

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова»  
Высшая школа естественных наук и технологий

(наименование высшей школы / филиала / института)

Белоусова Юлия Александровна

(ФИО обучающегося)

**ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА  
/ МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ**

19.04.01 Биотехнология

(код и наименование направления подготовки / специальности)

Пищевая биотехнология

(наименование направленности образовательной программы (профиля / специальности / название магистерской программы))

Очистка сточных вод молокоперерабатывающего предприятия

(тема ВКР)

Утверждена приказом от «25» декабря 2018 г. № 3984

Руководитель ВКР

В.А.Рудакова, доцент, к.т.н.

Консультанты

Рецензент

Е.А.Москалюк, главный  
эколог АО «АЦБК»

Нормоконтроль

Д.Г.Чухчин, доцент, к.т.н.

Руководитель ОПОП

Новожилов Е.В., профессор,  
д.т.н., профессор

(дата)

(подпись)

(ФИО, должность / степень / звание)

Постановление ГЭК от «\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

Признать, что обучающийся (-ая)

Ю.А.Белоусова

(инициалы, фамилия)

выполнил(-а) и защитил(-а) ВКР с отметкой

(отметка прописью)

Председатель ГЭК

(подпись)

(инициалы, фамилия)

Секретарь ГЭК

(подпись)

(инициалы, фамилия)

Архангельск 2018

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова»

Высшая школа естественных наук и технологий

(наименование высшей школы / филиала / института)

## **ЗАДАНИЕ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЫ**

19.04.01 Пищевая биотехнология

(код и наименование направления подготовки / специальности)

Тема ВКР: Очистка сточных вод молокоперерабатывающего предприятия.

Утверждена протоколом заседания кафедры от «25» декабря 2017 г. № 3984

Обучающемуся (-ейся):

Белоусова Юлия Александровна

(Ф.И.О.)

Курс: 2

Группа: 301652

Срок сдачи выпускником законченной работы: «14» июня 2018 г.

Исходные данные к работе

1.Методика отбора проб сточных вод

2.Природоохранное законодательство в области водопользования

3.Методическая база анализа сточных вод

Основные разделы работы с указанием вопросов, подлежащих рассмотрению

1.Литературный обзор. Анализ природоохранного законодательства и существующих технологий очистки сточных вод молокоперерабатывающих предприятий

2.Исследование состава сточных вод предприятия

3.Отработка методики оценки биоразлагаемости сточных вод

4.Выбор технологических решений в области очистки сточных вод молокоперерабатывающего завода

База проведения исследований

ФГОУ ВО САФУ им. Ломоносова, ВШЕНиТ, кафедра биологии, экологии и биотехнологии

АО «Архангельский ЦБК», производство БО сточных вод, лаборатория ПБО

Перечень обязательных приложений к работе

Приложение А, Приложение Б –

Нормативы сброса в канализацию сточных вод, установленные ППРФ № 644 \_\_\_\_\_

Приложение В - Презентационные слайды, \_\_\_\_\_

Перечень графического материала \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

Консультанты по работе

по разделу \_\_\_\_\_

по разделу \_\_\_\_\_

по разделу \_\_\_\_\_

(дата)

(подпись)

(ФИО, должность)

Дата выдачи задания « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 20 \_\_\_\_ г.

Руководитель ВКР \_\_\_\_\_

(подпись)

В.А. Рудакова

(инициалы, фамилия)

Задание принял к исполнению « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 20 \_\_\_\_ г.

Обучающийся (-аяся) \_\_\_\_\_

(подпись)

Ю.А. Белоусова

(инициалы, фамилия)

## РЕФЕРАТ

Белоусова Ю.А. Очистка сточных вод молочного предприятия.

Руководитель проекта – доцент, к.т.н. Рудакова В.А.

Выпускная квалификационная работа. Пояснительная записка объемом 110 с. содержит 25 рисунков, 13 таблиц, 36 источников, 4 приложения на 18 листах.

Ключевые слова: СВ, молочные предприятия, загрязнения, концентрации, методы очистки сточных вод, БО, органические загрязнения, жиры, БПК, ХПК, взвешенные вещества.

Цель работы – исследование сточных вод молокоперерабатывающего предприятия и выбор оптимальной технологической схемы очистки сточных вод.

В работе проведен анализ методов очистки сточных вод, поступающих от молочных предприятий. Представлены специфические загрязняющие компоненты, оказывающих влияние на выбор метода очистки. Проанализировав различные методы очистки сточных вод молочных предприятий, сделан вывод о целесообразности применения конкретных способов очистки. Для сточных вод молочной промышленности характерны высокие концентрации БПК, ХПК, взвешенных веществ и жиров, белка и соединений азота.

Выбрана оптимальная технологическая схема очистки сточных вод, обеспечивающая качество очищенной воды не ниже нормативных требований в зависимости от места сброса. Предварительная реагентная обработка и флотационное разделение составляют комплекс минимальных мероприятий очистки, тогда как БО рассчитана на сброс в естественные водоемы и гарантирует экологическую безопасность водных объектов.

Работа выполнена в рамках договора «Исследование состава промышленных сточных вод АО «Молоко».

Дата

Подпись





## ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

В настоящем текстовом документе применяются следующие определения, обозначения и сокращения:

АИ – активный ил;

БО – биологическая очистка;

СВ – сточные воды;

БПК – биологическое потребление кислорода;

ХПК – химическое потребление кислорода;

## ВВЕДЕНИЕ

Загрязнение и деградация окружающей среды с каждым годом все больше влияет на здоровье людей. Отмечается устойчивая корреляция комплексного загрязнения окружающей среды и общей смертности с такими причинами, как болезни крови, психические расстройства, онкологические заболевания, болезни органов пищеварения и дыхания.

Снижение численности здорового населения и увеличение общей смертности по причине ухудшения состояния окружающей среды представляют прямую угрозу обществу и государству. В связи с этим правовое регулирование обеспечения охраны окружающей среды в целях сохранения жизни и здоровья человека настоятельно требует нового теоретического осмысления.

В последние годы в нашей стране вопросами охраны водных объектов, качеству очистки сточных вод уделяется все больше внимания, причем на правительственном уровне. Ведь речь идет не просто о замене устаревших технологий на современные, – в основу поставлена забота о здоровье людей, о том, что получают в наследство будущие поколения.

Сегодня все больше российских предприятий стремятся улучшить положение дел в области очистки сточных вод.

В настоящее время на первый план выходит проблема очистки промышленных сточных вод, в том числе строительство локальных очистных сооружений на предприятиях.

СВ предприятий молочной промышленности относятся к категории высококонцентрированных стоков по органическим загрязнителям. Они содержат многочисленные и различные по природе загрязнения: жир, молоко, соли, минеральные нерастворимые примеси, моющие средства и др. Эти воды характеризуются высокими показателями БПК, ХПК, взвешенных веществ, жиров и др.

При сбросе производственных сточных вод в городскую канализационную сеть возникает необходимость в создании на территории предприятий локальных очистных сооружений для предварительной очистки сточных вод от взвесей и жира. Сложность решения проблемы очистки производственных сточных вод обусловлена разнообразием их состава, сложностью физико-химических и

биологических процессов, лежащих в основе их очистки, большими капитальными и эксплуатационными затратами на сооружение очистных комплексов и отдельных установок.

Требования к составу сбрасываемых в канализацию сточных вод диктуют необходимость разработки новых схем очистки, интенсификации работы существующих очистных сооружений. Последняя может быть обеспечена как путем совершенствования существующих конструкций, так и дополнительным включением в схему очистки новых эффективных узлов, обеспечивающих требуемую степень очистки.

Цель работы – исследование сточных вод молочного предприятия и выбор оптимальной технологической схемы очистки.

В связи с этим были поставлены следующие задачи:

- 1) Изучить существующее положение по очистке сточных вод предприятий молочной промышленности.
- 2) Провести исследование состава сточных вод молочного предприятия по существующим методикам на примере одного из молокоперерабатывающих заводов Архангельской области.
- 3) Смоделировать процесс очистки сточных вод в лабораторных условиях.
- 4) Выбрать оптимальную технологическую схему очистки сточных вод, обеспечивающую качество очищенной воды установленным природоохранным законодательством требований.



## 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1 Законодательство в сфере очистки сточных вод

Основные принципы государственной политики в области контроля качества воды в нашей стране закреплены соответствующими статьями Водного кодекса Российской Федерации и Федерального закона Российской Федерации от 10.01.02 №7 - ФЗ «Об охране окружающей среды». Большое значение имеет также Закон № 416 - ФЗ от 07.12.11 «О водоснабжении и водоотведении».

Проектирование вновь строящихся и реконструируемых систем наружной канализации постоянного назначения для населенных пунктов и объектов народного хозяйства основывается на СНиП 2.04.03-85.

Условия приема СВ и загрязняющих веществ в систему коммунальной канализации от предприятий разрабатываются водопроводно-канализационным предприятием либо по его поручению проектными, наладочными или другими организациями согласно Правилам приема производственных сточных вод в системы канализации населенных пунктов. Правила приема содержат требования к количеству и составу производственных сточных вод, которые могут быть сброшены промышленными предприятиями в системы канализации населенных пунктов для совместного отведения и очистки со сточными водами населенных пунктов, а также нормы допустимых концентраций загрязняющих веществ, содержащихся в производственных сточных водах. Устанавливаемые правила направлены на обеспечение охраны водоемов от загрязнения недостаточно очищенными городскими сточными водами, предотвращения нарушений в работе сетей и сооружений канализации населенных пунктов, повышения эффективности работы этих сооружений и безопасности их эксплуатации за счет правильной организации приема производственных сточных вод в сеть канализации населенного пункта.

Нормативы допустимых сбросов веществ (за исключением радиоактивных веществ) и микроорганизмов в водные объекты для водопользователей утверждаются Федеральным агентством водных ресурсов по согласованию с Федеральной службой по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды, Федеральной службой по надзору в сфере защиты прав потребителей и

благополучия человека, Федеральным агентством по рыболовству и Федеральной службой по надзору в сфере природопользования на основании предложений водопользователей, подготовленных в соответствии с нормативами допустимого воздействия на водные объекты, разработанными в порядке, установленном постановлением Правительства Российской Федерации от 30 декабря 2006 г. № 881 «О порядке утверждения нормативов допустимого воздействия на водные объекты».

Согласно ст. 44 Водного кодекса РФ «Использование водных объектов для целей сброса сточных вод и (или) дренажных вод осуществляется с соблюдением требований, предусмотренных настоящим Кодексом и законодательством в области охраны окружающей среды». Содержание радиоактивных веществ, пестицидов, агрохимикатов и других опасных для здоровья человека веществ и соединений в водных объектах не должно превышать соответственно предельно допустимые уровни естественного радиационного фона, характерные для отдельных водных объектов, и иные установленные в соответствии с законодательством Российской Федерации нормативы (ст. 56 Водного кодекса РФ). Поскольку все водные объекты относятся к водным объектам рыбохозяйственного значения (Приказ Государственного комитета Российской Федерации по рыболовству № 96 от 28.04.1999 г.), качество воды оценивается в соответствии с «Перечнем рыбохозяйственных нормативов предельно допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно безопасных уровней воздействия (ОБУВ) вредных веществ для воды водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение». Нормативы также отражены в СанПиН 2.1.5.980-00, СанПиН 3.2.569-96, ГН 2.1.5.689-98, ГН 2.1.5.690-98.

При сбросе сточных вод в общегородскую канализацию руководствуются нормами, установленными в Постановлении № 644 об утверждении Правил холодного водоснабжения и водоотведения и о внесении изменений в некоторые акты правительства РФ от 29 июля 2013 г. Устанавливаемые нормативы приведены в Приложении А и Б.

Следует обратить внимание на очень жесткие требования, предъявляемые в России, к содержанию различных веществ в сточных водах. Так, например, ПДК по многим контролируемым показателям, в частности нефтепродуктам, в несколько, а

то и в десятки раз меньше, чем в других странах. Нормы сброса в городской коллектор часто ниже содержания контролируемых веществ в питьевой воде. Если в прежние годы содержание загрязняющих веществ в ливневых сточных водах промышленных предприятий контролировали по нескольким основным показателям (нефтепродукты, взвешенные вещества, БПК), то сегодня предъявляются требования в отношении содержания 15-20 соединений.

Для своевременного выявления и прогнозирования развития негативных процессов, влияющих на качество воды в водных объектах и их состояние, разработки и реализации мер по предотвращению негативных последствий этих процессов (Водный кодекс РФ ст. 30) производится контроль качества воды водоемов. Правила контроля качества воды водоемов и водотоков, включая устьевые участки рек, по физическим, химическим и гидробиологическим показателям отражены в ГОСТ 17.1.3.07-82. Порядок осуществления государственного мониторинга водных объектов установлено постановлением Правительства РФ «Об утверждении Положения об осуществлении государственного мониторинга водных объектов».

Лица, виновные в нарушении водного законодательства, несут административную, уголовную ответственность и возмещают причиненный вред добровольно или в судебном порядке в соответствии с законодательством Российской Федерации (Водный кодекс РФ ст. 68, 69).

Нормативно-правовая база России в области очистки сточных вод направлена на поддержание развития водохозяйственного комплекса страны, обеспечивающего устойчивое водопользование, охрану водных объектов, защиту от негативного воздействия вод, а также по формированию и реализации конкурентных преимуществ Российской Федерации в водоресурсной сфере.

## 1.2 Характеристика и проблемы очистки сточных вод

Обеспечение населения чистой питьевой водой является важнейшим направлением социально-экономического развития России.

Согласно «Концепции долгосрочного социально-экономического развития Российской Федерации на период до 2020 года», утвержденной «распоряжением Правительства Российской Федерации от 17 ноября 2008 года N 1662-р», к

приоритетным направлениям развития водохозяйственного комплекса в долгосрочной перспективе относятся совершенствование технологии подготовки питьевой воды и очистки сточных вод, реконструкция, модернизация и новое строительство водопроводных и канализационных сооружений, в том числе использование наиболее экологически безопасных и эффективных реагентов для очистки воды, внедрение новых технологий водоочистки, модернизация промышленных предприятий и внедрение в технологические схемы производственных объектов оборотного водоснабжения.

В соответствии с «Водной стратегией Российской Федерации на период до 2020 года», утвержденной «распоряжением Правительства Российской Федерации от 20 августа 2009 года N 1235-р», развитие жилищно-коммунального комплекса, ориентированное на обеспечение гарантированного доступа населения России к качественной питьевой воде, рассматривается как задача общегосударственного масштаба, решение которой должно быть осуществлено за счет реализации мероприятий федеральной целевой программы «Чистая вода» на 2011-2017годы.

По оценкам Организации Объединенных Наций, 1,1 млрд. человек на земле не имеют достаточного доступа к чистой питьевой воде, а 2,6 млрд. человек не имеют достаточного доступа к воде для средств гигиены. Прогнозируется, что к 2020 году использование воды увеличится на 40 % и к 2025 году 2 человека из 3 будут испытывать нехватку воды.

Отсутствие чистой воды и систем канализации является основной причиной распространения кишечных инфекций, гепатита и болезней желудочно-кишечного тракта, возникновения патологий и усиления воздействия на организм человека канцерогенных и мутагенных факторов. В отдельных случаях отсутствие доступа к чистой воде и системам канализации приводит к массовым заболеваниям и распространению эпидемий. Выраженный недостаток фтора в поверхностных водных источниках является основной причиной высокой заболеваемости населения Российской Федерации кариесом. Развитие исследований по выявлению риска для здоровья населения в связи с химическим и биологическим загрязнением поверхностных и подземных вод подтверждает необходимость целенаправленных действий для сокращения заболеваемости, связанной с антропогенным воздействием биологических и химических загрязнений.

### 1.3 Положение на предприятиях молочной промышленности

На предприятиях молочной промышленности в процессе переработки молока и мойки технологического оборудования, трубопроводов, тары и производственных помещений образуются высококонцентрированные СВ, содержащие нерастворимые хлопья белковых веществ, частицы жира, растворимый молочный сахар, растворы белковых веществ, моющих и дезинфицирующих средств.

Наибольшая доля в загрязнениях стоков на молокоперерабатывающих предприятиях приходится на молочную сыворотку. ХПК сыворотки, в зависимости от качества молока, может достигать  $60000 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$ , что существенно затрудняет очистку сточных вод.

Качественные и количественные характеристики сточных вод зависят от мощности молокоперерабатывающего предприятия и ассортимента выпускаемой продукции, при этом расход свежей воды составляет в среднем  $3\text{-}12 \text{ м}^3/\text{тонну}$  молока.

При проектировании и эксплуатации систем водоснабжения и водоотведении предприятий молочной промышленности необходимо, кроме общегосударственного законодательства, обеспечивать требования следующих нормативных документов:

- Санитарные правила и нормы «Производство молока и молочных продуктов». М.: Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека. 2009;
- «Санитарные нормы проектирования промышленных предприятий»;
- «Санитарные правила организации технологических процессов и гигиенических требований к производственному оборудованию»;
- «Санитарные требования к проектированию предприятий молочной промышленности»;
- «Нормы технологического проектирования предприятий молочной промышленности»;
- СанПиН «Гигиенические требования к охране труда поверхностных вод».



Рисунок 1 Местоположение молокоперерабатывающих предприятий на территории Архангельской области

На территории Архангельской области работает около 15 молокоперерабатывающих предприятий различной производительности. Крупнотоннажными являются:

- ОАО "Молоко", г. Архангельск,
- ОАО "Северодвинск - Молоко",
- ЗАО «Вельский Анком»,
- ООО «Молочный комбинат «Каргопольский»,
- ООО «Маслодельный завод «Красноборский»,
- ООО «Шенкурский молочный завод»,
- ООО "Холмогорское молоко"

Ни на одном из 15 предприятий не осуществляется очистка сточных вод, хотя на некоторых в 70-80-х годах в составе предприятия действовали очистные сооружения.

### 1.3.1 Состав сточных вод молокозаводов

Количество и состав сточных вод в большой степени зависят от вида обрабатываемого сырья и ассортимента выпускаемой продукции, технологического процесса, применяемого оборудования и иных факторов.

Одной из экологических проблем сегодняшнего дня являются СВ, образующиеся в процессе мойки оборудования. Такие СВ содержат поверхностно-активные вещества – ПАВ, которые входят в состав всех моющих средств.

Несмотря на производство биоразлагаемых поверхностно-активных веществ, водоемы продолжают загрязняться этими веществами, причем это относится как к поверхностным, так и к подземным водам.

В исследованиях, выполненных многими авторами, показано существенное влияние этих веществ практически на все виды живых организмов, растений и человека. В животном организме даже незначительные концентрации ПАВ изменяют проницаемость мембран, оказывают влияние на кумуляцию различных веществ, в том числе токсических, изменяют токсичность последних. Заслуживает внимание также влияние ПАВ на обмен в организме аминокислот, глюкозы и других веществ.

Значительный ущерб эти вещества наносят открытым водоемам как сложившимся природным экологическим системам, нарушая в них процессы самоочищения, и как источниками хозяйственно-питьевого водоснабжения, ухудшая целый ряд санитарно-химических показателей. В силу высокой капиллярной проницаемости ПАВ ими интенсивно загрязняются и подземные водоносные горизонты.

Характерным признаком ПАВ является изменение качества воды по таким показателям, как пенообразование, запах, привкус, окисляемость и др.

Следует отметить способность ПАВ воздействовать на другие виды загрязнений сточных вод, повышая их агрегативную устойчивость и усложняя последующую очистку. При этом собственно ПАВ являются трудноудаляемыми компонентами.

На предприятиях молочной промышленности образуются значительные объемы сточных вод, главным образом, после мойки. Однако на молокозаводе,

внедряющем наилучшие доступные технологии, объемы сточных вод можно сократить до 1-2 литров на килограмм переработанного молока.

**Состав сточных вод зависит от:**

- состава сырья (лактоза, белки, липиды, минеральные соли и др.)
- используемых моющих растворов (бактерицидные средства, асептики, гидроксид натрия, фосфорная и азотная кислоты и др.)
- используемых производственных технологий
- типа продукции: сточные воды на неспециализированных заводах, производящих разную продукцию, имеют более комплексный состав

**Сточные воды после мойки**

При мойке оборудования и объектов сточные воды образуются на разных этапах: предварительная мойка водой, мойка нейтральными и кислыми растворами и промывка водой. Большая часть загрязнений попадает в сточные воды на этапах мойки кислыми и нейтральными средствами. Главным образом, сточные воды содержат жиры.

Все эти разные потоки сточных вод (с рН в диапазоне от 2 до 12) собирают в усредняющую емкость, где рН раствора уравнивается до 5-10, после чего подают на биологическую очистку, когда соотношение БПК/Н/Р становится равным 100/5/1, как обычно и происходит. Состав сточных вод в зависимости от технологии переработки молока приведены в табл. 1

Таблица 1 Водопотребление и характеристики сточных вод при производстве разных молочных продуктов

Вид продукта	Потребление воды (дм <sup>3</sup> /дм <sup>3</sup> молока)	ХПК (г/дм <sup>3</sup> сточных вод)	БПК (г/дм <sup>3</sup> сточных вод)	ВВ (г/дм <sup>3</sup> сточных вод)	Н (мг/дм <sup>3</sup> сточных вод)	Р (мг/дм <sup>3</sup> сточных вод)
Молоко	1,2-4	2,2	1,2	1,5	150	70
Сухое молоко	1-3	0,5-1,8	0,3-1	0,1	10	10
Свежие продукты	3	8-19	4,5-10	7,5	300-600	90
Йогурты	2-2,5	10,8-19,8	6-11	2-3,5	200-400	200
Сыры	2,5-3	1,7-12,6	1,5-7	0,8-1,2	200	100

Мороженое	3-10	14-35,6	19,8	7	170	300

### **Продувка системы охлаждения**

Образующиеся сточные воды обычно загрязнены незначительно и очень часто используются вторично.

#### **1.4 Методы очистки сточных вод молочных предприятий**

Технология очистки сточных вод любого объекта водопользования (водопотребления и водоотведения) зависит от вида деятельности и существующей технологии, то есть от состава образующихся сточных вод, и места сброса: канализационные сети или водный объект. Сооружения могут включать следующие стадии:

- механическая очистка;
- жирулавливание;
- физико-химическая очистка;
- биологическая очистка;
- доочистка;
- обеззараживание.

Эффективность работы сооружений должна обеспечивать сброс сточных вод в соответствие с нормативами, установленными Российским законодательством.

##### **1.4.1 Механическая очистка.**

Механическую очистку применяют для удаления из сточных вод нерастворимых примесей. Для такой очистки используют решетки, сита, песколовки, отстойники, жироловки, различные фильтры.

Способы механической очистки применяют для выделения нерастворенных грубодисперсных нефтепродуктов и механических примесей. Однако некоторые из этих методов (например, центрифугирование) могут использоваться для извлечения и тонкодиспергированных загрязнений.

## 1.4.2 Физико-химические методы очистки

Из физико-химических способов очистки наиболее распространены флотационный и сорбционный методы, а также метод коагуляции.

Процесс очистки сточных вод флотацией заключается в образовании комплексов частицы-пузырьки, всплывании этих комплексов и удалении образовавшегося пенного слоя с поверхности воды. При очистке стоков применяют компрессионный (напорный), механический и пневматический виды флотации, отличающиеся способом введения в жидкость пузырьков воздуха.

Для очистки сточных вод применяют метод коагуляции. При коагуляции применяют традиционные неорганические вещества (соли двух- и трехвалентного железа, алюминия). Для интенсификации процесса широко применяют флокулянты, добавление которых к минеральным коагулянтам приводит к уменьшению расхода последних и повышает плотность и прочность образующихся агрегатов.

К электрохимическим методам относят электрофлотацию и электрокоагуляцию. Сущность электрофлотационного метода заключается в том, что насыщение очищаемой жидкости пузырьками происходит при электролизе сточных вод. Электроды располагаются таким образом, что газовые пузырьки, поднимаясь вверх, пронизывают весь объем обрабатываемой жидкости.

Электрокоагуляция является частным случаем электрофлотации, когда применяют растворимые алюминиевые или железные электроды.

Описанные методы используют для очистки стоков в различных комбинациях с учетом характера сточных вод.

### 1.4.2.1 Метод коагуляции

Метод коагуляции играет важную роль в процессе водоочистки и предназначен для удаления взвешенных коллоидных частиц, способных придавать воде мутность и неприятный вкус. Для коагуляции используют специальные химические реагенты - коагулянты, которые в определенных дозах добавляют в неочищенную воду. В качестве коагулянтов принято использовать сульфат алюминия, хлорид трехвалентного железа, сульфат двухвалентного железа и другие. Выбор коагулянта и его доза устанавливается экспериментально для

каждого источника воды.

