

УДК 628.161.1; 628.16.017

UDC 628.161.1; 628.16.017

**ПРЕДОЗОНИРОВАНИЕ – КАК СРЕДСТВО
ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССОВ
БИОЛОГИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД**

**PREOZONIZATION AS A BIOLOGICAL
WASTEWATER TREATMENT
INTENSIFICATION METHOD**

Цхе Александр Алексеевич
руководитель проектно-конструкторского
технологического бюро

Tshe Aleksander Alekseevich
head of the Design Department

*Институт физики прочности и материаловедения СО
РАН, Томск, Россия*

*Institute of Strength Physics and Materials Science of
SB RAS, Tomsk, Russia*

Хан Валерий Алексеевич
д.т.н.

Khan Valery Alekseevich
Dr.Sci.Tech., professor

Институт оптики атмосферы СО РАН, Томск, Россия

*Institute of Atmospheric Optics SB RAS, Tomsk,
Russia*

Мышкин Вячеслав Федорович
д.ф.-м.н., доцент
*Томский национальный исследовательский
политехнический университет, Томск, Россия*

Myshkin Viacheslav Fedorovich
Dr.Sci.Phys.-Math., professor
*National Research Tomsk Polytechnic University,
Tomsk, Russia*

Колесников Владимир Петрович
ген. директор
ООО Фирма «Экосистема-Н», Ростов-на-Дону, Россия

Kolesnikov Vladimir Petrovich
general manager
“Ecosystem-N”, CEO, Rostov-on-Don, Russia

Вильсон Елена Владимировна
к.т.н., доцент
*Ростовский государственный строительный
университет, Ростов-на-Дону, Россия*

Wilson Elena Vladimirovna
Cand.Tech.Sci., senior lecturer
*Rostov State University of Civil Engineering, Rostov-
on-Don, Russia*

Почуев Юрий Николаевич
старший техник

Pochuev Yuri Nikolaevich
senior technician

Луканин Александр Александрович
старший техник
*Институт физики прочности и материаловедения
СО РАН, Томск, Россия*

Lukanin Alexander Alexandrovich
senior technician
*Institute of Strength Physics and Materials Science of
SB RAS, Tomsk, Russia*

Приводятся результаты исследования сточных вод после очистки, в которой осуществляют предварительное озонирование (предозонирование). Показана целесообразность осуществления барботирования стоков в резервуаре-накопителе (коллекторе). Установлено, что введение небольших доз озона ($0,2 \div 0,02 \text{ г/м}^3$) в процессе предварительной аэрации позволяет улучшить показатели очистки сточных вод. Кроме того, показано, что введение малых доз озона не сопряжено со значительным увеличением энергетических затрат. Прозрачность очищаемых стоков увеличивается на глубину в 50 см

The results of the research of wastewater treatment including pre-ozonation have been presented. The suitability of wastewater pre-barbotage in the storage tanks has been shown. Addition of ozone in small quantities ($0,2 \div 0,02 \text{ g/m}^3$) can improve the wastewater treatment results in the aeration process. Addition of ozone in small quantities doesn't lead to the significant energy consumption at once. The treated wastewater transparency increases to 50 cm depth

Ключевые слова: ОЗОН, ПРЕДОЗОНИРОВАНИЕ, БАРБОТИРОВАНИЕ, АЭРИРОВАНИЕ, СЕДИМЕНТАЦИЯ, АЭРОТЕНК, ОЧИСТКА

Keywords: OZONE, PREOZONIZATION, BARBOTAGE, AERATION, SEDIMENTATION, AEROTANK, PURIFICATION

Природные запасы чистой воды ограничены. В природные водоемы рано или поздно попадают сточные воды, объем которых с каждым годом увеличивается. При этом в сточных водах различного происхождения повышается содержание тяжелых металлов, продуктов нефтепереработки, биологически стойких органических веществ, оказывающих негативное влияние на биохимический режим водоемов, синтетических поверхностно-активных веществ, пестицидов. Поэтому актуальны исследования, связанные с разработкой инновационных методов и новых технологий очистки сточных вод [1, 2, 3].

Среди используемых в настоящее время технологий по очистке и обеззараживанию сточных вод особое место занимает технология озонирования [2]. При озонировании сточных вод происходит окисление органических веществ, обеззараживание, дезодорация, обесцвечивание и насыщение кислородом сточной воды [4, 5].

Данная работа направлена на исследование влияния предозонирования в малых дозах на процесс очистки сточных вод.

Состояние вопроса. Преимущество озона перед другими дезинфектантами заключается в присущих ему дезинфицирующих и окислительных свойствах, обусловленных выделением при контакте с органическими объектами активного атомарного кислорода, разрушающего ферментные системы микробных клеток и окисляющего некоторые соединения, которые придают воде неприятный запах (например, гуминовые основания). Кроме способности уничтожения бактерий, озон обладает высокой эффективностью в уничтожении спор, цист и многих других патогенных микробов. Озон является сильным окислителем, разрушает ферменты бактерий до 20 раз быстрее хлора, а также эффективно уничтожает вирусы и споровые бактерии [1].

Количество озона, необходимое для обеззараживания воды, зависит от степени ее загрязнения и составляет 1 – 6 мг/л при контакте в 8–15 мин;

количество остаточного озона должно составлять не более 0,3–0,5 мг/л, т.к. более высокая концентрация озона придает воде специфический запах и вызывает коррозию труб [6, 7].

Озонирование как метод обработки сточных вод можно использовать на различных стадиях обработки бытовых и производственных сточных вод. Механизм воздействия озона это — молекулярное окисление и атака активными радикалами [7 - 10].

Наибольшее количество исследований по использованию озона в технологиях водоочистки проведено в области обеззараживания сточных вод. Многие зарубежные исследователи рекомендуют использовать озонирование как средство дезинфекции в третичной очистке. Имеются гипотезы о почти мгновенном действии озона на микроорганизмы при дезинфекции не растворенным в воде газом. Однако на примере воздействия озона на *Mycobacterium fortuitum* и на дрожжи *Candida parapsilosis* показано, что бактерицидный эффект наблюдается лишь при наличии в воде растворенного озона и что присутствие в обрабатываемой воде пузырьков газа не способствует дезинфекции [9]. Согласно зарубежным нормам, опасность бактериального заражения бытовых сточных вод сводится к нулю при снижении числа коли-форм в 10^4 раз. Опираясь на этот критерий дезинфекции, американские исследователи показали [5, 7, 16], что для сточной воды, прошедшей биологическую очистку и имеющей ХПК = 12 мг/л, доза озона 2 мг/л позволяет снизить число коли-форм в $10^4 - 10^5$ раз и что бактерицидный эффект озонирования снижается с увеличением начальной величины ХПК. По результатам экспериментов было определено, что оптимальными параметрами озонирования являются концентрация озона в воде 10 мг/л и продолжительность контакта 10 мин. В Европе одна из первых попыток выявления возможностей озонирования бытовых сточных вод для их дезинфекции была сделана на установках экспериментальной станции

недалеко от Парижа. Озонированию подвергались воды, прошедшие механическую и биологическую очистку при продолжительности контакта 9 - 13 минут и концентрации озона 6,5 - 10,8 мг/л число коли-форм снижалось до $1,9 \cdot 10^4$ раз. Для достижения идентичных показателей при хлорировании с продолжительностью контакта 13 мин требовалось 10—25 мг/л хлора, т.е. почти в 2 раза больше, чем озона [9].

