияние на микроорганизмы.

Биохимический распад того или иного вещества зависит от ряда химических и физических факторов, как, например, наличия функциональных групп в молекуле, величины молекулы и ее структуры, растворимости вещества, образования промежуточных продуктов и их взаимодействия и других. Образование промежуточных продуктов обуславливается также биологическими факторами -

сложностью обменных процессов в клетках микроорганизмов, вариабельностью штаммов бактерий, влиянием среды и длительностью адаптации микроорганизмов.

Рассмотрим литературные данные о связи структуры некоторых веществ, содержащихся в сточных водах коксохимического производства, и их способности к биохимическому распаду.

Экспериментально доказано, что бензол в незначительной степени окисляется микроорганизмами, производные его с короткой боковой цепью, например, толуол, разлагаются несколько легче.

Двухатомные фенолы успешно окисляются адаптированным комплексом бактерий, причем пирокатехин вдвое быстрее, чем резорцин. Наиболее трудно окисляется гидрохинон. При окислении многоатомных фенолов образуются окрашенные хиноидные соединения.

Возможность биохимического окисления фенола известна уже давно. В Советском Союзе для очистки от фенола сточных вод коксохимического производства с 1952 года используется бактериальный комплекс – фенолразрушающие микроорганизмы, выделенные из почвы коксохимического завода Киевским институтом общей и коммунальной гигиены (Путилиной Н.Т. с сотрудниками). Применяв этот комплекс для обогащения активного ила, нарастающего при очистке фенольной сточной воды в аэротенках, Киевский институт общей и коммунальной гигиены и Гипрококс назвали метод очистки «микробным». Это условное название употребляется и до настоящего времени, хотя по существу это биохимическая очистка активным илом, обогащенным фенол- и роданразрушающими микроорганизмами.

Работами многих исследователей установлена последовательность разрушения фенола микроорганизмами и выделены образующиеся при этом промежуточные продукты. Биохимическое окисление фенола идет стадийно через пирокатехин, цис-цис-муконовую кислоту, лактон, β -кетoadипиновую кислоту, янтарную кислоту, уксусную кислоту. Конечными продуктами биохимического окисления фенола являются углекислый газ и вода.

В сточных водах коксохимического производства содержатся роданиды. Исследования показали, что биохимическое окисление последних роданразрушающими микроорганизмами идет с образованием ионов аммония и сульфата. Эффективность биохимической очистки зависит от ряда факторов, основными из которых являются: температура, реакция среды (рН), кислородный режим, наличие биогенных элементов и токсичных веществ, уровень питания.

Оптимальной температурой, при которой хорошо развиваются фенол- и роданразрушающие микроорганизмы, является 30-35 °С. Активная жизнедеятельность данных микроорганизмов сохраняется при 20-40 °С. Если температурный режим не соответствует оптимальному, то рост культуры, а также скорость обменных процессов в клетке заметно ниже расчетных значений. Наиболее неблагоприятное влияние на развитие культуры оказывает резкое изменение температуры. При аэробной очистке отрицательное влияние повышенной температуры усугубляется еще вследствие соответствующего уменьшения растворимости кислорода.

Концентрация водородных ионов (рН) существенно влияет на развитие микроорганизмов. Фенол- и родонразрушающие микроорганизмы лучше всего развиваются в среде с рН 6,5-8,0. Отклонение рН за пределы 6-9 влечет за собой уменьшение скорости окисления вследствие замедления обменных процессов в клетке, нарушения проницаемости ее цитоплазматической мембраны и др., что приводит к ухудшению биохимической очистки. При рН ниже 5 и выше 10 происходит гибель микроорганизмов.

Если значения температуры и рН выходят за пределы оптимальных и, особенно, допустимых величин, необходимо корректировать эти параметры в сточных водах, поступающих на биохимическую очистку.

В фенольных сточных водах коксохимического производства содержится значительное количество аммиака и солей аммония; незначительное количество аммонийного азота потребляется в процессе жизнедеятельности фенол- и родонразрушающих микробов, но одновременно при окислении роданидов из азота роданид-ионов образуется дополнительное количество аммонийного азота. По

существующим нормам сброса сточных вод в городскую канализацию для доочистки на городских очистных сооружениях содержание аммонийного азота в очищенных фенольных водах на 2 и более порядков выше допустимого.

Полная биохимическая очистка сточных вод от аммонийного азота включает две стадии: нитрификацию – окисление аммонийного азота под действием нитрифицирующих бактерий в присутствии кислорода воздуха вначале до нитритов, а затем до нитратов; денитрификацию – восстановление нитритов и нитратов под действием комплекса денитрифицирующих бактерий в присутствии необходимого количества органических соединений. Процесс нитрификации успешно протекает при рН 7-9; при окислении аммонийного азота до нитритов происходит образование кислоты (из двух молей азота по реакции образуется четыре моля водородного иона), которую необходимо нейтрализовать для нормального протекания процесса нитрификации. При денитрификации происходит образование гидроксильного иона (по реакции при восстановлении двух молей нитратов до атомарного азота выделяется два гидроксильных иона OH^-), то есть некоторая компенсация потерянной при нитрификации щелочности воды. Поэтому для уменьшения расхода щелочных агентов на стадии нитрификации необходимо организовать процесс очистки таким образом, чтобы максимально использовать щелочность, образующуюся на стадии денитрификации. При денитрификации можно исключить подачу кислорода воздуха или оставить ее в незначительном количестве, поскольку денитрифицирующие бактерии используют кислород, связанный в нитриты и нитраты. По данным ВУХИН при денитрификации содержание кислорода в воде не должно превышать 0,1 мг/л. В качестве органического питания на стадии денитрификации предложен ряд легкоокисляемых органических соединений, а также избыточный активный ил или часть неочищенной фенольной воды.

В процессе потребления микроорганизмами питательных веществ, содержащихся в сточных водах, в микробной клетке протекают два взаимосвязанных и одновременно происходящих процесса – синтез протоплазмы

и окисление органических веществ. В процессе окисления клетки потребляют кислород, растворенный в сточной воде.

В аэробных биологических системах подача воздуха (а также чистого кислорода или воздуха, обогащенного кислородом) должна обеспечивать постоянное наличие в воде растворенного кислорода не ниже 2 мг/л.

Система аэрации обеспечивает также перемешивание воды и постоянное поддерживание ила во взвешенном состоянии.

В технической литературе за меру уровня питания принимают величину суточной нагрузки по загрязнениям в расчете на 1 м³ очистного сооружения, или на 1 г сухой биомассы, или на 1 г беззольной части биомассы. В практике оценки очистных сооружений коксохимических предприятий оперируют, в основном, величиной суточной нагрузки по отдельным загрязнениям и по ХПК на 1 м³ аэротенка, которую принято называть окислительной мощностью сооружения. Обычно эту величину выражают в килограммах кислорода на 1 м³ в сутки (кг О/м³ в сутки).

Токсичным действием на биохимическое окисление могут обладать как органические, так и неорганические соединения, а также металлы.

В результате токсичного действия веществ задерживается рост и развитие микроорганизмов или они погибают. В сточных водах коксохимического предприятия содержится большое количество веществ, которые тормозят развитие микроорганизмов, а некоторые могут привести к их гибели.

Отрицательное воздействие на процесс биохимической очистки сточных вод оказывает повышенная минерализация стока. Верхним пределом минерализации производственных сточных вод, поступающих в аэротенки, считается содержание солей в количестве 10 г/л. Резкие колебания в степени минерализации неблагоприятно отражаются на качестве очищенного стока. Осмотический шок, вызываемый минеральными солями, приводит к выделению органического вещества из клеток ила, что ведет к нарушению окислительных процессов. Низкие гидравлические нагрузки и высокие концентрации активного ила делают

менее заметным влияние повышенных концентраций солей на эффективность работы аэротенков.

Самыми важными факторами формирования биоценоза илов биохимических установок являются состав очищаемых сточных вод и величина нагрузки на ил. Действие других факторов – температуры, перемешивания, концентрации растворенного кислорода – практически не изменяет качественного состава илов, но влияет на количественное соотношение различных групп микроорганизмов.

Основными факторами, влияющими на продолжительность процесса биохимической очистки, являются концентрация поступающих загрязнений, необходимая степень очистки, химическая природа загрязнения и концентрация активного ила.

Для проектирования биохимических установок коксохимических предприятий обычно принимается следующий состав сточных вод, поступающих в аэротенки (в мг/л): фенолы 400, роданиды 400, цианиды 20, общие масла 35, аммиак летучий до 250, аммиак общий 500, ХПК 3000. Состав очищенной воды по основным загрязнениям при проектировании современных биохимических установок (в мг/л): фенолы 0,5 - 2; роданиды 1-3; цианиды до 5, общие масла 10-20, ХПК 300-500.

Общая загрязненность сточных вод до и после очистки достаточно полно характеризуется аналитически определяемой величиной ХПК (химической потребности в кислороде для окисления). Для биохимического окисления веществ обобщающим показателем обычно является величина БПК (биологической потребности в кислороде), которая определяется экспериментально при биохимическом окислении веществ в течение 5-ти суток – БПК₅, 20-ти суток – БПК₂₀ или БПК_{полн}). В фенольных стоках коксохимического производства большая часть загрязнений биохимически трудно окисляется, поэтому для этих вод более показательна величина ХПК. Определенное представление о некоторых веществах в сточных водах коксохимического производства дают литературные данные об удельных значениях ХПК отдельных веществ (в мг О/мг вещества), а также о

соотношении БПК и ХПК – чем оно ниже, тем более легко происходит биохимическое окисление вещества.

ХПК и соотношение БПК и ХПК в сточных водах коксохимического производства представлено в таблице 4.

Таблица 4 – ХПК и соотношение БПК и ХПК в сточных водах коксохимического производства[1]

	ХПК, мг О/мг вещества	БПК/ХПК, %
фенол	2,38	46,2
о-, м-, п- крезолы	2,52	62
пирокатехин	1,89	77,8
резорцин	1,89	79,4
гидрохинон	1,89	40
бензол	3,07	37,4
толуол	1,87	58,8
ксилол	3,17	30,9
пиридин	2,43	60,5
хинолин	1,97	71,2
индол	3,07	91
роданиды	1,55	не опр.
цианиды	0,59	не опр.
формальдегид	1,07	67,3
коксохимические общие масла	4,1	не опр.

Оптимальная доза активного ила рекомендуется 3 г/л (при 2-х часовом времени отстаивания очищенной воды во вторичном отстойнике).

Повышая дозу активного ила в аэротенках, следует иметь в виду, что при высокой концентрации биомассы (в практике можно поддерживать 5-6 г/л) не сохраняется прямая пропорция между концентрацией ила и скоростью окисления загрязнений. Скорость биохимического окисления уменьшается при повышении

начальной дозы ила из-за ухудшения питания отдельных клеток. Сточные воды различных предприятий могут сильно различаться по содержанию отдельных загрязнений, следовательно, необходимо экспериментально определять оптимальную концентрацию активного ила для каждой биохимической установки.

При двухступенчатой очистке сточных вод на первой ступени (обесфенолировании) активный ил (точнее - биомасса) обычно мелкодисперсный, плохо отстаивающийся, поэтому для поддержания необходимой концентрации биомассы в аэротенке в них осуществляется возврат очищенной воды (до 50% и более) из сборника обесфеноленных вод.

На второй ступени очистки (обезроданивании) образуются хорошо оседающие хлопья активного ила (за счет обогащения биомассы простейшими микроорганизмами, которые являются индикатором достаточно глубокой очистки). Возврат сгущенного активного ила из вторичных отстойников технически должен быть организован таким образом, чтобы не разрушать хлопья активного ила (поэтому предпочтительно возврат производить с помощью эрлифтного, а не центробежного насоса). Целесообразно перед подачей возврата ила в аэротенок направлять его через специальную емкость с аэрацией сжатым воздухом (регенератор ила).

Повышение концентрации активной биомассы в аэротенках можно осуществлять переоборудованием их в биотенки, то есть заполнением части объема аэротенка неподвижно закрепленным пористым материалом (на котором нарастает и закрепляется биопленка), либо использованием плавающим в объеме аэротенка твердым сорбентом (биосорбционная очистка).

Резкие колебания концентрации поступающих со сточной водой загрязнений приводят к нарушению биохимической очистки. Чтобы компенсировать эти колебания биохимические установки оборудуются усреднителями. Стабилизировать, а также повысить глубину очистки сточных вод позволяет переоборудование усреднителей в предаэротенки: в усреднители подается очищенная сточная вода с активным илом в количестве 10 -20 % от поступающей

фенольной воды, и несколько увеличивается количество подаваемого для перемешивания воды в усреднителе сжатого воздуха – до $30\text{ м}^3/\text{м}^3$ поступающей сточной воды. Происходящее в предаэротенке небольшое разбавление исходной воды очищенной водой также благоприятно влияет на дальнейшую биохимическую очистку. Опыт эксплуатации показал, что в предаэротенке окисляется 25-30% поступающих фенолов, существенно уменьшается отрицательное влияние залповых сбросов на жизнедеятельность активного ила в аэротенках.

Эффективность биохимической очистки во многом определяется конструкцией аэрационных систем. На отечественных биохимических установках испытаны различные аэрационные системы: пневматическая, пневмомеханическая, механическая. Выбор аэрационной системы должен основываться на сравнении их эффективности, производительности по кислороду, степени использования кислорода воздуха, а также на оценке эксплуатационных достоинств и недостатков. Кроме того, для обеспечения достаточно полной биохимической очистки аэрационная система должна обеспечивать также хорошее перемешивание сравнительно больших количеств активного ила, а при значительном объеме аэрационных сооружений не вызывать переохлаждения сточной воды (это особенно значимо при окислении роданидов).

Пневматическая аэрация через перфорированные металлические или пластмассовые трубы (среднепузырчатая система аэрации) дает очень низкий коэффициент использования кислорода воздуха – около 2%; кроме того поддержание активного ила во взвешенном состоянии недостаточно удовлетворительное.

Достаточно высокие окислительные способности (то есть количество кислорода, вносимого в единицу времени) и степень использования кислорода воздуха отмечены при применении пневмомеханической системы аэрации. Однако сложность эксплуатации этих систем (связанная, в частности, с тяжелыми условиями работы электродвигателей и редукторов в парах воды и химзагрязнений над аэротенком) была основной причиной того, что они не

получили распространения. Кроме того, применение механического поверхностного аэратора вызывает существенное снижение температуры очищаемой воды, что недопустимо в зимнее время, особенно на заводах России.

Современные биохимические установки на коксохимических заводах – довольно мощные сооружения. С учетом климатических условий, эксплуатационных затрат на обслуживание и ремонт, возможностей управления процессом биохимической очистки наиболее целесообразно сооружать центральную воздуховдвную станцию, а в качестве аэрационной системы использовать эрлифтные аэраторы, которые одновременно обеспечивают хорошее перемешивание жидкости в аэротенке. Первые испытания эрлифтной системы аэрации, проведенные в 70-х годах Несмашным на Криворожском коксохимическом заводе, показали безусловные преимущества этой системы аэрации. В последующие годы благодаря систематическим исследованиям и разработкам была создана оптимальная система эрлифтной аэрации, которая обеспечивает эффективную аэрацию при высоких нагрузках по сточной воде и воздуху, интенсивное перемешивание жидкости и необходимые придонные скорости жидкости в емкостях большого объема. Степень использования кислорода воздуха в зависимости от нагрузки по воздуху на аэратор и уровня жидкости в емкости составляет 10-25%. Основные технические характеристики системы для варианта установки в аэротенке объемом 400 м³ и уровне жидкости 4 м: расход воздуха 2000 (и более) м³/ч, количество аэраторов 45-70, диаметр аэраторов 0,5 - 0,3 м, высота аэратора 1-2 м, приведенная скорость жидкости в аэраторе 1,5 - 2,5 м/с, придонные скорости жидкости более 0,3 м/с, кратность циркуляции не менее 50 1/ч, коэффициент использования кислорода 20-25%, количество вносимого кислорода 120-150 кг/ч, эффективность аэрации 2,35 - 2,95 кг кислорода/квт.ч, перепад давления на газораспределительном устройстве 1000-1500 Па, размеры пузырей не более 6 мм. На большинстве действующих биохимических установок наиболее распространена в настоящее время эрлифтная система аэрации с коэффициентом использования кислорода 12%. Практический

опыт работы показал, что высота аэратора должна быть на 0,3 м ниже уровня воды в аэротенке, чтобы предотвратить образование волны.

При эксплуатации аэротенков в них наблюдается образование большого количества пены. Причиной образования устойчивых пен является присутствие в сточных водах поверхностно-активных веществ и стабилизаторов пены: тонкодисперсных порошков кокса, пека; жидких полимеров; компонентов каменноугольной смолы, входящих в нерастворимые в толуоле вещества. Стабилизатором пены является также мелкодисперсный активный ил. По мере укрупнения активного ила его стабилизирующее воздействие на пену снижается. Гидравлический способ гашения пены малоэффективен для аэротенков с большой поверхностью, так как трудно обеспечить распределение воды равномерно по всей поверхности, к тому же большое количество воды, подаваемой для гашения пены, нарушает нормальный процесс очистки. Наиболее эффективно использовать аэротенки с перекрытием и подсводовым пространством высотой до 2 м: при этом пенс разрушается поступающей сточной водой и очищенной водой, возвращаемой из вторичного отстойника. Практика показала, что высота слоя пены не превышает 1,5 - 2м. Наличие перекрытия аэротенка позволяет осуществить организованный выброс отработанного воздуха и реализовать мероприятия по очистке его от вредных выбросов в атмосферу.