В методическом указании приведена методика проведения экспериментального определения дозы коагулянта при очистке воды от мела, обработка результатов которого позволяет сделать вывод о эффективности очистки воды от мела и определение оптимальной дозы коагулянта.

#### *Основы процесса коагуляции*

Для предварительной очистки воды от грубодисперсных и коллоидных примесей, применяют коагуляцию.

Коагуляция - процесс слипания частиц в дисперсных системах, ведущий к уменьшению числа частиц дисперсной фазы, снижению их свободной поверхности и к увеличению массы каждой частицы

Особенно эффективно процесс коагуляции происходит в области коллоидной дисперсности, т.е. мельчайших частиц, находящихся во взвешенном состоянии в поле сил тяжести, выпадающих в осадок.

Коагуляция в естественных условиях происходит под влиянием молекулярных сил соударения частиц в результате броуновского движения.

Таким образом, коагуляцией называется процесс обработки воды химическими реактивами, коагулянтами, приводящий к агрегации частиц присутствующих в воде примесей, в результате чего образуются относительно крупные хлопья, легко выделяющиеся из водной среды.

Коагуляция приводит к расслаиванию коллоидных растворов и выпадению хлопьевидного осадка - коагулята, либо к образованию некоторой природной структуры (пространственной сетки) застудеванию. В ряде случаев при коагуляции осадок не образуется, но коллоидный раствор меняет свой цвет и интенсивность рассеивания света вследствие изменения размеров частиц.

#### *Факторы, вызывающие коагуляцию*

1. Изменение температуры (белки, ферменты);
2. Добавление в растворы электролитов (многовалентные ионы);
3. Добавление в растворы биологически активных веществ, спирта с последующим добавлением электролита;
4. Изменение состава дисперсной среды (фазы).

К числу факторов, оказывающих влияние на процесс коагулирования как с

целью достижения полноты удаления примесей, так и для получения определенных свойств образующегося осадка, относятся выбор коагулянтов и флокулянтов, их дозы, значения рН воды до и после введения реагентов, её температура, солесодержание, состав удаляемых примесей и др.

Коагулянты - вещества, способные вызывать или ускорять коагуляцию. При введении в дисперсную систему коагулянтов ускоряется и облегчается отделение частиц дисперсной фазы от сплошной среды. Концентрация коагулянта, при которой наступает быстрая коагуляция, называется порогом коагуляции.

При коагуляции хлопья образуются сначала за счет части взвешенных частиц и коагулянта или только коагулянта. Образовавшиеся хлопья последнего сорбируют вещества, загрязняющие СВ и, осаждаясь вместе с ними, очищают воду.

Основным процессом коагуляционной очистки загрязненных вод является гетерокоагуляция - взаимодействие коллоидных и мелкодисперсных частиц сточных вод с агрегатами, образующимися при введении в сточную воду коагулянтов.

#### *Типы коагулянтов*

Органические коагулянты представляют собой катионные полимеры, нейтрализующие отрицательные коллоиды своим положительным зарядом. Благодаря адсорбции происходит образование хлопьев загрязнителя.

Преимуществом использования органических коагулянтов является меньшее количество осадка, образующегося в ходе коагуляции, так как при обработке воды полимерами гидроксидов не образуется. Это существенно уменьшает количество осадка.

Неорганические или минеральные коагулянты используют принцип катионного обмена. Эффективность коагуляции повышается при росте валентности катиона.

Наиболее распространенные неорганические коагулянты — это соли трехвалентного железа и алюминия. Подобные коагулянты безвредны, имеют высокую растворимость и их стоимость относительно невысока. Также используют активированный кремнезем, силикоалюминат и другие минеральные добавки.

Неорганические коагулянты изменяют уровень рН, электропроводимость и способствуют умягчению воды. Основными преимуществами неорганических

коагулянтов являются универсальность их применения и низкая стоимость.

При обработке воды неорганическими коагулянтами к загрязнителю прибавляются гидроксиды металлов, что дает эффект обезжелезивания воды, но увеличивает объем осадка.

#### *Характеристики коагулянтов*

*Соли алюминия.* Сульфат алюминия (глинозем)  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  (плотность 1,62 т/м<sup>3</sup>, насыпная масса 1,05-1,1 т/м<sup>3</sup>, растворимость в воде при температуре 20°C-362 г/дм<sup>3</sup>). Процесс коагуляции солями алюминия рекомендуется проводить при значениях  $pH=4,5-8$ . В результате применения сульфата алюминия степень минерализации воды увеличивается. Аллюминат натрия  $NaAlO_2$ , оксихлорид алюминия  $Al_2(OH)_5Cl$ , полихлорид алюминия  $[Al_2(OH)_nCl_{6-n}]m(SO_4)_x$  (где  $1 \leq n \leq 5$ ,  $m \leq 10$ ), алюмокалиевые  $[AlK(SO_4)_2 \cdot 18H_2O]$  и алюмоаммонийные  $[Al(NH_4)(SO_4)_2 \cdot 12H_2O]$  квасцы имеют меньшую стоимость и дефицитность, чем сульфат алюминия.

*Соли железа.* Сульфат двухвалентного железа, или железный купорос  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  (плотность 3 т/м<sup>3</sup>, насыпная масса 1,9 т/м<sup>3</sup>, растворимость в воде при температуре 20°C-265 г/дм<sup>3</sup>). Применение процесса коагуляции оптимально при  $pH > 9$ . Гидроксид железа - плотные, тяжелые, быстро осаждающиеся хлопья, что является несомненным преимуществом его применения. Также помимо сульфата железа  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$  можно использовать хлорид железа  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ .

*Соли магния.* Хлорид магния  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ; сульфат магния  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ .

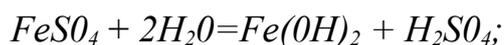
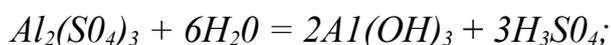
*Известь.* Имеет широкое применение, исключительная эффективность, не увеличивает уровень солей в частично очищенных сточных водах. Главным недостатком является зависимость от уровня pH и образование большого количества осадка, так же превышение дозы может привести к ухудшению качества частично очищенных сточных вод

*Шламовые отходы и отработанные растворы отдельных производств.* Хлорид алюминия (производство этилбензола), сульфат двухвалентного железа (травление металлов), известковый шлам и др.

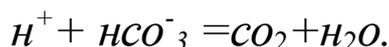
Образующиеся в результате коагуляции осадки представляют собой хлопья размером от нескольких микрометров до нескольких миллиметров.

Рыхлая пространственная структура хлопьев осадка обуславливает их высокую влажность - до 96-99,9%. Плотность хлопьев осадка составляет обычно 1,01-1,03 т/м. Для обесцвечивания высококонцентрированных и интенсивно окрашенных вод расходы коагулянтов достигают 1-4 кг/м<sup>3</sup>; объем осадка, получающегося в результате коагуляции, достигает 10-20 % объема обрабатываемой сточной воды. Значительный расход коагулянтов, большой объем получающегося осадка, сложность его обработки и последующего складирования, увеличение степени минерализации обрабатываемых сточных вод не позволяют в большинстве случаев рекомендовать коагуляцию как метод самостоятельной очистки. Коагуляционный метод очистки применяется в основном при небольших расходах загрязненных вод и при наличии дешевых коагулянтов.

При использовании в качестве коагулянтов солей алюминия и железа в результате реакции гидролиза образуются малорастворимые в воде гидроксиды железа и алюминия, которые сорбируют на развитой хлопьевидной поверхности взвешенные, мелкодисперсные и коллоидные вещества и при благоприятных гидродинамических условиях оседают на дно отстойника, образуя осадок:



Образующиеся в процессе гидролиза серную и соляную кислоты следует нейтрализовать известью или другими щелочами. Нейтрализация образующихся при гидролизе коагулянтов кислот может также протекать за счет щелочного резерва сточной жидкости:



Наибольшее распространение при коагуляции получил сернокислый алюминий, однако его применение ограничивается величиной рН обрабатываемой воды 6,5—7,5. В более щелочной среде вследствие амфотерных свойств алюминия образуется легко растворимый алюминат натрия. Поэтому при известковании в качестве коагулянта применяют сернокислое или хлорное железо, допускающее

колебания величины рН в пределах 4—10.

При коагуляции особенно важна стабильность подогрева обрабатываемой воды. Температура воды должна поддерживаться автоматически с точностью до  $\pm 1^\circ\text{C}$ .

Важным условием эффективности коагуляции является правильный выбор дозы коагулянта. При избытке коагулянта по отношению к содержанию двууглекислых солей кальция и магния в воде остается не прореагировавший сульфат алюминия и вода приобретает кислый вкус. С избытком коагулянта связано также последующее помутнение воды вследствие образования хлопьев (вторичная коагуляция). При недостатке коагулянта образуется мало хлопьев и не получается достаточного осветления воды. Поэтому в каждом отдельном случае путем проведения пробной коагуляции устанавливается оптимальная доза коагулянта.

Дозы коагулянта устанавливаются экспериментальным путем. Оптимальная доза коагулянта вызывает образование крупных, быстро оседающих хлопьев, и не дает опалесценции воды

Оптимальной дозой коагулянта считается та, которая дает заметную разницу в прозрачности очищенной воды по сравнению с меньшими дозами и небольшую разницу по сравнению с большими. При содержании в воде примерно 100 мг/дм<sup>3</sup> взвешенных веществ доза коагулянта составляет 25-35 мг/дм<sup>3</sup>.

Если время хлопьеобразования значительно превышает 1-2 мин или при коагуляции не происходит осветления, следует определить рН исходной воды и в зависимости от полученной величины установить необходимость подщелачивания, подкисления (иногда разбавления) воды или использования другого коагулянта.

Подщелачивание, как правило, требуется, когда естественная щелочность сточной воды недостаточна для полного гидролиза коагулянта, т.е. составляет меньше 1-2 мг-экв/дм<sup>3</sup>.

Чрезмерное подщелачивание воды (до рН более 7,5) может вызвать растворение выпадающего гидрата окиси алюминия в результате образования при этих условиях алюминатов, растворимых в воде. Поэтому при проведении коагуляции совместно с известкованием, при котором рН среды поддерживается около 10, следует применять только соли железа.

Каждый градус щелочности воды соответствует содержанию в ней 10 мг/дм<sup>3</sup> СаО и делает возможной реакцию с 20 мг/дм<sup>3</sup> безводного алюминия сульфата или приблизительно с 40 мг/дм<sup>3</sup> товарного коагулянта -  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ . Для осуществления реакции необходим некоторый избыток щелочности (2°). В таких случаях сточную воду приходится искусственно подщелачивать, для чего одновременно с коагулянтом добавляют гашеную известь -  $Ca(OH)_2$  из расчета, чтобы 1° жесткости соответствовал 10 мг/дм<sup>3</sup> СаО. Реакция происходит следующим образом:  $Al_2(SO_4)_3 + 3Ca(OH)_2 = 2Al(OH)_3 + 3CaSO_4$ .

Подкисление или разбавление исходной воды используют при чрезмерной ее щелочности (рН > 9) с целью разрушения устойчивых нефтяных эмульсий и создания благоприятных условий для коагуляции.

Главными недостатками метода коагуляционной очистки сточных вод являются значительный объем коагулянтов, большой объем получающегося осадка, сложность его обработки и складирования, увеличение степени минерализации обрабатываемой сточной воды.

Коагуляционный метод очистки сточных вод применяется в основном при небольших расходах воды и при наличии дешевых коагулянтов.

#### 1.4.2.2. Метод флотации

##### *Процесс флотации.*

Флотация – это процесс молекулярного прилипания частиц флотируемого материала к поверхности раздела двух фаз, обычно газа (чаще воздуха) и жидкости, обусловленный избытком свободной энергии поверхностных пограничных слоев, а также поверхностными явлениями смачивания.

Флотацию применяют для удаления из сточных вод диспергированных примесей, которые самопроизвольно плохо отстаиваются.

Процесс очистки производственных сточных вод, содержащих ПАВ (поверхностно-активные вещества), нефть, нефтепродукты, масла, волокнистые материалы методом флотации заключается в образовании комплексов "пузырек-частица", всплывание этих комплексов и удаление образовавшегося пенного слоя с поверхности обрабатываемой жидкости. Уплотнение и разрушение пенного слоя может быть интенсифицировано нагреванием или с помощью специальных приспособлений брызгалок. Прилипание частицы, находящиеся в ней, к

поверхности газового пузырька возможно только тогда, когда наблюдается несмачивание или плохое смачивание частицы жидкостью. Образование комплекса "пузырек-частица" зависит от интенсивности их столкновения друг с другом, химического взаимодействия веществ, избыточного давления воздуха в сточной воде и т.п. В тех случаях, когда флотацию применяют для удаления растворенных веществ, например ПАВ, процесс называется пенной сепарацией или пенным концентрированием.

Возможность образования флотационного комплекса "пузырек-частица", скорость процесса и прочность связи, продолжительность существования комплекса зависят от природы частиц, а также от характера взаимодействия реагентов с их поверхностью и способности частиц смачиваться водой.

Таким образом, процесс флотации заключается в следующем – при сближении в воде поднимающегося пузырька воздуха с твердой гидрофобной частицей разделяющая их прослойка воды при некоторой критической толщине прорывается и происходит слипание пузырька с частицей. Затем комплекс "пузырек-частица" поднимается на поверхность воды, где пузырьки собираются и возникает пенный слой с более высокой концентрацией частиц, чем в исходной сточной воде.

Прилипание происходит при столкновении пузырька с частицей или при образовании пузырька из раствора на поверхности частицы. На величину смачиваемости поверхности взвешенных частиц влияют адсорбционные явления и присутствие в воде примесей ПАВ, электролитов и др. Поверхностно-активные вещества – реагенты-собиратели, адсорбируясь на частицах, понижают их смачиваемость, т.е. делают их гидрофобными. В качестве реагентов-собирателей используют масла, жирные кислоты и их соли, меркаптаны, ксантогенаты, дитиокарбонаты, алкил-сульфаты, амины и другие вещества. Повысить гидрофобность частиц можно сорбцией молекул растворенных газов на их поверхность.

Эффект разделения флотацией зависит от размера и от количества пузырьков воздуха. При этом необходима высокая степень насыщения воды пузырьками или большое содержание газа в ней. Удельный расход воздуха снижается с повышением концентрации примесей, т.к. увеличивается вероятность

столкновения и прилипания. Большое значение имеет стабилизация размеров пузырьков процессе флотации. Для этой цели вводят различные пенообразователи, которые уменьшают поверхностную энергию раздела фаз. К ним относят сосновое масло, крезол, фенолы, алкил-сульфаты натрия.

Вес частицы не должен превышать силы прилипания ее к пузырьку и подъемной силы пузырьков. Размер частиц, которые хорошо флотируются, зависит от плотности материала и равен 0,2-1,5 мм.

В практике очистки производственных сточных вод выработаны различные конструктивные схемы, приемы и методы флотации. Флотацию применяют для очистки сточных вод многих производств: нефтепереработка, целлюлозно-бумажная промышленность, а также кожевенная, машиностроительная, пищевая и химическая. Флотацию используют для выделения активного ила после биохимической очистки.

Достоинствами флотации являются:

- 1) непрерывность процесса;
- 2) широкий диапазон применения;
- 3) небольшие капитальные и эксплуатационные затраты;
- 4) простота аппаратуры;
- 5) селективность выделения примесей;
- 6) более высокая скорость процесса по сравнению с отстаиванием;
- 7) возможность получения шлама более низкой влажности;
- 8) высокая степень очистки (95-98 %);
- 9) возможность рекуперации удаляемых веществ.

Флотация сопровождается аэрацией сточных вод, снижением концентрации ПАВ и легко окисляемых веществ, бактерий и микроорганизмов. Это способствует успешному проведению следующих стадий очистки.

Наиболее существенные принципиальные отличия способов флотации связаны с насыщением жидкости пузырьками воздуха определенной крупности. По этому принципу, можно выделить различные способы обработки производственных сточных вод.

*Напорная флотация*

Сущность этого метода заключается в выделении пузырьков газа из пресыщенного раствора при перепаде давления. Газ выделяется в виде микропузырьков, зарождающихся непосредственно на частицах загрязнения, образуя прочные флотокомплексы. В данном методе во флотационную камеру подается два потока воды: очищаемая вода и рабочая жидкость (вода насыщенная растворенным газом в количестве 10% от общего потока). Рабочая жидкость готовится в сатураторе - аппарате, где происходит растворение газа. Рабочее давление в сатураторе составляет 3-9 Бар, время растворения не более 5 минут. В качестве рабочей жидкости может использоваться или исходная вода, но при этом усложняется эксплуатация, или очищенная вода, при этом увеличиваются габариты флотокамеры.

Очищаемая вода равномерно вводится во флотокамеру. Поток рабочей жидкости вводится через форсунки с высокой скоростью - 15-20 м/с. В результате резкого снижения давления на частицах загрязнений выделяется газ и протекает флотационный процесс.

Способ напорной флотации позволяет путем регулирования давления легко изменять количество растворенного воздуха и размер пузырьков, вводимых в обрабатываемую воду.

#### 1.4.3 БО сточных вод

Для глубокой доочистки сточных вод применяют методы БО. В процессе БО сточных вод молокозаводов под воздействием комплекса бактерий и простейших микроорганизмов, развивающихся в очистной установке, полностью превращаются в безвредные продукты окисления – воду и двуокись углерода.

Биохимическая очистка применяется, как правило, после сооружений механической и физико-химической очистки. Биохимические процессы (в т.ч. биосорбция) – это универсальный способ удаления из предварительно очищенных сточных вод растворенных органических веществ. Наиболее простыми и дешевыми сооружениями биохимической очистки поверхностных сточных вод в естественных условиях являются биологические пруды и биологическое плато.

СВ, прошедшие механическую и физико-химическую очистку, содержат еще достаточно большое количество органических загрязнений и не могут быть выпущены в водоем без дальнейшей очистки.

Наиболее универсален для очистки сточных вод от органических загрязнений биологический метод. Он основан на способности микроорганизмов использовать разнообразные вещества, содержащиеся в сточных водах, в качестве источника питания в процессе их жизнедеятельности. Задачей БО является превращение органических загрязнений в безвредные продукты окисления –  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$  и др. Процесс биохимического разрушения, биодegradация, органических загрязнений в очистных сооружениях происходит под воздействием комплекса бактерий и простейших микроорганизмов, развивающихся в данном сооружении.

Для правильного использования микроорганизмов при биологической очистке необходимо знать физиологию микроорганизмов, т.е. физиологию процесса питания, дыхания, роста и их развития.

Всякий живой организм отличается от неживого наличием обмена веществ, в процессе которого происходит усвоение питательных веществ и выделение продуктов жизнедеятельности.

Основными процессами обмена веществ являются питание и дыхание. Биохимическая очистка производственных сточных вод молокозаводов производится в биофильтрах, биореакторах, аэротенках и биологических прудах.

Биофильтры представляют собой железобетонные или кирпичные резервуары, заполненные фильтрующим материалом, который укладывается на дырчатое днище и орошается сточными водами. Для загрузки биофильтров применяют шлак, щебень, пластмассу и др. Очистка сточных вод в биофильтрах происходит под воздействием микроорганизмов, заселяющих поверхность загрузки и образующих биологическую пленку. При контакте сточной жидкости с этой пленкой микроорганизмы извлекают из воды органические вещества, в результате чего сточная вода очищается.

Аэротенки представляют собой железобетонные резервуары длиной 30-100 м и более, шириной 3-10 м и глубиной 3-5 м. Очистка сточных вод в аэротенках происходит под воздействием скоплений микроорганизмов (активного ила). Для

нормальной их жизнедеятельности в аэротенки подают воздух и питательные вещества.

Преимущества биологического метода очистки – возможность удалять из сточных вод разнообразные органические соединения, в том числе токсичные, простота конструкции аппаратуры, относительно невысокая эксплуатационная стоимость. К недостаткам следует отнести высокие капитальные затраты, необходимость строгого соблюдения технологического режима очистки, токсичное действие на микроорганизмы некоторых органических соединений и необходимость разбавления сточных вод в случае высокой концентрации примесей.

Одним из возможных путей интенсификации процесса БО сточных вод может быть использование штаммов бактерий и адаптированных микроорганизмов. Применение штаммов микроорганизмов эффективно при очистке сточных вод определенного состава со специфическими загрязнениями. Адаптация штаммов к определенному виду загрязнений позволяет принимать на очистку более высококонцентрированные СВ и очищать их с высокой степенью.

Применение специализированных микроорганизмов и биоценозов в обычных аэротенках осложнено тем, что микроорганизмы многих видов чаще всего не образуют зооглейных скоплений, не дают осадка и не выносятся из зоны аэрации. Для улучшения отстаивания применяют коагуляцию, флотацию, центрифугирование, что требует дополнительных затрат. При высокой концентрации загрязнений в сточных водах, поступающих на очистку в аэротенки со специализированной микрофлорой, остаточная концентрация загрязнений достаточно велика и необходима доочистка сточных вод на второй ступени обычным активным илом. Следовательно, применение микробиологических методов целесообразно на локальных установках с небольшим расходом сточных вод и постоянным составом загрязнений.

Метод очистки сточных вод молокозаводов должен быть эффективным и не дорогой. На данный момент, ничего более эффективного, чем БО для данного вида сточных вод, не придумано.

#### 1.4.3.1 Биоценоз активного ила в системе БО

В осуществлении БО сточных вод участвуют самые разнообразные группы микроорганизмов. Можно составить только очень приблизительный список отдельных видов, входящих в биологический консорциум, развивающийся в очистном сооружении, так как его состав очень сильно зависит от внешних условий.

Организмы, обитающие в очистных сооружениях, можно разделить на следующие группы:

- бактерии,
- грибы,
- водоросли,
- простейшие,
- многоклеточные.

В двух основных типах реакторов (сооружений) БО сточных вод – биофильтрах и установках с активным илом – создаются разные условия для жизнедеятельности, и это сказывается на составе обитающих в них организмов. Наибольшее число видов организмов обнаружено в биофильтрах. Из-за различий в конструкции и операционных характеристиках биофильтры отличаются сильно изменяющимися условиями среды, и хорошо приспосабливаться к обитанию в них могут самые различные организмы. В установках с активным илом их меньше и они не так разнообразны по видовому составу.

*Бактерии.* Многочисленны в реакторах обоих типов, но в реакторах с активным илом их относительно больше. Основная задача бактерий – первичная трансформация и разложение растворенных органических веществ. Они также участвуют в разложении взвешенных органических веществ посредством синтеза внеклеточных ферментов. Обычное содержание бактерий в активном иле составляет  $10^{10} - 10^{12}$  на литр.

*Грибы.* Конкурируют с бактериями за источники питания и, поскольку преимущество обычно бывает на стороне бактерий, в реакторах грибы не так многочисленны, как бактерии. Однако именно их развитию способствуют низкие значения рН в реакторе. Грибы лучше представлены в биофильтрах, чем в активном иле.

*Водоросли.* Обнаруживаются на поверхности биофильтров, где условия благоприятны для их развития (свет и питание), а также в биопрудах, используемых на конечных стадиях очистки стока.

*Простейшие.* Обычные обитатели биофильтров. В сооружениях с активным илом их численность зависит от нагрузки на это сооружение: чем ниже нагрузка, тем больше простейших. Простейшие паразитируют на бактериях, поедают грибы и водоросли, взвешенные органические вещества и выполняют важную функцию во вторичном осаждении сточных вод.

*Многоклеточные.* Ареал распространения тот же, что и у простейших, т.е. они предпочитают биофильтры и активный ил при низкой нагрузке. В реакторах можно обнаружить колеровок, ракообразных, различного вида насекомых и т.д.

БО осуществляется сообществом микроорганизмов (биоценозом), включающим множество различных бактерий, связанных между собой в единый комплекс сложными взаимоотношениями. При очистке одной и той же сточной воды в аэротенке и биофильтре развивается идентичная микрофлора, но с разным количественным соотношением отдельных групп микроорганизмов.

В процессе разработки технологической схемы очистки сточных вод, содержащих органические вещества, необходимо учитывать агрегативное состояние этих загрязнений в сточных водах.

Для очистки сточных вод, содержащих значительные количества органических веществ, применяют сооружения первичной (механической, физико-химической, электрохимической) и вторичной (биологической) очистки.

Поэтому основной задачей ВКР было исследование состава сточных вод и отработка основных способов очистки: физико-химической и биологической, и на основе результатов эксперимента разработка технологической схемы очистки сточных вод.

### 1.5 Характеристика загрязнений СВ

СВ предприятий молочной промышленности разнообразны как по компонентному составу, так и по концентрации, и представляют собой сложную физико-химическую систему, в которой наряду с растворенными веществами

содержатся частицы различной степени дисперсности. Размер частиц колеблется в широких пределах (от  $10^{-9}$  до  $10^{-2}$  м).