Помимо обеззараживания очищенных сточных вод исследования проводят и в области использования озона как окислителя. Исключительная окислительная способность озона позволяет использовать его для разложения большого числа молекул органических веществ, растворенных в производственных сточных водах текстильной, коксохимической, целлюлозно-бумажной, нефтехимической промышленности отмечается, что эффект обесцвечивания, превышающий 80%, достигается путем окисления оставшихся молекул растворенного органического вещества озоном дозой 30 - 40 мг/л с продолжительностью контакта 30 мин. Проведенные исследования по обработке сточных вод текстильных производств показали, что скорость обесцвечивания водных растворов красителей при озонировании зависит не только от их концентрации, но и от типа красителей. Необходимая продолжительность озонирования вод в зависимости от типа примененного красителя должна составлять 3 - 15 мин при дозе окислителя 30 - 60 мг/л [7, 9]. В то же время существенного снижения величины ХПК не наблюдается. Озон используется и для окисления минеральных веществ - цианистых соединений, комплексных цианидов цинка, меди, никеля, железа, кобальта. Эффективно окисляются озоном фенолы и углеводороды, содержащиеся в сточных водах заводов по переработке нефти. Что касается углеводородов, то в первую очередь необходимо отметить пассивность озона к углеводородам алифатического ряда и активное его воздействие на циклические ароматические. Озон расщепляет ароматические ядра, вследствие чего пропадает их токсичное

воздействие. По зарубежным данным, для достижения полного разложения фенолов необходима доза озона 2,65 мг на 1 мг фенолов. С помощью озонирования можно значительно снизить и концентрации хлорорганических пестицидов.

При доочистке бытовых сточных вод указывается, что озонирование способствовало снижению ХПК на 20% и БПК₅ на 35%. В последние годы за рубежом, в частности в США, получило некоторое распространение применение озона после биологического окисления, т. е. на сооружениях третичной очистки или доочистки сточных вод. Под третичной очисткой понимается, чаще всего, физико-химическая обработка, включающая флотацию, флокуляцию, фильтрацию на песчаных фильтрах и на фильтрах с гранулированным активированным углем. Необходимость доочистки обусловлена тем, что после сооружений биологической очистки сточные воды еще содержат большое количество взвешенных и коллоидных веществ, часто окрашены и имеют высокие значения ХПК, обусловленные наличием трудноокисляемой органики. Озонирование в третичной очистке способствует окислению растворенных и удалению взвешенных веществ. При озонировании сточных вод, имеющих повышенное содержание железа, высвобождаются ионы Fe^{3+} , вступающие в реакцию с OH^- с образованием $Fe(OH)_3$. Гидрат окиси железа в свою очередь играет роль коагулянта, увеличивая степень извлечения взвешенных веществ путем сорбции загрязнений и осаждения. Так, например, при дозе озона 20 мг/л можно достичь снижения концентрации взвешенных веществ в бытовой воде до 3 мг/л. При третичной очистке в озонаторах-флотаторах во флотоконденсате наблюдается слабое увеличение концентрации нитратов, что свидетельствует о прохождении процессов окисления аммонийного азота, присутствующего в бытовых водах. Действие озона на окрашенные молекулы и коллоиды в процессе флотации происходит очень быстро и эффективно, но при дозах озона, превышающих 50 мг/л. Определенный

интерес представляет отечественный опыт доочистки биологически очищенных бытовых сточных вод. Например, разработанная МосводоканалНИИпроектом схема глубокой очистки биологически очищенных сточных вод Курьяновской станции аэрации предусматривает фильтрацию (на гранитном щебне диаметром 1,6 — 3 мм) с продолжительностью фильтроцикла 12 ч и последующее озонирование в течение 15 мин при дозе озона 25 мг/л. При этом достигается практически полный бактерицидный эффект с одновременным снижением до допустимых концентраций нефтепродуктов и канцерогенных веществ. Озонирование как метод доочистки биологически очищенных городских сточных вод, несмотря на его относительно высокую себестоимость, можно считать универсальным.

В процессе проведения исследований сотрудниками МосводоканалНИИпроекта установлено, что при озонировании городских сточных вод можно одновременно с их обеззараживанием снизить содержание взвешенных веществ на 60%, БПК - на 60 - 70%, ХПК — на 40%, содержание ПАВ - на 90%, фенолов - на 40%, некоторых форм азота на 20%, а также обесцветить воду на 60%. Однако не приводятся данные по количеству озона и концентрации поллютантов в обрабатываемой сточной воде, но имеются данные, что применение озонирования перед фильтрацией на песчаной загрузке с дозой 20 мг/л позволяет снизить ХПК на 30%. Таким образом, можно заключить, что используемые для доочистки дозы озона составляют десятки мг/л [9]. Довольно часто в потоке, прошедшем биологическую очистку, встречаются в небольших количествах токсичные вещества (цианиды, фенолы, пестициды), ионы аммония, нитраты, являющиеся компонентами производственных сточных вод, сбрасываемых в сеть бытовой канализации. Для полного окисления озонем содержащихся в сточных водах цианидов в цианаты требуется 5 - 7 мг/л озона. Однако даже при такой дозе эффективность удаления

аммонийного азота составляет не более 30% [9].

Применение озонирования после традиционных процессов биологического окисления, безусловно, представляет определенный интерес, так как позволяет увеличить степень очистки воды по многим показателям. Однако в каждом конкретном случае необходимы предварительные исследования по оценке характера промежуточных продуктов окисления. Без проведения подобных экспериментов нельзя предвидеть возможные последствия озонирования

В Высшей национальной школе химии г. Ренна (Франция) изучалось влияние предозонирования сточных вод, содержащих мочевины, на эффективность последующей биологической очистки. Результаты показали, что предварительное озонирование бытовых вод позволяет создать наилучшие условия для деградации мочевины биологическим путем. Параллельному исследованию подлежали две пилотные установки аэротенков (с одинаковой нагрузкой на ил - 0,6 кг ХПК на 1 кг беззольного вещества в сутки). В первую установку подавались воды, прошедшие предварительное озонирование, а во вторую - не подвергавшиеся обработке озоном. В первом аэротенке удаление мочевины достигало 99%, что почти в 3 раза превышало эффективность окисления, достигаемую во втором аэротенке, т.е. при отсутствии предварительного озонирования. Другими словами, озонирование перед биологической очисткой создавало благоприятные условия для жизнедеятельности биомассы вследствие насыщения воды кислородом и ускорения гидролиза мочевины, ведущего к аммонификации органического азота с последующим его эффективным усвоением нитрифицирующими бактериями. Есть данные, что определенные органические соединения, которые вначале не разлагаются биологическим путем, после окисления озоном могут разлагаться в подключенном биофилт্রে [9].