Инженерное оформление схемы биохимической очистки принципиально изменилось за два последних десятилетия: подача воды в аэротенки производится насосами, а не самотеком, это облегчает регулировку гидравлических нагрузок, контроль расходов, позволяет в процессе эксплуатации изменять направление потоков с наименьшими затратами; появились и хорошо зарекомендовали себя металлические аэротенки в надземном исполнении (это, в частности, исключает загрязнение окружающей территории за счет неплотностей сооружений, характерных при сооружении аэротенков из сборного железобетона).

При проектировании биохимических установок приняты следующие основные расчетные зависимости (их необходимо также использовать в процессе эксплуатации при анализе работы установки):

Объем аэротенков 1-й и 2-й ступеней (V) определяется на основе окислительной мощности по фенолам и роданидом соответственно (в м^3):

$$V = \frac{L \cdot (C_1 - C_2) \cdot 24}{OM \cdot 1000}$$

где: L - количество сточной воды, $\text{м}^3/\text{ч}$;

C_1 и C_2 - концентрации окисляемого вещества соответственно до и после очистки, $\text{мг}/\text{л}$;

OM - окислительная мощность аэротенка (в кг окисляемого вещества на 1 м^3 аэротенка в сутки).

Окислительная мощность зависит от исходной концентрации вещества, состава сточных вод, эффективности аэрации и других факторов; определяется экспериментально. Для сточных фенольных вод коксохимических предприятий окислительная мощность по фенолам находится в пределах 0,6-1,2; для роданидов 0,6 - 0,4 (то есть в 2 - 3 раза ниже, чем для фенолов).

Расход воздуха в аэротенки (Q_B) рассчитывается по формуле (в $\text{нм}^3/\text{ч}$):

$$Q_B = \frac{L \cdot (\text{ХПК}_1 - \text{ХПК}_2) \cdot 100 \cdot K_1}{0,21 \cdot 1,429 \cdot 0,8 \cdot \Psi}$$

где: L - количество сточной воды, $\text{м}^3/\text{ч}$;

ХПК_1 и ХПК_2 - окисляемость сточной воды соответственно до и после очистки ($\text{мг O} / \text{л}$ воды);

K_1 - коэффициент запаса (обычно принимают 1,2 - 1,25);

0,21 - объемная доля кислорода в воздухе;

0,8 - коэффициент использования растворенного кислорода для окисления загрязнений;

1,429 - плотность кислорода при нормальных условиях ($\text{кг}/\text{нм}^3$);

Ψ - коэффициент использования кислорода воздуха для данной системы аэрации (%) [1].

Выводы по разделу

Выполнен анализ литературных данных. Рассмотрены способы очистки сточных вод коксохимического производства, их преимущества и недостатки.

При использовании химических способов очистки достигаются более глубокая и стабильная очистка, но для извлечения вредных примесей из воды требуется большой расход реагентов, а также необходимы технологически сложные установки.

В процессе очистки сорбционными методами необходимо постоянно вводить в сточные воды порцию свежего сорбента, а отработавший сорбент на регенерацию или в отвалы.

Преимуществом озонирования как способа очистки сточных вод можно считать то, что в воду не вносятся химические реагенты. К недостаткам процесса озонирования следует отнести: малое время жизни молекул озона, низкий коэффициент полезного действия озонаторов, высокую стоимость озона, необходимость применения коррозионностойких материалов.

Основным преимуществом электрохимических методов по сравнению с реагентными являются компактность установки, относительная простота ее эксплуатации и резкое сокращение реагентного хозяйства. Недостатком является расход металла (алюминия или железа) и электроэнергии.

1.3 Технология биохимической очистки сточных вод.

1.3.1 Общая характеристика производства

Назначение биохимической установки (БХУ) – очистка сточных вод, образующихся в процессе коксования угольной шихты, а также в процессах улавливания и переработки химических продуктов коксования, от органических и неорганических соединений, а именно: от смол и масел, фенолов, роданидов, цианидов, аммонийного азота и его окисленных форм до норм, обеспечивающих возможность их использования на нужды предприятия взамен технической воды (мокрое тушение кокса).

Проектная производительность БХУ очистки сточных вод составляет 200 м³/ч.

Очищенная сточная вода передается потребителям - коксовым цехам на мокрое тушение кокса, на частичное пополнение циклов охлаждения коксового газа.

В состав установки входят следующие сооружения:

- узел охлаждения потока сточных вод после аммиачных колонн в 2-х аппаратах мгновенного вскипания (УМВ);
- узел дополнительного охлаждения потока сточных вод после механической очистки в кожухотрубчатых холодильниках;
- насосно-воздуходувная станция с воздуходувками, насосами фенольных и очищенных вод;
- преаэраторы для приема и смешения поступающих на БХУ потоков сточных вод;
- узел механической очистки сточных вод в первичных отстойниках и напорных флотаторах;
- усреднители и резервуар усредненных вод;
- аварийные резервуары для приема некондиционных стоков;
- реагентное хозяйство, включающее узел ортофосфорной кислоты, узел коагулянта (сернокислого железа);
- промежуточные сборники после стадий обработки, вторичные отстойники и реакторы первой ступени биологической очистки;
- вторичные отстойники и реакторы второй ступени биологической очистки;
- сборники очищенных вод.

1.3.2 Основные требования к составу сточных вод и характеристика вспомогательных материалов

1.3.2.1 Характеристика сточных вод, поступающих на очистку

На установку биохимической очистки (БХУ) поступают стоки фенольной канализации.

Сток фенольной канализации формируется из следующих локальных стоков, (м³/час):

- надсмольная вода после аммиачных колонн – 80
- вода цикла конечного охлаждения коксового газа
 - бензольно-ректификационный цех – 45
 - цех улавливания №2 – 15
- вода цикла охлаждения поглотительного масла

бензольного отделения	– 8
- общий сток отделения ректификации	–12
- общий сток склада масел смолоперегонного цеха	–10
- общий сток пекококсового цеха	– 9

Итого: 179 м³/час

Характеристика общего технологического стока коксохимического производства и производственно-ливневого стока представлена в таблице 5.

Таблица 5 –Характеристика общего технологического стока коксохимического производства и производственно-ливневого стока

№ п/п	Наименование загрязнителя	Фенольная насосная	УЛ-2	Аммиачные колонны
1	Фенолы, мг/дм ³	500	250	1200
2	Роданиды, мг/дм ³	280-350	280-350	
3	Цианиды, г/дм ³	35	35	35
4	Аммонийный азот, мг/дм ³	1000	1000	1000
5	Летучий аммиак	не более 400	не более 2700	не более 100
6	ХПК, мгО ₂ / дм ³	2700	2700	2700
7	Смолы и масла	150	150	не более 150
8	рН	6,5-8,5	6,5-8,5	6,5-8,5

1.3.2.2 Характеристика вспомогательных материалов

Ортофосфорная кислота.

Ортофосфорная кислота бесцветная или окрашенная жидкость с оттенком от слабо-желтого до коричневого цвета, с водой смешивается в любых соотношениях..

Ортофосфорная кислота пожаро – и взрывобезопасная, агрессивная жидкость. ПДК – 1 мг/м³

Качество поставляемой ортофосфорной кислоты должно соответствовать требованиям ГОСТ 10678-76 «Кислота ортофосфорная термическая. Технические условия». Показатели качества рассмотрены в таблице 6.

Таблица 6 – Требования к качеству ортофосфорной кислоты

Наименование показателя	Норма			Метод анализа
	А ОКП 21 2141 0200	Б ОКП 21 2141 0100		
		1 сорт ОКП 21 2141 0130	2 сорт ОКП 21 2141 0140	
	Высшая категория качества	Высшая категория качества	Высшая категория качества	
1. Внешний вид	Бесцветная жидкость прозрачная в слое 15-20мм при рассматривании на белом фоне	Бесцветная или со слабо желтым оттенком жидкость прозрачная в слое 15-20мм при рассматривании на белом фоне	Бесцветная или окрашенная жидкость с оттенком от слабо-жёлтого до коричневого не прозрачная в слое 15-20мм при рассматривании на белом фоне	Визуально
2. Массовая доля ортофосфорной	73	73	73	По ГОСТ 24024.6-80 п3.4 и п3.6

кислоты (H ₃ PO ₄), %, не менее				ТУ
3. Массовая доля хлоридов, %, не более	0,03	0,05	Не нормируется	
4. Массовая доля сульфатов, %, не более	0,0001	Не нормируется		
5. Массовая доля нитратов, %, не более	0,0001	Не нормируется		
6. Массовая доля железа, %, не более	0,0005	Не нормируется		
7. Массовая доля тяжёлых металлов (Pb), %, не более	0,01	Не нормируется		

Для упрощения работы с ортофосфорной кислотой в зимних условиях необходимо пользоваться зависимостью между концентрацией кислоты и температурой замерзания, указанной в таблице 7.

Таблица 7 – Зависимость концентрации и температуры замерзания кислоты

Концентрация ортофосфорной	Температура замерзания, °С
10	минус 2,1
20	минус 6
30	минус 12
40	минус 22
50	минус 42
60	минус 76

70	минус 43
75	минус 17
78,8	0
80,9	10
84,5	20

1.3.2.3. Характеристика аэрационной системы БХУ

Для аэрации сточных вод применяется пневматическая система в виде эрлифтных аэраторов, основные функции аэрационной системы – это насыщение сточной воды кислородом сжатого воздуха, интенсивное движение и перемешивание сточной воды, поддержание активного ила во взвешенном состоянии с целью улучшения контакта растворенного кислорода с очищаемой водой и бактериальным илом.

1.3.2.4 Характеристика очищенной воды

Очищенная сточная вода передается потребителям – коксовым цехам на мокрое тушение кокса.

Таблица 8 –Качественная характеристика сточной воды после очистки

№п/п	Наименованиезагрязнителя	
1	Фенолы общие, мг/дм ³ *	Не более 5
	Фенолы летучие, мг/дм ³ **	Не более 1
2	Роданиды, мг/дм ³	Не более 2
3	Цианиды, мг/дм ³	Не более 3
4	ХПК, мгО ₂ / дм ³	Не более 500
5	Смолы и масла, мг/дм ³	Не более 15
6	рН	от 6,5 до 8,5

*Фенолы общие (сумма летучих и не летучих) определяется оперативно в рамках текущего контроля.

**Фенолы летучие определяются по схеме лабораторного контроля.

1.3.3 Описание технологической схемы биохимической очистки сточных вод БХУ состоит из двух основных отделений: отделения механической очистки и отделения биологической очистки.

1.3.3.1 Механическая очистка сточной воды от твердых примесей, смол и масел

Отделение механической очистки предназначено для удаления из исходной сточной воды твердых взвешенных веществ, смол и масел путем отстаивания и флотации, а из биохимочищенной сточной воды – избыточного активного ила отстаиванием.

1 Прием потоков сточной воды на БХУ

Сточные воды поступают на БХУ из приемных резервуаров цехов тремя потоками.

Первый поток – общий поток избыточной надсмольной воды цехов улавливания №1 и № 2 в количестве 50 – 80 м³/ч после аммиачных колонн цеха Улавливания № 1 с температурой 90 – 95 °С поступает на установку мгновенного вскипания (УМВ) и распределяется по испарителям мгновенного вскипания УМВ.

Охлаждение надсмольной воды в испарителе мгновенного вскипания осуществляется за счёт кипения в вакууме с последующей конденсацией паров и отвода теплоты конденсации во встроенных конденсаторах. Разрежение поддерживается за счёт водокольцевого вакуумного насоса на входе 0,7 – 0,9 кгс/см² (0,07 – 0,09 МПа). Расход воды на водокольцевой вакуумный насос 0,42 м³/час. Конденсаторы испарителя охлаждаются обратной технической водой, подаваемой противотоком надсмольной воде.

В результате прохождения четырёх секций испарителя, надсмольная вода охлаждается до температуры 45 – 65 °С. В зимнее время для исключения переохлаждения воды в усреднителях и реакторах ниже 30 °С допускается остановка УМВ и подача надсмольной воды мимо установки в преаэраторы.

Сконденсированные пары поступают в ресиверы охлажденной надсмольной воды, уровень в которых составляет 0,5 – 2,1 м.

После испарителя УМВ надсмольная вода самотёком поступает в ресиверы надсмольной воды, откуда центробежным насосом подаётся в преаэраторы. Уровень в ресиверах поддерживается за счет клапана с приводом «МЭО», расположенного между всасом и нагнетанием насоса №44 подачи охлаждённой воды на преаэраторы.

Второй поток – фенольный сток ЦУ № 1 – сточная вода комплекса коксовых батарей № 1 – 6, поступает в преаэраторы по трубопроводу в количестве 60 – 100 м³/час и с $t = 45 - 55$ °С.

Третий поток – фенольный сток ЦУ № 2 – сточная вода комплекса коксовых батарей № 7 – 8. Поступает в преаэраторы по трубопроводу в количестве 5 – 20 м³/час и с $t = 35 - 45$ °С.

Для предотвращения подтопления фенольной насосной в ЦУ-2 преаэраторы разделены: №1 для третьего потока, №2 и №3 для второго потока.

При резком ухудшении качества одного или более исходных потоков они подаются в аварийные резервуары, откуда малыми дозами накопленную некондиционную воду сбрасывают через подземную сеть внутренней фенольной канализации в приемный резервуар, а затем насосами № 18 подаются в преаэраторы БХУ.

2 Основные технологические операции при пуске и остановке установки мгновенного вскипания (УМВ)

Перед тем как пустить установку мгновенного вскипания (УМВ) в работу, необходимо выполнить ряд мероприятий:

1. На конденсаторы УМВ подать техническую воду. Перед подачей воды, убедиться, что выход технической воды открыт на градирнях № 4 и № 5. Техническая вода приходит из цеха по водоводу. Задвижка подачи воды находится на эстакаде у сульфатного отделения. На УМВ подача воды регулируется задвижками № 7 и № 8 через датчик расходомера или мимо датчика задвижкой № 9. В зависимости от включаемого испарителя № 1 или № 2 вода подается в конденсаторы

задвижками № 10 и № 12, если включен испаритель № 1 и задвижками № 11 и № 13, если включен испаритель № 2.

2. Во время остановки УМВ или исходное состояние перед пуском – открыта задвижка № 2 –«мимо УМВ». Во всех нештатных ситуациях: течи трубопроводов, емкостного оборудования, следует открывать задвижку № 2.

3. Подготовить к пуску насосное оборудование насосы № 44, № 46. Проверить наличие сальников, кожухов, видимого заземления, бирок на стенде.

4. Открыть задвижки приема надсмольной воды из цеха улавливания № 1 на установку мгновенного вскипания № 1, в зависимости от номера включаемого испарителя, открываем № 5, если включен испаритель № 1, и № 6, если включен испаритель № 2.

5. Включаем вакуум-насос № 46.1 или 2 (порядок пуска смотри п. б).

6. Пуск вакуум-насоса производится в следующем порядке:

- подать воду на конденсатор у вакуум-насоса;
- опорожнить свечу;
- закрыть вентиль на всасывающем трубопроводе;
- пустить электродвигатель;
- открыть вентиль на трубопроводе подвода воды;
- открыть вентиль на всасывающем трубопроводе.

После этого необходимо отрегулировать вентилем подачу воды так, чтобы было создано достаточное разряжение для охлаждения аммиачной воды в испарителях.

7. По мере заполнения ресиверов охлаждённой воды № 1 и № 2 (задвижки на всасах с ресиверов должны быть постоянно открыты – сверять показания уровнемеров), включить насос 44.1 (задвижки № 22, 25, 26, 4) или 44.2 (задвижки № 24, 23, 26, 4), на всасе и выдаче насосов

расположено регулирующее устройство – запорная арматура № 29, включаемое в работу задвижками № 27, 28, 30.

8. С наступлением холодного времени года для поддержания температурного режима на БХУ охлаждение аммиачной воды, подающейся с аммиачных колонн ЦУ-1 на УМВ, не потребуется. В связи с этим УМВ необходимо выключить из работы и опорожнить для предотвращения замерзания трубопроводов и аппаратов.

Для создания разряжения в вакуум-насосе используется техническая вода с подземного водовода. Но при высоком содержании в ней солей жесткости возникает угроза обрастания внутренних частей насоса и его остановки. Для предотвращения данной ситуации предусмотрена возможность подачи охлажденной аммиачной воды после УМВ (приложение № 1). Переход производится в следующем порядке:

1. Подать охлаждающую воду на теплообменник открыв вентиль № 23.
2. Заполнить ресиверы конденсата аммиачной водой с насоса 44.1 или 44.2. Для этого открыть задвижку № 36 и настроить клапан МЭО 112 на полное открытие.
3. По заполнению ресиверов подать охлаждаемую аммиачную воду в теплообменник. Для чего: открыть задвижки № 30, 31, 32 (33), включить насос 45.1 или 2 открыть задвижки 35 (34).
4. Отрегулировать подачу воды с насоса 45 с помощью клапана МЭО 112.
5. Прекратить подачу технической воды на вакуум-насос и подать аммиачную открыв задвижку № 28
6. Отрегулировать количество подаваемой на насос № 46 аммиачной воды.

Порядок остановки и опорожнения УМВ:

1. Перевести поступающую на УМВ аммиачную воду мимо установки на преаэраторы и прекратить подачу воды на работающий

испаритель. Для этого необходимо открыть задвижку № 2 (байпас мимо УМВ), закрыть задвижку № 1 (общая на УМВ), закрыть задвижку № 5(№ 6), открыть сбросник на подающем трубопроводе аммиачной воды вентиль № 3.