Дисперсная фаза сточных вод предприятий пищевой промышленности определяется понятием "взвешенные вещества", которые делятся на оседающие ( $\rho_{ч} > \rho_{с}$ ), неоседающие ( $\rho_{ч} = \rho_{с}$ ), всплывающие ( $\rho_{ч} < \rho_{с}$ ), где  $\rho_{ч}$  и  $\rho_{с}$  соответственно плотность частиц (дисперсной фазы) и сплошной среды (дисперсионной фазы).

Твердые взвешенные частицы отделяют отстаиванием или фильтрованием в гравитационном или в центробежном поле, жидкие - отстаиванием в гравитационном и центробежном поле. Возможно выделение взвешенных частиц также флотированием.

Помимо взвешенных веществ, стоки предприятий содержат значительное количество растворенных веществ, удаление которых возможно только химическим или биохимическим путем.

Скорость биологического разложения загрязняющего компонента содержащегося в сточных водах предприятий в немалой степени зависит не только от его природы, но и от дисперсности, поскольку микроорганизмы могут ассимилировать твердые субстраты только с поверхности частиц.

Как правило, для биологического разложения крупных частиц органического вещества требуется гораздо больше времени, чем времени пребывания очищаемой жидкости в реальном аппарате. В этом случае какая-то доля органических веществ стоков биологически не разлагается и их принято считать биологически инертными. Для уменьшения этой доли достаточно подвергнуть частицы загрязнений измельчению до размеров  $10^{-6}$  -  $10^{-7}$  м.

Помимо фазово-дисперсного состава сточной воды и общего содержания примесей важнейшей ее характеристикой является химическая природа и концентрация компонентов-загрязнителей. Подавляющее большинство сточных вод пищевых предприятий в качестве основных загрязнителей содержит органические вещества. Органические загрязнители имеют, как правило, естественное происхождение, т.е. не являются продуктами искусственного органического синтеза, а образуются в результате жизнедеятельности микроорганизмов, высших животных и растений. В технологии пищевых производств действующим законодательством запрещено применение веществ,

попадание которых в продукты недопустимо, поэтому СВ пищевых предприятий не содержат ксенобиотики (веществ, чуждых жизни). Отсутствует или крайне ограничено содержание в стоках тяжелых металлов, радионуклидов, пестицидов и других опасных веществ.

Содержание органических веществ в сточной воде обусловлено таким показателем, как окисляемость. В зависимости от загрязненности СВ содержат определенное количество веществ, способных взаимодействовать с сильными окислителями - перманганатами, бихроматами, пероксидами и т.д. Одна и та же вода, будучи обработана различными окислителями, потребует различное эквивалентное количество кислорода из-за неодинаковой степени окисления загрязняющих веществ. Это зависит не только от окислителя, но и от условий выполнения анализа. Считается, что наиболее полное окисление присутствующих в воде загрязнений достигается бихроматами в кислой среде (серная кислота).

Бихроматная окисляемость, называемая химическим потреблением кислорода (ХПК), является одним из главных показателей загрязненности сточной воды. ХПК коррелирует с содержанием в сточной воде общего углерода.

Для облегчения выполнения анализов сточной воды по ХПК разработаны автоматические и полуавтоматические устройства

#### 1.5.1 Биологическое потребление кислорода

Для характеристики природных и сточных вод, их экологической оценки важнейшим показателем является биохимическое потребление кислорода (БПК).

Существуют два основных метода определения БПК. Один из них заключается в учете интегрального потребления кислорода в течение 5 сут - БПК<sub>5</sub>, другой - в течение времени, необходимого для образования нитритов в количестве 0,1 мг/дм<sup>3</sup> (БПК<sub>полн</sub>).

На практике чаще применяют метод определения БПК<sub>5</sub>, реже - БПК<sub>3</sub> или БПК<sub>7</sub> (время инкубации пробы 3 сут и 7 сут соответственно). Обычно полагают, что инкубация пробы в течение 20 сут позволяет определить полное биохимическое потребление кислорода, т.е. БПК<sub>полн</sub> = БПК<sub>20</sub>.

Отношение БПК<sub>полн</sub> / БПК<sub>5</sub> составляет приблизительно 1,5-1,8. Для приблизительных расчетов принято, что ХПК = 1,43 БПК<sub>полн</sub>.

Для сточных вод молочных и сыроваренных предприятий установлена зависимость  $XPK = (1,19 - 1,25) BPK_{полн}$ .

Для нефильтованной пробы сточных вод молочных предприятий  $XPK = 1,5 BPK_7 + 0,14$ .

Для фильтрованной пробы сточных вод молочных предприятий  $XPK = 1,47 BPK_7 - 0,05$ .

Отношение  $BPK_{полн} / BPK_7$  составляет 1,1 - 1,32.

Необходимо отметить, что показатель BPK в значительной мере зависит от дисперсности органических примесей сточной воды. Если размеры частиц органического вещества близки к размерам микроорганизмов или меньше, биохимическое окисление протекает довольно полно в течение 5 суток. В противном случае требуется увеличение времени инкубации пробы и более достоверным показателем является  $BPK_{полн}$ . Полное биохимическое потребление кислорода определяют и в тех случаях, когда СВ содержат трудноокисляемые субстраты, требующие длительной адаптации микроорганизмов.

#### 1.5.2 Биогенные элементы

Поскольку СВ пищевых предприятий содержат главным образом органические вещества естественного происхождения, в них обязательно присутствует азот. В практике анализа сточных вод азот аминокислот, пептидов, белков и других естественных органических соединений определяется как органический азот. Понятие "общий азот" обозначает содержание азота всех степеней окисления в составе минеральных и органических соединений сточных вод.

В органических веществах естественного происхождения азот находится главным образом в восстановленной форме. Аминогруппы белковых веществ, аминокислот, мочевины легко отщепляются соответствующими ферментами и превращаются в ион  $NH_4^+$ , поэтому для сточных вод предприятий пищевой промышленности важным показателем является содержание аммонийного азота. Для отдельных пищевых производств, где технологией предусмотрено использование соединений окисленного азота (нитритов, нитратов), необходим контроль стоков и по этим показателям.

При глубоком биологическом окислении органических веществ восстановленный азот переходит в окисленные формы и появляется необходимость контролировать содержание нитритов и нитратов в очищенных водах. Наличие азота в сточных водах играет исключительно важную роль для искусственной БО, поскольку он наряду с углеродом относится к так называемым биогенным элементам.

К биогенным элементам относится также фосфор, поскольку он необходим для роста и нормальной жизнедеятельности микроорганизмов. Фосфор определяют по двум основным показателям - "Общий фосфор" и "растворимые фосфаты". Для контроля БО сточных вод пищевых предприятий в подавляющем большинстве случаев достаточно определять содержание общего фосфора

Соединения фосфора в сточных водах предприятий пищевой промышленности содержатся, как правило, в гораздо меньших концентрациях, чем соединения азота. Фосфор входит в состав макроэргических соединений клеток, фосфолипидов, фосфопротеидов. При переработке растительного и животного сырья органические соединения фосфора попадают в СВ предприятий. Компонентами фосфорных загрязнений являются также полифосфаты, входящие в состав моющих средств. Последние гидролизуются до ортофосфатов, дающих с ионами большинства металлов металлорастворимые соли. Вместе с органическими фосфорсодержащими соединениями они образуют в сточной воде дисперсную фазу.

### 1.5.3 Взвешенные вещества и примеси

Взвешенные вещества - это осадки, остающиеся на фильтре после фильтрования определенного объема сточной воды. Обычно применяют бумажные фильтры "белая лента", которые затем высушивают и взвешивают.

Понятие "растворенные вещества" относится к веществам, остающимся в фильтрате. Для определения содержания - растворенных веществ определенный объем фильтрата высушивают и взвешивают сухой остаток.

В настоящее время разработаны инструментальные методы, контроля концентрации и распределения по размерам взвешенных веществ независимо от вида дисперсной фазы. Фотометрический счетный анализатор

гранулометрического состава примесей в жидких средах типа ФС-112 разработан НПО "Аналитприбор". Фирма Coultronics (Франция) выпускает приборы типа "Автосорб 2100", способные автоматически анализировать полидисперсные вещества, определяя их удельную поверхность, пористость и некоторые другие физико-химические характеристики. Анализ взвешенных веществ сточной воды, выполненный на этой аппаратуре, показал, что для частиц размерами 0,25-1 мм удельная поверхность составляет около 0,58 м<sup>2</sup>/г., а для более 1 мм - 0,04 м<sup>2</sup>/г.

Для характеристики общей загрязненности применяется показатель "общее содержание примесей", который определяется как сумма растворенных и взвешенных веществ, получаемая путем высушивания до постоянной массы пробы сточной жидкости. Наличие в сточной воде минеральных примесей определяется как "зола" или "остаток после прокаливании", который остается от высушенной пробы сточной воды после сжигания и прокаливании при температуре 600°С до постоянной массы.

"Потери при прокаливании" обычно относят за счет сгоревших органических веществ сточной воды.

#### 1.5.4 Окисляемость. Химическое потребление кислорода

Бихроматную окисляемость рекомендуется определять при концентрации загрязнений свыше 100 мгО/дм<sup>3</sup> ХПК. Для вод с меньшим содержанием окисляемых веществ применяется перманганатный метод Кубеля, основанный на использовании в качестве окислителя перманганата калия в кислой среде. Мешающими выполнению анализов для определения (ХПК) являются хлориды концентрацией 500 мг/дм<sup>3</sup>.

Для определения перманганатной окисляемости мешающее влияние оказывают сероводород ионы NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Fe<sup>2+</sup>. При проведении анализа одной и той же пробы на окисляемость бихроматным и перманганатным методами результаты второго обычно оказываются ниже. Отношение значений бихроматного и перманганатного методов равно приблизительно 1,2.

Бихроматный метод (ХПК) в настоящее время получил большее, распространение в связи с разработкой ускоренных способов определения. На

результаты анализа ХПК, не оказывает влияния степень дисперсности органических загрязнений.

Определение общего углерода в сточных водах традиционными методами весьма трудоемко, поэтому практически гораздо чаще применяются методы определения окисляемости. При использовании современных инструментальных методов анализа определение общего углерода и стоках может быть значительно ускорено. Специально для анализа сточных вод на содержание органического углерода разработаны приборы У-101 и У-111. Для аналогичных определений успешно применяется Экспресс-анализатор АН-7529, позволяющий определять содержание углерода быстрее и с большей точностью. Прибор АН-7529 рассчитан на работу с использованием технического кислорода и специальной высокотемпературной печи, что для анализа органических соединений не является необходимым. С целью упрощения эксплуатации прибора можно применять в качестве питающего газа воздух, очищенный от примесей аммиака. Для обеспечения полного сжигания углерода и дожигания оксида углерода использовалась трубка, снабженная фильтрами из асбестовой ткани и катализатором (гранулированным оксидом меди). Трубка помещалась в печь СУОЛ 04.4/12-М2-У42. Сжигание навески производилось при температуре 950°C.

Трубка длиной 850 мм изготовлена из кварцевого стекла. При сжигании навески в фарфоровой либо кварцевой лодочке, помещенной в трубку, сгорание может происходить не полностью.

В результате образуется оксид углерода, который, двигаясь через слой нагретого катализатора, окисляется до диоксида, а оксид меди восстанавливается. На асбестовом фильтре задерживаются несгоревшие частицы сажи и происходит их дожигание. В период после окончания горения до ввода новой пробы оксид меди вновь окисляется.

Далее воздух поступает в трубку для сжигания, через фильтр и поглотитель серы подается в измерительную ячейку анализатора.

Рассчитанное значение сходимости результатов анализов составило 0,0236% С. Допустимое максимальное значение сходимости 0, 2008 %С.

Таким образом, значение сходимости показаний прибора при определении углерода в органическом веществе на порядок ниже

максимально допустимого. Для определения содержания углерода в жидких материалах берут навеску жидкости в кварцевой лодочке, а затем высушивают при температуре 105°C. Лодочку с высушенной навеской помещают в трубку для сжигания и выполняют анализ, предварительно установив значение навески жидкости на регистрирующем блоке, прибора.

Метод позволяет выполнять анализы вод на карбонаты, для чего определяют содержание углерода сначала в жидкости с рН 7, затем в подкисленной до рН 4 (ортофосфорная кислота). Из первого результата определения вычитают значение второго результата и получают процентное содержание углерода карбонатов в жидкости.

#### 1.5.5 Пригодность сточной воды для БО

Для сточных вод предприятий пищевой промышленности характерно наличие таких загрязнений, которые представляют собой полноценные, легко усвояемые микроорганизмами источники питания и энергии.

Распространено мнение, что для БО подходит вода при соотношении  $BPK_{\text{полн}} / XPK$  не менее 0,75. При таком соотношении показателей загрязненности достигается наиболее полная очистка биологическими методами. Этот показатель, однако, весьма приближенно характеризует качество сточных вод как питательной среды для микроорганизмов по следующим причинам. Во-первых, значение BPK зависит от степени дисперсности органических загрязнений. Во-вторых, BPK учитывает разложение субстрата в аэробных условиях, а понятие БО подразумевает применение и анаэробных микробиологических процессов. Следовательно, помимо отношения  $BPK_{\text{полн}} / XPK$  при решении вопроса о применении технологии искусственной БО исходят и из значений других показателей, определяющих сточную воду как субстрат для сообществ микроорганизмов.

Эффективность очистки определяется достаточным поступлением в биохимический реактор (аэротенк, метантенк) необходимых для микроорганизмов биогенных элементов (углерода, азота, фосфора) в усвояемой форме. Установлено,

что наиболее приемлемое соотношение компонентов субстрата следующее:  
БПК<sub>полн</sub>:N:P= 100:5:1.

Кроме основных биогенных элементов, для нормального роста микроорганизмов необходимы и другие элементы, обычно присутствующие в сточных водах в достаточном количестве.

Предельное содержание солей в воде, поступающей в биохимический реактор на очистку, не должно превышать 10 г/дм<sup>3</sup>. При более высоком солесодержании следует использовать специальные материалы БО с применением галофильных микроорганизмов. Предельная концентрация некоторых органических веществ (в мг/дм<sup>3</sup>), тормозящих биохимические процессы, приведена в таблице 2.

Определяющим фактором высокой эффективности любого процесса ферментации, в том числе БО, осуществляемой с целью максимального истощения субстрата, является состав питательной среды. Существующие биологические методы очистки бактериальным активным илом (аэробный и анаэробный), а также очистку культивированием микроводорослей следует применять в оптимальной последовательности и сочетании для каждого вида сточных вод. Однако нет четких критериев, позволяющих определить наилучшие сочетания указанных методов обработки с целью наиболее полной и быстрой очистки.

Учитывая увеличение объемов сброса концентрированных сточных вод и разнообразие их состава, рекомендуется дополнительный способ оценки пригодности воды для БО.

Таблица 2 Предельные концентрации загрязнений для БО

Наименование вещества	Максимальная концентрация, мг/дм <sup>3</sup>
Ацетальдегид	750
Ацетон	750
Бензойная кислота	100
Бензол	100
Гидрохинон	15
Глицерин	500
Нефтепродукты	50
Фенол	120

Формальдегид	1000
--------------	------

Биомасса активного ила имеет более или менее постоянное соотношение концентраций углерода и азота. Потребление этих элементов из субстрата происходит по-разному. Азот расходуется главным образом на конструктивные цели, довольно значительная же часть углерода используется на энергетические нужды клеток и эвакуируется из среды в виде диоксида углерода или переходит в карбонаты.

## 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### 2. 1 Определение взвешенных веществ

Измерений массовой концентрации взвешенных веществ в пробах природных и сточных вод выполняется гравиметрическим методом по ПНД Ф 14.1:2:3.110-97.

Гравиметрический метод измерения массовой концентрации взвешенных веществ основан на выделении их из пробы фильтрованием воды через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм или бумажный фильтр "синяя лента" и взвешивании осадка на фильтре после высушивания его при  $(105\pm 2)^\circ\text{C}$  до постоянной массы.

Пробы отбирают в стеклянную или пластиковую посуду, предварительно промытую раствором соляной кислоты, а затем дистиллированной водой. При отборе посуду ополаскивают отбираемой водой.

Объем отбираемой пробы должен быть не менее 1000 см<sup>3</sup> при массовой концентрации взвешенных веществ ниже 50 мг/дм<sup>3</sup> и не менее 500 см<sup>3</sup> при массовой концентрации взвешенных веществ выше 50 мг/дм<sup>3</sup>.

Для выполнения анализа подготавливают бумажные обеззоленные фильтры "синяя лента" маркируют, складывают, помещают в воронки и промывают 150-200 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Затем пинцетом вынимают фильтр из воронки, складывают, помещают в маркированные бюксы и высушивают в сушильном шкафу при  $(105\pm 2)^\circ\text{C}$  в течение 2 часов. Охлаждают бюксы с фильтрами в эксикаторе и, закрыв их крышками, взвешивают. Повторяют процедуру сушки до тех пор, пока разница между взвешиваниями будет не более 0,5 мг.

Далее подготовленный бумажный фильтр помещают в воронку, смачивают небольшим количеством дистиллированной воды для хорошего прилипания и пропускают отмеренный объем тщательно перемешанной анализируемой пробы воды, подобранный с таким расчетом, чтобы масса осадка взвешенных веществ на фильтре находилась в пределах от 3 до 250 мг.

После пропускания пробы воды через фильтр ополаскивают мерный цилиндр дважды 4-5 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, перенося смывы на фильтр. Дважды промывают фильтр дистиллированной водой порциями по 20 см<sup>3</sup>, дают воде полностью стечь, пинцетом осторожно вынимают фильтр с осадком и помещают в тот же бюкс, в котором его взвешивали до фильтрования. Фильтр высушивают 2 ч при (105±2)°С, охлаждают в эксикаторе и, закрыв бюкс крышкой, взвешивают.

Повторяют процедуру сушки, пока разница между взвешиваниями будет не более 0,5 мг при массе осадка до 50 мг и 1 мг при массе более 50 мг.

Массовую концентрацию взвешенных веществ в анализируемой пробе воды  $X$ , мг/дм<sup>3</sup>, рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(m_{\text{фо}} - m_{\text{ф}}) \cdot 1000}{V}, \quad (1)$$

где  $m_{\text{фо}}$  - масса бюкса с бумажным фильтром с осадком взвешенных веществ,

$m_{\text{ф}}$  - масса бюкса с мембранным или бумажным фильтром без осадка, г;

$V$  - объем профильтрованной пробы воды, дм<sup>3</sup>.

Результат измерений массовой концентрации взвешенных веществ  $X$ , может быть представлен в виде:  $(X \pm \Delta)$  мг/дм<sup>3</sup>,  $P=0,95$ ,

где  $\Delta$  - границы характеристики погрешности результатов измерений для данных массовых концентраций взвешенных веществ.

Значение  $\Delta$  рассчитывают по формуле  $\Delta = 0,01 \cdot \delta \cdot X$ ,

где  $\delta$  – показатель повторяемости, приведен в таблице 3

Таблица 3 Диапазон измерений, значения показателей точности, повторяемости

Диапазон измерений массовой концентрации взвешенных веществ, мг/дм <sup>3</sup>	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности $P=0,95$ ), ±δ, %	Показатель повторяемости (относительное значение допустимого расхождения между двумя результатами параллельных измерений), г, %
От 3,0 до 10,0 включ.	30	28
Св. 10,0 до 50,0 включ.	20	20

Св. 50,0 до 5000 включ.	10	8
-------------------------	----	---

Расхождение между двумя параллельными измерениями должно удовлетворять условию повторяемости:

$$200 \cdot \frac{|X_1 - X_2|}{X_1 + X_2} \leq r, \quad (2)$$

где  $X_1$  и  $X_2$  - результаты контрольных измерений массовой концентрации взвешенных веществ в пробе 1 и 2, мг/дм<sup>3</sup>,

$r$  - предел повторяемости (таблица 2), %.

## 2.2 Определение биохимического потребления кислорода

Измерений биохимической потребности в кислороде после  $n$ -дневной инкубации (БПК<sub>полн</sub>), в поверхностных пресных, подземных (грунтовых), питьевых, сточных и очищенных сточных водах определяют по методике ПНД Ф 14.1:2:3:4.123-97.

Метод определения биохимического потребления кислорода основан на способности микроорганизмов потреблять растворенный кислород при биохимическом окислении органических и неорганических веществ в воде.

Биохимическое потребление кислорода определяют количеством кислорода в мг/дм<sup>3</sup>, которое требуется для окисления находящихся в воде углеродосодержащих органических веществ, в аэробных условиях в результате биохимических процессов.

По разности содержания растворенного кислорода в обогащенной растворенным кислородом и зараженной аэробными микроорганизмами исследуемой воде до и после инкубации в стандартных условиях устанавливается значение БПК. Разбавлением исследуемой воды обеспечивается достаточное содержание кислорода для его потребления микроорганизмами.

Метод заключается в разбавлении исследуемой пробы различными объемами специально приготовленной разбавляющей воды с большим содержанием растворенного кислорода, зараженной аэробными микроорганизмами, с добавками, подавляющими нитрификацию.

Уменьшение содержания кислорода за определенный период инкубации в темном месте, при контрольной температуре, в полностью заполненной и

герметически закрытой пробкой склянке, обусловлено, главным образом, протекающими в аэробных условиях бактериальными биохимическими процессами, которые приводят к минерализации органического вещества. Время, необходимое на полную минерализацию, зависит от природы органического вещества. После измерения концентрации растворенного кислорода до и после инкубационного периода рассчитывается масса кислорода, поглощенного из одного  $\text{дм}^3$  воды. Величина уменьшения кислорода в склянке, умноженная на степень разведения, дает численную величину БПК, выраженную в  $\text{мгO}_2/\text{дм}^3$  воде.

Для отбора проб используется полиэтиленовая посуда, а при наличии в воде нефти, углеводов, моющих средств и пестицидов используются банки из темного стекла.

Отобранные пробы наливают, предварительно ополаскивая отбираемой водой, в банки или флаконы объемом  $1,5 \text{ дм}^3$ , заполняя их до краев и закрыв без пузырей воздуха пришлифованными стеклянными пробками или полиэтиленовыми крышками. Под полиэтиленовые крышки подкладываются тефлоновые или из алюминиевой фольги прокладки.

БПК определяют в натуральной (взболтанной) и фильтрованной (фильтруется через обеззоленный фильтр "синяя лента") пробе, это необходимо для осуществления производственного контроля за эффективностью технологического процесса очистки сточных вод на разных стадиях.

Для анализа используется разбавляющая вода. Разбавляющую воду готовят из дистиллированной воды, полученной накануне анализа, выдержанной при температуре  $20^\circ\text{C}$ ; ее насыщают кислородом воздуха, аэрируя до концентрации растворенного кислорода не менее  $8 \text{ мг/дм}^3$  и не более  $9 \text{ мг/дм}^3$ , рН разбавляющей воды должна быть в диапазоне 7,0-8,0.

В разбавляющую воду добавляют фосфорные и аммонийные соли, гексагидрат хлорида железа, хлорид кальция и сульфат магния для создания устойчивой буферной системы, которая позволяет поддерживать постоянное значение рН в течение любого времени инкубации, не изменяющееся при выделении  $\text{CO}_2$  (продукт метаболизма бактерий).

Определение производят в разбавленной пробе по разности содержания кислорода до и после инкубации в стандартных условиях.

Для расчета необходимых разбавлений пробы следует ожидаемое содержание БПК в пробе разделить на 4-5 (поскольку в воде после инкубации при правильном разбавлении должно остаться 4-5 мг/дм<sup>3</sup> кислорода). Если нельзя предположить ожидаемое БПК, необходимое разбавление рассчитывается по результатам определения бихроматной окисляемости (ХПК). Условно принимают биохимическое потребление кислорода 50% ХПК, а поскольку в воде после инкубации должно остаться 4-5 мг/дм<sup>3</sup> кислорода, вычисленное значение (ХПК:2) делят на 4 или 5. Полученный результат показывает, во сколько раз надо разбавить анализируемую воду.

В мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup> наливают хорошо перемешанную воду. Затем доливают до метки разбавляющей водой и хорошо перемешивают, полученную смесь сифоном, опущенным до дна колбы, наливают в кислородные колбы объемом 250 см<sup>3</sup>, закрывают пробкой, следя за тем, чтобы внутри не осталось пузырьков воздуха. Затем оставшейся смесью заполняют колпачки от колб и, наклонив колбу, вставляют их в колпачки с водой, вытесняя из них воду, чтобы не осталось пузырьков воздуха. Для каждого разбавления заполняют две колбы.