Таким образом, при использовании озона при очистке сточных вод,

его применение технологически целесообразно как для очистки производственных сточных вод, так и при предочистке, доочистке и обеззараживанию городских хозяйственно-бытовых сточных вод. Однако, проводимые исследования по предварительному озонированию хозяйственно-бытовых сточных вод носят не систематический характер, кроме этого оценка воздействия озона часто представлена по одному показателю. Кроме этого все исследованные процессы по применению озона в технологиях водоочистки требуют высоких доз озона, в среднем до 15 мг/л, что по экономическим соображениям не рационально.

Обзор литературы показывает, что на сегодняшний день использование озона происходит лишь в двух случаях: для специфической очистки (обесцвечивание, снижение токсичности), когда классическая очистка неприемлема или неэффективна, а также при необходимости удаления следов загрязнений перед сбросом сточных вод в водоем.

Наименее изучен вопрос влияния процесса озонирования на эффективность биологической очистки сточных вод при введении озона непосредственно в сооружения биологической очистки. Тем не менее, есть данные, что при оптимальной дозе озона происходит увеличение активности микроорганизмов. После совместной обработки «озонирование - биологическая очистка» значительно улучшалось отстаивание ила, повышалась степень его минерализации.

Продолжение исследований в области использования озона в целях не только предварительной подготовки сточных вод к биологической очистки, но и оптимизации условий для метаболизма аэробных микроорганизмов активного ила представляется целесообразным. Как показывает практика, при очистке сточных вод, особенно от небольших населенных пунктов, часто наблюдается неравномерное поступление сточных вод как по расходу, так и по концентрациям загрязняющих веществ и активный ил постоянно испытывает меняющиеся нагрузки,

кроме этого количество кислорода (воздуха) подаваемого в аэротенк рассчитывают, исходя из потребности микроорганизмов для окисления органических веществ и азота в восстановленной форме, однако часто исходные сточные воды имеют достаточно высокие концентрации различных восстановителей, в том числе и сероводорода, вследствие этого в аэротенке происходит снижение окислительной обстановки и формируются неблагоприятные условия для метаболизма аэробных микроорганизмов, то есть происходит установление квази-восстановительных условий [17]. В природных водоемах при формировании в среде квазивосстановительных условий, личинки рыбы теряли способность усваивать кислород, однако если в среде был пероксид водорода в системе поддерживались окислительные условия, то выживаемость личинок была близка к 100%. Концентрация пероксида водорода в природных водах составляет ориентировочно 10^{-4} моль/л [12].

Можно предположить, что сходные условия должны иметь место и при искусственно организованной системе биологической очистки сточных вод. Такую ситуацию наблюдали при очистке сточных вод ст. Кущевская (Краснодарский край). Очистные сооружения были запущены в работу в ноябре-декабре месяце. Очистка сточных вод и состояние активного ила удовлетворяли соответствующим требованиям. Однако в марте – апреле показатели исходных сточных вод изменились, значительно выросли концентрации азота аммонийного и сероводорода. Поступающие на очистные сооружения сточные воды имели следующие показатели: ХПК – 780 мг/л кислорода; pH = 7,9; концентрации $H_2S + HS^-$ - 10 - 40 мг/л; NH_4^+ - 40-110 мг/л. Причем такие же концентрации загрязняющих веществ наблюдались в течение всего теплого периода года. Через несколько дней после повышения в сточной воде концентрации загрязняющих веществ в восстановленной форме произошли изменения и в состоянии активного ила в аэротенке: наблюдали вспухание ила;

повышение илового индекса до 200 мг/г; активный ил имел серо-зеленоватую окраску и болотистый запах; микроскопирование ила показало преимущественное наличие простейших *Aspidiska costata*, большое количество нитчатых с выраженным накоплением серы; у прикрепленных инфузорий наблюдали закрытое ротовое отверстие, а также деформацию тел. Концентрация растворенного кислорода в аэротенке, составлявшая 1,5 мг/л в случае содержания сероводорода в системе не выше 10 мг/л, снизилась до 0,7 мг/л при повышении сероводорода в поступающей воде до 17 мг/л. Сточная вода после вторичных отстойников приобрела сероватый оттенок и наблюдалась опалесценция, значение ХПК очищенной воды возросло до - 70-90 мг/л кислорода; концентрация азота аммонийного возросла до 25 -30 мг/л. Таким образом, наблюдается состояние микроорганизмов характерное среды с дефицитом кислорода [13].

Известно, что жизнедеятельность микроорганизмов активного ила в аэротенке связана с величиной окислительно-восстановительного потенциала. Процесс нитрификации успешно протекает в окислительной обстановке при ОВП составляющим около 400 мВ. В микробиологии для оценки окислительных свойств системы используют индекс rH_2 - степень аэробности ($rH_2 = Eh / 0,029 + 2 pH$) [14]. «Нейтральным» значением в смысле окислительно-восстановительных условий для водных растворов принимается значение $rH_2 = 28$ [14]. В водном растворе, насыщенном кислородом (окислительная среда), $rH_2 = 41$, а в условиях насыщения водородом (восстановительная среда), $rH_2 = 0$. Значение $rH_2 = 16$ свидетельствует об отсутствии свободного кислорода в системе. Шкала от 0 до 41 характеризует любую степень аэробности. Следовательно, для формирования оптимальных для аэробного активного ила условий, с учетом протекания процесса нитрификации, необходимо чтобы $rH_2 > 28$.

В аэротенке окислителем является кислород. Электродный потенциал

для этой системы определяется уравнением: $E = E_0 - 0,059\text{pH} + (0,059/4)\lg[\text{O}_2]$ [15]. В наблюдаемом аэротенке регистрировали следующие значения показателей для расчета ОВП: $\text{pH} = 7,9$; $\text{O}_2 = 0,77$ мг/л (0,00002 М/л), $E_0 = 0,8$ В (определяется по [14]). Поэтому

$$E = 0,8 - 0,059\text{pH} + (0,059/4)\lg[\text{O}_2],$$
$$E = 0,8 - 0,059 \cdot 7,9 + (0,059/4)(-4,66) = 0,27\text{В},$$

$$\text{rH}_2 = \frac{0,27}{0,029} + 2 \cdot 7,9 = 25,1.$$

Таким образом, можно утверждать, что в среде аэротенка восстановительные условия преобладают над окислительными, что неблагоприятно сказалось и на состоянии активного ила.