2. После опорожнения испарителей в ресиверы остановить насос № 46. Для этого необходимо закрыть всас насоса, остановить подачу аммиачной воды и воды охлаждающей на холодильник, остановить подачу воды на водяное кольцо насоса, остановить насос.

3. После откачки охлаждённой воды из ресиверов остановить насос № 44, закрыть задвижку № 4 (общая выдача), закрыть выдачу насоса задвижка № 23 (№ 25), закрыть всас насоса задвижка № 22(№ 24), выдачу насосов (общую) опорожнить через холодильник. Для опорожнения всаса насоса с ресиверов необходимо распустить фланцевые соединения на задвижках № 20 и № 21 и расклинить их, задвижки № 20 и № 21 должны быть открыты.

4. Остановить подачу оборотной технической воды на конденсаторы УМВ (задвижка на коммуникационной эстакаде), закрыть задвижки на врезках в коллекторы градирен № 4 и № 5, открыть сбросы в чаши градирен на прямую, распустить и расклинить фланцевые соединения на задвижках, отмыкающих сброс воды в коллекторы со стороны УМВ, открыть сбросник на трубопроводе, подающем воду на УМВ.

5. Оставить открытыми задвижки № 3, № 5, № 6, № 7, № 8, № 9, № 10, № 11, № 12, № 13, № 14, № 15, № 16, № 17, № 18, № 19, № 20, № 21.

3 Очистка от смол и масел в первичных отстойниках

Сточная вода из преаэраторов по трубопроводу передается на очистку в восемь первичных отстойников для очистки от грубодисперсных нерастворимых примесей, включая тяжелые смолы, а также от части легких масел.

Процесс очистки в первичных отстойниках проходит следующим образом: сначала сточная вода поступает в осадочную часть каждого первичного отстойника через центральную распределительную трубу, где отстаивается, двигаясь радиально к периферии и вверх не менее 6 час, а затем через переливной борт и водослив поступает в радиальный лоток.

По мере отстоя, в зависимости от плотности, загрязнения либо всплывают на поверхность воды, либо осаждаются в нижней конусной части отстойника. Для удаления осевших загрязнений первичные отстойники снабжены коническим днищем для перемещения и выгрузки осадка в сборник смол. Всплывающие легкие загрязнения собираются в сборном лотке, откуда периодически (раз в смену) сбрасываются в сборник масел.

Осадок с конической части первичных отстойников откачивается в сборник тяжелых смол и масел, откуда вывозится автоцистерной на склад угля УПЦ и используется как добавка к коксуемой шихте.

Осветленная вода с первичных отстойников перетекает в резервуар вод после первичных отстойников для продолжения механической очистки во флотаторах.

4 Откачка смол (масел) из первичных отстойников в сборники смолы и масел.

Перед пуском насоса проверить состояние насоса: наличие заземления, состояние пальцев в полумуфте, наличие стопорного кольца, плотность соединения линии подвода технической воды.

Открыть задвижки на трубопроводе подачи смол в сборник:

- при откачке смол в сборник № 1 задвижку № 13;
- при откачке смол в сборник № 2 задвижку № 14;
- при откачке смол в сборник № 3 задвижку № 15;

Пропарить трубопровод нагнетания открыв задвижки №25 и 27.

Открыть задвижку № 1(2, 3, 4, 5, 6, 7, 8) на трубопроводе всаса.

При откачке смол в сборник насосом № 32.1:

- открыть вентиль № 17 на трубопроводе подачи воды на гидроуплотнение;
- открыть задвижку № 12 на трубопроводе нагнетания насоса
- включить насос 32.1

- открыть задвижку № 9 на трубопроводе всаса насоса.

При выгрузке смол из отстойников насосом № 32.2:

- открыть вентиль № 16 на трубопроводе подачи воды на гидроуплотнение;

- открыть задвижку № 11 на трубопроводе нагнетания насоса

- включить насос 32.2

- открыть задвижку № 10 на трубопроводе всаса насоса.

Закачку проводить в течение 10-15 мин., после чего проверить уровень смолы в отстойнике.

По завершению откачки смол в сборники необходимо:

- закрыть задвижку на трубопроводе всаса № 10(11)

- остановить насос

- закрыть задвижку на трубопроводе нагнетания закрыв задвижку №11 (12)

- пропарить трубопровод нагнетания, открыв задвижки № 25 и 26.

- пропарить линию всаса открыв задвижки №25 и 27 и задвижки №5 и 1.

Подачу пара прекратить после появления барботажа в последнем по ход пара первичном отстойнике.

- перекрыть подачу воды на гидроуплотнение.

В ходе погрузки не допускается образование разливов смол (масел), оставлять без контроля насос. Все разливы ликвидировать незамедлительно посредством шихты или опилок.

Схема откачки смолы из первичных отстойников показана на рисунке 6.

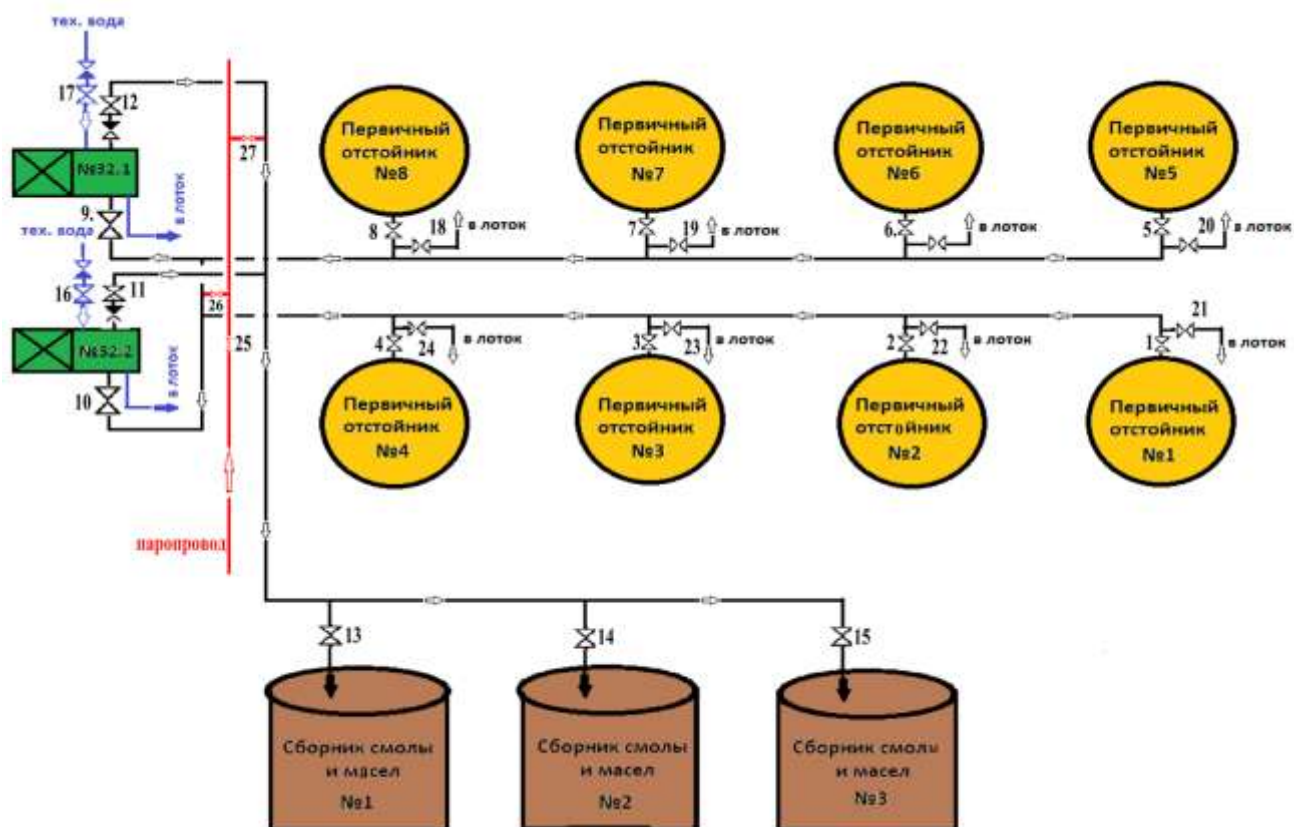


Рисунок 6 – Схема откачки смолы из первичных отстойников

5 Погрузка смол (масел) из сборника в автоцистерну.

Перед пуском насоса проверить состояние насоса: наличие заземления, состояние пальцев в полумуфте, наличие стопорного кольца, плотность соединения линии подвода технической воды.

Пропарить трубопроводы по линии всаса и нагнетания.

С разгрузочной площадки опустить металлорукав в автоцистерну до дна.

Открыть задвижки на трубопроводе подачи смолы (масел) в автоцистерну:

- при погрузке из сборника смол и масел № 1, № 2, № 3 задвижки № 30, № 29, №28 соответственно

При погрузке из сборника смол и масел насосом № 33.1 (33.2):

- открыть вентиль № 41(40) на трубопроводе подачи воды на гидроуплотнение;

- открыть задвижку № 34(33) на трубопроводе нагнетания насоса

- включить насос 33.1 (33.2)

- открыть задвижку № 32 (31) на трубопроводе всаса насоса.

Проверить полноту налива автоцистерны. Закрыть запорную арматуру на всасывающем трубопроводе. Остановить насос. Опорожнить трубопроводы всаса и нагнетания насоса № 33.1 (33.2), пропарить, закрыть запорную арматуру на нагнетающем трубопроводе.

Доложить начальнику смены об окончании погрузки. Сообщить диспетчеру об отправке автоцистерны на углеподготовку.

В ходе погрузки не допускается образование разливов смол (масел), оставлять без контроля насос и металлорукав. Все разливы ликвидировать незамедлительно посредством шихты или опилок.

Погрузка смол (масел) из сборника в автоцистерну показана на рисунке 7.

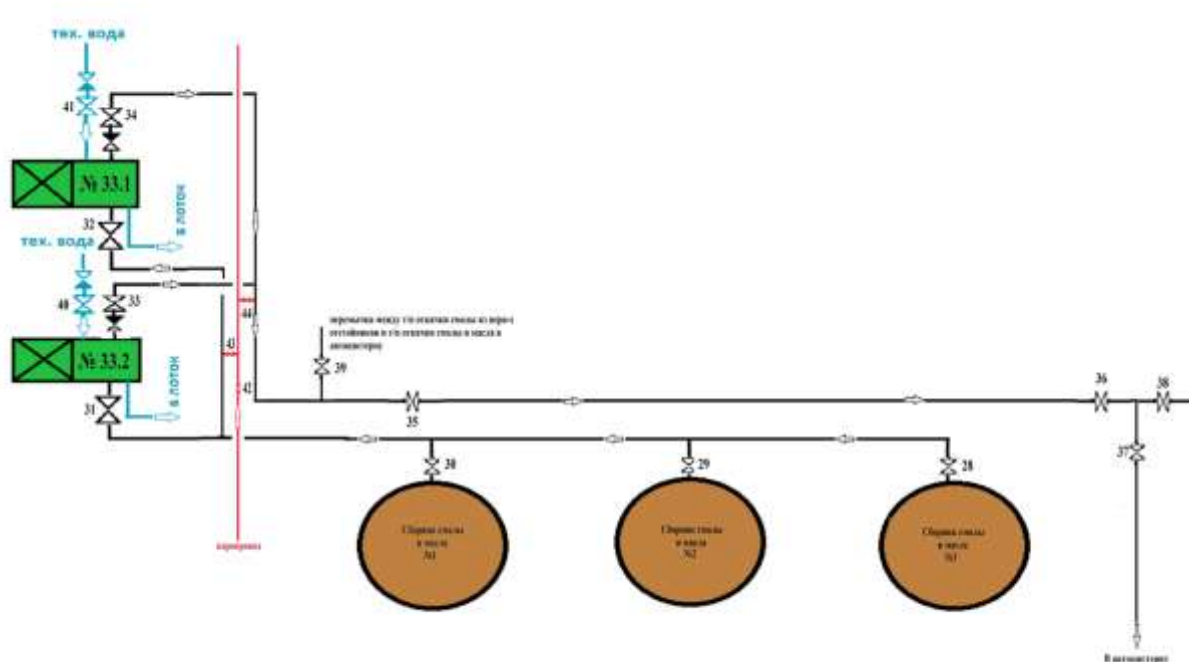


Рисунок 7 –Погрузка смол (масел) из сборника в автоцистерну

б Очистка от легких масел в напорных флотаторах

Очистка методом напорной флотации производится в две ступени, сначала сточная вода проходит очистку в одном флотаторе, а затем – во втором.

Работа флотаторов. Перед насосом № 29, подающим воду с резервуара на первую ступень флотации во флотатор № 1 установлен эжектор, в который подается сжатый воздух от воздуходувок, расположенных в насосно-воздуходувной станции БХУ. При прохождении через суживающее сопло

эжектора скорость воды увеличивается, и она увлекает за собой воздух, поступающий в приемную камеру эжектора. В камере смешения эжектора образуется водовоздушная смесь, которая через диффузор подается во всас насоса № 29, подающего воду сначала в напорный бак, а затем снизу по трубопроводу в водораспределительное устройство флотатора для равномерного распределения сточной воды по всей площади флотационной камеры, расположенной в нижней части флотатора.

Напорный бак предназначен для создания избыточного давления от 0,3 до 0,5 МПа (от 3 до 5 кгс/см²) и поддержания постоянного напора сточной воды, поступающей во флотатор. При выходе сточной воды из бака происходит резкое падение давления в жидкости и образование пузырьков воздуха, которые захватывают частицы масел (флотируют). Напорный бак оборудован манометром для контроля в нем давления. Время пребывания воды в напорном баке от 2 до 3 мин.

Из флотационной камеры сточная вода перетекает в зону отстаивания флотатора. Затем через отверстия в погружной перегородке очищенная вода поступает в кольцевое пространство между внутренней и наружной обечайками, где, двигаясь вверх по наружной стене, переливается через кольцевой водослив в отводящий лоток очищенных вод и далее поступает в резервуар после 1-ой ступени флотации.

Всплывшие вверх сфлотированные масла в виде маслянистой пены удаляются с поверхности воды напорных флотаторов постоянно вращающимися скребковыми устройствами (пеногонами) в сборные лотки, из которых далее сбрасываются в сборник смол и масел.

Очищенная в первом флотаторе сточная вода с резервуара насосом №30, перед которым установлен эжектор для предварительного насыщения воды воздухом, подается в напорный бак и далее через трубопровод поступает сначала в водораспределительное устройство флотационной камеры флотатора II ступени, а затем – в зону отстаивания, проходя очистку, аналогично первой ступени флотации.

Для предотвращения замерзания в зимнее время место сброса масляной пены в сборные лотки снабжается паровой гребенкой.

Очищенная до массовой концентрации смол и масел 30 мг/дм^3 сточная вода со стакана флотатора II ступени поступает в промежуточный сборник вод после механической очистки, откуда в летнее время насосами № 22 подается в кожухотрубчатые теплообменники и далее в усреднители № 1, 2 и 3. В зимнее время подача сточной воды в усреднители может осуществляться, минуя теплообменники.

Для нормальной работы и устранения возможности возникновения неисправностей необходимо поддерживать количество турбинного масла в редукторе скребкового устройства на уровне нижнего края подшипников.

В ходе эксплуатации целесообразно раз в полгода проводить ревизию скребкового устройства и емкости флотатора. Для чего последний нужно выключить из работы и опорожнить.

Чистка флотатора I ступени флотации.

1. Максимально понизить уровень в резервуаре вод после первичных отстойников.
2. Подать воду после первичных отстойников в обход I ступени флотации закрыв задвижку № 1 и открыть задвижку №33
3. Отключить насос №29 подающий воду во флотатор.
4. Перекрыть задвижку № 9 у флотатора I ступени.
5. Остановить скребковое устройство. Обесточить.
6. Опорожнить флотатор через приемную розетку открыв задвижку №25.
7. Настроить подачу охлажденной воды после установки мгновенного вскипания во флотатор.
8. Перед проведением работ провести замеры воздуха в рабочей зоне. Оформить наряд допуск. Применять средства защиты кожных и слизистых покровов.

9. Промыть аммиачной водой масляный лоток, стенки и днище флотатора.

10. Провести ревизию скребкового устройства, насосов, задвижек и фланцевых соединений.

11. Подать часть потока воды после первичных отстойников в резервуар вод после первичных отстойников.

12. Включить насос № 29 и приступить к заполнению флотатора I ступени.

13. По мере заполнения флотатора открыть задвижку №9 и перекрыть задвижку в обход I ступени флотации (№ 33).

14. Подключить и запустить скребковое устройство.

Чистка флотатора II ступени флотации.

1. Максимально понизить уровень в резервуаре вод после II ступени флотации.

2. Подать воду после флотатора I ступени в сборник ПМО, открыв задвижку № 10

3. Отключить насос №30 подающий воду во флотатор.

4. Прекратить подачу воды в резервуар вод после I ступени флотации, закрыв задвижку № 9

5. Перекрыть задвижку на т/п №5 с флотатора II ступени закрыв задвижку №18.

6. Остановить скребковое устройство. Обесточить.

7. Опорожнить флотатор через приемную розетку задвижка №26.

8. Настроить подачу охлажденной воды после установки мгновенного вскипания.

9. Перед проведением работ провести замеры воздуха в рабочей зоне. Оформить наряд допуск. Применять средства защиты кожных и слизистых покровов.