В первой колбе кислород определяется немедленно, во второй колбе кислород определяем через пять дней.

Расчет БПК при определении с разбавлением пробы.

$$X = [(C_{x1} - C_{x2}) - (C_{y1} - C_{y2})] \cdot N \quad (3)$$

где X – величина БПК, мгО<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>,

C<sub>x1</sub> - содержание растворенного кислорода в исследуемой воде до инкубации, мг/дм<sup>3</sup>,

C<sub>x2</sub> - содержание растворенного кислорода в исследуемой воде после инкубации, мг/дм<sup>3</sup>,

C<sub>y1</sub> - содержание растворенного кислорода в разбавляющей воде до инкубации, мг/дм<sup>3</sup>,

C<sub>y2</sub> - содержание растворенного кислорода в разбавляющей воде после инкубации, мг/дм<sup>3</sup>,

N – величина разбавления.

За результат анализа  $X_{cp}$  принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений  $X_1$  и  $X_2$ ,

$$X_{cp} = \frac{X_1 + X_2}{2} \quad (4)$$

для которых выполняются следующее условие:

$$|X_1 - X_2| \leq r \cdot (X_1 + X_2)/200 \quad (5)$$

где  $r$  - предел повторяемости, значения которого приведены в таблице 4.

Таблица 4 Диапазон измерений, значения показателей точности и повторяемости при определении растворенного кислорода йодометрическим методом ( $P=0,95$ )

Диапазон измерений мгО <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности $P=0,95$ ), $\pm\delta$	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений) $r$ , %
От 0,5 до 5,0 вкл.	26	36
Св. 5,0 до 100 вкл.	13	17
Св. 100 до 300 вкл.	9	11

Определение растворенного кислорода в пробах на БПК, при отсутствии в исследуемой воде восстановителей.

Вынув из колбы с исследуемой водой (объем 250 см<sup>3</sup>) притертую пробку, фиксируют растворенный кислород, для чего в колбу вводят отдельными пипетками 2 см<sup>3</sup> раствора хлорида (сульфата) марганца и 2 см<sup>3</sup> щелочного раствора йодида калия. Пипетку погружают каждый раз до половины колбы и по мере выливания раствора поднимают вверх. Затем быстро закрывают колбу стеклянной пробкой таким образом, чтобы в ней не оставалось пузырьков воздуха и содержимое тщательно перемешивают 15-20-кратным переворачиванием колбы до равномерного распределения осадка в воде. Из колбы при добавлении реактивов выливается 4 см<sup>3</sup> испытуемой воды, на эту потерю при расчете вводят соответствующую поправку.

Колбы с зафиксированными пробами помещают в темное место для отстаивания (не менее 10 мин и не более 24 ч).

После того как отстоявшийся осадок будет занимать менее половины высоты колбы, к пробе приливают 4 см<sup>3</sup> раствора серной кислоты, погружая при этом пипетку до осадка (не взмучивать) и медленно поднимая ее вверх по мере

опорожнения. Вытеснение из колбы части прозрачной жидкости для анализа значения не имеет.

Колбу закрывают пробкой и содержимое тщательно перемешивают.

Для титрования используют весь объем воды в калиброванной склянке БПК, переносят его в колбу для титрования и титруют стандартным раствором тиосульфата натрия (если предполагаются, что содержание кислорода менее 3 мг/дм<sup>3</sup> - из микробюретки) до тех пор, пока он не станет светло-желтым.

Затем прибавляют 1 см<sup>3</sup> свежеприготовленного раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновения синей окраски.

Массовую концентрацию растворенного в воде кислорода находят по формуле:

$$C = \frac{8,0 \cdot C_t \cdot V_t \cdot V \cdot 1000}{250 \cdot (V - V_1)} \quad (6)$$

где C - содержание растворенного кислорода, мг/дм<sup>3</sup>,

C<sub>t</sub> - концентрация раствора тиосульфата натрия, моль/дм<sup>3</sup> эквивалента;

V<sub>t</sub> - объем раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование, см<sup>3</sup>;

V - вместимость кислородной колбы, см<sup>3</sup>;

V<sub>1</sub> - суммарный объем растворов хлорида марганца и йодида калия, добавленных в колбу при фиксации растворенного кислорода, см<sup>3</sup>;

8,0 - масса миллиграмм-эквивалента кислорода, мг.

Результат анализа X<sub>ср</sub> в документах представлен в виде: X<sub>ср</sub> ± Δ, P=0,95,

где Δ - показатель точности методики.

Значение Δ рассчитывается по формуле: Δ = 0,01 · δ · X<sub>ср</sub>,

значение δ представлено в таблице 4.

Определение точной концентрации раствора тиосульфата натрия.

В колбу для титрования вносят 80-90 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, 10 см<sup>3</sup> стандартного раствора бихромата калия, добавляют 1 г сухого KI и 10 см<sup>3</sup> раствора соляной кислоты. Раствор перемешивают, выдерживают 5 мин в темном месте и титруют раствором тиосульфата натрия до появления слабожелтой окраски. Затем добавляют 1 см<sup>3</sup> раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновения синей окраски.

Точную концентрацию раствора тиосульфата натрия находят по формуле:

$$C_t = \frac{C_d \cdot V_d}{V_T} \quad (7)$$

где  $C_t$  – концентрация раствора тиосульфата натрия, моль/дм<sup>3</sup> эквивалента;

$C_d$  - концентрация раствора бихромата калия, моль/дм<sup>3</sup> эквивалента;

$V_T$  – объем раствора тиосульфата натрия, пошедшего на титрование, см<sup>3</sup>;

$V_d$  – объем раствора дихромата калия, взятый для титрования, см<sup>3</sup>.

### 2.3 Определение бихроматной окисляемости

Измерений бихроматной окисляемости (химического потребления кислорода, далее ХПК) в пробах сточных вод фотометрическим методом с применением анализатора жидкости «ФЛЮОРАТ 02» по ПНД Ф 14.1:2:4.190-03.

Измерение ХПК выполняют методом, основанным на обработке пробы воды серной кислотой и бихроматом калия при температуре  $(150 \pm 5)^\circ\text{C}$ , в присутствии катализатора окисления – сульфата серебра и при добавлении сульфата ртути (II).

Диапазон измеряемых значений ХПК от 5 до 800 мгО/дм<sup>3</sup>. Измерение ХПК свыше 800 мгО/дм<sup>3</sup> проводят, предварительно разбавляя пробу.

Смесь бихромата калия с раствором сульфата серебра в серной кислоте готовят в зависимости от ожидаемого значения ХПК от 5 до 80 или от 80 до 800 мгО/дм<sup>3</sup>.

Приготовление реагента. В виалу помещают 3 см<sup>3</sup> смеси бихромата калия с раствором сульфата серебра в серной кислоте, добавляют 0,2 см<sup>2</sup> раствора сульфата ртути, плотно закрывают виалу и перемешивают.

В виалу с готовым реагентом добавляют 2 см<sup>2</sup> сточной воды плотно закрывают и перемешивают. Виалы помещают в термореактор, нагретый до температуры 150<sup>0</sup>С, и выдерживают в течении 2 часов. Охлаждают 20 минут, перемешивают и охлаждают до комнатной температуры.

Определение значение ХПК проводят на анализаторе жидкости «Флюорат-02».

Значение ХПК в пробе вычисляют по формуле:

$$X = C_{\text{изм}} \cdot Q \quad (8)$$

где  $C_{\text{изм}}$  – значение ХПК, измеренное анализатором жидкости, мгО/дм<sup>3</sup>;

$Q$  – коэффициент разбавления пробы (если пробу не разбавляли, то  $Q = 1$ )

За результат измерений значения ХПК в пробе принимают среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений, для которых выполняется условие:

$$X_{\max} - X_{\min} \leq 0,01 \cdot \bar{X} \cdot r \quad (9)$$

где  $X_{\max}$  – больший результат параллельных определений, мгО/дм<sup>3</sup>;

$X_{\min}$  – меньший результат параллельных определений, мгО/дм<sup>3</sup>;

$r$  – значение предела повторяемости. %, (таблица 5).

Таблица 5 Значение расширенной относительной неопределенности и предела повторяемости

Диапазон измерений ХПК, мгО/дм <sup>3</sup>	Расширенная относительная неопределенность измерений при коэффициенте охвата $k=2, U_{\text{отн}}, \%$	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), $r, \%$
От 5 до 50 включит.	30	30
Свыше 50 до 200 включит.	20	22
Свыше 200 до 800 включит.	14	17

Результат измерений в документах представляют в виде:  $\bar{X} \pm U(\bar{X})$ , мгО/дм<sup>3</sup>;

где  $\bar{X}$  – среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений, мгО/дм<sup>3</sup>;

$U(\bar{X})$  - расширенная неопределенность измерений с коэффициентом охвата 2 для  $n=2$  параллельных определений, мгО/дм<sup>3</sup>;

$$U(\bar{X}) = 0,01 \cdot U_{\text{отн}} \cdot \bar{X} \quad (10)$$

Значение  $U_{\text{отн}}$  приведены в таблице 5.

#### 2.4 Определение массовой концентрации ионов аммония

Измерение массовой концентрации ионов аммония от 0,05 до 150 мг/дм<sup>3</sup> в сточных водах фотометрическим методом с реактивом Несслера по ПНД Ф 14.1:2:3.1-95

Фотометрический метод определения массовой концентрации ионов аммония основан на взаимодействии  $\text{NH}_4^+$  -ионов с тетраиодомеркуратом калия в щелочной среде  $\text{K}_2\text{HgI}_4 + \text{KOH}$  (реактив Несслера) с образованием желто-

коричневой, нерастворимой в воде соли основания Миллона  $[\text{Hg}_2\text{N}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ , переходящей в коллоидную форму при малых содержаниях  $\text{NH}_4^+$ -ионов.

Светопоглощение раствора измеряют при  $\lambda = 425$  нм в кюветах с длиной поглощающего слоя 10 или 50 мм. Интенсивность окраски прямо пропорциональна концентрации  $\text{NH}_4^+$ -ионов в растворе пробы.

#### *Качественное определение ионов аммония*

К  $10\text{ см}^3$  пробы прибавляют несколько кристалликов Сегнетовой соли и  $0,5\text{ см}^3$  реактива Несслера. Желтое окрашивание раствора, помутнение или выпадение желто-коричневого осадка указывает на присутствие ионов аммония.

#### *Определение ионов аммония без отгона*

К  $50\text{ см}^3$  первоначальной пробы или осветленной профильтрованной пробы прибавляют  $1\text{ см}^3$  раствора Сегнетовой соли,  $1\text{ см}^3$  реактива Несслера и перемешивают. Через 10 минут измеряют оптическую плотность, используя в качестве раствора сравнения безаммиачную дистиллированную воду с добавлением  $1\text{ см}^3$  Сегнетовой соли и  $1\text{ см}^3$  реактива Несслера – холостая проба. Окраска смеси устойчива в течение 30 минут.

#### *Определение ионов аммония с перегонкой*

При анализе сильно загрязненных проб производят предварительную отгонку аммиака из исследуемой воды. Определение осуществляют в полученном дистилляте.

Метод отгона основан на выделении аммиака при избытке щелочи.

В колбу для отгона помещают  $200\text{ см}^3$  нейтрализованной (до  $\text{pH}=7$  раствором  $1\text{ моль/дм}^3$  серной кислоты или  $0,1\text{ М}$  раствором гидроксида натрия) анализируемой пробы воды.

Затем приливают  $12,5\text{ см}^3$  буферного раствора ( $\text{pH}=9,5$ ). В приемник наливают  $25\text{ см}^3$  поглощающего раствора и устанавливают объем жидкости так, чтобы конец холодильника был погружен в нее, добавляя при необходимости безаммиачную воду.

Отгон осуществляется в 4% раствор борной кислоты (поглощающий раствор) или безаммиачную воду.

Отгоняют примерно  $150\text{ см}^3$  жидкости. Отгон количественно переносят в мерную колбу на  $200\text{ см}^3$ , замеряют  $\text{pH}$  полученного отгона (по индикаторной

бумаге) и при необходимости доводят рН раствора раствором серной кислоты 1 моль/дм<sup>3</sup> до 6,0 ед.рН (по индикаторной бумаге), затем добавляют до метки безаммиачной водой.

В 50 см<sup>3</sup> аликвотной части определяют содержание ионов аммония. При измерении оптической плотности используют кюветы толщиной слоя (1-5) см в зависимости от содержания ионов аммония в растворе.

Массовую концентрацию ионов аммония NH<sub>4</sub><sup>+</sup>(мг/дм<sup>3</sup>) в пробах воды без отгона вычисляют по формуле

$$X = \frac{C \cdot (50 + V_c)}{V} \quad (11)$$

где C - массовая концентрация ионов аммония, найденная по градуировочному графику, мг/дм<sup>3</sup>;

V - объём пробы, взятый для анализа, см<sup>3</sup>;

V<sub>c</sub> - избыточный объём раствора сегнетовой соли, в случае добавления объёма, превышающего 1 см<sup>3</sup>, см<sup>3</sup>;

50 - объём, до которого разбавляется проба (объём мерной колбы), см<sup>3</sup>.

Массовую концентрацию ионов аммония NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (мг/дм<sup>3</sup>) в пробах воды с учётом отгона вычисляют по формуле:

$$X = \frac{C \cdot 50 \cdot V_{\text{отгона}}}{V \cdot V_{\text{отгона}, \text{ом}}}$$

(12)

C -массовая концентрация ионов аммония, найденная по графику, мг/дм<sup>3</sup>;

V - объём пробы, взятый для анализа, см<sup>3</sup>;

V<sub>отгона</sub> - отогнанный объём пробы, см<sup>3</sup>;

V<sub>отгона, ом</sub> - аликвота отогнанного объёма пробы, взятая для анализа, см<sup>3</sup>

50 - объём, до которого разбавляется проба (объём мерной колбы), см<sup>3</sup>.

Содержание аммонийного азота рассчитывают по формуле:

X<sub>амм.азот</sub> = X · 0,7765, где 0,7765 – коэффициент пересчета NH<sub>4</sub><sup>+</sup> в N.

За результат измерений X<sub>ср</sub> принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений X<sub>1</sub> и X<sub>2</sub>:

$$X_{\text{ср}} = \frac{X_1 + X_2}{2}, \quad (13)$$

для которых выполняется следующее условие:

$$|X_1 - X_2| \leq 0,01 \cdot r \cdot X_{\text{ср}} \quad (14)$$

где  $r$  – предел повторяемости, значения которого приведены в таблице 6.

Таблица 6 Значение предела повторяемости при вероятности  $P=0,95$

Диапазон измерений массовой концентрации ионов аммония, мг/дм <sup>3</sup>	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), $r$ , %
От 0,05 до 0,10 вкл.	36
Св. 0,10 до 1,0 вкл.	28
Св. 1,0 до 150 вкл.	20

Результат анализа  $X_{\text{ср}}$  представлен в виде:

$$X_{\text{ср}} \pm \Delta \text{ мг/дм}^3, P = 0,95,$$

где  $\Delta$  – показатель точности методики.

Значение  $\Delta$  рассчитывается по формуле:

$$\Delta = 0,01 \cdot \delta \cdot X_{\text{ср}}$$

Значение  $\delta$  – показатель точности методики, значение которого приведено в таблице 7.

Таблица 7 Диапазон измерений, значения показателей точности

Диапазон измерений массовой концентрации ионов аммония, мг/дм <sup>3</sup>	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности $P = 0,95$ ), $\pm\delta$ , %
От 0,05 до 0,10 вкл.	39
Св. 0,10 до 1,0 вкл.	35
Св. 1,0 до 150 вкл.	21

## 2.5 Определение нитрат-ионов

Методика измерений массовой концентрации нитрат-ионов в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с салициловой кислотой.

Фотометрический метод определения массовой концентрации нитрат-ионов основан на взаимодействии нитрат-ионов с салициловой кислотой с образованием желтого комплексного соединения.

Оптическую плотность раствора измеряют при  $\lambda = 410$  нм в кюветах длиной поглощающего слоя 20 мм.

Ход анализа.

В пробу воды объемом  $150 \text{ см}^3$  добавляют  $3 \text{ см}^3$  гидроксида алюминия, перемешивают, дают отстояться и фильтруют через фильтр «белая лента». Для измерения отбирают  $10 \text{ см}^3$  фильтрата. Раствор переносят в фарфоровую чашку, добавляют  $2 \text{ см}^3$  раствора салициловой кислоты и выпаривают в фарфоровой чашке на водяной бане досуха. После охлаждения сухой остаток смешивают с  $2 \text{ см}^3$  концентрированной серной кислотой и оставляют на 10 минут. Затем содержимое чашки разбавляют  $15 \text{ см}^3$  дистиллированной воды, приливают  $15 \text{ см}^3$  раствора гидроксида натрия и сегнетовой соли, переносят в мерную колбу вместимостью  $50 \text{ см}^3$ , смывая стенки чашки дистиллированной водой, охлаждают колбу и доводят дистиллированной водой до метки. Полученный раствор сразу фотометрируют при  $\lambda = 410$  нм в кювете с длиной поглощающего слоя 20 мм. Одновременно проводят «холостой опыт» с дистиллированной водой.

Массовую концентрацию нитрат-ионов,  $X$  вычисляют по формуле:

$$X = C \cdot K \quad (14)$$

где  $C$  – содержание нитрат-ионов,  $\text{мг/дм}^3$ ,  $K$  – коэффициент разбавления.

Результат измерений  $X_{\text{ср}}$  принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений  $X_1$  и  $X_2$ .

$$X_{\text{ср}} = \frac{X_1 + X_2}{2}$$

(15)

Для которых выполняется условие:

$$|X_1 - X_2| \leq 0,01 \cdot r \cdot X_{\text{ср}} \quad (16)$$

где  $r$  – предел повторяемости, значение которого приведены в таблице 8.

Таблица 8 Значение предела повторяемости и показателя неопределенности, при вероятности  $P = 0,95$

Диапазон измерений, мг/дм <sup>3</sup>	Предел повторяемости, (относительное значение допустимого расхождения между двумя результатами параллельных определений), г, %	Расширенная относительная неопределенность, U при коэффициенте охвата k = 2, %
От 0,1 до 1 вкл.	25	34
Св. 1 до 3 вкл.	22	30
Св. 3 до 100 вкл.	20	22

Результат измерений в документах, представлен в виде:

$$X \pm 0,01 \cdot U \cdot X \quad (17)$$

где X результат измерений массовой концентрации, мг/дм<sup>3</sup>,

U – значение показателя точности измерений, значение которого приведены в таблице 8.

## 2.6 Определение нитрит-ионов

Нитриты – промежуточный продукт бактериального окисления аммиака или восстановления нитратов. Наличие значительного количества нитритов в биологически очищенных сточных водах указывает на незавершенность процесса окисления аммонийного азота, а переход нитратов в нитриты – на недостаток кислорода, что является неблагоприятным признаком при биологической очистке сточных вод. Вследствие химической нестойкости нитритов их следует определять сразу после отбора проб.

Методика измерений массовой концентрации нитрит-ионов в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с реактивом Грисса по ПНД Ф 14.1:222:4.3-95.

Определение основано на способности нитритов диазотировать сульфаниловую кислоту с образованием красно-фиолетового diaзосоединения с α-нафтиламином. Интенсивность окраски пропорциональна массовой концентрации нитритов. Протекание реакции в значительной степени зависит от pH среды. Оптическую плотность раствора измеряют при  $\lambda = 520$  нм.

Анализируемую воду нейтрализуют до pH = 7, и, если появится осадок или муть, фильтруют через мембранный фильтр.

В коническую колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают 50 см<sup>3</sup> анализируемой воды. В отобранном объеме должно содержаться не более 60 мкг NO<sub>2</sub><sup>-</sup>. Прибавляют 1,0 см<sup>3</sup> раствора сульфаниловой кислоты и тщательно перемешивают. Дают

постоять 5 минут, затем приливают 1,0 см<sup>3</sup> раствора α-нафтиламина и 1,0 см<sup>3</sup> ацетата натрия или добавляют 2,0 см<sup>3</sup> готового реактива Грисса, смесь перемешивают. Через 40 минут определяют оптическую плотность при λ = 520 нм.

Одновременно проводят холостой опыт с 50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и полученный в холостом опыте раствор используют в качестве сравнительного раствора при измерении оптической плотности. Результат определения находят по градуировочному графику.

Массовую концентрацию нитрит-ионов X, (мг/дм<sup>3</sup>) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{C \cdot 50}{V} \quad (18)$$

где C – массовая концентрация нитрит-ионов, найденная по градуировочному графику, мг/дм<sup>3</sup>;

50 – объем, до которого была разбавлена проба, см<sup>3</sup>;

V – объем, взятый для анализа, см<sup>3</sup>.

При необходимости за результат измерений X<sub>ср</sub> принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений X<sub>1</sub> и X<sub>2</sub>.

$$X_{\text{ср}} = \frac{X_1 + X_2}{2}$$

(19)

Для которых выполняется условие:

$$|X_1 - X_2| \leq r \cdot (X_1 + X_2) / 200 \quad (20)$$

где r – предел повторяемости, значение которого приведены в таблице 9.

Таблица 9 Значения предела повторяемости при вероятности P=0,95

Диапазон измерений, мг/дм <sup>3</sup>	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %
От 0,02 до 0,1 включ.	17
Св. 0,1 до 3 включ.	14

## 2.7 Определение фосфат-ионов

Методика измерений массовой концентрации фосфат-ионов в питьевых,

поверхностных и сточных водах фотометрическим методом по ПНД Ф 14.1:2:4.112-97.

Диапазон измерений от 0,05 до 80 мг/дм<sup>3</sup>.

Если массовая концентрация фосфат-ионов в анализируемой пробе превышает 1 мг/дм<sup>3</sup>, то пробу необходимо разбавлять.

Фотометрический метод определения массовой концентрации фосфат-ионов основан на их взаимодействии в кислой среде с молибдатом аммония и образованием фосфорно-молибденовой гетерополикислоты, которая восстанавливается аскорбиновой кислотой в присутствии сурьмяно-виннокислого калия до фосфорно-молибденового комплекса, окрашенного в голубой цвет. Максимум светопоглощения длине волны  $\lambda = 690$  нм.

К 50 см<sup>3</sup> пробы, профильтрованной на месте или в тот же день в лаборатории через плотный бумажный фильтр (синяя лента), или к меньшему объему, доведенному до 50 см<sup>3</sup> дистиллированной водой, прибавляют 5,0 см<sup>3</sup> смешанного реактива и через короткое время 0,5 см<sup>3</sup> раствора аскорбиновой кислоты (в присутствии некоторых мешающих веществ реактивы приливают в обратном порядке). Смесь перемешивают. Через 15 мин измеряют оптическую плотность полученного раствора при длине волны 690 нм по отношению к холостому раствору (холостой раствор готовится на дистиллированной воде с добавлением соответствующих реактивов).

Содержание фосфат-ионов в мг/дм<sup>3</sup> находят по градуировочному графику.

Массовую концентрацию фосфат-ионов  $X$ , (мг/дм<sup>3</sup>) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{C \cdot 50}{V} \quad (21)$$

где  $C$  – массовая концентрация фосфат-ионов, найденная по градуировочному графику, мг/дм<sup>3</sup>;

50 – объем, до которого была разбавлена проба, см<sup>3</sup>;

$V$  – объем, взятый для анализа, см<sup>3</sup>.

Если проба была предварительно разбавлена, при расчете учитывают коэффициент разбавления.

При необходимости за результат измерений  $X_{cp}$  принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений  $X_1$  и  $X_2$ .

$$X_{cp} = \frac{X_1 + X_2}{2}$$

(22)

Для которых выполняется условие:

$$|X_1 - X_2| \leq 0,01 \cdot r \cdot X_{cp} \quad (23)$$

где  $r$  – предел повторяемости, значение которого приведены в таблице 10.

Таблица 10 Значения предела повторяемости при вероятности  $P=0,95$

Диапазон измерений, мг/дм <sup>3</sup>	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), $r$ , %
От 0,05 до 0,5 включ.	14
Св. 0,5 до 5 включ.	11
Св. 5 до 80 включ.	8

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### 3.1 Производство молока на территории Архангельской области

На территории Архангельской области и г. Архангельска основными участниками рынка производства молока и молочной продукции являются семь крупных молокоперерабатывающих предприятий. Всего на рынке производства молочной продукции в Архангельской области работает 15 предприятий разной мощности.

Емкость рынка Архангельской области в 2017 году составила около 230 тыс. тонн молочной продукции (в пересчете на молоко), что в денежном выражении составляет 2332,6 млн. руб. Финансовые показатели отрасли указывают на рост объемов производства. Ценовая ситуация на рынке молочной продукции стабильна. Рост цен на продукцию в год составляет в среднем 8%. Предприятиям, занимающимся молокопереработкой, государственная поддержка не предусмотрена.