Известно, что сероводород является ферментативным ядом. Поэтому для повышения ОВП системы вводили перекись водорода. Количество вводимой перекиси водорода выбирали из условия достижения в системе концентрации, сравнимой с природной водой - $2 \cdot 10^{-4}$ М/л. Эффективность воздействия оценивали по параметрам очистки сточных вод, по состоянию и видовому разнообразию простейших, которые являются индикаторными показателями состояния ила. Продолжительность эксперимента составляла 14 дней. На вторые сутки с начала введения перекиси водорода в иловой жидкости обнаруживались коловратки. На третьи сутки и в последующие 6 дней наблюдали увеличение количества коловраток, исчезновение *Aspidiska costata*, резкое сокращение количества нитчатых серобактерий, в которых исчезли капли накопленной серы. Надильная жидкость приобретала прозрачный вид, ХПК биологически очищенной осветленной пробы составляло 25 - 30 мг/л, концентрация азота аммонийного снизилась до 0,2 мг/л, что свидетельствовало о развитом процессе нитрификации. Ил приобрел коричневый цвет, землистый запах. Седиментационные свойства ила улучшились [13]. Электродный потенциал для этой системы определяется уравнением:

$$E_h = E_0 + 0,03 \lg[H_2O_2] - 0,059 \text{ рН} [15].$$

Окислительная способность пероксида водорода в 1,44 раза выше окислительной способности кислорода при одинаковых значениях рН, и следовательно $E_0 = 1,156 \text{ В}$.

$$E_h = 1,15 + 0,03(-3,699) - 0,059 \cdot 7,9 = 0,574 \text{ В}.$$

Получаем параметр $rH_2 = \frac{0,574}{0,029} + 2 \cdot 7,9 = 35,59$, что означает превалирование в данном случае условий для окисления.

Параллельно проводили эксперимент, в котором пероксид водорода не вводили, а поддерживали концентрацию кислорода в системе 7 мг/л. Существенные изменения произошли через 7 суток. Очищенная вода приобрела прозрачность. Цвет ила стал коричневым и появился характерный землистый запах. В активном иле появились коловратки.

$$E_h = 0,8 - 0,058 \cdot 7,9 + 0,0145 \cdot (0,845) = 0,354 \text{ В},$$

$$rH_2 = \frac{0,354}{0,029} + 2 \cdot 7,9 = 28,0.$$

Анализ полученных результатов, свидетельствует о благотворном влиянии формирования окислительной обстановки на состояние активного ила. При этом можно сказать, что пероксид водорода обеспечивает не только формирование оптимальной окислительной обстановки, но и окисление сероводорода протекает более эффективно пероксидом водорода, чем растворенным кислородом, и тем самым стимулирует жизнедеятельность аэробных организмов [12]. Кроме этого в системе складываются благоприятные условия и для процесса нитрификации. Однако, поддержание высоких концентраций кислорода в аэротенке, особенно в теплое время года, является экономически не выгодным, но и использование пероксида водорода также предполагает повышение затрат на очистку сточных вод, так как требуются затраты на приобретение пероксида водорода, в том числе и транспортные расходы, организацию

реагентного хозяйства и системы ввода раствора пероксида водорода, с учетом того, что разбавленные растворы пероксида водорода являются не стойкими и долгое их хранение приведет к снижению или потере их окислительной способности. В этом случае использование озона может оказаться предпочтительным, так как озон целесообразно получать непосредственно на очистных сооружениях, кроме этого новые технологические решения формирования озono-воздушной смеси привели к снижению стоимости технологии озонирования сточных вод. Настоящие исследования направлены на разработку теоретических аспектов и практической апробации процессов интенсификации биологической очистки за счет формирования в системе оптимальной окислительной обстановки при помощи введения в обрабатываемую воду озона.

Таким образом, целесообразны исследования в следующих режимах:

- введение озона в исходную сточную воду (для предотвращения режима загнивания сточных вод);
- введение озона непосредственно в аэротенк (для формирования оптимальных условий для аэробного активного ила);
- введение озона в исходную сточную воду и в аэротенк.

Исследования *влияния предозонирования в малых дозах на процесс очистки сточных вод* выполнялись совместно с ООО «Энергонефть-Томск» ОАО «Томскнефть» ВНК на КОС (канализационные очистные сооружения) вахтового посёлка Пионерный Томской области. Канализационные очистные сооружения, предназначенные для полной биологической очистки бытовых сточных вод, запроектированы типовым проектом производительностью 800 м³/сут. КОС состоят из четырёх компактных установок для очистки хозяйственно-бытовых сточных вод, производительностью 200 м³/сут (КУ-200). Каждая из установок состоит из аэротенка, вторичного отстойника, емкости для минерализации ила. КОС представлены следующими основными узлами и сооружениями:

1. Перекачивающая насосная станция, принимающая сточные воды от жилой застройки и подающая их на очистные сооружения.
2. Гидроциклоны, установленные в технологической схеме КОС перед установками КУ-200 (2 шт.).
3. Установки типа КУ-200 полной биологической очистки сточных вод с аэробной минерализацией избыточного активного ила (4 шт.).
4. Блок обеззараживания очищенных сточных вод перед выпуском в отводящий коллектор, включающий установки (2 шт.) УФО.
5. Иловые площадки на искусственном основании с дренажем для подсушки аэробно-минерализованного ила из установок КУ-200 (3 шт.).
6. Воздуходувная станция, оборудованная турбовоздуходувными агрегатами ТВ 42.1,4 М1.01 (2 шт.).

Очищенные и обеззараженные на КОС сточные воды по отводящему коллектору сбрасываются в реку Налимка.

С целью интенсификации и оптимизации процесса очистки сточных вод на очистных сооружениях и для равномерной в течение суток подачи сточных вод на установки КУ-200 была произведена замена насосных агрегатов на КНС. Производительность рабочего насосного агрегата составляет 50 м³/ч.

На КОС п. Пионерный проводились экспериментальные исследования, направленные на повышение эффективности очистки сточных вод. Это позволило уменьшить содержания фосфатов до 50%, а железа до 0,1 мг/дм³. Содержание азота сократилось до 30-40%. В результате исследований установлено, что при увеличении коэффициента химического потребления кислорода относительно биологического потреблению кислорода (ХПК/БПК) качество очищенных сточных вод не только не ухудшилось, а имело тенденцию к улучшению (рис. 1).

Состав сточных вод в последние годы становится более жестким, отношение ХПК/БПК с 2009 года стало больше 2, а в 2012 году составило

2,7, а на начало 2013 года - 3,4. Это связано с применением синтетических поверхностно-активных веществ (СПАВ) и всевозможных моющих средств. Дальнейшее улучшение качества очистки может быть в направлении увеличения БПК относительно ХПК [18].

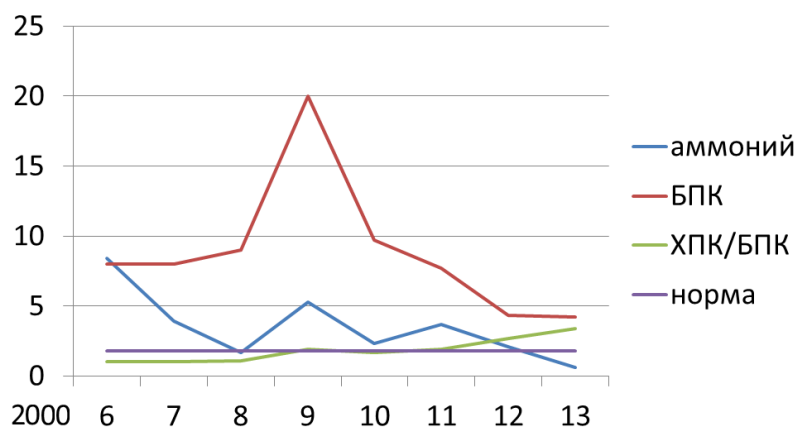


Рис. 1. Норма - отношение ХПК/БПК=1,8. По горизонтали – годы

В работе [19] описаны процессы взаимодействия озона с органическими соединениями и ароматическими углеводородами. Процессы, в которых озон способствует физико-химической очистке сточных вод, окисляя взвешенные вещества, описаны в [9]. Объясняется это явление тем, что взвешенные вещества в начальный момент менее окислены, а озон в первую очередь проявляют активность к тем субстанциям, на окисление которых требуется его большее количество. При этом утверждается, что взвешенные вещества окисляются только газообразным озоном.