10. Промыть аммиачной водой масляный лоток, стенки и днище флотатора.

11. Провести ревизию скребкового устройства, насосов, задвижек и фланцевых соединений.
12. Подать воду в резервуар вод после I ступени флотации.
13. Включить насос № 30 и приступить к заполнению флотатора II ступени.
14. По мере заполнения флотатора открыть задвижку №18 и перекрыть задвижку в обход II ступени №10.
15. Подключить и запустить скребковое устройство.

Схема напорных флотаторов показана на рисунке 8.

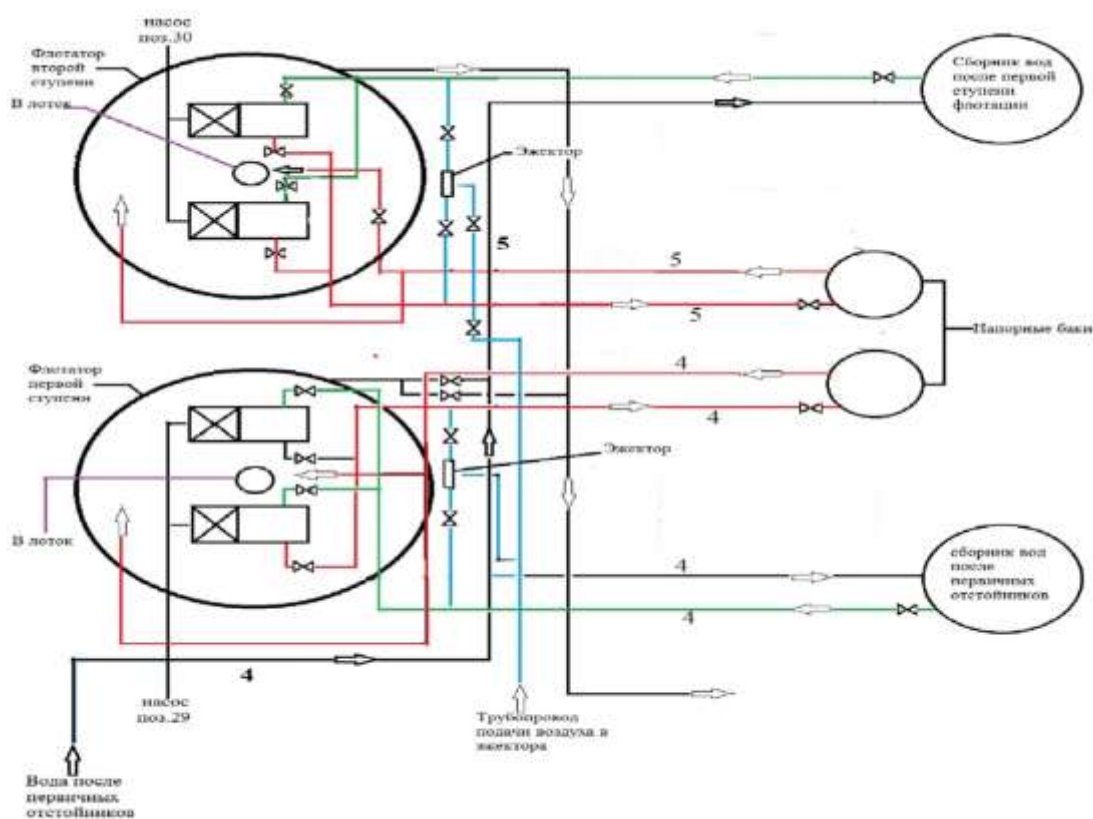


Рисунок 8 – Схема напорных флотаторов

1.3.3.2. Обеспечение температурного режима в сооружениях БХУ

Одним из важнейших условий стабильной биологической очистки является постоянная оптимальная температура сточной воды, поэтому сточную воду требуется охлаждать или подогревать. Температура сточной воды до и после

усреднителя контролируется по показаниям прибора и должна составлять на входе в усреднители не более 40 °С, а после них – не более 39 °С.

Температурный режим в усреднителях и реакторах обеспечивается в летнее время путем применения установки мгновенного вскипания для охлаждения сточной воды после аммиачных колонн и кожухотрубчатых теплообменников при необходимости дополнительного охлаждения всего потока сточной воды после механической очистки. Схема установки мгновенного вскипания показана на рисунке 9.

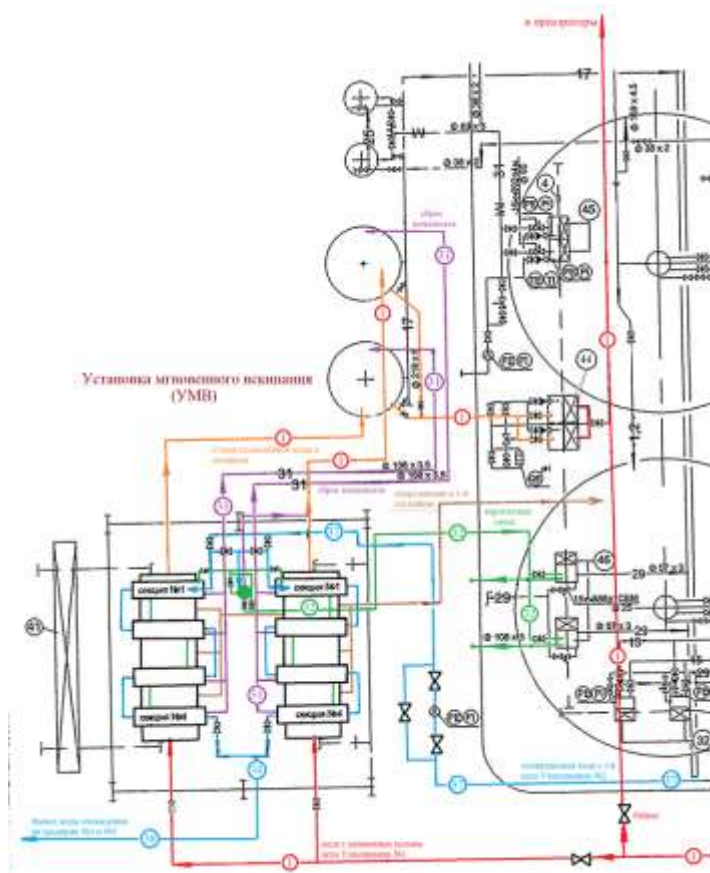


Рисунок 9 – Схема установки мгновенного вскипания

В зимнее время температурный режим обеспечивается высокой температурой потока избыточной надсмольной воды после аммиачных колонн, а при необходимости – в основное емкостное оборудование БХУ предусмотрена подача острого пара.

Усредненная вода с резервуара усреднённых вод насосом № 20 подается в реакторы I ступени однофазовой очистки. В случае необходимости предусматривается возможность подачи усредненной воды в реакторы 2 ступени.

1.3.3.3 Усреднение и предварительная очистка сточных вод

С промежуточного сборника вод после механической маслоочистки осветленная сточная вода поступает в три усреднителя, где перемешивается сжатым воздухом, подаваемым от воздуходувок. В усреднителях происходит смешение и усреднение сточной воды по температуре, концентрации загрязняющих компонентов и pH. Усреднители работают как предаэротенки. Для этого в них подается сжатый воздух, ортофосфорная кислота из расчета на фосфор 10 мг/ли вода с возвратным илом после первой ступени в количестве 20 м³/час (около 7 м³/час в каждый усреднитель) из вторичного отстойника № 1 насосом № 37. Температура очищаемой воды в усреднителях поддерживается в пределах 35 °С÷41 °С.

Вода с перетоков из верхней части усреднителей собирается в резервуар усредненной воды. Благодаря усреднению вод обеспечивается постоянство состава воды, что стабилизирует качество очищаемой воды и процесс очистки.

1.3.3.4 Подготовка бактериальных культур и биологическая очистка

1 Питомники

В составе биохимической установки имеются питомники (запасные емкости) для культур фенолоразрушающих бактерий (ФРБ) и роданидразрушающих бактерий (РРБ). Подача подготовленных культур из питомников предусмотрена во все реакторы и усреднители и осуществляется насосами № 26.

В период эксплуатации БХУ в питомниках необходимо постоянно поддерживать в активном состоянии комплексы культур ФРБ и РРБ. Процесс перезарядки производится аппаратчиком на основании результатов лабораторных анализов в соответствии с регламентом.

Перезарядка и опорожнение питомников.

1. При достижении в питомнике №1 уровня фенолов 5 мг/л и 10 мг/л роданидов в питомнике №2 их следует перезарядить:

- Питомник №1 откачивается в реакторы I ступени с наибольшим содержанием фенолов. Если содержание фенолов в реакторах отличается не значительно, перекачивание осуществляется во все реакторы первой ступени. Перекачивание осуществляется насосами № 20.1, 20.2 до уровня 0,6-0,8 м. Заполнение питомника производится усреднённой водой с выдачи насосов № 20.1, 20.2. При откачке и заполнении питомника закрывать подачу воздуха на аэрацию. Подачу воздуха возобновлять на полностью заполненный питомник.

- Питомник №2 перекачивается в реакторы II ступени с наибольшим содержанием роданидов. Перекачивание осуществляется насосами № 21.1, 21.2 до уровня 2,0 – 2,5 м. Заполнение питомника производится водой после первой ступени очистки с выдачи насосов № 21.1, 21.2. При откачке и заполнении питомника закрывать подачу воздуха на аэрацию. Подачу воздуха возобновлять на полностью заполненный питомник.

2. Информацию по работе питомников предоставлять в КХЛ.

3. Расход воздуха на аэрацию в питомник №1 80-100 м³/ч, в питомник №2 150 – 200 м³/ч.

4. При содержании фосфора в питомниках менее 0,5 мг/л, необходимо добавить ортофосфорную кислоту. Дозировка по 19 г с повтором пробы. Если анализ не выправился, повторить процедуру.

5. При понижении рН ниже 7, необходимо добавить соду. Дозировка по 30 г с повтором пробы. Если анализ не выправился, повторить процедуру.

6. Температура в питомниках поддерживается за счет подачи пара в подогреватели и должна находиться в пределах 25 – 35°С.

7. Если в питомниках процессы обесфеноливания и обезроданивания не протекают при соблюдении всех условий, это означает гибель или отсутствие культуры, питомники перезаряжаются.

Для заново вводимых в эксплуатацию питомников перед зарядкой они очищаются от осадков, проверяется работа аэрационных систем и производится дезинфекция их концентрированной фенольной водой в течение 2 суток.

Зарядка питомников производится последовательно сначала для ФРБ, затем для РРБ. В питомник с фенолразрушающей культурой закачивается фенольная сточная вода, прошедшая очистку от масел, с массовой концентрацией фенолов от 200 до 500 мг/дм³, затем загружается фенолразрушающая культура и фосфорное питание. Исходная массовая концентрация фосфора в воде должна быть не менее 10 мг/дм³.

2Биологическая очистка на первой ступени

На первую ступень подается 100 % от общего объема очищаемой сточной воды. Во всех 4-х реакторах 1-ой ступени происходит одновременная очистка сточных вод от фенолов, в меньшей степени от роданидов и летучего аммиака в режиме нитри-денитрификации (НДФ). Режим работы реакторов I ступени – параллельный вход и выход сточной воды. Процесс очистки в реакторах 1-ой ступени осуществляет комплекс аэробных бактерий, окисляющих и использующих загрязнители сточных вод в качестве своего питания. С реакторов первой ступени очистки вода самотеком поступает во вторичный отстойник № 1 для отделения активного ила, непрерывно возвращаемого в усреднительрециркуляционным насосом №37.

С вторичного отстойника осветленная вода перетекает в резервуар вод после I ступени очистки, из которого насосом № 21 направляется в реакторII ступени однофазовой очистки.

Процесс окисления загрязнителей сопровождается постоянным приростом ила, поэтому необходимо после формирования и накопления необходимой дозы ила в реакторах (не более 4 г/л) обеспечивать постоянный вывод избыточного ила на утилизацию с вторичных отстойников. Для этого слой осветленной воды во вторичных отстойниках необходимо контролировать и поддерживать не менее 2 м от уровня активного ила. Контроль содержания активного ила осуществляется отбором пробы с циркуляционных насосов № 36 и № 37 методом отстоя пробы в течение 30 мин. Для этого пробу воды с рециркуляции помещают в мерный цилиндр вместимостью 1000 см³ и после 30 мин отстоя по делениям цилиндра отмечают объем отстоявшегося ила. Объемная доля осадка в возвратном иле

должна быть от 15% до 50% от объёма пробы. В противном случае нарушается процесс рециркуляции ила, что приводит к ухудшению очистки сточных вод.

Реакторы первой ступени оснащены эрлифтной аэрационной системой, работающей на сжатом воздухе от воздуходувок. Аэрационная система в каждом реакторе имеет два ввода сжатого воздуха. К каждому вводу сжатого воздуха подсоединена половина аэраторов, что позволяет за счет отключения второго ввода регулировать и снижать расход сжатого воздуха на аэратор не ниже нормы 50 м³/ч при необходимости снижении общего расхода в реакторы. Количество аэраторов составляет 48 шт. расположенных в связках по 4 шт.

В усреднители осуществляется рециркуляция воды с илом из вторичных отстойников по 5 –10 м³/ч. Ввиду того, что процесс обесфеноливания идет быстрее процесса обезроданивания, и культура представлена одиночными бактериями, которые легко увлекаются потоком вод, циркуляционная вода с илом в реакторы поступает с усреднённой водой.

3 Биологическая очистка на второй ступени

На вторую ступень подается и распределяется весь поток с 1-ой ступени. Вода очищается от фенолов и роданидов, аммиака и его окисленных форм в режиме НДС.

Реакторы второй ступени расположены в виде цепочки из 4 реакторов и связаны между собой S-образными переливными трубами с задвижками, обеспечивающими последовательное прохождение сточной воды из первого реактора цепочки в последний реактор цепочки. Кроме этого, вторая ступень имеет обводной трубопровод, позволяющий каждому реактору работать независимо друг от друга. Основной режим работы реакторов II ступени – параллельное распределение сточной воды по реакторам при последовательном перетоке воды от первого реактора к четвертому по S-образным трубам.

Реакторы второй ступени оснащены эрлифтной аэрационной системой, работающей на сжатом воздухе от воздуходувок. Как и на первой ступени, аэрационная система в каждом реакторе имеет два ввода сжатого воздуха. К каждому вводу сжатого воздуха подсоединена половина аэраторов. Это позволяет

за счет отключения второго ввода регулировать и снижать расход сжатого воздуха на аэратор не ниже нормы $50 \text{ м}^3/\text{ч}$ при необходимости снижении общего расхода в реакторы для полноты протекания денитрификации.

Очищенная вода с реакторов второй ступени самотеком поступает во вторичный отстойник № 2 и №3 для отделения активного ила, непрерывно возвращаемого в реакторы второй ступени рециркуляционным насосом № 36. Возвратный ил с конусов вторичных отстойников сначала поступает в регенераторы, а затем из регенераторов возвращается в реакторы. Со вторичного отстойника осветленная вода перетекает в резервуар вод после II ступени очистки, из которого далее направляется потребителю.

В реакторы второй ступени осуществляется рециркуляция возвратного ила рециркуляционным насосом из регенераторов по $5 - 10 \text{ м}^3/\text{ч}$ в каждый реактор. Регенераторы предусмотрены только для регенерации активного ила после 2-й ступени, так как процесс обезроданивания протекает дольше процесса обезфеноливания и для восстановления активности ила также необходимо более длительное время. В регенераторы ил поступает из нижней части вторичных отстойников под гидростатическим напором, регенерация проводится сжатым воздухом.

Основными факторами регулирования процесса однофазовой очистки являются температура, количество и качество подаваемой воды, расход сжатого воздуха, а также концентрация ила в реакторах, которая обеспечивается стабильной работой вторичных отстойников (п. XXIII) и количеством рециркулируемого ила.

Для нормальной эксплуатации вторичных отстойников отстоявшийся ил необходимо возвращать на соответствующую ступень, а избыточный ил должен периодически выводиться. Для этого периодически насосами № 35 из вторичных отстойников первой и второй ступени избыточный ил откачивается в автоцистерну. Так же возможна подача избыточного ила в трубопровод вод после 2 ступени очистки, который, насосом № 24, вместе с очищенной водой передаю на тушение кокса.

Дополнительно в возвратном иле с вторичных отстойников необходимо контролировать объемную долю активного ила. Для этого пробу воды с рециркуляции помещают в мерный цилиндр вместимостью 1000 см³ и после 30 мин отстоя по делениям цилиндра отмечают объем отстоявшегося ила. Объемная доля осадка в возвратном иле должна быть не менее 15 %. В том случае, если эта доля ниже, активный ил из системы не выводят.

Оптимальной температурой сточных вод в реакторах первой и второй ступени является температура в пределах от 30 до 39 °С. Контроль температуры в реакторах осуществляется по показаниям приборов в аппаратной АСУТП.

В реакторы I и II ступени непрерывно подается сжатый воздух для жизнедеятельности активного ила, кроме этого периодически подается микробная жидкость из питомников микробов. Объемный расход сжатого воздуха на аэрацию в реакторы первой и второй ступени контролируется по показаниям расходомеров в аппаратной и составляет 1500 – 5000 м³/ч на каждый.

1.3.3.4 Основные технологические операции, режимы их исполнения по выгрузке ортофосфорной кислоты

1 Подготовка операций.