Кроме указанных предприятий переработкой молока занимаются предприятия малого бизнеса (потребительская кооперация, фермерские хозяйства и др.) по Архангельской области. Молоко, как правило, перерабатывается на малотоннажных молокоперерабатывающих предприятиях.

Большую часть молока-сырья они закупают у населения области. Потребительскими обществами Архангельской области в 2017 году было закуплено молока-сырья для дальнейшей переработки 228,87 т.

Наибольшую долю составляет выпуск молока, как самостоятельного продукта. В связи с экономическими санкциями с 2014 года увеличилось количество выпускаемых продуктов, таких как масло сливочное, сыры и сырные продукты.

СВ с этих предприятий без какой-либо предварительной очистки в полном объеме сливаются в канализацию, что не может не вызывать соответствующую реакцию городского водоканала. Значительное увеличение штрафов и количества проверок со стороны природоохранных и коммунальных служб за последнее время заставили предприятия искать альтернативный путь избавления от СВ с производства.

### 3.2 Проблемы водоотведения на молокоперерабатывающих предприятиях

В соответствии с Постановлению ПРФ № 644 жестко нормируется состав и свойства СВ, сбрасываемых в систему городской канализации (приложение А, Б). Организация водопользования на молокоперерабатывающем предприятии должна основываться на требованиях - Санитарные правила и нормы «Производство молока и молочных продуктов». М.: Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, 2009 г. Устройство системы канализации предприятий молочной промышленности должно отвечать требованиям - СНиП «Канализация. Наружные сети и сооружения» и «Внутренний водопровод и канализация зданий».

Предприятия молочной промышленности должны быть обеспечены системами канализации для отдельного сбора и удаления производственных и бытовых СВ. Для сбора и удаления атмосферных осадков следует предусматривать ливневую канализацию. Соединения между производственной и бытовой системами канализации запрещаются; каждая система должна иметь самостоятельный выпуск в дворовую сеть. При сбросе на городские очистные сооружения условия отведения СВ определяются «Инструкцией по приему промышленных СВ в городскую канализацию». Ливневые сточные воды также должны собираться с территории завода и отводиться в общесплавную канализацию или ливневую (при её существовании в населенном пункте). Или очищаться – при сбросе в водоем.

При наличии собственных очистных сооружений условия сброса обработанных СВ определяется «Правилами охраны поверхностных вод от загрязнения сточными водами».

К сожалению, до сих пор на молокоперерабатывающих предприятиях в должной мере не организовано грамотное водопользование, включающее водопотребление, водоотведение и водооборот. Основными недостатками водопотребления молокоперерабатывающих предприятий (на уровне нарушения природоохранного и санитарно-эпидемиологического законодательства) являются:

- отсутствие учета водопотребления на части предприятий;
- полнейшее отсутствие отдельного учета потребления воды для производственных целей и на питьевые и бытовые нужды;

- отсутствие разделения потоков производственных и хозяйственно-бытовых СВ, что является грубейшим нарушением;
- отсутствие грамотного и систематического производственного экоаналитического контроля, как оперативного, так и инспекционного;
- отсутствие каких-либо очистных сооружений.

Все это ведет к бесконтрольному сбросу СВ не только в канализационную сеть, но и в водоем. Поэтому, не зависимо от ассортимента продукции, от организации производственного процесса, необходимо проводить мероприятия, предупреждающие сброс неучтенных и неочищенных СВ от молокоперерабатывающих предприятий в канализационную сеть и особенно в водоем:

- ввести учет водопотребления и водоотведения на предприятиях, где он отсутствует;
- разделить поток производственных и хозяйственно-бытовых СВ, организовав приборный учет на крупных предприятиях, и учет водоотведения на основе расчета водного баланса на предприятиях малой мощности;
- ввести производственный и экоаналитический контроль, как оперативный, так и инспекционный;
- строительство или восстановление очистных сооружений: локальных – при сбросе в канализацию, на полную биологическую очистку – при сбросе в водоем.

Перед принятием решения об организации очистки СВ необходимо в лабораторных условиях или на уровне опытно-промышленных испытаний проработать схему очистки СВ. На этапе разработки технического задания необходимо:

- разделить СВ на хозяйственные, ливневые и производственные;
- уточнить часовой расход СВ для выбора производительности очистных сооружений;
- определить коэффициент неравномерности расхода сочных вод для расчета вместимости усреднителя или строительства резервных емкостей;

- набрать достаточный объем статистических данных для оценки состава и свойств СВ с целью выбора технологии очистки СВ;
- изучить способность СВ к биоразложению для уточнения технологии биологической очистки;
- проработать вопрос о способах утилизации осадков/отходов, образующихся на участке/сооружениях очистки СВ.

Необходимо отдельно остановиться на выделении потока производственных СВ. Поток производственных СВ – это самый загрязненный поток на предприятии, характеризующийся высокими затратами на очистку и физико-химическую, и биологическую. Кроме того на большинстве предприятий России в канализацию сбрасывается сыворотка – ценнейшее сырье для расширения ассортимента молочного производства. Это высокозагрязненный поток: объем может составлять 10 % и более от общего производственного стока. ХПК сыворотки – около 50000-70000 мг/дм<sup>3</sup> при общем уровне ХПК сточных вод в среднем за сутки 1000-10000 мг/дм<sup>3</sup> в зависимости от ассортимента выпускаемой продукции и уровня организации процесса промывки и стерилизации оборудования

Хозяйственно-бытовые СВ – легкобиоразлагаемые, имеющие соотношение БПК<sub>5</sub> к ХПК 0,5, по сравнению с производственными – это низкоконцентрированные СВ. Основные характеристики хозяйственно-бытовых СВ приведены в таблице 11.

По нормам СНиП 2.04.01-85 «Внутренний водопровод и канализация» на одного работающего закладывается 25 т/сутки. На одну душевую лейку – 500 л/смену. Так как по нормам СанПиН технологический персонал обязан мыться до и после работы, то есть два раза в смену, то для молокоперерабатывающего предприятия эту норму необходимо увеличить в два раза, то есть 1000 л/смену – 1м<sup>3</sup>/смену. Кроме того в период санобработки персонала сброс СВ из душевых может вызвать гидравлический толчок в системе очистных сооружений при совместном водоотведении. Залповое увеличение сброса необходимо будет учитывать при проектировании усреднителя: увеличивать объем усреднителя, что повлечет увеличение затрат на строительство и эксплуатацию сооружений. Кроме того увеличатся энергозатраты на увеличение системы аэрации.

Таблица 11 Усредненные характеристики качества бытового стока, отводимого абонентами жилищного фонда населенных пунктов

№	Перечень загрязняющих веществ	Концентрация, мг/л
1	Взвешенные вещества	110
2	БПК полн.	180
3	ХПК	250
4	Жиры	40
5	Азот аммонийный	18
6	Сухой остаток	300
7	Нефтепродукты	1,0
8	СПАВ (анионные)	2,5
9	Алюминий	0,5
10	Фосфор фосфатов	2,0

Поэтому целесообразно хозяйственно-бытовые сточные воды при существовании городской/поселковой канализации выделять в отдельный поток и сбрасывать без очистки.

Если сброс от предприятия идет непосредственно в водоем, то хозяйственно-бытовые СВ после механической очистки на отдельной линии и обеззараживания должны поступать на биологическую очистку вместе с производственными сточными водами.

### 3.3 Характеристика СВ

Основными показателями качества СВ являются ХПК, БПК, ВВ и другие компоненты, характерные для конкретного производства. Так для СВ молочных предприятий важными показателями являются фосфор, азот общий (азот

аммонийный, нитраты, нитриты), жиры.

Комплексным показателем является ХПК, а БПК характеризует степень биоразлагаемости загрязнений СВ.

На основе анализа компонентов СВ разрабатывают технологические схемы их очистки.

Анализ ХПК основывается на окислении в кислой среде при нагревании. Окисление бихроматом калия является более полным, окисляются даже некоторые неорганические вещества ( $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ). Аммиак и ионы аммония, образующиеся при окислении органического азота, не окисляются. Некоторые азотсодержащие вещества, такие как триметиламин, циклические соединения азота, такие как пиридин, также не окисляются при анализе ХПК. Показатель ХПК в натуральной пробе, вполне позволяет оценить содержание органического вещества в СВх, возможно, в диапазоне 90-95% теоретического потребления кислорода, необходимого для полного окисления всех присутствующих органических веществ.

Анализ ХПК проводится сравнительно быстро - около 2-х часов, а получаемые данные пригодны для расчета массового баланса на очистных сооружениях.

Для выбора схемы очистки сточных вод необходимо знать биоразлагаемость загрязнений, поступающих на очистные сооружения. Поэтому первым этапом был отработан метод оценки биоразлагаемости сточных вод.

#### 3.4 Отработка методики определения биоразлагаемости СВ

Отработка методик исследований проводилась в лаборатории по контролю за сточными водами управления производства БО АО «Архангельский ЦБК». Порядок действий и полученные результаты приведены в таблице 12. Методику отработывали на СВ, приходящей на сооружения БО АЦБК.

Таблица 12 Алгоритм определения фракций ХПК

№ пп	Фракция ХПК	Метод определения	Промышленные СВ
1	ХПК общее (натуральная проба). Определяется до 96% всей присутствующей органики	Общепринятый. Взболтанная проба.	830
2	Растворенные органические	При подготовке пробы	370

	вещества	при фильтровании удаляются ВВ. Зависит от фильтра: - белая лента: растворенные вещества и в виде коллоидов; - синяя лента 0,45-16 мкм: истинно растворенные вещества.	
3	ХПК растворенных биологически инертных органических веществ	Фильтрованная проба + АИ + глюкоза (в первые дни для адаптации АИ). Производится аэрация в течении 20 дней. Определяется остаточная концентрация ХПК в фильтрованной пробе.	230
4	ХПК легкоразлагаемых органических веществ	БПК определяется на 1, 2, 3, 4, 5... день. Если до 3-го дня нет потребления, то легкого ХПК нет.	290
5	ХПК продуктов ферментации, очень легко разлагаемые вещества	В первичные отстойники добавляют ил.	340
6	Жесткое ХПК (растворенные инертные вещества)	Не окисляются за 60 суток	Физико-химическая очистка
7	ВВВВ окисляемые		250
8	ВВВВ неокисляемые		210
9	Токсичные вещества	Смотрят по состоянию АИ и эффективности очистки в предыдущие периоды.	

В экспериментах использовались:

-СВ, поступающие на сооружения ПБО;

-иловая смесь, циркулирующая на сооружениях БО.

Точки отбора СВ:

Т.1- поток после усреднителя;

Т.2- поток после биореактора;

Т.3- поток после вторичных отстойников.

Точка отбора иловой смеси:

Т.4- 1 коридор аэротенка № 3.

Точки отбора проб представлены на рис 2

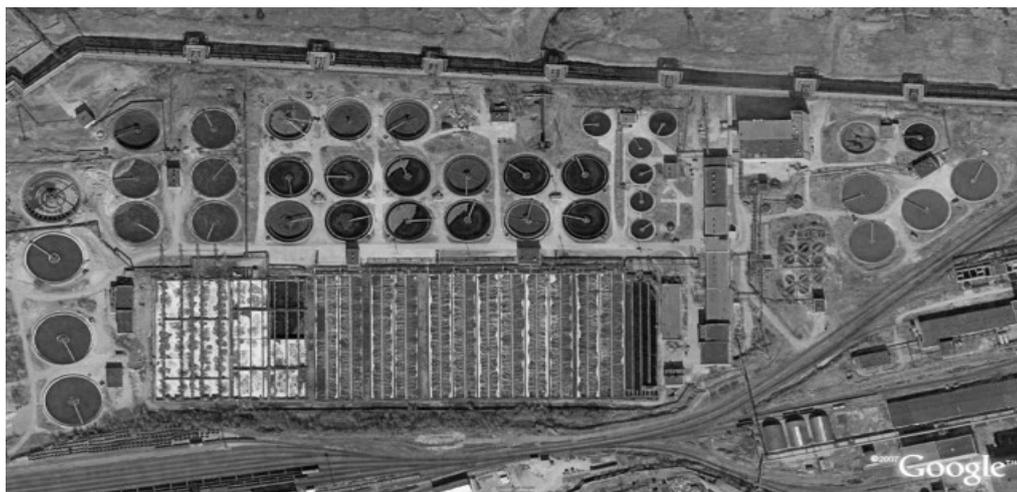


Рисунок 2 Схема сооружений БО на АО «АЦБК»

### 3.4.1 Определение общего ХПК (химическое потребление кислорода) для СВ

Общее количество кислорода, необходимое для разложения всех (трудно и легко окисляющихся) органических и неорганических соединений, присутствующих в исследуемой воде, называется химическим потреблением кислорода (ХПК), измеряется в  $\text{мг O}_2/\text{дм}^3$ . Химическое потребление кислорода иначе называют бихроматной окисляемостью.

В зависимости от степени загрязнения вода содержит определенное количество органических соединений, окисляющихся сильными окислителями.

Бихроматная окисляемость характеризует общее содержание в воде органических и неорганических восстановителей, разлагающихся сильными окислителями.

Содержание в воде растворимых неорганических соединений определяется методами аналитического титрования с достаточной степенью точности.

Многообразие органических загрязнителей, которые могут присутствовать в воде, трудоемкость методов анализа и возможность взаимного мешающего влияния на результат не позволяет достоверно определить компонентный состав загрязняющих веществ в исследуемой воде. Для определения содержания органических веществ в анализируемой воде вычисляют так называемую «окисляемость с поправкой». «Окисляемость с поправкой» - кислородный эквивалент только органических окисляющихся веществ, которую находят вычи-

танием из общей окисляемости величин кислородных эквивалентов присутствующих в воде нитратов, сульфитов, сульфидов, железа  $Fe^{2+}$  и т.д.

Величина бихроматной окисляемости для чистых поверхностных вод не превышает 50 мг  $O_2/дм^3$ , обусловлена главным образом наличием в ней растворенных гумусовых соединений. Для СВ ХПК изменяется в широких пределах.

Определение ХПК производят арбитражным методом, который заключается в длительном разложении загрязнений в присутствии сильных окислителей. Метод требует довольно продолжительного времени и мало удобен при массовом анализе проб. Экспресс-метод заключается в кратковременном кипячении пробы воды в присутствии сильного окислителя, катализатора в кислой среде, легко воспроизводим и достаточно точен, удобен для выполнения массовых анализов. Кроме того, ХПК является оценочным показателем качества воды и не нормируется в руководящих документах, поэтому для оперативного определения степени загрязнения СВ рекомендуется экспресс-метод.

Опыт по определению общего ХПК проводили три дня по данной методике арбитражным методом со сточной водой, отобранной в точках отбора (Т.1, Т.2, Т.3). Результаты представлены в таблице 13.

Таблица 13 Определение концентрации ХПК по ступеням БО

Точка отбора	Концентрация ХПК, мг $O/дм^3$		
	1 день	2 день	3 день
Т.1	618	634	597
Т.2	514	532	506
Т.3	139	150	127

#### 3.4.2 Определение растворенных органических веществ

Биохимическим потреблением кислорода (БПК) называют количество кислорода, выраженное в миллиграммах, необходимое для окисления находящихся в 1  $дм^3$  сточной воды органических веществ в аэробных условиях в результате биохимических процессов. Определяют суточное (БПК<sub>5</sub>; БПК<sub>20</sub>) и полное биохимическое потребление кислорода БПК<sub>полн</sub> СВ до появления нитритов в количестве 0,1 мг/ $дм^3$ .

Опыт по определению растворенных органических веществ проводили по

данной методике в течение 20 дней. Результаты представлены в таблице 14.

Таблица 14 Изучение динамики изменения концентрации БПК в очищенных СВ

День	V, см <sup>3</sup> объем тиосульфата проба	Концентрация кислорода. мг О <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	V, см <sup>3</sup> объем тиосульфата разб. воды	Концентрация кислорода, мг О <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	БПК, мг О <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>
0	2,55	6,27	2,63	6,47	
2	1,77	4,35	2,61	6,41	1,86
5	1,54	3,79	2,60	6,39	2,40
7	1,34	3,30	2,57	6,31	3,13
10	1,41	3,47	2,55	6,26	3,01
15	1,28	3,15	2,53	6,21	3,38
20	1,14	2,80	2,50	6,15	3,79

Уменьшение содержания кислорода за определенный период инкубации в темном месте, при контрольной температуре, в полностью заполненной и герметически закрытой пробкой склянке, обусловлено, главным образом, протекающими в аэробных условиях бактериальными биохимическими процессами, которые приводят к минерализации органического вещества.

Поставленный эксперимент показал, что при выборе эффективной технологии можно еще глубже очистить СВ.

### 3.4.3 Определение ХПК как основного показателя биоразлагаемости СВ

Опыт для определения ХПК продуктов ферментации проводили в аэробных условиях в контакте сточной воды с активным илом при постоянном перемешивании в течение двух часов.

До начала испытаний в сточной воде измеряли ХПК фильтрованной пробы. Опыт проводили в двухлитровом сосуде. В сосуд наливали 1 дм<sup>3</sup> сточной воды, отобранной в точке отбора (Т.1). К исследуемой сточной воде добавляли АИ.

Иловую смесь отбирали на сооружениях БО в объеме 1 дм<sup>3</sup> в первом

коридоре аэротенка №3 (Т.4). В лаборатории определяли ее концентрацию и отстаивали в течении двух часов, после чего надильовую жидкость сливали с помощью сифона. Концентрация иловой смеси составила:  $C=3,74 \text{ г/дм}^3$ , то есть в  $1 \text{ дм}^3$  иловой смеси содержится  $3,74 \text{ г}$  абсолютно сухого ила. Чтобы получить  $2 \text{ г}$  абсолютно сухого ила, надо взять  $0,53 \text{ дм}^3$  иловой смеси.

$$X = \frac{1 \cdot 2}{3,74} = 0,53.$$

В сосуд, в котором проводили опыт, добавляли сгущенный АИ, чтобы концентрация АИ составляла  $2 \text{ г/дм}^3$  по сухому веществу. Смесь перемешивали с помощью перемешивающего устройства ПЭ-8100. Измеряли ХПК в фильтрованной пробе через каждые 30 минут. Результаты заносим в таблицу 15.

Таблица 15 Изменение ХПК

Время определения	ХПК, мг О/дм <sup>3</sup>
До начала испытаний	734
Через 30 минут	489
Через 1 час	347
Через 1 час 30 минут	314
Через 2 часа	310

### 3.5 Исследование состава СВ молокоперерабатывающего предприятия

Для более полного изучения вопроса проблемы очистки СВ, провели исследование состава СВ молокозавода.

В течение месяца в пробах отобранной воды определяли показатели: ХПК, БПК, ВВ. В среднесуточной пробе дополнительно определили показатели: азот аммонийный, фосфор, нитриты и нитраты. Результаты представлены в таблицах 16 и 17.

Таблица 16 Концентрация загрязнений в СВ молокоперерабатывающего предприятия, мг/дм<sup>3</sup>

№ пп	Дата	Время отбора	ВВ	+	-	ХПК		+	-	ХПК	БПК <sub>5</sub>	+	-
						экспресс	взболт.						
1	19 янв.	9-30	124,4	12		5720	770	5275					
2		13-05	99,9	10		4590	489	2395					

3		15-00	42,2	8,4		5985	703	4060	830	75
4		16-15	43,4	8,7		5270	734	5210		
5	23 января.	10-00	298	30	1246	1130	145	740	680	61
6		15-25	664	66	7440	10160	1250	9170	1520	137
7	24 января.	10-05	528	53		3975	556		820	74
8		11-45	4082	408		15960	2234		7030	633
9		15-40	1212	121		12150	1700		4510	406
10	25 января.	8-43	350	35		2492	349		460	41
11		11-45	268	27		2511	352		520	47
12		14-20	248	25		2418	338		520	50
13		16-07	1118	123		18220	2550		5120	461
14	29 января.	8-43	178	18	1880	2740	323		460	41
15		15-48	352	35	6392	9840	1136		2460	221
16	31 января.	9-00	537	54	3990	3950	556		480	43
17		11-45	724	72	6270	10430	1169			
18		15-05	276	28	3800	3590	517		1725	155
19		16-05	1118	112	18050	11350	2058			
20	01фев.	9-15	700	70		6140	860		3240	292
21		11-25	387	39		8560	1198		3570	321
22		14-20	1640	164		5580	781		2925	263
23		16-10	1140	114		21380	2993			
24	05фев.	12-00	1258	126	2289	12000	1000			
25		14-05	590	59	1940	4520	452		4090	368
26		16-00	934	93	1810	2640	312		3935	354
27	08фев.	12-50	1034	103	2800	11600	100		4090	368

							8			
28		15-00	690	69	3600	7340	766		3935	354
29	13фев.	9-40	452	45	2688	5620	582		3455	311
30		12-30	1288	129	5760	16560	156 2		4090	368
31		15-40	1390	139	3264	9960	926		4120	371

Данные таблицы 16 представлены на рисунке 3. На рисунке отслеживаются пики концентрации загрязняющих веществ в виде ХПК и ВВ. Явно прослеживается не стабильность сброса СВ в течение суток, что подтверждает на примере конкретного исследования информацию, изложенную в разделе 3.3 о неравномерности сброса СВ молокоперерабатывающего предприятия.

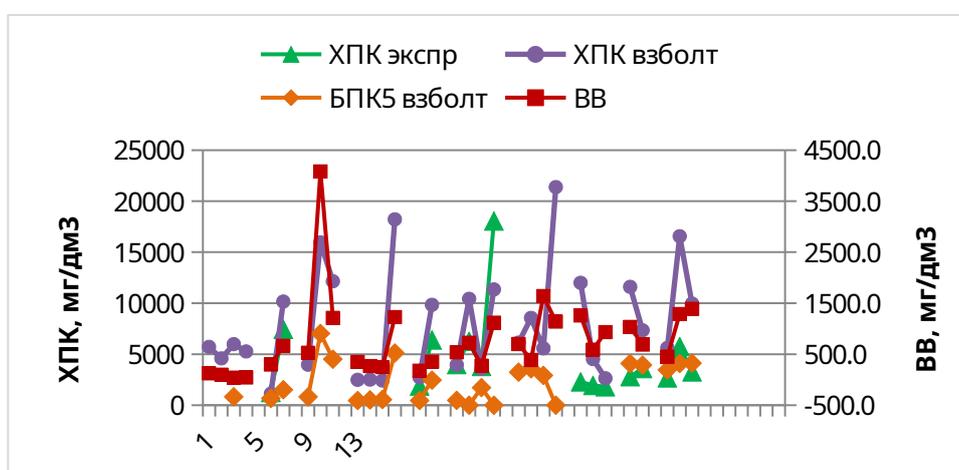


Рисунок 3 Характеристика СВ

Для выбора технологии и определения нагрузки на очистные сооружения необходимо знать основные показатели качества СВ. Показатели, определенные в среднесуточной пробе, представлены в таблице 17.

Таблица 17 Характеристика среднесуточной пробы СВ при сбросе сыворотки в общую канализацию

Параметры	Концентрация загрязнений, мг/дм <sup>3</sup>
ХПК взб. экспресс-метод	3040
ХПК фил. экспресс-метод	1520
ХПК взб. арбитраж	10440
ХПК фил. арбитраж	3740
ВВ	3212
БПК <sub>5</sub>	3895
Азот аммонийный	10,3
Фосфор фосфатный	19,84
Азот нитритный	5,07
Азот нитратный	119

## 3.6 Отработка физико-химических методов очистки СВ в лабораторных условиях

### 3.6.1 Отработка метода коагуляции

Метод коагуляции играет важную роль в процессе очистки СВ и предназначен для удаления взвешенных коллоидных частиц, способных придавать воде мутность. Для коагуляции используют специальные химические реагенты – коагулянты, которые в определенных дозах добавляют в неочищенную воду. В качестве коагулянта будем использовать сульфат алюминия. Дозу коагулянта, а также выбор флокулянта и его дозу, будем устанавливать экспериментально.

К числу факторов, оказывающих влияние на процесс коагуляции, относятся выбор коагулянтов и флокулянтов, их дозы, значения рН воды до и после введения реагентов, ее температура и др.

В качестве исследуемой воды использовали сточную воду молокоперерабатывающего предприятия. Эксперимент проводили при комнатной температуре, обеспечивающей достаточно высокую скорость физико-химической и биологической очистки СВ. .

Исследование процесса флокуляции проводили на СВ с концентрацией ХПК 1616 мг/дм<sup>3</sup>. Концентрация коагулянта сернокислого алюминия – глинозема, составила 7 % по Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, концентрация флокулянтов – 1 г/дм<sup>3</sup> или 0,1 %.