Загрязнения окисляются озоном, когда вода уже достигла определенного значения окислительно-восстановительного потенциала. Дальнейшее увеличение окислительно-восстановительного потенциала возможно, если примеси окислились.

Зачастую содержащиеся в воде трудно окисляемые вещества не разлагаются биологически. Если такую воду обработать озоном, то эти вещества достаточно быстро разлагаются на более короткие молекулярные

цепи, которые разрушаются легче. Поэтому за короткое время большее количество органических веществ доступны для биологических реакций, которые действуют так, что окислительно-восстановительный потенциал снова, заметно снижается. Расчетное количество озона, необходимое чтобы ОВП не превышал безвредного уровня 400 мВ, составляет сотые доли мг/л (без учета расхода озона на окисление).

Чем больше восстанавливающих веществ содержится в воде, тем ниже опускается окислительно-восстановительный потенциал. Чем больше имеется окисляющих веществ, тем выше значение окислительно-восстановительного потенциала. Изменение окислительно-восстановительного потенциала в системе в зависимости от содержания в ней восстановителей можно наблюдать на графике, представленного в монографии [11] (рис. 2). На графике представлены кривые А, В, С, характеризующие изменение окислительно-восстановительного потенциала системы в зависимости от количества восстановителей. Кривая А описывает процесс в относительно чистой воде. Сначала окислительно-восстановительный потенциал остается почти постоянным или очень слабо повышается, и только лишь после значительного времени от начала процесса он поднимается, но потом достаточно быстро достигает стабильного уровня, который при увеличении дозировки озона больше не повышается. Кривая В, в начале, показывает подобное течение процесса. Спустя значительное время окислительно-восстановительный потенциал снижается. Только лишь после продолжительной дозировки озона он опять повышается и достигает, наконец, уровня, изображенного на кривой А. В первом случае, мы имеем дело с чистой водой, в случае с кривой В – это вода с определенными загрязнениями. Вещества загрязнений окисляются озоном, когда вода уже достигла определенного значения окислительно-восстановительного потенциала. Дальнейший подъем окислительно-восстановительного потенциала возможен, если они окислились. Кривая С

показывает совсем другое течение процесса. Здесь имеются существенные органические загрязнения воды.

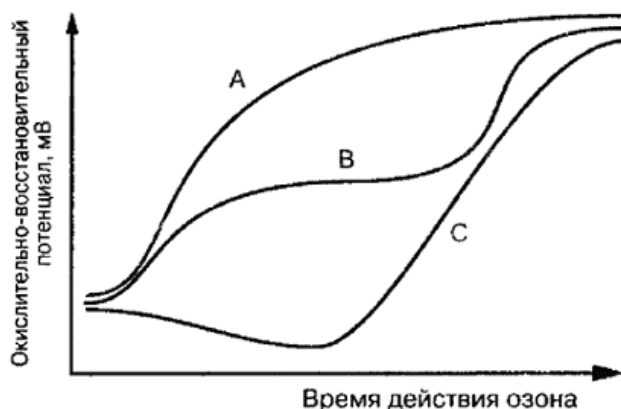


Рис. 2. Изменение окислительно-восстановительного потенциала до и после обработки воды озоном

Зачастую содержащиеся в воде вещества этого вида не разлагаются биологически. Если такую воду обработать озоном, то эти вещества достаточно быстро разлагаются на более короткие молекулярные цепи, которые разрушаются легче, в результате чего большое число органических веществ доступно для биодegradации. При этом окислительно-восстановительный потенциал снова заметно снижается. Если вся органическая субстанция окислится, окислительно-восстановительный потенциал может снова возрасти. Уменьшение величины окислительно-восстановительного потенциала вначале процесса связано с тем, что окисляется органические компоненты [11].

В [11] установлена зависимость окислительно-восстановительного потенциала от количества озона. Известно, что с одной стороны, окислительные процессы в аэротенке протекают интенсивно при значении ОВП от 280-400 мВ, а с другой стороны, повышение ОВП более 400 мВ негативно воздействует на микроорганизмы. Из графика (рис. 3), видно, что в системах с биологической очисткой содержание озона не должна превышать 0,05 мг/л. С повышением концентрации озона повышается ОВП, а количество микроорганизмов снижается вплоть до исчезновения.

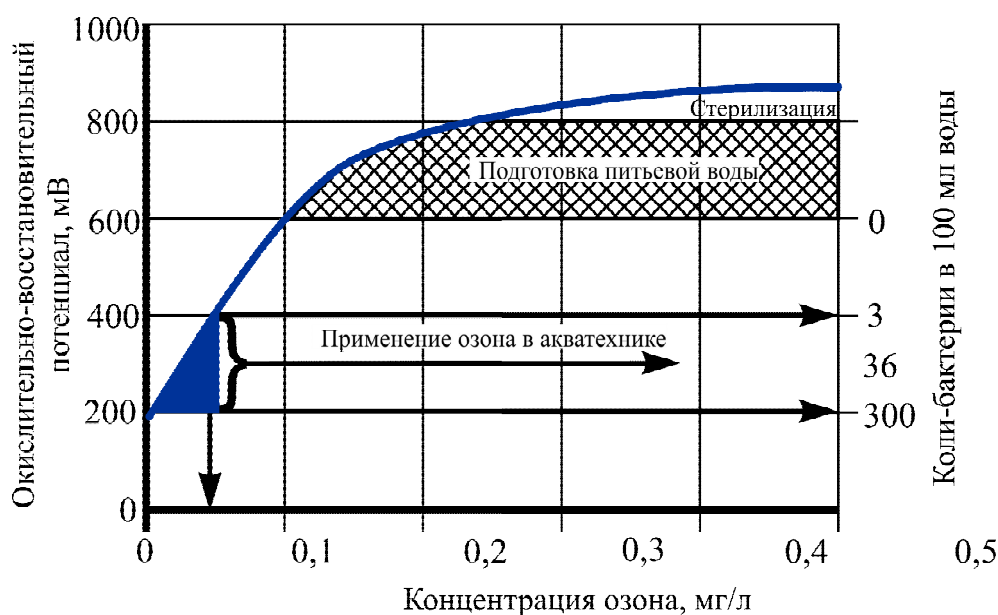


Рис. 3. Зависимость ОВП от количества озона

Таким образом, можно утверждать что предозонирование:

- необходимо проводить небольшими порциями растворённого озона (от 0,05 до 1,0 мг/дм³);
- количество озона необходимо подбирать по величине ОВП;
- озонирование в небольших концентрациях позволит понизить отношение ХПК/БПК;
- не приводит к гибели биоты.