1. При подъезде тепловоза с цистерной начальник смены открывает стрелку №51, убирает спаренные башмаки. С разрешения начальника смены, ответственного лица за выгрузку опасных грузов и в его присутствии железнодорожная служба станции «Известковая» устанавливает цистерну с ортофосфорной кислотой под гусаком разгрузки ортофосфорной кислоты склада реактивов. Согласованно с персоналом железной дороги, начальник смены закрепляет тормозными башмаками цистерну с двух сторон под гусаком. После выезда тепловоза выставляет со стороны входной стрелки знак, запрещающий въезд на кислотный путь. Устанавливает после въездной стрелки спаренные башмаки.

2. Начальник смены осматривает цистерну, проверяет наличие и целостность пломб отправителя, сопроводительные документы на их соответствие факту

(номер цистерны, наименование груза, массу груза), дает команду аппаратчику БХУ и дежурному слесарю на отбор пробы для проведения анализа.

3. Получив разрешение на отбор пробы ортофосфорной кислоты, аппаратчик БХУ и дежурный слесарь производят отбор пробы для чего необходимо:

- одеть средства индивидуальной защиты (СИЗ)
- опустить переходной мостик на площадку у люка цистерны;
- снять пломбу и открыть крышку верхнего люка цистерны, раскрутив болты крепления;
- встав с подветренной стороны через открытый верхний люк проверить полноту налива цистерны;
- произвести отбор пробы ортофосфорной кислоты пробоотборником. Отобранную пробу из пробоотборника слить в герметически закрывающуюся емкость, изготовленную из нержавеющей стали. Отнести пробу в лабораторию для проведения анализа;

4. Перед производством работ по выгрузке кислоты аппаратчик БХУ и дежурный слесарь должны:

- проверить наличие пустоты в рабочих хранилищах ортофосфорной кислоты, необходимое для разгрузки цистерн с ортофосфорной кислотой.
- проверить техническое состояние кислотных коммуникаций, насосов разгрузки ортофосфорной кислоты и резервуаров - хранилищ кислоты;
- проверить наличие защитных кожухов на фланцевых соединениях трубопроводов ортофосфорной кислоты;

5. Начальник смены, получив результаты анализа кислоты и убедившись в том, что качество кислоты соответствует требованию ГОСТа 2184 - 77 и выполнение пункта 4, дает разрешение аппаратчику БХУ и дежурному слесарю на слив цистерны с указанием номера хранилища.

2Выгрузка ортофосфорной кислоты из цистерн в хранилище.

С разгрузочной площадки опустить в цистерну до дна съемный гусак и подсоединить его к фланцу разгрузочного устройства.

При выгрузке кислоты с цистерны насосом разгрузки № 39.1:

- открыть задвижку № 22 на трубопроводе всаса насоса;
- открыть задвижку № 23 на трубопроводе нагнетания насоса.

При выгрузке кислоты с цистерны насосом разгрузки № 39.2:

- открыть задвижку № 24 на трубопроводе всаса насоса;
- открыть задвижку № 25 на трубопроводе нагнетания насоса.

Открыть задвижки на трубопроводе подачи кислоты в кислотные хранилища:

- при разгрузке кислоты в хранилище № 1 задвижку № 5;
- при разгрузке кислоты в хранилище № 2 задвижку № 2;

При заполнении с хранилища кислоты № 1 открыть задвижку № 4 на трубопроводе всаса с хранилища.

При заполнении с хранилища кислоты № 2 открыть задвижку № 1 на трубопроводе всаса с хранилища.

Включить в работу насос подачи кислоты производим заполнение трубопровода откачки кислоты из цистерн открыв задвижки №№13, 16 на откачку через гусак ортофосфорной кислоты

После заполнения трубопровода (определяется визуально по поступлению кислоты через разгрузочный гусак в цистерну) закрываем задвижку №4, 1 на трубопроводах всасов с хранилищ №1,2, и нагружаем насос на выгрузку ортофосфорной кислоты из цистерны в хранилища

Проверить полноту слива кислоты с цистерны в хранилище. При наличии в цистерне остатка кислоты выше допустимого остановить насос разгрузки кислоты с цистерны. Опорожнить трубопроводы всаса и нагнетания насоса разгрузки ортофосфорной кислоты, закрыть запорную арматуру на всасывающем и нагнетающем трубопроводе и перебить сальниковое уплотнение насоса.

По окончании выгрузки цистерны закрыть задвижку №13,16 на линии всаса из цистерны к насосу разгрузки кислоты, остановить насос разгрузки ортофосфорной кислоты.

Закрывать вентиля на всасе кислотного хранилища и на всасе и нагнетании насоса подачи ортофосфорной кислоты.

Опорожнить в зумпф оставшуюся в трубопроводах кислоту.

Отсоединить съемный гусак от разгрузочного устройства, извлечь его из цистерны и положить на площадку эстакады разгрузки кислоты.

Откачать кислоту из зумпфа в хранилище.

Доложить начальнику смены об окончании выгрузки. После осмотра цистерны начальник смены дает команду закрыть крышку верхнего люка и опломбировать крышку верхнего люка. После опломбирования поднять переходной мостики доложить начальнику смены о готовности цистерны к сдаче с записью в рапорте времени сдачи цистерны и ее номера.

Начальник смены выписывает сопроводительный документ – справку – об опорожнении цистерны и передает цистерну дежурному станции «Известковая» для сдачи с регистрацией в журнале.

При подъезде тепловоза начальник смены открывает въездную стрелку, убирает спаренные башмаки, включает разрешающий световой сигнал. После сцепления тепловоза с цистерной убирает тормозные башмаки и цистерну передает персоналу станции «Известковая». Выставляет после въездной стрелки на кислотный путь спаренные башмаки.

Выгрузку осуществлять в нормативные сроки с соблюдением п.п. 1.14 – 1.16, 2.15 «Правил безопасности при использовании неорганических жидких кислот и щелочей» ПБ 09-596-03.

1.3.3.5 Заполнение расходных баков ортофосфорной кислоты.

Перед пуском насоса проверить состояние насоса: наличие заземления, состояние пальцев в полумуфте, сальниковое уплотнение.

Открыть задвижки на трубопроводе подачи кислоты в расходные баки №11 и 12:

Открыть задвижку № 1(2) на трубопроводе всаса.

При откачке кислоты из хранилища насосом разгрузки № 39.1:

- открыть задвижку № 22 на трубопроводе всаса насоса
- включить насос
- открыть задвижку № 23 на трубопроводе нагнетания насоса.

При откачке кислоты из хранилища насосом разгрузки № 39.2:

- открыть задвижку № 24 на трубопроводе всаса насоса
- включить насос
- открыть задвижку № 25 на трубопроводе нагнетания насоса.

По завершению загрузки расходных баков необходимо:

- закрыть задвижку на трубопроводе всаса № 1(2)
- остановить насос
- закрыть задвижку на трубопроводе нагнетания № 11(12), 23 (25).
- опорожнить трубопровод всаса, слив кислоту в зумпф, для чего открыть задвижку № 18.
- заменить сальник на рабочем и резервном насосах.

В ходе погрузки не допускается образование разливов кислоты, оставлять без контроля насос. Все разливы устранять смывая кислоту в приямок.

1.3.4 Технологический режим работы БХУ

1.3.4.1 Нормы технологического режима указаны в таблице 9.

Таблица 9 – Значения контролируемых параметров

№	Контролируемый параметр	Значение
1	2	3
1.	Уровень масел в первичных отстойниках, м, не более	1,2
2.	Температура, °С: общего стока перед первичными отстойниками, не более в усреднителе в реакторах первой ступени в реакторах второй ступени	55 30 – 40 30 – 40 30– 39
3.	Объемный расход сжатого воздуха в сооружения, м ³ /ч в усреднитель из расчета 30 м ³ воздуха на 1 м ³ очищаемой воды в реакторы первой ступени в реакторы второй ступени	600 – 1800 1500 - 5000 1500 - 5000
4.	Средний расход технической ортофосфорной кислоты с	40 г/м ³

	массовой долей 73 %, г на м ³ сточной воды	
6.	Массовая концентрация масел в воде после флотаторов, мг/дм ³ , не более	30
7.	Массовая концентрация фосфора в воде после усреднителя, мг/дм ³ , не менее не более	5 10
9.	рН усредненной воды	7 - 9
11.	Массовая концентрация фенолов в воде после усреднителей, мг/дм ³ ,	150-200
12.	Массовая концентрация в сборнике вод после первой ступени очистки, мг/дм ³ , не более фенолов роданидов	50 не нормируются
13.	Показатели качества сточных вод в сборнике вод после второй ступени рН массовая концентрация летучих фенолов, мг/дм ³ , не более массовая концентрация роданидов, мг/дм ³ , не более массовая концентрация масел, мг/дм ³ , не более ХПК, мгО ₂ / дм ³	6,0 - 8,5 1 2 15 500

1.3.4.2. Действия обслуживающего персонала при выявлении нарушений норм по поступающим сточным водам и на ступенях очистки БХУ:

- Аппаратчик БХУ должен обеспечить срочный повторный отбор пробы сточной воды. При подтверждении результата анализа он должен принять меры по устранению нарушения. Для этого он сообщает о нарушении начальнику

смены, и переводит часть ненормативного потока на прием в аварийные резервуары.

1.3.4.3 Меры по предотвращению и устранению срыва технологического режима однофазовой очистки сточных вод:

- При получении содержания летучего аммонийного азота превышающий норму в сточной воде, поступающей на БХУ, аппаратчик обязан принести пробу на повторный анализ и снизить расход по фенольной сточной воде на усреднители на 20 – 30 % , приняв сточную воду в аварийный резервуар.

- После установления источника и причины нарушения, принять меры к их устранению. Весь этот период устранения нарушения вести повторный отбор проб сточной воды каждые 2 часа, до получения нормативного анализа по аммиаку. После этого восстановить прежние расходы воды и прекратить ее прием в аварийный резервуар.

- При превышении норм по содержанию азота нитритов и нитратов в сточной воде II ступени необходимо увеличить концентрацию фенолов в сточной воде, подаваемой на очистку, либо увеличить на 10 – 20 % расход сточной воды на ступень. В крайнем случае, допускается снижение расхода сжатого воздуха с воздуходувок до 1000 – 1500 м³/ч в реактор с высокими нитритами и нитратами (выше 70 мг/л в расчете на азот).

2 СПЕЦИАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Качество воды после биохимической очистки сточных вод коксохимического производства не соответствует предельно допустимой величине загрязняющих веществ в сбросах и регулирование такого процесса является сложной задачей из-за большой чувствительности микроорганизмов к изменению состава сточных вод. Поэтому совершенствование существующего способа биохимической очистки сточных вод коксохимического производства является актуальной задачей. Эффективность биохимической технологии может существенно повыситься при использовании комплексной очистки, сочетающей биологический и сорбционный процессы.

Основываясь на лабораторных исследованиях, описанных Козловым К.А. в статье «Комбинированная очистка сточных вод коксохимического производства с использованием слоистых силикатов», я хочу предложить ввести на уже имеющуюся биохимическую установку очистки сточных вод коксохимического предприятия сорбционную очистку для улучшения качества очистки воды от фенола.

2.1 Кислотная обработка

В качестве сорбирующего вещества предлагается использовать порообразующий минерал монтмориллонит. Для воздействия на структуру материала применяется кислотная обработка. Наиболее сильным реагентом при прочих равных условиях является серная кислота. Монтмориллонит крупностью < 5 мм высушивали при температуре 130°C в течение двух часов. Высушенный материал смешивали с серной кислотой концентрацией менее 2,33 моль/л (20% масс.) в соотношении по массе 1:3 и активировали при непрерывном перемешивании и нагреве на водяной бане в течение часа. Полученную пульпу фильтровали с помощью вакуумного насоса через фильтр из синтетического волокна до pH=4.

Принципиальная схема кислотной обработки показана на рисунке 9.

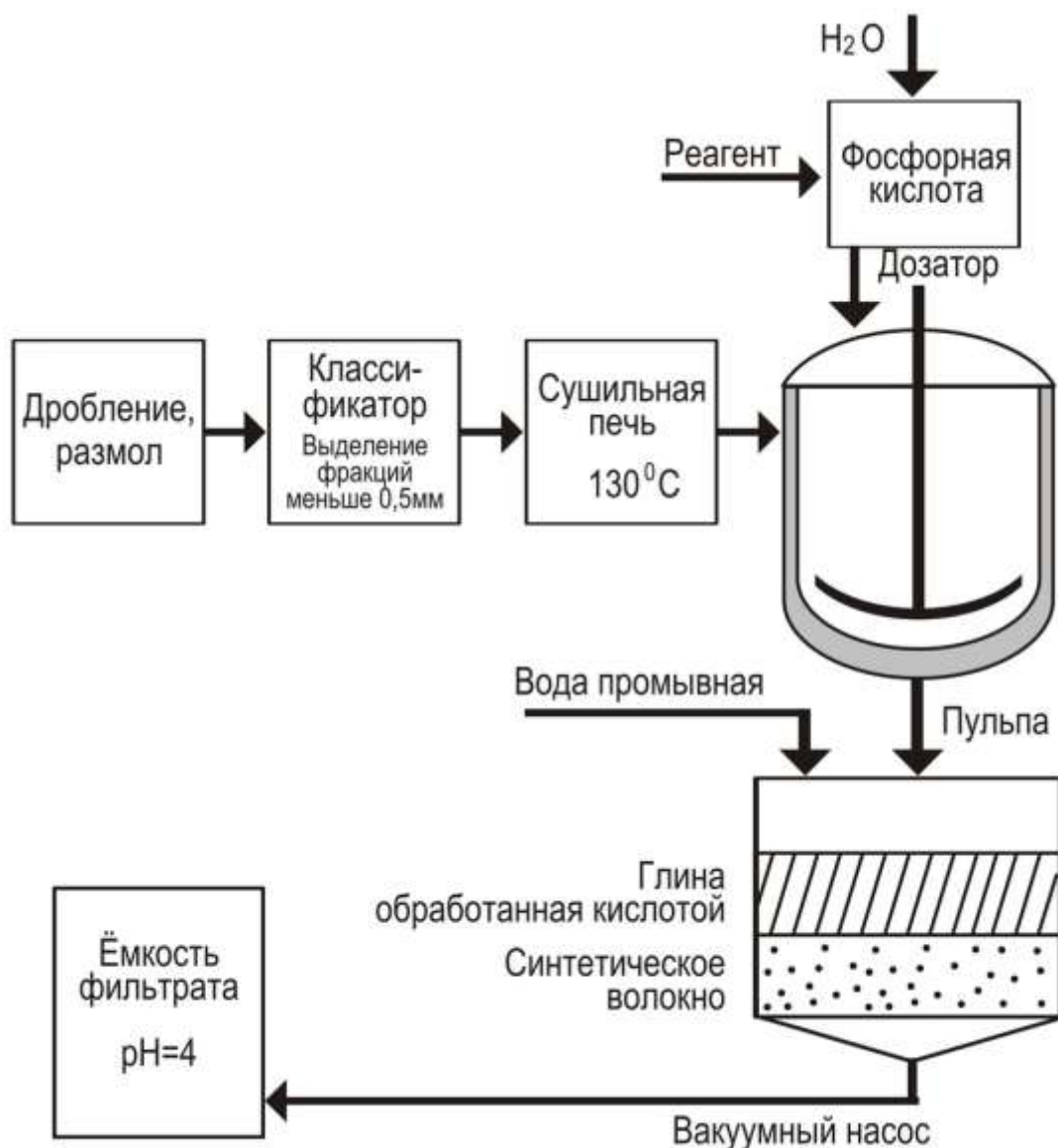


Рисунок 9 – Схема кислотной обработки монтмориллонита

2.2 Технология катионзамещения

Технология катионзамещения заключается в следующем: осадок после активации, промытый дистиллированной водой до $\text{pH}=4$, заливают 0,1 М раствором катионита в соотношении 1:22 (объем) и ставят на электрическую мешалку ($\tau = 2\text{ч}$, $T = 55^\circ\text{C}$). После чего его отфильтровывают и промывают до следов HCl (проверяют AgCl до появления слабой мути), а затем помещают в сушильный шкаф на 2 часа при 130°C . В качестве растворов катионитов использовали следующие растворы солей: NaCl , KCl , CaCl_2 , BaCl_2 , MgCl_2 , NH_2Cl .

Схема технологии катионзамещения показана на рисунке 10.