#### 3.6.1.1 Тестирование флокулянтов

На первом этапе опыты проводили без подщелачивания реакционной смеси (вода–коагулянт–флокулянт). Номера и серии флокулянтов зашифрованы, так как представляют коммерческую тайну. Раствор флокулянта готовили следующим образом. Перемешивание проводили на магнитной мешалке. В емкости (стаканчик) вместимостью 100 см<sup>3</sup> взвешивали 0,1 г порошкообразного флокулянта; добавляли этиловый спирт 96 % для смачивания порошка и приливали 100 см<sup>3</sup> водопроводной воды. Растворение происходило при постоянном перемешивании около 700 об/мин. в течение 40-60 минут до полного растворения продукта. При перемешивании не допустимо вовлечение воздуха в раствор флокулянта.

При исследовании анионного флокулянта А1 в 4-е мерных цилиндра емкостью 100 см<sup>3</sup> наливали исследуемую воду до 100 мл, затем в цилиндры

добавляли последовательно 2, 3, 4, 5 см<sup>3</sup> раствора сульфата алюминия концентрацией 7,0 %.

Содержимое во всех цилиндрах смешивали медленным перемешиванием палочкой в течение 15-20 секунд для инициирования коагуляции. В период разделения реакционной смеси каждые 3-5 минут пробу медленно перемешивали той же палочкой. Затем в каждый цилиндр добавляли флокулянт по 1 см<sup>3</sup> в каждый цилиндр, и тоже перемешивали медленно палочкой в течение 3-5 минут и оставляем для завершения процесса коагуляции. Сразу после добавления реагентов и после 30 минут отстаивания не наблюдалось никаких видимых изменений.

Затем довели дозу коагулянта в каждом цилиндре до 15 см<sup>3</sup>, а довели дозу флокулянта в каждом цилиндре до 3 см<sup>3</sup>. Результат наблюдений не изменился.

При исследовании анионного флокулянта А2 в 9 мерных цилиндрах емкостью 100 см<sup>3</sup> наливали исследуемую воду до метки, затем в цилиндры добавляем различное количество миллилитров раствора сульфата алюминия из расчета получения различных его доз в диапазоне, охватывающем предполагаемую оптимальную дозу.

Содержимое во всех цилиндрах перемешивали быстрым вращением палочки в течение 15-20 секунд, не разбивая хлопков. Затем в течение 3-5 минут пробу медленно перемешивали также палочкой. Затем в каждый цилиндр добавляли исследуемый флокулянт из расчета получения различных его доз, проводили ту же процедуру перемешивания, наблюдая за процессами образования хлопьев и их осаждением. Через 30 минут из каждого цилиндра отбирали из верхнего слоя пробу воды, фильтровали через обеззоленный фильтр «синяя лента» и определяли содержание в фильтрованной пробе концентрацию ХПК и рН. Результаты исследования эффективности работы анионных флокулянтов представлены в таблице 18.

В ходе эксперимента было показано: при введении в сточную воду флокулянтов помимо коагулянтов улучшается процесс осаждения взвеси.

В данном исследовании изменяли дозировку и соотношение коагулянт – флокулянт. при увеличении расхода коагулянт-флокулянт эффективность коагуляции увеличивается. Но максимальная эффективность 33,9 % получена на

минимальной дозировке обоих реагентов, поэтому следующие серии проводили в сторону снижения расхода коагулянта и флокулянта.

Наблюдая за процессами образования хлопьев и осаждения при введении различных флокулянтов, выбираем для дальнейшего исследования флокулянт А2, так как при его использовании образуются крупные быстрооседающие хлопья и он проявил более высокую эффективность даже без корректировки рН при подщелачивании.

Таблица 18 – Тестирование коагулянта и флокулянта А2

№ опыта	Дозировка коагулянта, см <sup>3</sup> /100см <sup>3</sup>	Дозировка флокулянта, см <sup>3</sup> /100см <sup>3</sup>	ХПК, мгО /дм <sup>3</sup>	Эффективность удаления ХПК, %	рН
1	5	1	1068	33,9	4
2	10	1	1224	24,3	4
3	15	1	1421	12,1	4
4	5	2	1258	22,2	4
5	10	2	1168	27,7	4
6	15	2	1184	26,7	4
7	10	4	1108	31,4	4
8	15	4	1070	33,8	4
9	20	4	1142	29,3	4

Таким же образом испытывали серию катионных флокулянтов, но уже с подщелачиванием. Выбрали наиболее активный, который проявил эффективность уже на низких значениях рН.

### 3.6.1.2 Подбор дозировки флокулянта

Дозировку реагентов проводили по схеме, представленной в таблице 19.

Таблица 19 План эксперимента по изучению процесса коагуляции-флокуляции СВ

№ опыта	Коагулянт		Флокулянт	
	1	+	5 см <sup>3</sup>	-

2	–	2 см <sup>3</sup>	+	1,0 см <sup>3</sup>
3	+	5 см <sup>3</sup>	–	0,5 см <sup>3</sup>
4	–	2 см <sup>3</sup>	+	1,0 см <sup>3</sup>

Для исследования в 8 мерных цилиндров емкостью 100 см<sup>3</sup> наливали исследуемую воду до метки, затем в цилиндры добавляли различное количество миллилитров раствора сульфата алюминия: максимальное 5 см<sup>3</sup> и минимальное 2 см<sup>3</sup> в соответствие с планом. Содержимое всех цилиндров смешиваем палочкой в течение 3 минут. Затем в первые 4 цилиндра добавляем катионный флокулянт К1 с дозировками: минимальная 0,5 см<sup>3</sup> и максимальная 1 см<sup>3</sup> в соответствие с планом эксперимента. В оставшиеся 4 цилиндра добавляем анионный флокулянт А2 с дозировками: минимальная 0,5 см<sup>3</sup> и максимальная 1 см<sup>3</sup>. Содержимое всех цилиндров медленно перемешивали палочкой в течение 3-5 минут и наблюдали за процессами образования хлопьев.

Хлопьеобразование было слабым. при введении в воду сульфата алюминия щелочность воды в пробе снижалось, то есть требовалось подщелачивание. Поэтому для обеспечения удовлетворительного уровня щелочности добавляли в исследуемую воду 5 капель индикатора – фенолфталеина и подщелачиваем воду 33% раствором NaOH до появления розовой окраски.

После подщелачивания хлопьеобразование сразу стало интенсивным, стали образовываться крупные, быстро оседающие хлопья, надосадочная жидкость стала прозрачной. В цилиндрах, где была максимальная дозировка коагулянта хлопья оседали быстрее. Надосадочная жидкость прозрачной в цилиндрах, где минимальная доза коагулянта. Если сравнивать флокулянты, то надосадочная жидкость прозрачнее в цилиндрах с добавлением флокулянта А2, но осаждение происходило быстрее при введении катионного флокулянта..

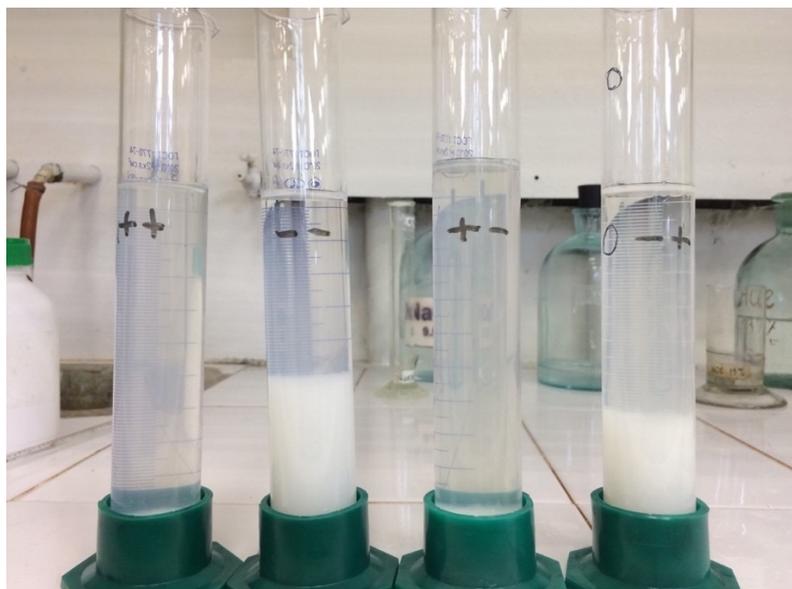


Рисунок 4 – Флокулянт К1 после первого подщелачивания

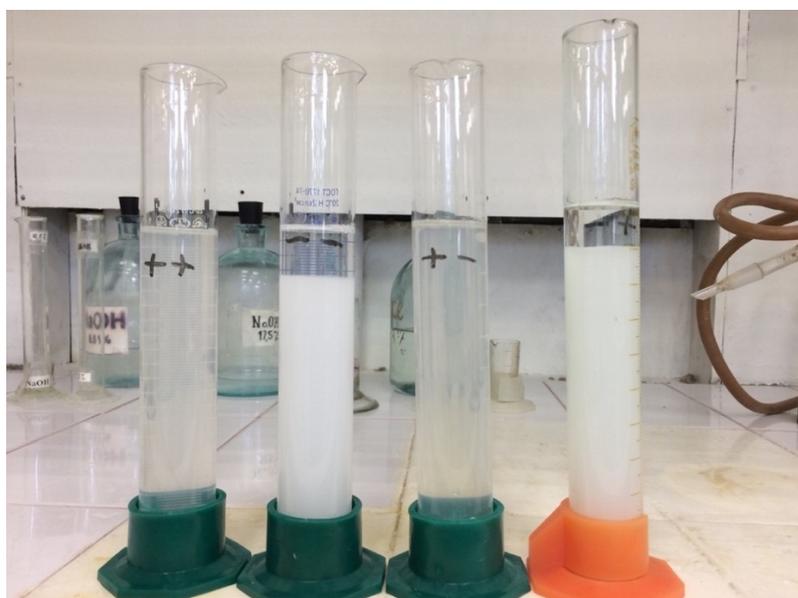


Рисунок 5 – Флокулянт А2 после первого подщелачивания

Определив pH полученных растворов с помощью индикаторной бумаги, взяли пробу воды для определения концентрации ХПК – определения эффективности коагуляции.

Затем в каждый цилиндр добавили еще 33% раствора NaOH по 2 см<sup>3</sup> и снова осторожно смешали палочкой. Оставили на 30 минут для отстаивания.

Затем определяли pH растворов с помощью индикаторной бумаги и отбирали пробу воды для определения концентрации ХПК.

Подщелачивание усилило эффективность осветления воды в цилиндрах с минимальной дозой коагулянта: прозрачность надосадочной жидкости улучшилась.

### 3.6.1.3 Исследование биокоагуляции СВ

На заключительной стадии эксперимента после проведения процесса химической коагуляции–флокуляции добавляли в каждый цилиндр по 10 см<sup>3</sup> активного ила, осторожно перемешав палочкой. Оставляли на 30 минут для отстаивания, после чего определяем pH растворов с помощью индикаторной бумаги. Отбирали пробу воды для определения концентрации ХПК.

Результаты представлены в таблицах 20 и 21.

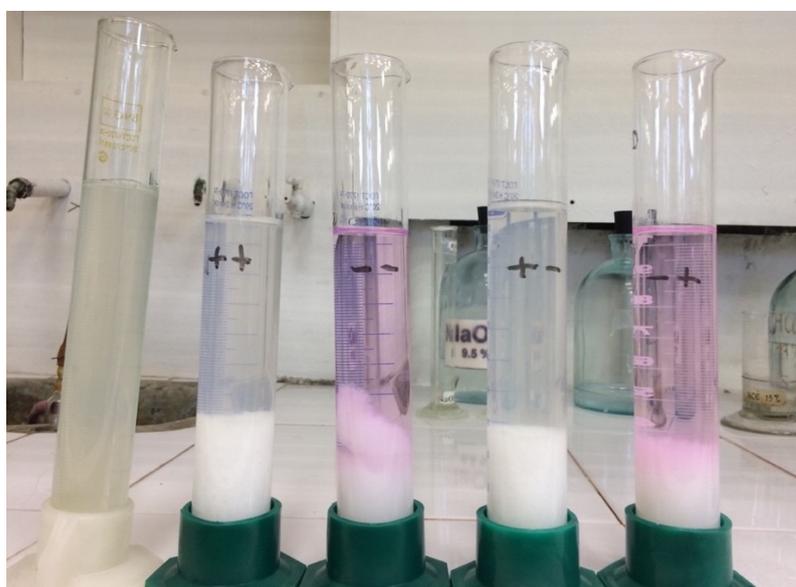


Рисунок 6 – Флокулянт К1 после второго подщелачивания

Таблица 20 Изменение ХПК при испытании флокулянта К1

№ Опыта	Дозировка	ХПК после подщелачивания, мгО/дм <sup>3</sup>	pH после подщелачивания	ХПК после введения ила, мгО/дм <sup>3</sup>	pH после введения ила
Исходная		1616		1616	
1	«+ +»	1672	5	1308	5
2	«- -»	1492	9	1484	9
3	«+ -»	1518	5	1408	5
4	«- +»	1488	8	1446	9

Таблица 21 Эффективность удаления ХПК при дозировке флокулянта К1

№ опыта	Дозировка	Эффективность при подщелачивании, %	Эффективность при введении ила, %
1	«+ +»		19,1
2	«- -»	7,7	8,2
3	«+ -»	6,1	12,9
4	«- +»	7,9	10,5

Из проведенных экспериментов видно, что при разных дозировках реагентов процесс коагуляции, - образование осадка. идет по-разному. Начинается хлопьеобразование при рН=5. При дозировке «+ +» и «+ \_» интенсифицируется осаждение (седиментация) хлопьев происходит быстрее и с флокулянтom № К1, и с флокулянтom № А2.

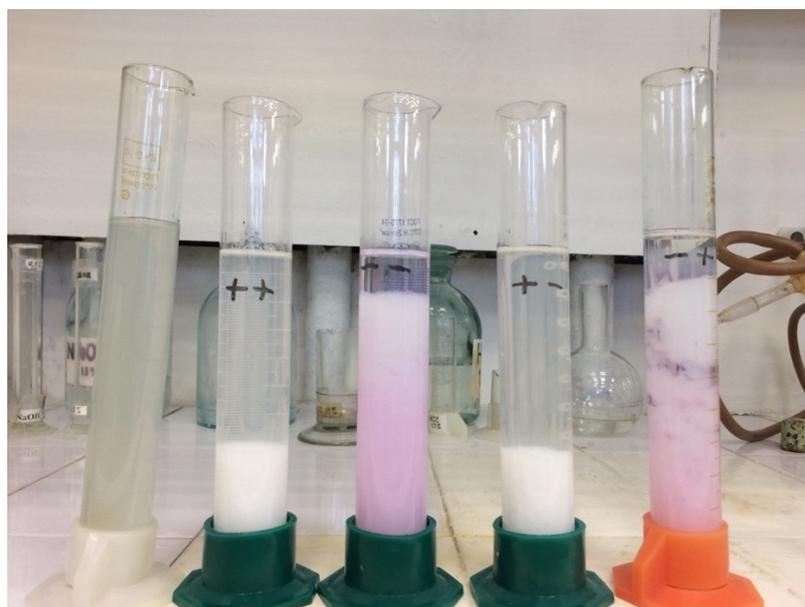


Рисунок 7 Работа флокулянта А2 после второго подщелачивания

При фильтровании заметили, что эти же образцы быстрее фильтруются через обеззоленный фильтр «синяя лента».

А при дозировке «- -» и «- +», то есть при минимальной дозировке коагулянта, надосадочная жидкость в цилиндрах намного прозрачней, чем в остальных образцах, и с флокулянтom К1, и с флокулянтom А2. То есть интенсивнее происходит осветление.

Таблица 22 Изменение ХПК при испытании флокулянта А2

№ опыта	Дозировка	ХПК после подщелачивания, мг/дм <sup>3</sup>	рН после подщелачивания	ХПК после введения ила, мг/дм <sup>3</sup>	рН после введения ила
Исходная		1616		1616	

1	«+ +»	1496	5	1312	5
2	«- -»	1408	8	1394	7
3	«+ -»	1544	5	1408	5
4	«- +»	1476	7	1342	6

После отстаивания растворов с активным илом в течение 30 минут наблюдается снижение ХПКв 2-3 раза и надосадочная жидкость становится еще прозрачней.

Таблица 23 Эффективность удаления ХПК при дозировке флокулянта А2

№ опыта	Дозировка	Эффективность при подщелачивании, %	Эффективность при введении ила, %
1	«+ +»	7,4	18,8
2	«- -»	12,9	13,7
3	«+ -»	4,5	12,9
4	«- +»	8,7	17,0

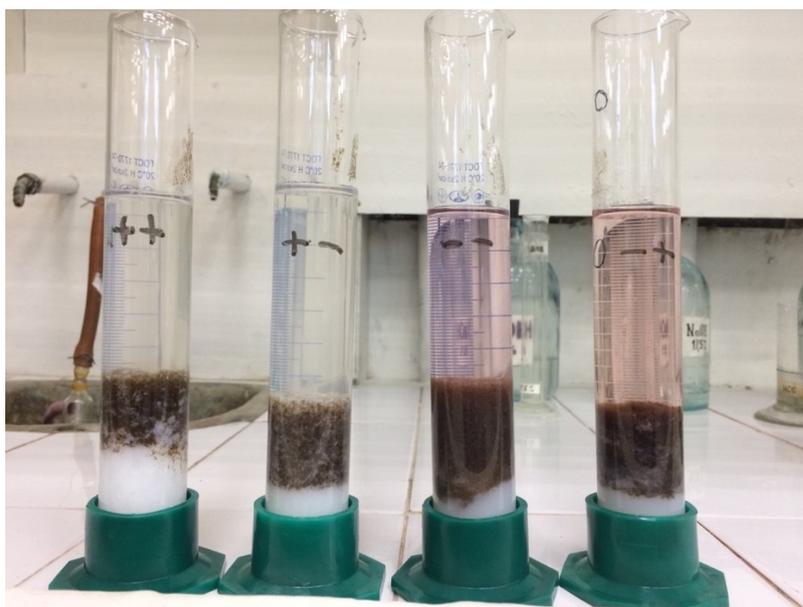


Рисунок 8 – работа флокулянта К1 после добавления активного ила

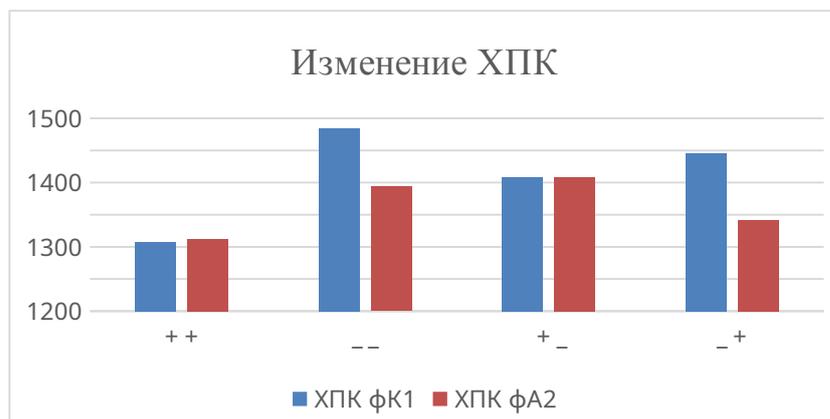


Рисунок 9 Изменение ХПК в зависимости от дозировки реагентов после подщелачивания

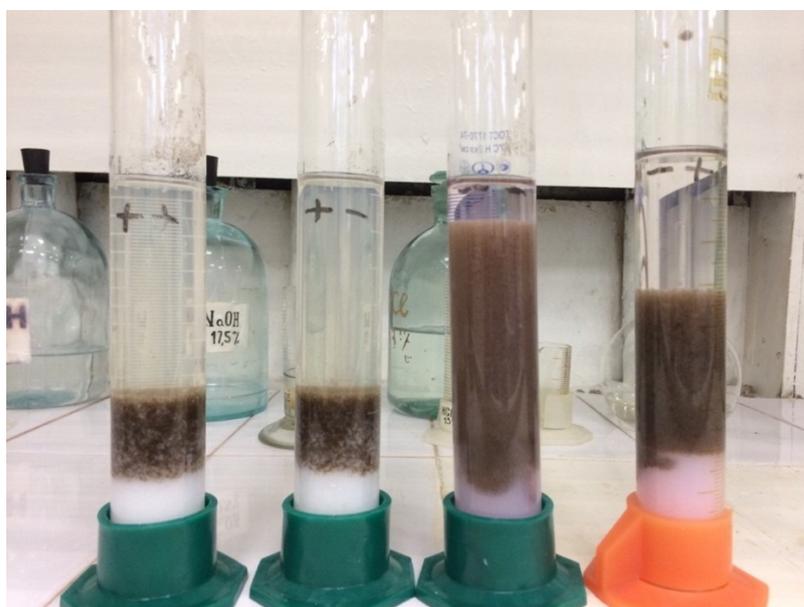


Рисунок 10 – Флокулянт А2 после добавления активного ила

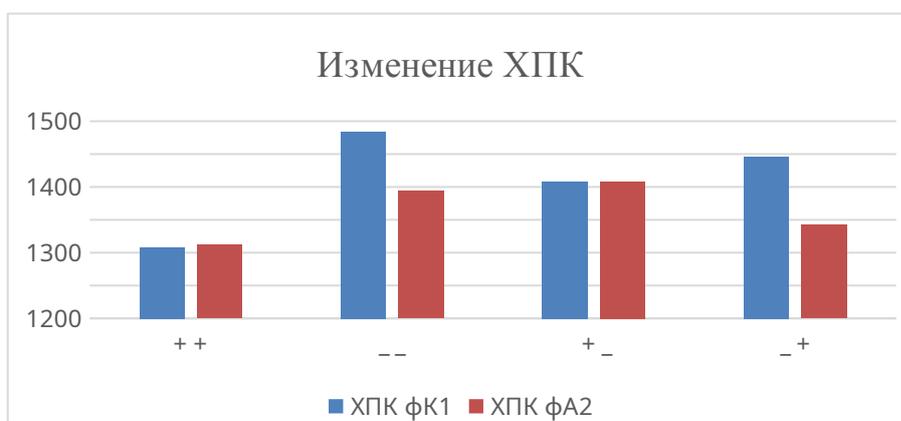


Рисунок 11 Изменение ХПК в зависимости от дозировки реагентов после добавления активного ила

Экспериментальным путем установили оптимальную дозу реагентов. Оптимальная доза вызывает образование крупных, быстро оседающих хлопьев, и не дает опалесценции воды, то есть удаление коллоидных соединений.

Оптимальной дозой реагентов считается та, которая дает заметную разницу в прозрачности очищенной воды по сравнению с меньшими дозами и небольшую разницу по сравнению с большими. Та, которая дает максимальную эффективность очистки по ХПК.

По виду образующегося осадка был сделан вывод о выборе флокулянтов для технологии осаждения и флокуляции, что подтверждено при консультации со специалистами в области физико-химической очистки. Флокулянт катионный К1 показывает наибольшую эффективность в процесса осаждения, а анионный А2 – в процессах флокуляции.

### 3.6.2 Отработка очистки СВ методом флотации

Флотация – наиболее эффективна из применяемых физико-химических методов для очистки СВ молочных предприятий. Процесс флотации протекает в 6-8 раз быстрее, чем отстаивание, и заканчивается в течение 15-30 минут, обеспечивая при этом высокую степень очистки.

Сцепление молекул или мицелл загрязнений с воздушными пузырьками в жидкости обуславливается избытком свободной поверхностной энергии на всех участвующих в процессе поверхностях раздела: вода, воздух и дисперсная частица. Одним из основных физико-химических факторов флотационного процесса является адсорбция. Поднимающийся вверх воздушный пузырек при прохождении через жидкость окружается молекулами или мицеллами загрязнений.

При непрерывной подаче воздуха на поверхности сточной воды образуется слой пены. При разрушении пены образуется флотоконденсат. В промышленных флотационных установках предусмотрена система сбора и удаления флотационной пены и последующего ее разрушения струями воды или пара. Эффект удаления загрязнений из сточной воды во флотаторе зависит от начальной концентрации загрязнений, интенсивности подачи воздуха и продолжительности флотации.

В процессе флотации происходит удаление суспензированных и эмульгированных загрязнений, а также частичное удаление растворенных веществ.