В процессе *натурных испытаний на КОС в п. Пионерный* использована технологическая линия, принципиальная схема которой представлена на рис. 4. Сточные воды из КНС подвергали озонированию и направляли в резервуар -накопитель, из которого сточные воды поступали в аэротенк. Средний объём накопительного резервуара составляет 15 м³. Площадь поверхности 30 м², разность высот между включением и выключением откачивающего насоса ориентировочно 0,5 м. Полный объём резервуара 70 м³. Производительность откачивающего насоса 40 м³/час, (макс. 50 м³/час.) (рис. 4). На рис. 5 приведен внешний вид экспериментальной площадки.

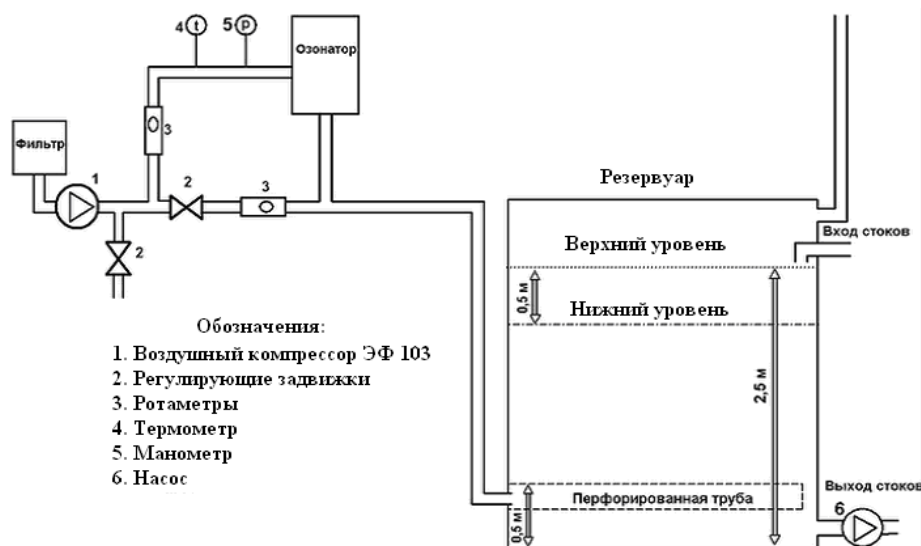


Рис. 4. Схема КНС КОС «Пионерный»

За основу конструкции озонатора была выбрана схема безбарьерного разряда, с коаксиальной разрядной камерой монтажной ёмкостью 110 пФ, разрядным промежутком 17 мм, суммарной длиной ячеек 5 м. Выбор обусловлен необходимостью обеспечивать большой расход озонируемого воздуха при невысокой концентрации озона (в диапазоне $1,5 \div 0,5$ г/м³), слабой зависимостью энергозатрат на 1 г озона от влажности озонируемого воздуха и экономичностью прибора.



Рис. 5. Озонатор с ротаметром и разводкой, и подключение воздуходувки ЭФ-103

Конструктивно озонатор выполнен в виде двух блоков: источника питания и разрядной камеры с высоковольтным масляным блоком, в

котором помещаются высоковольтный трансформатор и двухступенчатая магнитная линия сжатия мощности. В качестве нелинейных элементов использовались ферритовые кольца. Энергия в импульсе – 0,096 Дж. Производительность озонатора регулировалась частотой следования импульсов. Характеристика озонатора приведена на рис. 6.

Производили хронометрирование циклов накопления и откачки сточных вод для определения средней величины поступления стоков по времени суток (таблица 1).

При определении необходимого количества озона подключали озонатор, устанавливали расход воздуха на барботаж, в том числе и через озонатор (при этом параллельная задвижка закрыта). Установка расхода газа через озонатор 12 м³/час по ротаметру. Открытие параллельной задвижки настолько, чтобы расход через озонатор составлял примерно 2 м³/час. Затем увеличивается общий расход так, чтобы расход через озонатор составлял 12 м³/час. Параллельная задвижка открывается так, чтобы расход газа через озонатор составлял 4 м³/час. Следовательно, поток воздуха через озонатор составляет примерно 1/18 от потока через параллельную задвижку.

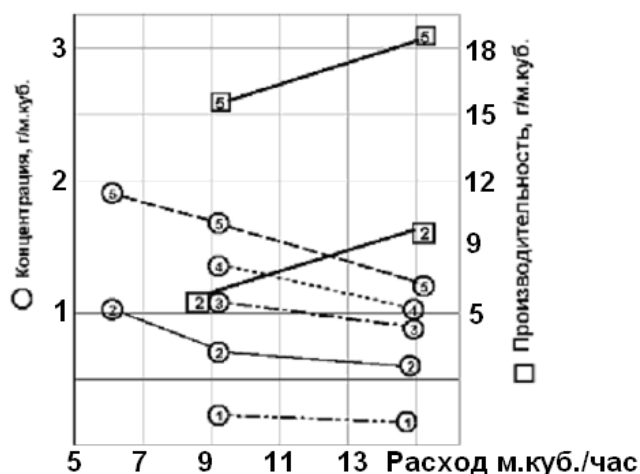


Рис. 6. Зависимость концентрации озона и производительности от расхода газа и частоты импульсов (цифры на обозначениях графиков соответствуют частоте импульсов в кГц.)

Общий осреднённый поток на барботирование Q_{Σ} равен:

$$Q_{\Sigma} = Q_{\text{н}} (1 + 18) = 19 Q_{\text{н}} = 220 \text{ м}^3/\text{час}, \text{ где } Q_{\text{н}} - \text{показания ротаметра.}$$

Средний расход воздуха за цикл через озонатор составляет примерно $11 \div 12 \text{ м}^3/\text{час}$, при этом концентрация озона в озоно-воздушной смеси на выходе озонатора $C_{\text{O}_3} = 1,8 \text{ г}/\text{м}^3$.