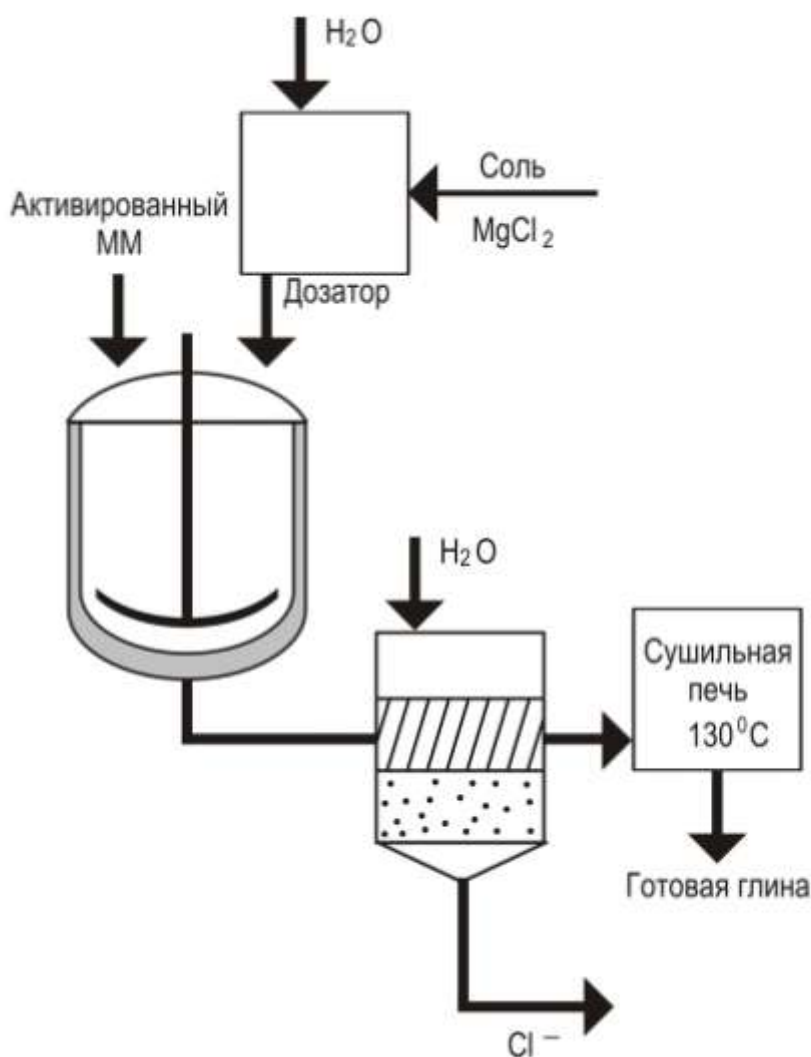


Рисунок 10 – Схема технологии катионзамещения

Определение химического состава образцов проводилось методом рентгено-спектрального анализа на многоканальном рентгеновском спектрометре СРМ - 25. Структурные изменения исследовали с помощью инфракрасного спектрального анализа и дериватографического анализа.

2.3 Изучение влияния кислотной активации и солевой модификации на физико-химические свойства монтмориллонита

Выбор методов обработки природных слоистых силикатов для получения полусинтетических сорбентов основывается на кристаллохимическом строении минерала. Время активации является одним из факторов, влияющим на ионообменные свойства минералов.

Анализируя кинетическую зависимость полной обменной емкости монтмориллонита можно сделать следующие выводы: оптимальное время

обработки минерала 20% серной кислотой – один час, когда полная обменная емкость (ПОЭ) повышается с 0,64 до 0,98 мг-экв/г.

Химический состав исследуемого минерала существенно изменяется в результате кислотной активации. С увеличением времени обработки, наблюдается повышение содержания оксида кремния SiO_2 (на 15-20%) и вытеснение из минерала щелочных и щелочноземельных металлов, железа и алюминия с образованием в структуре ненасыщенных валентных связей.

Величина удельной поверхности для монтмориллонита увеличивается в соответствии с уменьшением размера обменных катионов. Максимальное увеличение удельной поверхности происходит при кислотной обработке в течение шести часов и после модифицирования MgCl_2 . Повышение адсорбционных характеристик монтмориллонита, активированного 20% раствором H_2SO_4 в течение 6 часов, обусловлены тем, что при длительной кислотной обработке происходит максимальное воздействие на структуру минерала с вымыванием поверхностных катионов металлов, увеличением пористости и плотности. Преимущество адсорбционных свойств модифицированной Mg-формы монтмориллонита свидетельствуют о том, что катионы Mg^{2+} имеют размер и валентность для максимально эффективного изоморфного замещения в октаэдрических сетках минерала.

Для монтмориллонита характерно, что минералы, обработанные 20% серной кислотой в течение 6 часов и образцы, модифицированные MgCl_2 , имеют максимальную величину адсорбции во всем интервале относительных давлений по сравнению с другими образцами.

Таким образом, для исходного монтмориллонита в качестве основных центров специфического взаимодействия для соединений, способных к комплексообразованию по донорно-акцепторному механизму, можно рассматривать поверхностные катионы металлов. Кислотная обработка с последующим катионзамещением H^+ на Mg^{2+} существенно увеличила сорбционную активность монтмориллонита.

Полученный образец, обладающий специфичностью сорбции ароматических углеводов, был использован в технологии доочистки сточной воды после БХУ от остаточного содержания фенола и роданидов. Суть технологии заключается в следующем: сточные воды после биохимической очистки направляются в реактор II ступени. При добавлении на данной стадии технологического процесса в отстойники монтмориллонитового модифицированного сорбента (ММg-форма) фенол и роданиды не обнаруживаются.

2.4 Оценка фосфорной кислоты как активирующего агента для монтмориллонитовой глины

Технологический процесс БХО предусматривает использование концентрированной фосфорной кислоты для питания биокультур активного ила. Поэтому активацию монтмориллонита целесообразно проводить фосфорной кислотой, так как важным аспектом является индифферентность сорбента по отношению к активному илу.

Сравнение эффективности активации монтмориллонита 80% (концентрация кислоты обусловлена технологией процесса БХО) ортофосфорной кислотой проводится с известным способом обработки монтмориллонита 20% серной кислотой в течение 6 часов.

По результатам расчетов полной обменной емкости и равновесной статической активности по парам воды и бензола выявлено, что полная обменная емкость монтмориллонита, активированного фосфорной кислотой, в 2,5 раза превышает соответствующие значения образца активированного серной кислотой, равновесная статическая активность по парам воды на – 20%, по парам бензола на – 60%. Оптимальным временем активации фосфорной кислотой монтмориллонита 4 часа.

Изотермы сорбции фенола из воды, построенные методом конечного объема, представлены на рисунке 11.

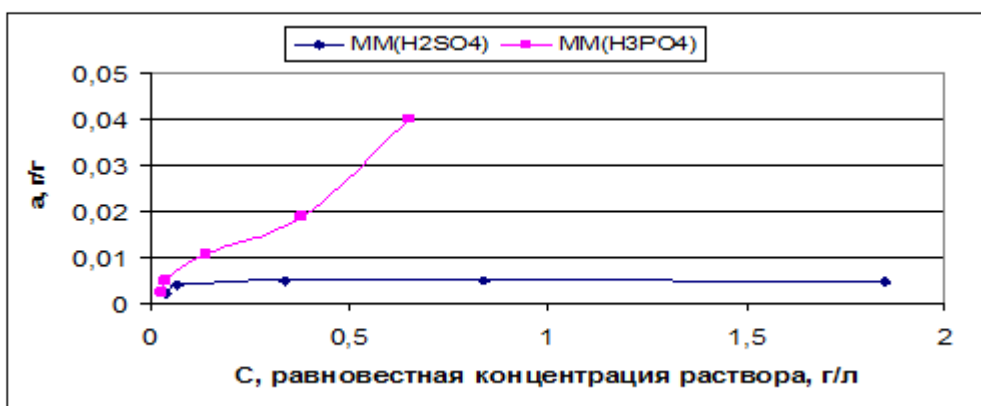


Рисунок 11 – Изотермы адсорбции фенола из воды монтмориллонитом, активированным фосфорной и серной кислотой[15]

Таким образом, обработка монтмориллонита 80% фосфорной кислотой повышает его адсорбционные свойства и позволяет использовать для комбинированной очистки сточных вод.

2.5 Лабораторное исследование комбинирования биохимической очистки с применением кислотно-монтмориллонитовой пульпы

Для комбинирования биохимической и адсорбционной очисток предлагается на стадии очистки от фенолов и роданидов в аэротенки второй ступени вводить дозированное количество монтмориллонитовой пульпы (МП). Апробация предложенного метода проводилась в лабораторных условиях на установке, представленной в виде схемы на рисунке 3.

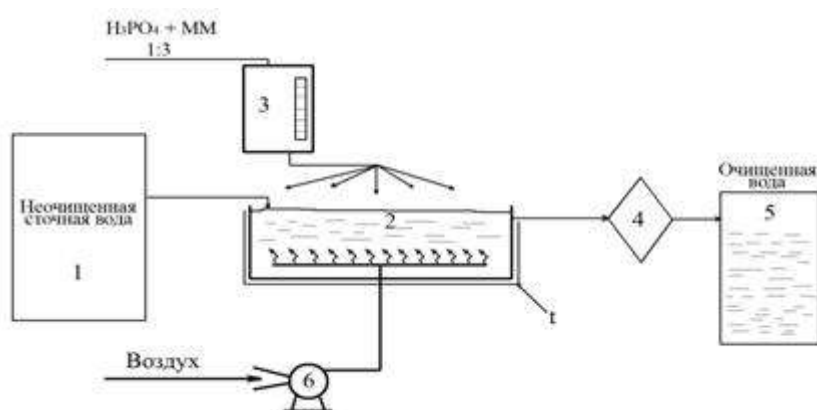


Рисунок 12 – Лабораторная установка комбинированной очистки сточных вод[15]: 1 – емкость с исходной водой; 2 – аэротенк; 3 – емкость-дозатор монтмориллонитовой пульпы; 4 – тканевый фильтр; 5 – емкость для сбора очищенной воды; 6 – компрессор

Проводили исследование влияния объема вводимой МП на степень очистки сточных вод от фенола и роданидов. В аэротенки добавляли различные объемы МП в количестве 4, 8, 12 мл на дм^3 сточной воды. МП представляет собой смесь монтмориллонита и фосфорной кислоты в соотношении 1:3. Добавление сорбента снижает цветность и запах сточной воды, повышает коагуляцию.

2.6 Расчет необходимого количества монтмориллонита и ортофосфорной кислоты для внедрения комбинированного способа очистки сточных вод в производство

Расчет проводится с учетом суммарного объема сточных вод, находящихся в системе БХУ.

В своей статье автор указывает, что при расходе сточной воды $250 \text{ м}^3/\text{ч}$ и объеме рабочей системы БХУ равной $6\,014 \text{ м}^3$, время очистки составляет ~ 24 часа, требуемый расход монтмориллонита 11 кг. В нашем случае мы используем установку очистки сточных вод конкретного коксохимического предприятия, где расход сточных вод $200 \text{ м}^3/\text{ч}$.

Реактор II ступени: высота реактора = 10 м, уровень воды = 8 м, подсводовое пространство = 2 м, диаметр реактора = 18 м.

$$V_{\text{реакт.}} = H \cdot \pi \cdot r^2 = 10 \cdot 3,14 \cdot 9^2 = 2543,4 \text{ м}^3$$

$$V_{\text{воды}} = 8 \cdot 3,14 \cdot 9^2 = 2034,72 \text{ м}^3$$

Т.к. в биохимической установке данного коксохимического предприятия 4 реактора I ступени и 4 реактора II ступени:

$$V_{\text{раб. сист.}} = 2034,72 \cdot 4 = 8138,9 \approx 8139 \text{ м}^3$$

Рассчитываем необходимое количество монтмориллонита учитывая имеющиеся данные:

$$m_{\text{ММ}} = 8,8 \text{ кг}$$

Так как монтмориллонит и фосфорную кислоту мы берем в соотношении 1:3:

$$m_{\text{фосф.кисл.}} = 8,8 \cdot 3 = 26,4 \text{ кг}$$

$$V_{\text{фосф.кисл.}} = 26,4 : 1,6 = 16,5 \text{ кг}$$

Среднегодовое количество используемого монтмориллонита: $8,8 \text{ кг} \cdot 365 \text{ дней} = 3212 \text{ кг} = 3,212 \text{ т}$ в год.

Среднегодовое количество используемой фосфорной кислоты: 16,5 л·365 дней= 6022,5 л в год.

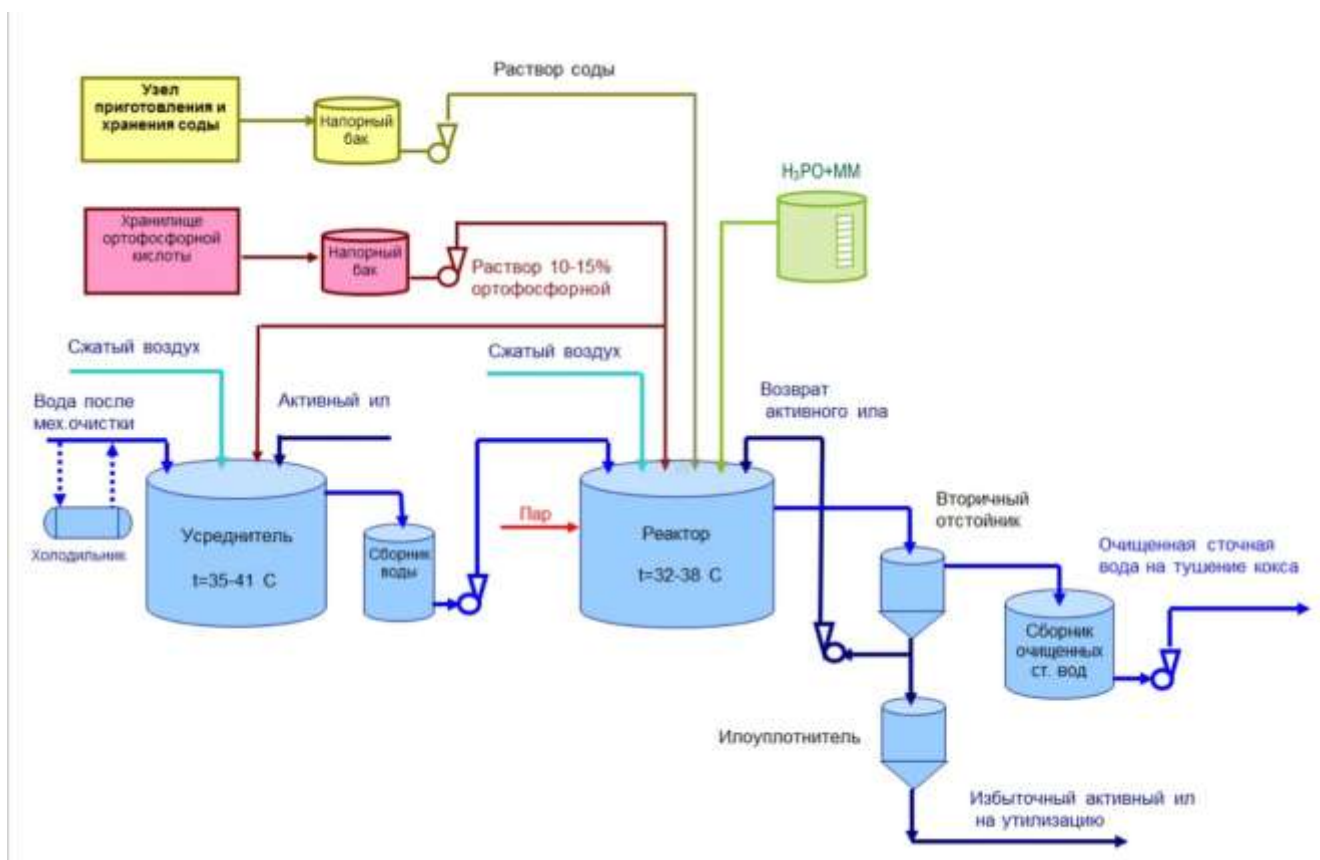


Рисунок 13 – Схема комбинированной очистки сточных вод коксохимического производства

3 ОРГАНИЗАЦИОННО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

3.1 Стоимость вводимого оборудования

Таблица 9 – Цены на вводимое оборудование

Наименование	Количество, Шт.	Цена, Млн. руб.	Сумма, Млн. руб.
Реактор с якорной мешалкой	2	1,3	2,6
Фильтр с синтетическим волокном	2	0,34	0,68
Сушильная печь	1	0,7	0,7
Дробилка	1	0,24	0,24
Классификатор	1	0,19	0,19
Емкость для фосфорной кислоты с дозатором	1	0,22	0,22
Емкость фильтрата	1	0,16	0,16
Емкость для раствора соли с дозатором	1	0,22	0,22
Емкость для готовой глины	1	0,22	0,22
Трубопроводы	–	0,23	0,23
Итого	–	–	5,46

Из таблицы 9 цена вводимого оборудования $C = 5,46$ млн. руб.

Стоимость вводимого оборудования находится по формуле

$$CВ = C \cdot 1,15$$

$$CВ = 5,46 \cdot 1,15 = 6,279 \text{ млн. руб.}$$

3.2 Производственная программа

Годовая производительность биохимической установки по воде Q , т/год, находится по формуле

$$Q = P \cdot \Phi ВР,$$

где P – производительность установки за час, равная $120 \text{ м}^3/\text{час}$;

$\Phi ВР$ – фактическое время работы установки в год, равное 8760 часов.

$$Q = 200 \cdot 8760 = 1752000 \text{ м}^3/\text{год.}$$

3.3 Себестоимость

3.3.1 Базовая себестоимость

Себестоимость одной тонны воды существующей биохимической установки представлена в таблице.

Базовая себестоимость $C_{\text{баз}}$ составляет 60,24 рубля за тонну.

Таблица 11 – Себестоимость 1 тонны очищенных сточных вод на коксохимическом предприятии

Наименование	Сумма, руб/т
1. Энергетические затраты	40,23
2. Основная заработная плата	8,43
3. ЕСН	2,43
4. Текущий ремонт	2,07
5. Инструмент	0,00
6. Содержание основных средств	1,38
7. Аренда основных средств	1,22
8. Охрана труда	0,53
9. Прочие расходы	0,00
10. Работа транспортных цехов	0,83
11. Капитальный ремонт	0,00
12 ОПР	3,14
Итого	60,24

3.3.2 Себестоимость плановая

1) Фонд заработной платы.