Для исследования процесса флотации была изготовлена и испытана лабораторная установка, в состав которой входят: два мерных цилиндра, объемом 1 дм<sup>3</sup>, 2 компрессора и 2 вентиля для регулировки воздуха. Собрали две параллельные лабораторные установки. В качестве рабочей жидкости использовали сточную воду с молочного производства. Концентрация загрязнений в этой воде составляет: ХПК = 1616 мг/дм<sup>3</sup>.

Для интенсификации флотационного процесса проводилось добавление реагентов перед флотацией, а именно коагулянта и флокулянта. После добавления каждого реагента производилось перемешивание.

Полученные растворы заливали в сосуд-флотатор. Во второй цилиндр добавляли АИ в количестве 30% от объема раствора. В оба цилиндра вводили трубки для подачи воздуха, соединенные с воздушными компрессорами. Включали компрессор и с этого момента следили за образованием пены.

Флотация заканчивалась, когда процесс пенообразования заметно снижался или прекращался. По окончании процесса флотации определяли ХПК в очищенной воде. Определяли эффективность осветления СВ. Через 30 минут после начала процесса флотации отмечали: визуально вода после флотации с использованием реагентов значительно светлее, чем исходная вода. Результаты исследования приведены в таблице 24.

Таблица 24 Эффективность очистки СВ методом флотации

Параметры	Сточная вода с реагентами		Сточная вода с реагентами и АИ	
	ХПК, мг/дм <sup>3</sup>	Эффективность, %	ХПК, мг/дм <sup>3</sup>	Эффективность, %
Исходная вода	1616		1616	
До флотации	1544	4,5	1458	9,8
После флотации	980	39,4	951	41,2

Таким образом, эффективность очистки сточных вод методом флотации выше, чем обычная физико-химическая очистка осаждением. Эффективность физико-химической очистки СВ по ХПК методом флотации 40 % - максимальное значение для всех видов СВ.

### 3.7 Отработка метода БО СВ в лабораторных условиях

Отработку метода проводили в аэробных условиях в контакте сточной воды с активным илом в течение 28 дней.

Эксперимент может быть завершен в любой день до 28 суток, если при этом выполняется условие снижения ХПК в фильтрованной пробе на 70%.

Вместо сточной воды с молоперерабатывающего предприятия использовали модельные растворы. В качестве модельного раствора № 1 использовали молоко, разбавленное дистиллированной водой в 5 раз.

До начала испытаний в модельном растворе измеряли ХПК в фильтрованной пробе.

Тест проводят в 500 см<sup>3</sup> цилиндрах, в которых имеются отверстия для подключения подачи воздуха. В цилиндры насыпали пластмассовый грузочный материал; объем загрузки составлял 30 % от объема цилиндра.

АИ отбирали на сооружениях БО на выходе из аэротенка в объеме 1 дм<sup>3</sup>. Затем его отстаивали не менее двух часов, после чего надильную жидкость декантировали (сливали при помощи сифона).

В цилиндры, в которых проводили тест, добавляли сгущенный АИ в расчете 2, 3, 4 г/дм<sup>3</sup> по сухому веществу.

Цилиндры с приготовленной смесью ила, загрузкой и модельными растворами инкубировали при слабом дневном свете. Смесью аэрировали с помощью аквариумного аэратора так, чтобы перемешивание было удовлетворительным, но не избыточным (взвешенные частицы не должны адсорбироваться на дне и стенках цилиндров, жидкость не должна выплескиваться).

Ежесуточно из каждого цилиндра брали пробу с илом, отстаивали в течении двух часов, сливали сифоном. Надильную воду фильтровали через обеззоленный фильтр «синяя лента» и определяли ХПК в фильтрованной пробе.

До начала эксперимента определяли концентрацию загрязнений в модельном растворе № 1. Результаты представлены в таблице 25.

Таблица 25 Характеристика модельного раствора № 1 (до начала эксперимента)

Параметры	Концентрация загрязнений
ХПК, мг/дм <sup>3</sup>	24500

БПК <sub>5</sub> , мг/дм <sup>3</sup>	20565
рН	3,0
Азот аммонийный, мг/дм <sup>3</sup>	10,2

Были составлены смеси:

образец № 1 – модельный раствор № 1 с концентрацией активного ила 2 г/дм<sup>3</sup>;

образец № 2 – модельный раствор № 1 с концентрацией активного ила 3 г/дм<sup>3</sup>;

образец №3 – модельный раствор №1 с концентрацией активного ила 4 г/дм<sup>3</sup>.

Исследование завершили на 11 день, так как эффективность очистки составила 99 %. Результаты представлены в таблице 26.

Таблица 26 Динамика изменения ХПК при БО для модельного раствора № 1.  
Концентрация ХПК, мг/дм<sup>3</sup>

Продолжительность, сутки	Образец №1, 2 г/дм <sup>3</sup>	Образец №2, 3 г/дм <sup>3</sup>	Образец №3, 4 г/дм <sup>3</sup>
1	11440	9880	4417
2	4940	4400	2200
3	2240	3310	922
4	1314	2470	702
5	1210	1050	630
6	1032	838	570
7	1048	925	378
8	787	956	270
9	734	945	213
10	608	771	211
11	570	625	205



Рисунок 12 Изменение ХПК при БО для модельного раствора №1

Из таблицы 26 и рисунка 12 хорошо видно, что метод БО является высокоэффективным для высококонцентрированных сточных вод молокоперерабатывающего завода с высоким коэффициентом биоразложения. Эффективность очистки образца №3 (концентрация активного ила 4 г/дм<sup>3</sup>), на

второй день исследования составила 83 %. При увеличении концентрации АИ эффективности БО возрастает, а ХПК снижается по сравнению с опытами с меньшей концентрацией АИ. Причина – нагрузка на АИ ниже чем в других случаях.

После 3 дней исследования провели микроскопирование активного ила (при увеличении x100) отобранных образцов модельного раствора №1,2,3. Результаты наблюдений в таблице 27.

Таблица 27 - Результаты микроскопирования

№ образца	Наблюдения
1	Хлопок плотный, грязный. В межхлопковом пространстве грязь. Простейшие: <i>Epistulis</i> эпистулис (мертвый).
2	Хлопок мелкий. Много палочек (молочных). Простейшие: центропуксис <i>Centropuxis</i> , аспидиска <i>Aspidisca</i> (живые).
3	Хлопок плотный, нитчатых мало. Много маленьких мелких кружочков (двигаются) похожи на дрожжи. Простейшие: аспидиска <i>Aspidisca</i> , эпистулис <i>Epistulis</i> , литонотус <i>Litonotys</i> , центропуксис <i>Centropuxis</i> , эуглифа <i>Euglipha</i> (все живые).

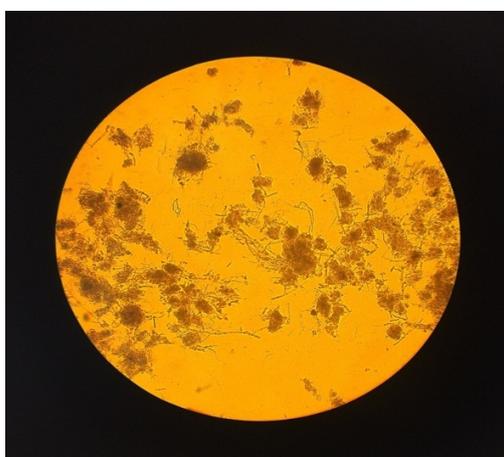


Рисунок 13 – Микроскопирование образца № 2

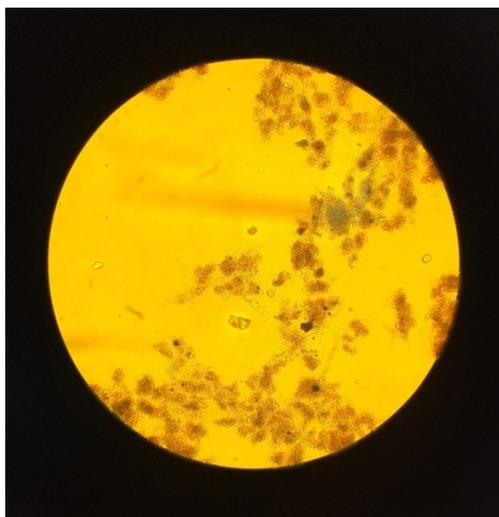


Рисунок 14 – Микроскопирование образца № 3



Рисунок 15 – Микроскопирование образца № 1

После завершения эксперимента определяем концентрации загрязнений модельного раствора № 1 в образцах № 1, 2, 3. Результаты представлены в таблице 28.

Таблица 28 – Показатели очищенной воды при испытании модельного раствора № 1

Параметры	Образец № 1	Образец № 2	Образец № 3
ХПК, мг/дм <sup>3</sup>	570	625	211
БПК <sub>5</sub> , мг/дм <sup>3</sup>	17	44	5,6
рН	6,8	6,9	7,0
Азот аммонийный, мг/дм <sup>3</sup>	1,0	0,5	0,5
Нитраты, мг/дм <sup>3</sup>	250	10	9,8

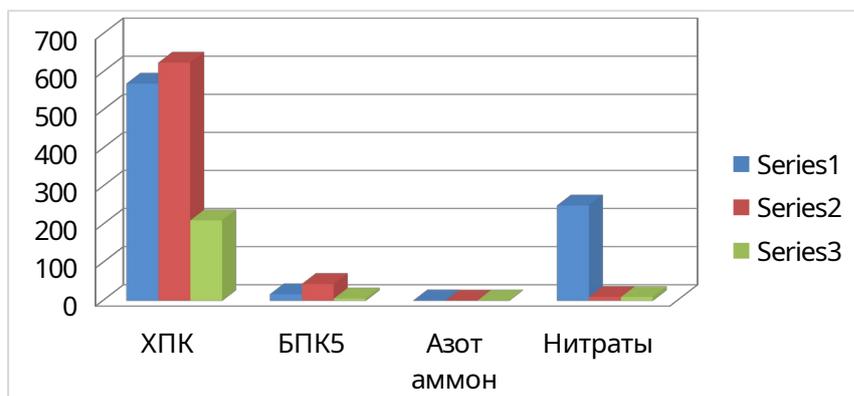


Рисунок 16 Показатели очищенной воды модельного раствора №1

Соотношение БПК–ХПК, равное 0,03, показывает, что очистка прошла полностью, причем отмечается высокая эффективность по азоту аммонийному.

В качестве модельного раствора № 2 используем молочную сыворотку, разбавленную дистиллированной водой в 10 раз.

До начала испытаний в модельном растворе измеряли ХПК в фильтрованной пробе.

Тест проводили в 500 см<sup>3</sup> цилиндрах, в которых имеются отверстия для подачи воздуха. В цилиндры насыпали пластмассовый грузочный материал, составляющий 30% от объема цилиндра.

АИ отбирали на сооружениях БО на выходе из аэротенка в объеме 1 дм<sup>3</sup>. Затем его отстаивали не менее двух часов, после чего надлившую жидкость сливают при помощи сифона.

В цилиндры, в которых проводили тест, добавляют сгущенный АИ в расчете 2, 3, 4 г/дм<sup>3</sup> по сухому веществу.

Цилиндры с приготовленной смесью ила, загрузкой и модельными растворами инкубировали при слабом дневном свете. Смесью аэрировали с помощью аквариумного аэратора так, чтобы перемешивание было удовлетворительным, но не избыточным (взвешенные частицы не должны адсорбироваться на дне и стенках цилиндров, жидкость не должна выплескиваться).

Ежесуточно из каждого цилиндра брали пробу с илом, отстаивали в течении двух часов, сливали сифоном. Надлившую воду фильтровали через обеззоленный фильтр «синяя лента» и определяли ХПК в фильтрованной пробе.

До начала эксперимента определяли концентрации загрязнений в модельном растворе №2. Результаты представлены в таблице 29.

Таблица 29 Характеристика модельного раствора № 2 (до начала эксперимента)

Параметры	Концентрация загрязнений
ХПК, мг/дм <sup>3</sup>	6820
БПК <sub>5</sub> , мг/дм <sup>3</sup>	3525
рН	3,2
Азот аммонийный, мг/дм <sup>3</sup>	5,6

Были составлены смеси:

образец № 1 – модельный раствор № 2 с концентрацией активного ила 2 г/дм<sup>3</sup>;

образец № 2 – модельный раствор № 2 с концентрацией активного ила 3 г/дм<sup>3</sup>;

образец №3 – модельный раствор № 2 с концентрацией активного ила 4 г/дм<sup>3</sup>

Исследование завершили на 9 день, так как эффективность очистки составила 98 %. Результаты представлены в таблицу 30.

Таблица 30 Динамика изменения ХПК при БО для модельного раствора № 2. Концентрация ХПК, мг/дм<sup>3</sup>

День опыта	Образец №1	Образец №2	Образец №3
1	4160	2700	1050
2	2060	1990	808
3	2056	1800	642
4	1838	1064	390
5	1448	704	259
6	1320	602	196
7	1258	412	150
8	850	381	143
9	736	368	138

Из таблицы 30 и рисунка 17 хорошо видно, что наиболее высокая эффективность очистки наблюдалась у образца № 3. Эффективность очистки образца № 3 (концентрация активного ила 4 г/дм<sup>3</sup>) на второй день исследования составила 85 %.



Рисунок 17 Изменение ХПК модельного раствора №2

После завершения эксперимента определяем концентрации загрязнений модельного раствора №2 в образцах №1,2,3. Результаты представлены в таблице 31 и рисунке 18.

На 4 день исследования провели микроскопирование активного ила (при увеличении  $\times 10$ ) из модельного раствора № 3, так как он показал наибольшую эффективность по снятию ХПК, по сравнению с образцами № 1 и № 2.

Таблица 31 Показатели очищенной воды при испытании модельного раствора № 2

Параметры	Образец № 1	Образец № 2	Образец № 3
ХПК, мг/дм <sup>3</sup>	736	368	138
БПК <sub>5</sub> , мг/дм <sup>3</sup>	15,0	9,8	4,0
рН	6,5	6,2	7,0
Азот аммонийный, мг/дм <sup>3</sup>	1,0	0,6	0,5

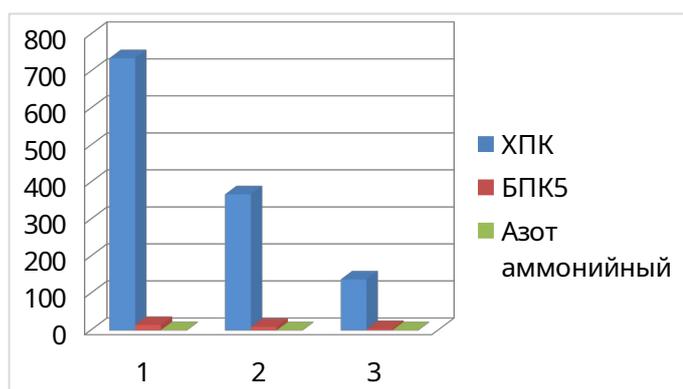


Рисунок 18 Показатели очищенной воды модельного раствора №2

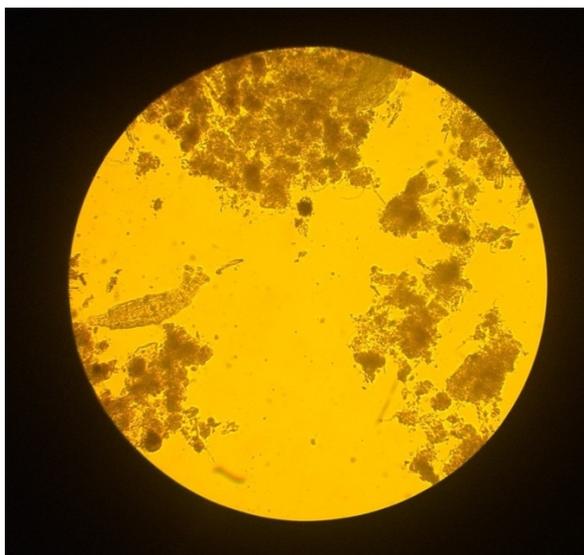


Рисунок 19 Микроскопирование образца №3: Коловратка

Наблюдения показали, что хлопок плотный, нитчатых мало. Из бактерий присутствуют: аспидиски *Aspidisca*, литонотус *Litonotys*, коловратка *Rotifera*, тихоходка *Tardigrada* (все живые). Наличие таких микроорганизмов свидетельствует о высокой степени очистки воды.

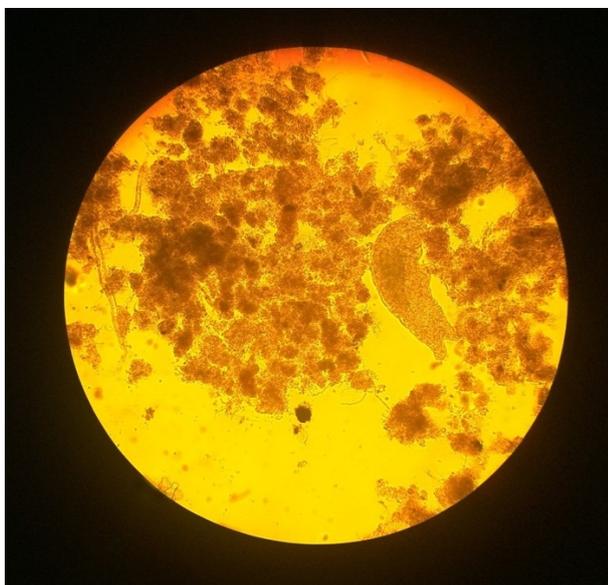


Рисунок 20 Микроскопирование образца №3: Тихоходка

## 4. ВЫБОР ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ

### 4.1 Источники образования сточных вод молочных предприятий.

На предприятиях молочной промышленности вода используется для помывки оборудования и трубопроводов, участвующих в технологическом процессе, а также тары (цистерн, фляг, бутылок и т.д.), мытья полов, панелей производственных помещений, охлаждения молока и молочных продуктов, для работы технологических и паросиловых установок. Помимо стоков, образующихся в результате технологических процессов, в канализацию сбрасываются и хозяйственно-бытовые СВ предприятий. Расход сточных вод, сбрасываемых предприятиями, составляет 80-85% от расхода потребляемой свежей воды.

В результате процессов переработки молока образуются технологические СВ, характеризующиеся высокой, более 1000 мг/дм<sup>3</sup>, загрязненностью биоразлагаемыми органическими веществами, прежде всего жирами, белками и углеводами. Загрязненность многократно возрастает в случае, если на предприятии не решена проблема утилизации отходов производства, прежде всего, сыворотки. Общая масса загрязнений сточных вод молочных предприятий оценивается в 400 тыс. т ежегодно.

Загрязненность данных стоков значительно превышает требования, предъявляемые к приему сточных вод в системы канализации населенных пунктов. Высокая концентрация сточных вод молочных производств, а также неравномерность их поступления приводят к перегрузке многих городских очистных сооружений и их неудовлетворительной работе. Серьезные проблемы имеют место и непосредственно на очистных сооружениях предприятий молочной промышленности, осуществляющих как сброс очищенных вод в водоемы, так и предочистку стоков со сбросом в канализацию.

Оборотное использование воды на молочных предприятиях возможно только для использования холодильных установок, вакуум-аппаратов и другого оборудования, где вода не контактирует с продукцией. Воды от охлаждения продукции в пастеризаторах, от последнего ополаскивания бутылок, конденсат вторичных паров от вакуум - аппаратов можно применять для уборки помещений, полива территории, обмыва автомашин и других целей. Поскольку расход стоков,

пригодных для повторного использования, слишком высок и несоизмерим с вышеуказанными нуждами, а также устройство такого повторного использования воды достаточно трудоемко и экономически затратно в исполнении, особенно в условиях уже существующих предприятий, вышеуказанный способ не используется в разработке проектов.

Поэтому разработка эффективной технологии очистки сточных вод молокозаводов до концентраций, допустимых к сбросу в водоем, является в настоящее время весьма актуальной задачей.

#### 4.2 Состав поступающих сточных вод на очистные сооружения

Величина рН сточных вод в значительной степени определяется технологией производства и ассортиментом выпускаемой продукции. Для производств, не связанных с процессами молочнокислого брожения, показатель рН стока близок к нейтральному: для молочно-консервных комбинатов и маслодельных заводов рН=6,8-7,4. На сыродельных заводах, городских молочных заводах и других предприятиях, вырабатывающих творог и кисломолочные продукты, в канализационную сеть сбрасывается определенное количество сыворотки, что обуславливает снижение рН сточных вод до 6,2. Колебания рН стока часто вызываются также сбросом в канализацию кислотосодержащих и щелочных реагентов, применяемых при мойке оборудования. Резкое кратковременное повышение рН общего стока до 10 - 10,5 может быть объяснено залповым сбросом щелочных моющих растворов, которые в основном применяют на молочных предприятиях. Длительное пребывание сточных вод в анаэробных условиях: в канализационной сети или в отстойниках, обуславливает закисание жидкости в результате молочнокислого брожения и приводит к снижению рН.

Взвешенные вещества сточных вод молочных заводов представлены частичками твердых продуктов переработки молока: кусочки творога, молочные пленки, сырное зерно и пр. и другими примесями, такими как грунт и песок, попадающими в канализацию при мойке технологического оборудования, тары и помещений. Основная часть взвеси, до 90%, представлена органическими веществами, как правило, белкового происхождения. Концентрация взвешенных веществ колеблется в широких пределах в зависимости от технологического цикла

производства. Колебание концентраций внутри одного технологического цикла наблюдается и по часам суток (это хорошо видно в таблице !). Наибольшее количество взвеси поступает в начальный период мойки оборудования. Концентрации взвешенных веществ в сточных водах могут достигать 1300-1500 мг/дм<sup>3</sup>.

Загрязненность сточных вод органическими примесями характеризуется показателями ХПК и БПК. Значения ХПК и БПК сточных вод колеблются в широких пределах, особенно на предприятиях, выпускающих сырную продукцию, где ХПК может достигать 30000 мг/дм<sup>3</sup>.

Содержание жиров в сточных водах предприятий молочной промышленности определяется, в основном, ассортиментом выпускаемой продукции и технологией производства. В зависимости от этих факторов изменяется не только концентрация жиров в сточных водах, но и вид этих загрязнений. СВ цельномолочного производства содержат жиры в том же виде, что и натуральное молоко, поскольку потери молока являются основным загрязнением этих стоков. Жиры молока представляют собой мельчайшие шарики, окруженные гидратированной белковой оболочкой, которые крайне медленно всплывают при отстаивании сточных вод. При производстве высокожирной продукции, такой как сливки, сметана, масло, из молока извлекаются крупные шарики жира. Происходит их слипание и укрупнение, а также разрушение белковой оболочки. Поэтому жировые примеси, содержащиеся в сточных водах таких производств, существенно отличаются по виду и концентрации от подобных загрязнений сточных вод других молочных предприятий. Выделение жировых примесей из сточных вод от производства высокожирной продукции, происходит значительно быстрее и эффективнее, чем из сточных вод других производств. Жиры, присутствующие в стоках в виде частиц коллоидных растворов, представляют собой мельчайшие капельки жидкости, имеющей практически такую же плотность, как и водная среда. Их наличие существенно увеличивает значения ХПК и БПК. Концентрация жиров и жироподобных веществ в сточных водах заводов и цехов, специализированных на выпуске высокожирной продукции, составляет 200-400 мг/дм<sup>3</sup>.

Азот в сточных водах молочных заводов содержится, в основном, в виде

аминогрупп белковых соединений. Общая концентрация соединений азота составляет 120-150 мг/дм<sup>3</sup>.

В таблице 32 в качестве примера приводятся концентрации сточных вод предприятия молочной промышленности.

Сброс сточных вод данного предприятия, как и многих других, осуществляется в водоем рыбохозяйственного назначения. Качество сточных вод должно соответствовать нормативам, указанных в приказе Федерального агентства по рыболовству от 18 января 2010г. «Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения». Предельно допустимые концентрации сточных вод на выпуске в водоем также представлены в таблице 32.

Таблица 32 Результаты лабораторных испытаний и ПДК на выпуск в водоем

Наименование показателя	Концентрация загрязняющих веществ в исходных водах, мг/дм <sup>3</sup>	Норматив на сброс в водоем, мг/дм <sup>3</sup>
рН		6,5 – 8,5
Взвешенные вещества	3212	3,0
БПК <sub>5</sub>	3895	2,0
ХПК	10440	30,0
Азот аммонийный	10,3	0,39
Нитриты	5,07	9,0
Нитраты	119	0,02

#### 4.3 Схема очистки сточных вод молочной промышленности

Выбор технологии очистки сточных вод определяется требованиями к качеству очищенной воды. Такая технология может включать как предварительную обработку в целях удаления основной части специфических органических загрязнений и жиров, так и биологическую очистку с последующей фильтрацией.