Таблица 1. Интервалы поступления (и барботирования) сточных вод в резервуар и откачки сточных вод

Дата	Время вкл.	Время выкл.	$\Delta t_{\text{н}}$	$\Delta t_{\text{о}}$	$\Delta V_{\text{н}}/\Delta t_{\text{н}}$ м ³ /час	$\Delta V_{\text{о}}$, м ³
01.02	12ч14м	13ч04м	50м	21м	16,8	14(17,5)
	13ч25м	14ч16м	49м		17,1	
02.02	21ч30м	22ч10м	40м	40м	21,0	26,7(33)
	22ч50	23ч26м	36м	27м	23,3	18(22,5)
	23ч53м	01ч10м	1ч17м	31м	10,9	21,6(25,8)
03.02	01ч41м	03ч23м	1ч42м	27м	8,2	18(22,5)
	03ч50м	05ч50м	2ч00м	20м	7,0	13,3(16,6)
	06ч10м	07ч04м	54м	31м	15,5	20,7(25,8)
	07ч35м	08ч00м	45м		18,6	
04.02	10ч12м	11ч 03м	51м	29м	16,5	19,3(24,2)
	11ч32м	12ч20м	48м	30м	17,5	20(25)
	12ч53м	13ч38м	45м	27м	18,7	18(22,5)
Откл. озона	14ч05м	14ч44м	39м	32м	26,3	
	15ч16м	16ч07м	51м	26м	16,5	17,3(21,7)
	16ч33м	17ч31м	58м	28м	14,5	18,7(23,3)
	17ч59м	18ч54м	55м	50м	15,3	33,3(42,7)
	19ч44м	20ч36м	52м	1ч14м	16,2	49,3(61,7)
	21ч50м					
05.02	14ч00	Расход воздуха в максимум				
07.02	10ч55м	11ч32м	37м	38м	22,7	25,3(31,7)
	12ч10м	12ч42м	32м	41м	26,3	27,3(34,2)
	13ч23м	14ч00м	37м		22,7	
08.02	Вкл. О ₃ .					

Здесь: время вкл. – время включения накопления стоков, время выкл. – время начала откачки, $\Delta t_{\text{н}}$ – интервал накопления (барботирования) стоков, $\Delta t_{\text{о}}$ – интервал откачки стоков, $\Delta V_{\text{н}}/\Delta t_{\text{н}}$ м³/час – скорость накопления стоков, $\Delta V_{\text{о}}$, м³ – перекачиваемый объём за один цикл.

Приведённая концентрация озона в подаваемом воздухе составит 1/19 от этой величины (примерно 0,1 г/м³). Производительность озонатора при таких условиях примерно 22 г/час озона, среднее время накопления стоков (соответственно и барботирования) в течение рабочего дня примерно 0,75 часа. Следовательно, среднее количество подаваемого озона в накопительный резервуар за время накопления составляет $M_n = 22 \cdot 0,75 = 16,5$ г.

Так же измеряли степень очистки сточных вод при однократно подаваемом количестве озона 6 г. При этом температура подаваемого воздуха составляла 26÷28°С, среднее избыточное давление 0,12 ати.

Количество озона, необходимого для процессов окисления, оценить сложно, в частности из-за низкой концентрации озона и небольшой высоты барботирования (2 м). Условно поглощённую дозу примем в размере 30÷40% от подаваемого количества, т.е. 0,18÷0,24 г/ м³, соответственно в первом опыте и 0,06÷0,08 г/ м³ во втором. Эти показатели относятся к дневному времени работы установки. В ночное время продолжительность пребывания сточных вод в резервуаре увеличивается в среднем в два раза и, следовательно, продолжительность барботирования так же увеличивается (табл. 1). Поэтому поглощённое и подаваемое количество озона составляет соответственно 0,36÷0,48 г/ м³ и 1,18 г/ м³, во втором случае 0,12÷0,16 г/ м³ и 0,42 г/ м³.

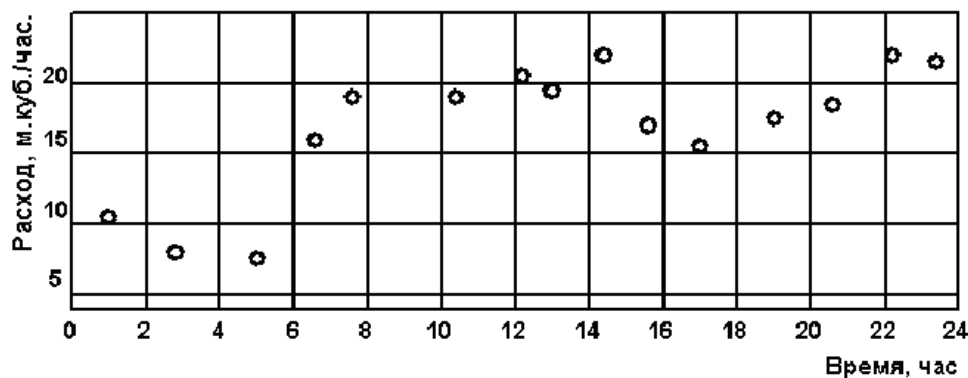


Рис. 7. Суточная интенсивность стоков, КОС «Пионерный».

Из рис. 7 видно, что с достаточной точностью можно принять скорость накопления стоков в период с 00 час до 06 час примерно $10 \text{ м}^3/\text{час}$, за остальное время около $18 \div 20 \text{ м}^3/\text{час}$. Следовательно, суточный объём стоков составляет $380 \div 420 \text{ м}^3/\text{час}$. На КОС «Пионерный» в настоящее время работают 3 аэротенка со вторичными отстойниками (рис. 8), общим объёмом 356 м^3 (238 м^3 - 3 аэротенка + 118 м^3 - 3 вторичных отстойника). Объём накопительного резервуара $\sim 70 \text{ м}^3$, объём аэротенка $\sim 80 \text{ м}^3$, объём отстойника $\sim 40 \text{ м}^3$.



Рис. 8. Упрощённая схема КОС «Пионерный».

В таблице 2 приведены результаты анализов очищенных сточных вод после КОС п. Пионерный.

Таблица 2. Результаты анализа выходной воды с КОС п. Пионерный

Дата	Место отбора проб	Аммоний мг/дм ³	Нитриты мг/дм ³	Нитраты мг/дм ³	Содержание ила, %	Примечания
12.01	КУ№2	2,0	10,0	10,0		
	КУ№3	0,5	0,1	10,0		
	КУ№4	0,5	0,02	10,0		
13.01	КУ№2	1,0	1,0	5,0	95	
	КУ№3	0,5	1,0	5,0	95	
	КУ№4	0,5	0,1	1,0	85	
14.01	КУ№2	1,0	1,0	5,0	95	
	КУ№3	0,5	1,0	5,0	95	
	КУ№4	0,5	0,1	1,0	85	
15.01	КУ№2	0,3	0,5	10,0	95	
	КУ№3	0,3	0,1	10,0	95	
	КУ№4	0,3	0,1	10,0	83	
16.01	КУ№2	0,3	0,5	5,0	94	
	КУ№3	0,3	0,1	5,0	94	
	КУ№4	0,3	0,1	5,0	84	
17.01	КУ№2	0,5	0,5	10,0	95	