Число работников на новой установке составит 9 человек, в том числе:

- операторов пятого разряда – 8 человек;
- бригадир шестого разряда – 1 человек.

График работы операторов – железнодорожный, 4-х бригадный;

График работы бригадира – дневной, 8-и часовой.

Часовая тарифная ставка:

- оператора – 55 рублей;

- бригадира – 100 рублей.

Фактическое время работы операторов

$$\text{ФВР}_o = 365 \cdot 24 \cdot 2 = 17520 \text{ часов};$$

Фактическое время работы бригадира:

$$\text{Ф}_б = 249 \cdot 8 = 1992 \text{ часа.}$$

Заработная плата операторов за год составляет

$$\text{ЗП}_o = 55 \cdot 17520 \cdot 1,1 \cdot 1,4 \cdot 1,023 \cdot 1,15 = 1745786 \text{ руб.}$$

Заработная плата бригадира за год составляет

$$\text{ЗП}_б = 100 \cdot 1992 \cdot 1,1 \cdot 1,4 \cdot 1,023 \cdot 1,15 = 385592 \text{ руб.}$$

Общая заработная плата за год составит

$$\text{ЗП}_{\text{общ}} = \text{ЗП}_o + \text{ЗП}_б = 1,745786 + 0,385592 = 2131378 \text{ руб.}$$

Доля заработной платы, приходящаяся на 1 тонну воды составляет

$$\text{Д}_{з/п} = \text{ЗП}_{\text{общ}} / Q = 2131378 / 1752000 = 1,22 \text{руб/т.}$$

2) Единый социальный налог (ЕСН) и отчисления в соц. страх на травматизм, равен

$$\text{ЕСН} = \text{ЗП}_{\text{общ}} \cdot 0,28 = 596785 \text{ руб.}$$

Доля ЕСН на 1 тонну воды

$$\text{Д}_{\text{ЕСН}} = \text{ЕСН} / Q = 596.785 / 1752000 = 0,34 \text{р/т.}$$

3) Амортизационная стоимость находится по формуле:

$$A = \text{СВ} \cdot 8\% = 6279000 \cdot 0,08 = 502320 \text{ руб.}$$

Доля амортизации на 1 тонну воды

$$\text{Д}_A = 502320 / 1752000 = 0,29 \text{руб/т.}$$

Итоги сводим в таблицу плановой себестоимости

Таблица 12 – Плановая себестоимость 1 тонны воды

Наименование	Количество, шт	Цена, руб	Сумма, руб
--------------	-------------------	--------------	---------------

1. Энергетические затраты:	–	–	42,87
- электроэнергия, кВт	8,3	3,02	25
- техническая вода, м ³	3	1,4	4,2
- пар, Гкал	25	342	13,7
2. Реагенты:	–	–	20,34
- железный купорос	3	6,5	19,5
- ортофосфорная кислота	0,2	42	0,84
- монтмориллонит	0,00183	18000	0,033
3. Основная зар. плата	–	–	2,03
4. ЕСН	–	–	0,57
5. Амортизация	–	–	5,02
Итого	–	–	70,863

Как видно из таблицы плановая себестоимость составит 430,83 руб/т.

Условно-годовая экономия (ΔC) равна

$$\Delta C = (C_{\text{БАЗ}} - C_{\text{ПЛ}}) \cdot Q = (60,24 - 70,863) \cdot 1752000 = -18611496 \text{руб/год.}$$

Издержки производства увеличились на 18611496 руб./год.

3.4 Расчёт экономической эффективности

Годовая экономия за счёт снижения расходов на техническую воду

$$Г_{\text{Э}} = Q_{\text{ЭК}} \cdot Ц \cdot 24 \cdot 365 = 90 \cdot 5,4 \cdot 24 \cdot 365 = 4257360 \text{руб/год.}$$

Определим экономию по снижению экологических платежей. В настоящее время предприятие за выброс в атмосферу не очищенных фенольных вод при тушении кокса, выплачивает экологический налог в размере около 50 млн. рублей.

Экономическая эффективность составит

$$Э_{\text{ЭФ}} = \Delta C + Г_{\text{Э}} + Н_{\text{ЭК}},$$

где $Н_{\text{ЭК}}$ – снижение экологического налога

$$\Delta_{\text{ЭФ}} = -18611496 + 4257360 + 50000000 = 35\,645\,864 \text{ руб./год.}$$

Срок окупаемости составит

$$T = \text{СВ} / \Delta_{\text{ЭФ}} = 6979000 / 35\,645\,864 = 0,17 \text{ лет.}$$

Все полученные данные сводим в таблицу 13

Таблица 13 – Технико-экономические показатели проекта

Показатели	Биохимическая установка коксохимического производства	Биохимическая установка после реконструкции
Производительность, м ³ /час	200	200
Капитальные вложения, млн. руб	–	6,9
Фактическое время работы в год, час	8760	8760
Объём производства, м ³ /год	1752000	1752000
Себестоимость воды, руб/т	60,24	70,863
Годовая экономия, млн. руб./год	–	4257360
Срок окупаемости, лет	–	0,17

Выводы по разделу 3:

1. Себестоимость проектируемой установки выше существующей на 10,59 рублей;
2. Издержки производства увеличились на 18611496 млн. руб./год;
3. Годовая экономия составит 4257360 руб/год за счёт экономии денежных средств на техническую воду и экологический налог;
4. Проектируемая установка окупит себя через 0,17 лет.

4 БЕЗОПАСНОСТЬ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ

4.1 Вредные вещества.

Из всех возможных вариантов опасных и вредных факторов наиболее значимым является наличие органических и неорганических веществ в исходной воде.

В воде содержится большое количество различных солей, кислот и прочих, как органических, так и неорганических веществ. Среди них идентифицированы более 80 наименований. Предельно допустимые концентрации вредных веществ приведены в таблице 8.

Таблица 8. Предельно допустимые концентрации вредных веществ.

Вещества	ПДК, мг/м ³
Органические	
Фенол	0,3
Бензол	5
Нафталин	20
Пиридин	5
Неорганические	
Роданиды	50
Цианиды	0,3
Аммиак	20

Оценка условий труда по наличию вредных веществ производится по ГОСТ 12.1.007 – 76ССБТИ – 01.12.81; 02.06.90 «Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности» и ГН 2.5.552 – 96 «Предельно-допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны».

4.1.1 Физико-химические свойства вредных веществ

- Фенол C_6H_5OH – бесцветное кристаллическое вещество с характерным запахом. С водой образует гидрат $C_6H_5OH \cdot H_2O$. Переходит в жидкое состояние уже при прибавлении незначительных количеств воды.

Получается из каменноугольной смолы. Порог восприятия запаха 0,004 мг/л.

- Бензол C_6H_6 – получается из каменноугольной смолы, коксового газа. Дает с водой азеотропную смесь с $T_{кип}=69,25^{\circ}C$.

- Нафталин $C_{10}H_8$ – получается при кристаллизации из среднего и тяжелого масел (фракции каменноугольной смолы). Растворимость в воде 0,03-0,034 г/л при $25^{\circ}C$. Взрывоопасные концентрации в смеси с воздухом 1,7 – 8,2%.

- Пиридин C_5H_5N – получается путем очистки и ректификации легких сырых пиридиновых оснований, образующихся при коксовании углей. Бесцветная жидкость с резким запахом. Смешивается с водой, спиртом.

- Роданистые соединения ($NaSCN$, NH_4SCN) – получается при очистке коксового газа.

- Цианистые соединения (цианистый водород HCN) – получается абсорбцией из коксового газа. Бесцветная жидкость, в водных растворах имеет запах горького миндаля. Запах опознается при 0,002-0,005 мг/л. Смеси паров с воздухом, содержащие 6-40% (объемное) HCN , могут взрываться, по силе взрыва превосходит тротил.

- Аммиак NH_3 – получается при коксовании каменного угля перегонкой с известью аммиачной воды. Бесцветный газ с удушливым резким запахом и едким вкусом. Порог восприятия 0,037 мг/л. Водный раствор имеет щелочную реакцию вследствие образования гидрата окиси аммония NH_4OH .

- Сода кальцинированная Na_2CO_3 – раствор соды подается в реактор в качестве поставщика углерода.

4.1.2 Воздействие вредных веществ на человека.

- Фенол. Возможны отравления парами фенола, мелкой пылью, образующейся из конденсирующихся паров, а главное – при попадании на кожу.

Токсическое действие: острые отравления происходят главным образом при попадании фенола на кожу. Тяжесть их зависит от размеров и степени поражения кожи и скорости оказания первой помощи. Попадание на кожу кристаллов фенола менее опасно, чем 70-80% раствора. Поражение 0,5-0,25 поверхности тела смертельно, при поражении 0,25-0,17 поверхности тела происходит общее отравление с повышением температуры, нарушением функций нервной системы, кровообращения и дыхания. Когда поражено 0,17-0,10 поверхности тела, наблюдается острое отравление с головной болью, кратковременным повышением температуры; при меньшей площади поражения – только местные явления и головные боли. Отравления парами фенола происходят при концентрации его в воздухе 0,0088-0,0122 мг/л – в процессе тушения кокса водой с содержанием фенолов от 0,3 г/л и выше. При концентрации паров фенолов в воздухе от 0,005 до 0,025 мг/л в легких задерживается до 70-80% фенолов. Абсорбция паров фенолов в тех же концентрациях через кожу несколько ниже, чем через легкие, и пропорциональна концентрации в воздухе [10].

Действие на кожу зависит не столько от концентрации раствора, сколько от длительности воздействия площади соприкосновения, так что раздражение и омертвление кожи может вызвать 2-3% раствор и даже пары фенолов. Вследствие сильного местного действия фенолов число ожогов им в производстве велико. На месте действия ощущается покалывание или онемение. Кожа становится белой и морщинистой, а через несколько дней ее поверхностный слой слущивается.

При вдыхании паров фенолов в легких задерживается от 60 до 88%. Повышенная концентрация в крови быстро нормализуется в связи с переходом фенолов в ткани, где он обнаруживается в свободном и связанном состоянии. Фенолы и продукты окисления быстро выделяются с мочой, главным образом в связанном состоянии с серной и глюкуроновой кислотой. При увеличении дозы увеличивается выведение в виде глюкуронидов.

- Бензол. Действие высоких концентраций паров бензола сказывается, главным образом, на центральной нервной системе (наркотическое и отчасти судорожное действие); при многократном воздействии низких концентраций на первом плане изменения со стороны крови и кроветворных органов (особенно страдают клетки миелоидного ряда).

Картина острого отравления: при очень высоких концентрациях – почти мгновенная потеря сознания и смерть в течение нескольких минут. Окраска лица синюшная, слизистые оболочки часто вишнево-красные. При меньших концентрациях – возбуждение, подобно алкогольному, затем сонливость, общая слабость, головокружение, тошнота, рвота, головная боль, потеря сознания. Наблюдаются такие мышечные подергивания, которые могут переходить в тонические судороги. Зрачки часто расширены, не реагируют на свет. Дыхание сначала учащено, затем замедленно. Температура тела резко снижается. Кровяное давление понижено.

При частом соприкосновении рук с бензолом наблюдается сухость кожи, трещины, зуд, краснота (чаще между пальцами), отечность, просовидные пузырьковые высыпи. Иногда из-за кожных поражений рабочие вынуждены бросать работу.

Период полувыведения с выдыханием воздухом бензола, циркулирующего в крови 0,5-1 час. Выделение бензола с мочой в основном продолжается в течение 24 часов после экспозиции, следовые количества экскретируются до 3-х дней.

- Нафталин. Поражает нервную систему, желудочно-кишечный тракт, почки. Характерны изменения в крови: гемолиз эритроцитов, лейкоцитоз, появление телец аммиака в головном мозге, с чем связывается нарушение функций центральной нервной системы.

Токсическое действие: порог восприятия запаха 0,00001 мг/л. Концентрация 0,87-0,25 мг/л вызывает быстро наступающую головную боль, непереносимое жжение в глазах, слезотечение; 0,015 мг/л переносится без жалоб 5-6 часов. Отравление возможно при вдыхании паров и пыли

нафталина, а также при проникновении через кожу. При действии паров и пыли – головная боль, тошнота, рвота, раздражение слизистых оболочек дыхательных путей и глаз, слезотечение, кашель, поверхностное помутнение роговицы.

При воздействии на кожу возникают эритемы, экземы, появление красных пятен, чувство покалывания в коже. Описано заболевание кожи с покраснением, диффузными инфильтрациями, пигментацией всех ногтей и т.д. наряду с общими явлениями отравления [11].

Попадая в организм нафталин метаболизируется через 1,2-эпоксид с образованием 1,2-дигидрокси-нафталина, 1,2-дигидро-1-нафтола и N-ацетил-S-(2-гидрокси-1,2-дигидронафтол) цистеина, которые после дальнейших превращений выделяются с мочой в виде 1-нафтилмеркаптуровой кислоты (15% от дозы) и конъюгатов 1,2-дигидро-1,2-дигидрокси-нафталина (10%), 1- и 2-нафтолов и 1,2-дигидрокси-нафталина.

- Пиридин. Пары оказывают сильное раздражение, а в более высоких концентрациях и общетоксичное действие (в первую очередь страдает нервная система). При хронических отравлениях вызывают дегенеративные изменения в печени и почках.

Острое отравление: порог восприятия запаха 0,0002-0,003 мг/л, порог раздражающего действия 0,0016-0,005 мг/л, порог действия на световую чувствительность глаза 0,00009 мг/л. При вдыхании 0,025 мг/л через 20 секунд – раздражение слизистых оболочек глаз и верхних дыхательных путей. Эти явления держатся до 3-5 часов. При воздействии паров пиридина в легких случаях – удушье и эйфория, непроизвольное мочеотделение и дефекация, тонические судороги, рвота. Кровяное давление понижено, тоны сердца глухие. В крови увеличивается количество эритроцитов и лейкоцитов. Улучшение состояния медленное, как последствие отмечается снижение слуховой и зрительной памяти.

Действия на кожу вызывают воспаления с сильным жжением, обезжириванием кожи и образованием трещин. Фотосенсибилизатор.

Попадая в организм пиридин в незначительной степени подвергается метилированию, в еще меньшей – окислению. В основном выделяется с мочой в неизменном виде.

- Роданистые соединения. Острая токсичность сравнительно невелика. При попадании внутрь развивается острый психоз, напоминающий шизофрению с дезориентацией и галлюцинациями, а также острый гастрит. Психические нарушения исчезают через три дня.

- Цианистые соединения. Вызывает нарушение тканевого дыхания вследствие блокирования дыхательных ферментов. Страдают дыхательный и сосудодвигательный центры (сначала углубление дыхания и повышение кровяного давления, затем паралич дыхания и внезапное сильное падение кровяного давления). Проявление резкого понижения способности тканей потреблять доставляемый им кислород является алая окраска крови в венах, наблюдаемая в известной стадии отравления. В первый момент отравления решающим явлением является кислородное голодание тканей, в дальнейшем же могут происходить дегенеративные изменения, развивающиеся в центральной нервной системе после перенесенного отравления. При хроническом воздействии HCN в картине отравления важную роль играет угнетение продукции гормона щитовидной железы, вызываемое не HCN , образующейся из него в организме роданистыми соединениями.

Острое отравление. При высоких концентрациях почти мгновенная потеря сознания, наступает паралич дыхания, а вскоре и паралич сердца (так называемое апоплектиформное отравление). При меньших концентрациях можно различить несколько стадий. Начальная стадия: царапанье в горле, жгуче-горький вкус во рту, слюнотечение, онемение рта и зева, покраснение конъюнктивы, мышечная слабость, пошатывание, затруднение речи, головокружение, головная боль, ощущение теплоты в желудке, тошнота, рвота; дыхание несколько учащено, затем делается более глубоким; прилив крови к голове, сердцебиение. При выходе на свежий

воздух в этой стадии все симптомы быстро исчезают. Стадия одышки: усиливающаяся общая слабость, боли и стеснение в области сердца, редкое и глубокое дыхание, замедление пульса; сильная одышка, иногда отдельные короткие вдохи, сопровождающиеся длительными выдохами, тошнота, рвота, расширение зрачков, выпячивание глаз. Стадия судорог: тоска, усиливающаяся одышка, потеря сознания, сильные судороги. Стадия паралича: полная потеря чувствительности и рефлексов, непроизвольное мочеиспускание и опорожнение кишечника; дыхание еще более редкое, поверхностное и, наконец, останавливается вовсе.

Оказывает слабое раздражающее действие на кожу. При попадании в глаза вызывает локальное раздражение. Высокая температура воздуха и потение увеличивает всасывание HCN через кожу.

- Аммиак. Высокие концентрации вызывают обильное слезотечение и боль в глазах, удушье, сильные приступы кашля, головокружение, боли в желудке, рвота, задержка мочи. Тяжелое отравление протекает на фоне резкого уменьшения легочной вентиляции, острой эмфиземы, увеличение печени. После действий очень высоких концентраций пострадавшие иногда сильно возбуждены, находятся в состоянии буйного бреда, не способны стоять. Наблюдаются резкие расстройства дыхания и кровообращения; в ближайшие часы (иногда и в первые минуты) после отравления может наступить смерть от сердечной слабости или остановки дыхания в фазе вдоха при спазме голосовой щели. Последствиями перенесенного острого отравления могут быть помутнение хрусталика, роговицы, потеря глаза; охриплость или полная потеря голоса, хронический бронхит, эмфизема легких; кровохарканье.