	КУ№3	0,2	0,1	10,0	90	
	КУ№4	0,2	0,1	5,0	80	
18.01	КУ№2	0,5	0,5	10,0	94	
	КУ№3	0,2	0,1	10,0	90	
	КУ№4	0,2	0,1	10,0	80	
19.01	КУ№2	0,3	0,5	10,0	94	
	КУ№3	0,2	0,1	10,0	85	
	КУ№4	0,2	0,1	10,0	85	
26.01	КУ№2	10,0	1,0	1,0		
	КУ№3	5,0	0,02	0,5		
	КУ№4	0,2	0,1	30		
27.01	КУ№2	3,0	0,5	5,0		
	КУ№3	5,0	0,1	1,0		
	КУ№4	0,2	0,05	40,0		
28.01	КУ№2	5,0	0,5	5,0		
	КУ№3	10,0	0,1	1,0		
	КУ№4	0,2	0,05	10,0		
29.01	КУ№2	7,0	0,5	2,0	95	$Q_{\Sigma} = 400$ $m^3/час$
Вкл.	КУ№3	5,0	0,4	2,0	95	
аэрации	КУ№4	0,5	0,02	10,0	70	
30.01	КУ№2	4,0	0,1	1,0	95	
	КУ№3	0,5	0,5	2,0	95	
	КУ№4	0,3	0,01	7,0	75	
31.01	КУ№2	1,0	0,05	1,0	95	
	КУ№3	0,2	0,05	3,0	95	
	КУ№4	0,5	0,02	4,0	75	
01.02.	КУ№2	0,5	0,05	5,0	95	$Q_o = 12 m^3/час$ $Q_{\Sigma} = 230 m^3/час$ $f = 4250 Гц.$ $C_{O_3} = 0,1 г/м^3.$
12час.	КУ№3	0,2	0,1	4,0	95	
Вкл.	КУ№4	0,2	0,0	3,0	70	
озона						
02.02	КУ№2	0,5	0,02	7,0	90	
	КУ№3	0,5	0,02	4,0	90	
	КУ№4	0,5	0,02	10,0	70	
03.02	КУ№2	0,3	0,06	5,0	90	
	КУ№3	0,3	0,04	5,0	90	
	КУ№4	0,3	0,04	6,0	60	
04.02	КУ№2	0,3	0,1	10,0	85	
14час.	КУ№3	0,3	0,04	7,0	90	
Откл.	КУ№4	0,3	0,02	10,0	65	
озона						
05.02	КУ№2	0,1	0,02	10,0	85	
Увелич.	КУ№3	0,1	0,04	10,0	85	
230/400	КУ№4	0,1	0,04	10,0	65	
06.02	КУ№2	0,1	0,1	10,0	85	
	КУ№3	0,1	0,1	10,0	81	
	КУ№4	0,1	0,1	10,0	60	
07.02	КУ№2	0,1	0,1	10,0	84	
	КУ№3	0,1	0,1	10,0	70	
	КУ№4	0,1	0,1	4,0	60	
08.02	КУ№2	0,1	0,5	10,0	82	$f=2,25кГц$

16час Вкл О ₃ .	КУ№3	0,1	0,1	10,0	73	Q _o = 7 м ³ /час. Q _Σ =400 м ³ /час. C _{o3} = 0,02 г/м ³ .
	КУ№4	0,1	0,1	10,0	60	
09.02	КУ№2	0,1	0,1	8,0	85	
	КУ№3	0,1	0,05	8,0	63	
	КУ№4	0,1	0,03	5,0	65	
10.02	КУ№2	0,1	0,1	8,0	83	
	КУ№3	0,1	0,05	8,0	63	
	КУ№4	0,1	0,03	5,0	60	

Здесь КУ№ - аэротенки с отстойниками, на выходе которых производили забор воды на анализ.

Исследование предозонирования показало, что при очистке сточных вод пенообразования практически не наблюдается. Повышение эффективности очистки может быть связано с изменением качественного состава ила в аэротенке: уменьшается количество бактерий, улучшаются седиментационные свойства активного ила.

Выводы:

1. Проведённые натурные исследования показали целесообразность барботирования стоков в резервуаре – накопителе (коллекторе), как фактор интенсивного перемешивания стоков, удаления застойных зон и, как следствие, гниения, продукты которого существенно угнетают активность очищающего ила.
2. Введение небольших доз озона (0,2÷0,02г/м³) при аэрировании позволяет улучшить показатели очистки стоков.
3. Введение небольших доз озона не требует больших затрат энергии.
4. Улучшение качества ила позволяет улучшить все основные показатели очистки стоков, например, прозрачность очищаемой воды увеличивается до 50 см.

Список использованной литературы

1. Колесников В.П., Вильсон Е.В. Современное развитие технологических процессов очистки сточных вод в комбинированных сооружениях. Ростов-на Дону: Изд-во Юг, 2005. - 212 с.
2. Хан В.А., Лернер М.И., Мышкин В.Ф., Цхе А.А. Разработка комплекса безреагентной очистки воды // Научный журнал КубГАУ, [Электронный

- ресурс]. – Краснодар: КубГАУ, 2013. – № 86(02), 2013 г.. – Режим доступа: <http://ej.kubagro.ru/2013/02/pdf/55.pdf>.
3. Яковлев С.В., Карелин А.Я., Ласков Ю.М., Воронов Ю.В. Очистка производственных сточных вод: - М.: Стройиздат, 1979.- 320с.
 4. Алексеева Л.П., Драгинский В.Л. Применение озона в технологии подготовки питьевой воды // Башкирский химический журнал, 1994. - №4. -С. 36 - 40.
 5. Grasso D., Weber W.J., De Kam J.A. Effects of preoxidation with ozone on water quality: a case study// American Water Works Association Journal, 1989. - Vol. 81. - № 6. – С.85 - 92.
 6. Методические рекомендации по применению озонирования и сорбционных методов в технологии очистки воды от загрязнений природного и антропогенного происхождения. Департамент ЖКХ Минстроя РФ, М. 1995.
 7. Singel P.C. Assessing ozonation research needs in water treatment// American Water Works Association Journal, 1990. - Vol. 82. - № 10. - P. 78 - 88.
 8. Журба М.Г., Соколов Л.И., Говорова Ж.М. Водоснабжение проектируемые систем и сооружений. –М.: Издательство АСВ, 2004.-496 с.
 9. Орлов В.А. Озонирование воды. М.: Стройиздат, 1984. - 88 с.
 10. Технический справочник по обработке воды: в 2-х т. Т1: пер. с фр. – СПб.: Новый журнал, 2007. – 700 с.
 11. Сандер М. Техническое оснащение аквариумов. Издательство: Астрель. - 256 с.
 12. Скурлатов Ю.И., Дука Г.Г., Мизити А. Введение в экологическую химию. – М.: Высш. шк., 1994. -400 с.
 13. Вильсон Е.В. Детоксикация активного ила пероксидом водорода // Водамагазин, 2010.- №1(29). - С.31 -32.
 14. Возная Н.Ф. Химия воды и микробиология. –М.: Высш. Школа, 1979.- 340 с.
 15. Глинка Н.Л. Общая химия: Л.: Химия, 1986. – 704 с.
 16. Glaze W.H. et al. Evaluation of ozonation by-product from two California Surface Waters // AWWA J., 1989. - V. 81, № 86. - P. 66 - 73.
 17. Скурлатов Ю.И. Особенности формирования качества водной среды в водохранилищах // Рыбохозяйственные проблемы строительства и эксплуатации плотин и пути их решения. Сб. статей, - М. 2010. - С. 77 – 79.
 18. Жмур Н.С. Анализ причин неэффективности работы малых сооружений биологической очистки // Водоснабжение и канализация, 2010. - № 9-10. - С. 57 – 76.
 19. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. Озон и его реакция с органическими соединениями. - М.: Наука, 1974. - 322 с.