Воздействие на кожу. При концентрации 1% (объемн.) – 7 мг/л – наблюдается легкое раздражение влажной кожи, при 2% заметное раздражение, а 3% через несколько минут могут вызывать ожог с образованием пузырей [12].

- Кальцинированная сода. Действует на ткани прожигающим образом, растворяя белки с образованием щелочных альбуминатов. При попадании раствора на кожу и, в особенности, на слизистые, образуется мягкий струп. Проникает и в более глубокие ткани. После ожогов остаются рубцы. Растворы действуют тем сильнее, чем выше концентрация и температура.

Опасно попадание даже самых малых количеств Na_2CO_3 в глаза, поражается не только роговица, но вследствие быстрого проникновения NaOH вглубь, страдают и глубокие части глаза. Исходом может стать слепота.

4.2 Индивидуальная защита.

- Фенол. При наличии паров фенолов применяется промышленный фильтрующий противогаз марки А. Обязательная защита глаз и кожи (спецодежда из плотной ткани, резиновые или другие непроницаемые перчатки, фартуки). Обязательное переодевание при уходе с работы в чистую одежду.

- Нафталин. Защита глаз при высоких концентрациях нафталина (очки защитные ПО-1, герметичные). Защита органов дыхания от паров и пыли нафталина (промышленный противогаз типа А с фильтром; респираторы типа «Лепесток»). Периодические медицинские осмотры раз в 6 месяцев и осмотр окулиста в те же сроки.

- Пиридин. Фильтрующий промышленный противогаз марки А. Защита кожи. Фотозащитные крема. Герметизация производственных процессов. Вентиляция. Устранение контакта кожи с пиридином. Недопущение к работе беременных женщин.

- Аммиак. Промышленный противогаз КД. Время защитного действия при концентрации NH_3 2,3 мг/л 240 мин., для противогаса КД с фильтром 120 мин. При отсутствии в воздухе органических веществ возможно использование противогаса марки М с защитным временем 90 мин. Перчатки из щелочной резины. Спецодежда из плотной ткани.

- Кальцинированная сода. Спецодежда из плотной ткани, резиновые перчатки, нарукавники, фартуки, обувь. Индифферентные и гидрофобные защитные мази.

4.2 Воздействие шума. Освещение. Микроклимат

4.2.1 Воздействие шума

Защита работников от воздействия шума на производстве – одна из задач службы охраны труда и техники безопасности. К сожалению, вопросом шума на производстве и защитой работников от вредного воздействия шума не всегда уделяется достаточно внимания. Причиной может служить отсутствие немедленных трагических последствий от вредного воздействия шума на производстве, работник постепенно теряет слух и процесс этот необратим.

Принято считать, что ежедневное воздействие звука интенсивностью ниже 80 дБ не оказывает вредного влияния на органы слуха человека. При более интенсивном уровне шума следует применять средства защиты органов слуха. Тем не менее, важно иметь в виду не только уровень шума, но и, как важный фактор, длительность воздействия. Даже воздействие шума интенсивностью 130-150 дБ может быть безвредным, если оно продолжается в пределах миллисекунд и не повторяется: органы слуха обладают возможностью восстанавливать свои функции.

При длительном воздействии звука высокой интенсивности происходит патологические изменения в предверно-улитковом органе, приводящие к отмиранию рецепторов, отвечающих за восприятие звукового сигнала, что означает постепенную потерю слуха, возникновение внутримозговых изменений. Таким образом, наибольшую проблему представляет собой длительное воздействие шума высокой интенсивности [12].

Человек воспринимает звуки частотой 16-20 тыс. Гц колебаний в секунду. Звуки речи имеют частоту 150-2500 Гц. Рабочие при длительном нахождении в шумной обстановке могут не осознавать ухудшающегося состояния слуха до тех пор, пока ситуация не станет непоправимой. Нормальный диалог в спокойной обстановке происходит при уровне голоса от 50 до 55 дБ – измерения в радиусе 1 м. В

шумной обстановке работники автоматически вынуждены поднимать уровень голоса примерно на 5-6 дБ на каждые 10 дБ повышения уровня шума в окружающем пространстве.

Несмотря на то, что человеческий голос может подниматься до уровня 100 дБ, крик быстро утомляет, и люди не могут длительно общаться на уровне выше 78 дБ. Постепенное повышение голоса до уровня окружающего шума для того, чтобы быть услышанным и понятым, может в свою очередь, привести к заболеванию голосовых связок. Сравнительная характеристика уровня шума и голоса приведена в таблице 9.

Таблица 9. Сравнительная характеристика уровня шума и голоса

Уровень шума, дБ	Приблизительный уровень голоса, дБ
Тишина	55
45	60
55	65
65	70
75	75
85	80
95	85

Существует определенная связь между уровнем шума и болезнями, связанными со стрессами, такие как сердечно-сосудистые заболевания и язва. Более того очевидно, что работники, защищенные на рабочих местах, менее подвержены утомлению, менее раздражительны, менее рассеяны и, как следствие, имеют меньше происшествий на работе, не страдают бессонницей.

На биохимической установке источником шума являются насосы. Все насосы, предназначенные для перекачки сточной воды, выбираются на производительность 200 м³/ч, учитывая рециркуляционные и возвратные потоки. Уровень шума на участке не превышает нормы по ГОСТ 12.1003-83 (ст. СЭВ 1930-79). Допустимые уровни звукового давления, уровни звука и эквивалентные уровни звука на рабочих местах в производственных помещениях и на территории предприятий представлены в таблице 10.

Таблица 10. Допустимые уровни звукового давления, уровни звука и эквивалентные уровни звука на рабочих местах в производственных помещениях и на территории предприятий

Рабочие места	Уровни звукового давления, дБ, в октавных полосах со среднегеометрическими частотами, Гц								Уровни звука и эквивалентные уровни звука, дБ
	30	25	50	00	000	000	000	8000	
	2	2	6	3	0	8	6	74	85

4.2.2 Освещение

Освещенность, создаваемая дневным естественным светом, изменяется в чрезвычайно широких пределах. Изменения эти обусловлены временем дня, сезоном и метеорологическими факторами (облачность, осадки). За короткий промежуток времени освещенность естественного света может измениться в несколько раз. Поэтому естественное освещение помещений нельзя характеризовать, а, следовательно, и нормировать абсолютной величиной освещенности, как это принято для установок искусственного освещения.

Естественное освещение осуществляется: верхним светом – через световые фонари и проемы в покрытии; боковым – через окна в наружных стенах; комбинированным – когда к верхнему добавляется боковое. В осветительных установках промышленных предприятий, кроме основного рабочего освещения, на случай внезапного аварийного отключения установки устраивается аварийное освещение. Аварийное освещение используется при эвакуации людей и возможности продолжения работ, что для ряда производственных процессов является необходимым. Для продолжения работ его надлежит устраивать в тех помещениях, где при нарушении рабочего освещения невозможно нормальное обслуживание оборудования и механизмов и может произойти: взрыв, пожар, отравление; длительное расстройство технологического процесса, что может оказаться причиной массового брака, серьезной порчи оборудования и потребует в дальнейшем длительной наладки технологического процесса.

Во всех помещениях установки используется как естественное, так и искусственное освещение. По характеристике зрительной работы помещения относятся к разряду 4б, согласно СНиП. Нормативные значения параметров световой среды помещений приведены в таблице 11.

Таблица 11. Нормативные значения параметров световой среды помещений[13].

Характеристика зрительной работы	Разряд зрительной работы	Контакт объекта с фоном	Характеристика фона	Искусственное освещение			Естественное освещение	Совмещенное
				Освещенность, лк, при системе общего освещения	Сочетание нормируемых величин показателя ослепленности и коэффициента			
					Р	КП, %		
Средней точности	VI	Малый средний	Средний темный	200	40	20	1,5	0,9

4.2.3 Микроклимат

На самочувствие и работоспособность человека оказывает огромное влияние микроклимат производственных помещений, который определяется температурой воздуха, его составом и давлением, относительной влажностью, скоростью движения воздушных потоков. Санитарные нормы ГОСТ 12.1.005 – 88 ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны устанавливают допустимую температуру производственных помещений не ниже 13°C.

Допустимая влажность воздуха 40-60%, в теплое время года до 75%. Средние скорости движения воздуха в производственных помещениях должны составлять 0,2-0,5 м/сек в холодное и переходное время года и 0,5-1,5 м/сек в теплое время года.

4.3 Правила пожарной безопасности. Мероприятия по обеспечению соблюдения норм

Производственное помещение должно быть обеспечено первичными средствами пожаротушения в соответствии с «Правила пожарной безопасности в Российской Федерации» (ТППБ 01-93), ГОСТ 12.1.004 – 91. ССБТ Пожарная безопасность. Общие требования: первичные средства пожаротушения должны размещаться в местах, согласованных с органами пожарного надзора, в установленном количестве и соблюдением правил хранения. Доступ к ним должен быть свободен [14].

Ширина минимально-допустимых проходов между оборудованием должна быть не менее одного метра. Оборудование должно устанавливаться так, чтобы оно не препятствовало эвакуации людей. Около телефонных аппаратов в рабочих помещениях цеха должны быть вывешены таблички «При пожаре звонить 01». Все работы на БХУ должны вестись в строгом соблюдении «Правил безопасности в коксохимической промышленности».

4.3.1 Электробезопасность

Электробезопасность осуществляется по ГОСТ 12.1.019 – 79 ССБТИ – 1.01.86. Применяемые электроприборы должны быть заводского изготовления, иметь паспорт и инструкцию завода изготовителя. Находящиеся в эксплуатации приборы, независимо от их мощности, должны иметь постоянное место с достаточной тепловой изоляцией.

Электропроводка в помещении должна располагаться в местах, исключающих попадание на нее жидких продуктов. Токоведущие части электротехнических установок и осветительных сетей должны быть заземлены в соответствии с «Правилами устройства электроустановок». Защитные средства (изолирующие подставки, коврики, перчатки и т.д.), связанные с предупреждением поражения

электрическим током, должны соответствовать требованиям «Правил использования и испытания защитных средств».

4.3.2 Мероприятия по обеспечению соблюдения норм

Все работы БХУ ведутся в строгом соблюдении «Правил безопасности в коксохимической промышленности».

- Поврежденная теплоизоляция аппаратуры, паропроводов и технологических трубопроводов должна своевременно восстанавливаться;
- Работа насосов при наличии течи через сальники запрещается;
- Емкости и аппараты должны быть оборудованы площадками для обслуживания;
- Аппараты и трубопроводы в необходимых случаях должны быть снабжены приспособлениями для отбора проб;
- Фланцевые соединения напорных трубопроводов, по которым транспортируют кислоты, а также сальники центробежных насосов, применяемых для этих продуктов, должны иметь защитные кожухи;
- Разгрузка из железнодорожных цистерн кислоты и передача ее в хранилище и напорные баки сжатым воздухом запрещается. Для освобождения кислотопровода от продукта разрешается продувка сжатым воздухом;
- На аппаратах и трубопроводах для кислотных растворов в качестве прокладочного материала должны применяться кислотоустойчивые материалы;
- Допускать к управлению пусковой, запорной и регулирующей аппаратурой лиц, не обслуживающих данный участок или рабочее место, запрещается;
- Все аппараты должны быть пронумерованы. Номера наносятся на видных местах несмываемой краской;
- Хранилища и сборники, устанавливаемые вне помещения и покрытие изоляцией, должны иметь козырьки, предотвращающие попадание влаги на изоляцию;
- Для вновь строящихся и реконструируемых предприятий должны быть предусмотрены меры, исключаящие попадание агрессивных жидкостей под днище и хранилище;

- Рабочие, обслуживающие установку, обязаны пользоваться резиновыми сапогами, перчатками, защитными очками, раствором хлорамина и мылом для мытья рук;
- Машинно-насосное отделение, помещение насосных и редукторов перемешивающих устройств, коммуникационные туннели, должны иметь приточно-вытяжную вентиляцию;
- Перед проведением ремонтных работ резервуар и колодцы должны быть провентилированы, работы в них должны выполняться бригадой не менее чем из 3-х человек, двое из которых должны находиться на поверхности земли и наблюдать за работающими;
- Спускаться в колодец без шланга и предохранительного пояса запрещается;
- Разгрузка реагентов должна быть механизирована, для чего предусмотреть механизмы разгрузки в склад и механизмы загрузки в емкости для растворения.

4.3.3 Защита воздушного бассейна

В результате расширения и реконструкции установки механической и двухступенчатой биохимической очистки фенольных сточных вод коксохимического производства произойдет изменение выбросов в атмосферу при мокром тушении кокса.

Качественный и количественный состав выбросов в атмосферу источниками биохимической установки определяется процессами десорбции вредных веществ из перерабатываемой сточной воды и зависит от их содержания в сточной воде. Для сокращения выбросов цианистого водорода в атмосферу из сооружений механической и биохимической очистки предусматривается обработка сточной воды сернокислым закисным железом с переводом летучих цианидов в нелетучие гексоцианоферраты. Перекрытие преаэратора, усреднителей, реакторов с установлением воздушников существенно изменит условия рассеивания вредных веществ в воздухе и приведет к уменьшению их концентраций в воздухе населенных мест.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены литературные данные по составу и технологии очистки сточных вод коксохимического производства, новым методам очистки фенол-, роданид и азотсодержащих сточных вод, современным направлениям и тенденциям в области методов физико химической очистки сточных вод.

Описана действующая технология очистки сточных вод коксохимического предприятия.

Предложено решение по повышению эффективности очистки сточных вод коксохимического производства, заключающееся во внедрении комбинированной очистки, то есть добавлении к биохимической установке сорбирующего вещества для полной очистки вод от фенолов и роданидов. Рассчитано (обосновано) повышение эффективности очистки, предложена технологическая схема модернизации очистных сооружений, рассчитано основное оборудование.

Произведен расчет основных затрат на вновь вводимое оборудование, а также рассчитан предотвращенный экологический ущерб (ЭУ) от загрязнения окружающей природной среды.

Осуществлена оценка условий труда на биохимических очистных сооружениях коксохимического предприятия, описаны мероприятия по обеспечению безопасной жизнедеятельности.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1 Кагасов, В.М. Очистка сточных вод коксохимических производств. / В.М. Кагасов, Е.К. Дербышева. – Екатеринбург: Полиграфист, 2003. – 189 с.
- 2 Ильин, В.И. Обезвреживание сточных вод коксохимического производства с использованием электрофлотации / В.И. Ильин, В.А. Колесников, Ю.И. Паршина // Кокс и химия. – 2003. – №7. – С. 43–46.
- 3 Баготский В.С. Основы электрохимии / В.С. Баготский. – М: Химия. – 400 с.
- 4 Дорохина, Л.И. О возможности использования электрохимической технологии для обезвреживания цианидсодержащих растворов обогатительных фабрик с одновременным доизвлечением металлов / Л.И. Дорохина, Н.В. Попурова // Технология разработки и обогащения полезных ископаемых // М: Недра. – 1975. – С. 97–99.
- 5 Чантурия, В.А. Электрохимическая технология в обогатительно-гидрометаллургических процессах / В.А. Чантурия, Г.Н. Назарова // М.: Наука. – 1997. – 160 с.
- 6 Аристова, Н.А. О применении электрического заряда для подготовки к использованию сточных вод коксохимического производства в замкнутой системе водообеспечения / Н.А. Аристова, Н.А. Беркутов, И.М. Пискарев // Кокс и химия. – 2001. – № 10. – С. 28–31.
- 7 Родионов, А.И. Техника защиты окружающей среды / А.И. Родионов, В.И. Клушин, Н.С. Торочешников. – М.: Химия. – 1989. – 512 с.
- 8 Гринберг, А.М. Обесфеноливание сточных вод коксохимических заводов / А.М. Гринберг. – М.: Metallurgia. – 1968. – 212 с.
- 9 Лазарева, Н.В. Вредные вещества в промышленности: справочник для химиков, инженеров и врачей: в 3 т. / Н.В. Лазарева, И.Д. Гадаскина. – Л.: Химия. – 1976. – Т. 3. – 608 с.
- 10 Петров, А.А. Органическая химия / А.А. Петров, Х.В. Бальян, А.Т. Трощенко. – М.: ВШ. – 1969. – 236 с.

11 Харитонов, Н.Д. Способ очистки сточных вод от фенолов, роданидов и аммонийного азота в одной ступени аэротенков / Н.Д. Харитонов // Кокс и химия. – 2000. – №1. – С.37.

12 Лайнер, В.И. Вопросы обезвреживания сточных вод в металлургии / В.И. Лайнер. – М.:Металлургия. – 1962. – 118 с.

13 Гаммер, П.И. Очистка воды промышленных предприятий / П.И. Гаммер. – М.: Стройиздат. – 1968. – 204 с.

14 Конторович, В.А. Технология очистки сточных вод КХП с подготовкой для использования в оборотном цикле / В.А.Конторович // Кокс и химия. – 2001. – №2. – С.34 – 39.

15 Бельчинская, Л.И. Комбинированная очистка сточных вод коксохимического производства с использованием слоистых силикатов / Л.И. Бельчинская, А.В. Бондаренко, К.А. Козлов // Экология и промышленность России. – 2007. – №6. – С.10–11.

16 Фатихова, Н.И. Очистка сточных вод от фенольных соединений с использованием водорослей *CladophoraAegagropila*/ Н.И. Фатихова, Г.Г. Ягофарова // Вестник технологического университета. – 2016. – №10. – С.152–153.

17 Аксенов, В.И. Водное хозяйство промышленных предприятий / В.И. Аксенов. – М.: Теплотехник. – 2005. – 640 с.