Очистка сточных вод молочных производств принципиально состоит из двух этапов. На первом этапе с помощью механической очистки и физико-

химической обработки удаляются крупные частицы загрязнений и жиры, на втором – происходит аэробная БО для удаления растворенных загрязнений, снижения ХПК и концентрации аммонийного азота.

Исходя из анализа методов очистки сточных вод, поступающих от молочного предприятия, предложена технологическая схема очистки сточных вод.

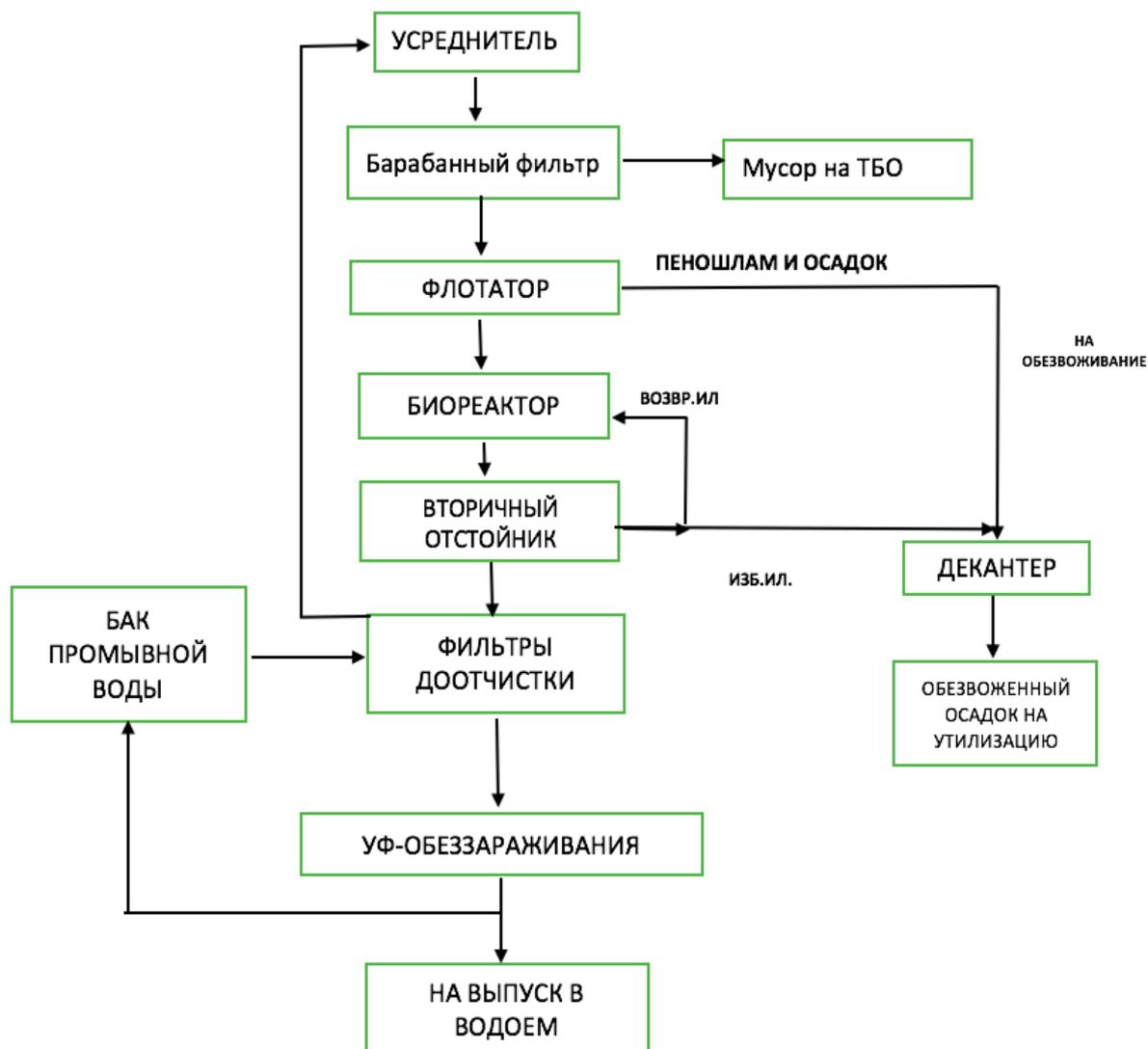


Рисунок 21 Схема очистки СВ молокоперерабатывающего предприятия

Выбор технологии очистки сточных вод определяется требованиями к качеству очищенной воды. Такая технология может включать как предварительную обработку в целях удаления основной части специфических органических загрязнений и жиров, так и биологическую очистку с последующей фильтрацией.

В соответствии с предложенной схемой, очистка сточных вод молочных производств принципиально состоит из двух этапов. На первом этапе с помощью механической очистки и физико-химической обработки удаляются крупные

частицы загрязнений и жиры, на втором – происходит аэробная БО для удаления растворенных загрязнений, снижения ХПК и концентрации аммонийного азота.

СВ, поступающие от предприятия, подвергаются усреднению по расходу и составу. Затем они направляются на барабанные фильтры, где происходит задержание крупного мусора, попавшего в систему канализации.

Далее СВ поступают на напорные флотаторы. Основной задачей предварительной реагентной обработки является дестабилизация коллоидных частиц в составе взвешенной фазы и выделение их в виде крупных легкоотделяемых хлопьев. Для этих целей используют неорганические средства осаждения (коагулянты) и органические флокулянты. При необходимости производится регулирование рН для работы в оптимальном диапазоне хлопьеобразования. Отделение хлопьев осуществляется с помощью флотации, которая является практически безальтернативным решением, сочетающим в себе высокую гидравлическую нагрузку, компактность и эффективность очистки.

Флотатор состоит из флотационной камеры, оборудованной скребком, позволяющим снимать предварительно сгущенный флотошлам с концентрацией твердой фазы до 10%. Необходимые для процесса флотации пузырьки воздуха образуются при насыщении воздухом с избыточным давлением 4-6 бар части очищенного потока, забираемой из слива. Напорная вода подается снизу в зону контакта и перемешивания, где практически сразу при вводе через специальные насадки происходит разрежение до давления окружающей среды. В результате такого внезапного понижения давления находящийся в растворенном состоянии воздух освобождается в виде мелких пузырьков, которые захватывают хлопья загрязнений и поднимают их к поверхности, где с помощью скребка происходит сгущение.

Для реализации максимальной степени насыщения до 95% используются напорный бак и инжектор насыщения. Такая оптимизированная система позволяет снизить расход напорной воды и соответственно энергопотребление при сохранении высокой эффективности разделения. Часть осветленной воды из флотатора забирается на приготовление водовоздушной смеси, или дисперсионной воды, которая вводится через диспергаторы в начало ванны флотатора. Флотация хлопьев загрязнений к поверхности зеркала воды происходит за счет мельчайших

пузырьков воздуха, образовавшихся при дросселировании водовоздушной смеси. Пеношлам с поверхности воды флотатора удаляется скребковым механизмом в пеносборный резервуар.

Очищенная во флотационной установке вода соответствует усредненным требованиям водоканалов к сточным водам, принимаемым городскими очистными сооружениями. С учетом опыта очистки подобных сточных вод можно ожидать снижение ХПК до 800 мг/дм<sup>3</sup> и жиров до 50 мг/дм<sup>3</sup> и менее. Для глубокой очистки в соответствии с нормами ПДК для слива в водоемы рыбохозяйственного назначения требуется БО от растворенных загрязнений и доочистка с помощью фильтрации.

Эффективность физико-химической очистки на флотаторах равна:

- по содержанию взвешенных веществ – 95%;
- по содержанию жиров – 98%;
- по органическим примесям - 60%.

В процессе физико-химической очистки происходит снижение концентраций следующих примесей:

- взвешенные вещества: с 1378 до 379 мг/дм<sup>3</sup>;
- БПК5: с 1191 до 715 мг/дм<sup>3</sup>,
- ХПК: с 3248 до 1970 мг/дм<sup>3</sup>,
- жиры: с 306,3 до 0,1 мг/дм<sup>3</sup>.

Осветленная в процессе физико-химической очистки на флотаторах вода отводится на биологическую очистку в биореактор.

В условиях ограниченных площадей, отводимых предприятиями для размещения очистных сооружений, оптимальным решением для организации БО в качестве альтернативы традиционным сооружениям с аэротенками являются высотные биореакторы. Их особенностью является высокоэффективная система аэрации, позволяющая работать с уровнем воды до 10 метров. Подача воздуха осуществляется с помощью двухфазного струйного насоса. Такая система, помимо хорошего перемешивания реакционного объема, отличается высоким коэффициентом использования кислорода, и, следовательно, снижением энергетических затрат.

В процессе БО происходит снижение концентраций следующих примесей:

- взвешенные вещества: с 379 до 79 мг/дм<sup>3</sup>;
- БПК<sub>5</sub>: с 715 до 36 мг/дм<sup>3</sup>,
- ХПК: с 1970 до 98 мг/дм<sup>3</sup>,
- NH<sub>4</sub>: с 24,3 до менее 1,5 мг/дм<sup>3</sup>,
- нитраты: с 100 до 15-20 мг/дм<sup>3</sup>.

Гарантированные показатели очистки обеспечиваются организацией каскада из двух биореакторов одинакового объема. Еще одной особенностью данной технологии является возможность работать с повышенной дозой ила, что позволяет снизить гидравлическую нагрузку на данном этапе очистки. Вторичная очистка для разделения активного ила и очищенной воды производится с помощью радиального вторичного отстойника. Заключительным этапом обработки является доочистка на песчаных фильтрах с непрерывной промывкой и УФ-обеззараживанием.

В процессе доочистки происходит снижение концентраций следующих примесей:

- взвешенные вещества: с 79 до 3 мг/дм<sup>3</sup>;
- БПК<sub>5</sub>: с 36 до 2 мг/дм<sup>3</sup>,
- ХПК: с 98 до 30 мг/дм<sup>3</sup>,
- NH<sub>4</sub>: с 1,5 до 0,39 мг/дм<sup>3</sup>,
- нитраты: с 15-20 до 9 мг/дм<sup>3</sup>.

Пеношлам с флотатора и осадок со вторичных отстойников шламовыми насосами подается на декантеры для обезвоживания. Осадок, обезвоженный до влажности 70%, вывозится на сжигание.

Данная схема очистки сточных вод представляет собой один из вариантов решений, разработанных для предприятий молочной промышленности. Предварительная реагентная обработка и флотационное разделение составляют комплекс минимальных мероприятий очистки, тогда как БО рассчитана на сброс в естественные водоемы и гарантирует экологическую безопасность водных объектов.

В данной работе проведен анализ методов очистки сточных вод, поступающих от молочных предприятий. Представлены показатели специфических загрязняющих компонентов, оказывающих влияние на выбор

метода очистки. Проанализировав различные методы очистки сточных вод молочных предприятий, сделан вывод о целесообразности применения каждого. Для сточных вод молочной промышленности характерны высокие концентрации БПК, ХПК, взвешенных веществ и жиров. Выбрана оптимальная технологическая схема очистки стоков, обеспечивающая качество очищенной воды не ниже нормативных требований. Принятая технологическая схема очистки основана на двух методах очистки: физико-химическом методе реагентной флотации и методе БО. В качестве доочистки принят сорбционный фильтр с загрузкой из кварцевого песка. В качестве обеззараживания используются установки ультрафиолетового облучения сточных вод.

## ВЫВОДЫ

- 1) На существующих предприятиях молочной промышленности Архангельской области отсутствует какая-либо очистка сточных вод. СВ с этих предприятий в полном объеме сливаются в канализацию.
- 2) Исследование состава сточных вод молочного предприятия показало повышенное содержание органических загрязнений, взвешенных веществ, общего азота. Поэтому даже при отсутствии локальных очистных сооружений полной БО требуется предварительная механическая и физико-химическая обработка перед сбросом в городскую канализационную сеть.
- 3) Результаты исследования методов очистки в лабораторных условиях с использованием модельных растворов показали, что СВ с молочных предприятий хорошо биоразлагаются.
- 4) Разработана оптимальная технологическая схема очистки сточных вод молочного предприятия.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Сафронов А.Е., Хащин С.М., Зозуля Д.М. Экономическое обоснование инженерных решений по защите окружающей среды: учебно-методическое пособие. – Ростов н/Д.: Издательский центр ДГТУ, 2010. – 97 с.
2. Сафронов А.Е., Шипилова Т.В., Соколова М.С. Экономическое обоснование проектов по инженерной защите окружающей среды: учебное пособие. – Ростов н/Д.: Издательский центр ДГТУ, 2002. – 77 с.
3. Экология и экономика природопользования: учебник для вузов / под ред. Э.В. Гирусова, В.Н. Лопатина. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: ЮНИТИ-ДАНА, Единство, 2003. – 519 с.
4. Нестеров П.М., Нестеров А.П. Экономика природопользования и рынок: учебник для вузов. – М.: Закон и право, ЮНИТИ, 1997. – 413 с.
5. Букс И.И., Фомин СЛ. Экологическая экспертиза и оценка воздействия на окружающую среду (ОВОС). Программа курса и учебно-методические материалы. - М.: Изд-во МНЭПУ, 1999. - 146 с.
6. Тимофеева С.С., Медведева С.А. Природопользование / учебное пособие. – Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2007. – 244 с.
7. Медведева С.А., Тимофеева С.С. Природопользование, Практикум/учебное пособие.- Иркутск : Изд-во ИрГТУ, 2011. – 200с.
8. Калыгин В.Г. Промышленная экология: Учеб пособие для студ. высш. учеб. заведений. - М.: Издательский центр «Академия», 2004. - 432с.
9. Тимонин, А.С. Инженерно-экологический справочник Т.2/ А.С. Тимонин. - Калуга: Издательство Н. Бочкаревой, 2003. -888 с.
10. А. В. Ильин, А. Б. Голованчиков, Н. О. Сиволобова Практические работы по промышленной экологии: учеб. пособие / ВолгГТУ - Волгоград, 2007. - 80 с.
11. Родионов А.И., Клушин В.Н., Торочешников Н.С. Техника защиты окружающей среды Учебник для вузов. 2-е изд, перераб. И доп. - М.: Химия, 2. - 512 с.
12. Кострикин, Ю.М. Водоподготовка и водный режим энергообъектов низкого и среднего давления. Справочник/ Ю.М. Кострикин, Н.А. Мещерский, О.В. Коровина. - М.: Энергоатомиздат, 1990.-257 с.

13. Чернова О. К., Саинова В. Н. Поиск эффективной технологии очистки сточных вод молочной промышленности // Современные проблемы науки и образования. М.: Академия естествознания, 2010, №6.
14. Дятлова Т.В., Певнев С.Г., Федоровская Т.Г. Очистка сточных вод молокозаводов // Водоснабжение и санитарная техника, 2008.
15. Калюжный С.В. Высокоинтенсивные анаэробные биотехнологии очистки промышленных сточных вод // Катализ в промышленности, 2004, № 6.
16. Катраева И.В. Опыт эксплуатации установок анаэробной биохимической очистки сточных вод // Известия вузов. Строительство, 2005, № 9. -С. 62-68.
17. Найдено В.В., Катраева И.В., Эпштейн С.Г., Розенвинкель К.-Х., Вендлер Д. Российско- германский проект «Биосорбер»: итоги и перспективы // Экология урбанизированных территорий, 2006, № 3. - С. 68-72.
18. Катараева И.В. Современные анаэробные аппараты для очистки концентрированных сточных вод // Водоснабжение, канализация, строительные системы охраны водных ресурсов. Казань: Известия КазГАСУ, 2011, №2.
19. Вестник биотехнологии и физико-химической биологии имени Ю.А. Овчинникова, 2014, Т. 10, №1.
20. Жмур Н. С. Технологические и биохимические процессы очистки сточных вод на сооружениях с аэротенками. Монография – М.: Акварос, 2003. - 507 с.
21. Громогласов, А. А. Водоподготовка: процессы и аппараты/ А. А Громогласов,. А. С. Копылов, А. Л. Пильщиков. - М.: Энергоатомиздат, 1990. - 272 с.
22. Яковлев, С.В. Водоотводящие системы промышленных предприятий: Учеб для вузов/ С.В. Яковлев, Я.А. Карелин, Ю.М. Ласков, Ю.В. Воронов.-М.: Стройиздат, 1990. -511с.
23. О.А. Федяева Промышленная экология Конспект лекций. – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2007. - 145 с.
24. Рекомендации по проведению гидробиологического контроля на сооружениях биологической очистки с аэротенками [Текст]: - Методическое пособие, Пермь, ОГУ «Аналитический центр», 2004. – 52 с.
25. Консультант плюс [Электронный ресурс] – Режим доступа: [http://www.consultant.ru/law/podborki/ochistka\\_stochnyh\\_vod/](http://www.consultant.ru/law/podborki/ochistka_stochnyh_vod/)

Приложение А  
к Правилам холодного водоснабжения  
и водоотведения

**ПЕРЕЧЕНЬ  
ВЕЩЕСТВ, МАТЕРИАЛОВ, ОТХОДОВ И СТОЧНЫХ ВОД, ЗАПРЕЩЕННЫХ  
К СБРОСУ В ЦЕНТРАЛИЗОВАННЫЕ СИСТЕМЫ ВОДООТВЕДЕНИЯ**

9. Биологическая масса пищевых производств, фармацевтических производств и других биотехнологических процессов, пищевая продукция как годная, так неликвидная, сырье для ее производства, сыворотка творожная и сырная, барда спиртовая и дрожжевая, глютен и замочная вода (на крахмалопаточных производствах), пивная хмелевая дробина

Приложение Б  
к Правилам холодного водоснабжения  
и водоотведения

**ПЕРЕЧЕНЬ  
МАКСИМАЛЬНЫХ ДОПУСТИМЫХ ЗНАЧЕНИЙ НОРМАТИВНЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ  
ОБЩИХ СВОЙСТВ СТОЧНЫХ ВОД И КОНЦЕНТРАЦИЙ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ  
ВЕЩЕСТВ В СТОЧНЫХ ВОДАХ, УСТАНОВЛЕННЫХ В ЦЕЛЯХ  
ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ НЕГАТИВНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА РАБОТУ  
ЦЕНТРАЛИЗОВАННЫХ СИСТЕМ ВОДООТВЕДЕНИЯ**

Список изменяющих документов  
(в ред. Постановления Правительства РФ от 03.11.2016 N 1134)

Наименование вещества (показателя)	Единица измерения	Максимальное допустимое значение показателя и (или) концентрации (по валовому содержанию в натуральной пробе сточных вод)	Группа	Коэффициент воздействия загрязняющего вещества или показателя свойств сточных вод на централизованные системы водоотведения	Отношение ФКи <1> к ДКи <2> или значение показателя, при котором превышение является грубым
I. Максимальные допустимые значения нормативных показателей общих свойств сточных вод и концентраций загрязняющих веществ в сточных водах, установленные в целях предотвращения негативного воздействия на работу централизованных общесплавных и бытовых систем водоотведения, а также централизованных комбинированных систем водоотведения (применительно к сбросу в общесплавные и					

Бытовые системы водоотведения)						
1.	Взвешенные вещества	мг/дм <sup>3</sup>	300	1	0,7 <7>	3
2.	БПК5	мг/дм <sup>3</sup>	300 (500 <3>)	1	0,7 <7>	3
3.	ХПК	мг/дм <sup>3</sup>	500 (700 <3>)	1	0,7 <7>	3
4.	Азот общий	мг/дм <sup>3</sup>	50	1	0,7 <7>	3
5.	Фосфор общий	мг/дм <sup>3</sup>	12	1	0,7 <7>	3
6.	Нефтепродукты	мг/дм <sup>3</sup>	10	2	1	3
7.	Хлор и хлорамины	мг/дм <sup>3</sup>	5	2	2	2
8.	Соотношение ХПК:БПК5	-	2,5 <4>	2	0,5	1,3
9.	Фенолы (сумма)	мг/дм <sup>3</sup>	5	2	5	3
10.	Сульфиды (S-H <sub>2</sub> S+S <sub>2</sub> -)	мг/дм <sup>3</sup>	1,5 <5>	3	2	2
11.	Сульфаты	мг/дм <sup>3</sup>	1000 <5>	3	2	2
12.	Хлориды	мг/дм <sup>3</sup>	1000 <5>	3	2	2
13.	Алюминий	мг/дм <sup>3</sup>	5	4	2	3
14.	Железо	мг/дм <sup>3</sup>	5	4	2	3
15.	Марганец	мг/дм <sup>3</sup>	1	4	2	3
16.	Медь	мг/дм <sup>3</sup>	1	4	2	3
17.	Цинк	мг/дм <sup>3</sup>	1	4	2	3
18.	Хром общий	мг/дм <sup>3</sup>	0,5	4	2	3
19.	Хром шестивалентный	мг/дм <sup>3</sup>	0,05 (0,1 <6>)	4	2	3
20.	Никель	мг/дм <sup>3</sup>	0,25 (0,5 <6>)	4	2	3
21.	Кадмий	мг/дм <sup>3</sup>	0,015 (0,1 <6>)	4	2	3
22.	Свинец	мг/дм <sup>3</sup>	0,25	4	2	3
23.	Мышьяк	мг/дм <sup>3</sup>	0,05 (0,1 <6>)	4	2	3
24.	Ртуть	мг/дм <sup>3</sup>	0,005	4	2	3
25.	Водородный показатель (рН)	единиц	6 - 9 <5>		1 (при 5,5 < рН < 6 и 9 < рН < 10), 2 (при 10 ≤ рН < 11), 3 (при 5 < рН ≤ 5,5 и 11 ≤ рН ≤ 12), 5 (при 4,5 ≤ рН ≤ 5)	значения показателя менее 5 и более 11
26.	Температура	°С	+40 <5>	-	0,5 (+40 < ФК < +50), 1 (+50 ≤ ФК < +60), 2 (+60 ≤ ФК < +70), 3 (+70 ≤ ФК < +80)	значение показателя +60 и более
Продолжение таблицы						
1	2	3	4	5	6	7

27.	Жиры	мг/дм <sup>3</sup>	50 <u>&lt;5&gt;</u>	-	1	3
28.	Летучие органические соединения (ЛОС) (в том числе толуол, бензол, ацетон, метанол, бутанол, пропанол, их изомеры и алкилпроизводные по сумме ЛОС)	мг/дм <sup>3</sup>	20 <u>&lt;5&gt;</u>	-	1	2
29.	СПАВ неионогенные	мг/дм <sup>3</sup>	10	5	0,6	3
30.	СПАВ анионные	мг/дм <sup>3</sup>	10	5	0,6	3
31.	Полихлорированные бифенилы (сумма ПХБ)	мг/дм <sup>3</sup>	0,001	-	1	5
<p>II. Максимальные допустимые значения нормативных показателей общих свойств сточных вод и концентраций загрязняющих веществ в сточных водах, установленные в целях предотвращения негативного воздействия на работу централизованных ливневых систем водоотведения, а также централизованных комбинированных систем водоотведения (применительно к сбросу в ливневые системы водоотведения)</p>						
32.	Взвешенные вещества	мг/л	300	1	0,7 <u>&lt;7&gt;</u>	3
33.	БПК5	мг/л	30	1	0,7 <u>&lt;7&gt;</u>	3
34.	Азот аммонийный	мг/л	2	1	0,7 <u>&lt;7&gt;</u>	3
35.	Нефтепродукты	мг/л	8	2	1	3
36.	Сульфиды	мг/л	1,5 <u>&lt;5&gt;</u>	3	2	2
37.	Сульфаты	мг/л	500 <u>&lt;5&gt;</u>	3	2	2
38.	Хлориды	мг/л	1000 <u>&lt;5&gt;</u>	3	2	2
39.	Водородный показатель (рН)	единиц	6 - 9 <u>&lt;5&gt;</u>	-	1 (при 5,5 < рН < 6 и 9 < рН < 10), 2 (при 10 ≤ рН < 11), 3 (при 5 < рН ≤ 5,5 и 11 ≤ рН ≤ 12), 5 (при 4,5 ≤ рН ≤ 5)	значения показателя менее 5 и более 11
40.	Температура	°С	+40 <u>&lt;5&gt;</u>	-	0,5 (+40 < ФК < +50), 1 (+50 ≤ ФК < +60), 2 (+60 ≤ ФК < +70), 3 (+70 ≤ ФК < +80)	значение показателя +60 и более

<1>  $\Phi K_i$  - фактическая концентрация  $i$ -го загрязняющего вещества или фактический показатель свойств сточных вод абонента, заявленные абонентом в декларации либо зафиксированные в контрольной пробе сточных вод абонента, отобранной организацией, осуществляющей водоотведение, на конкретном канализационном выпуске (мг/куб. дм). При наличии у абонента нескольких выпусков в систему водоотведения и при отсутствии на них приборов учета сточных вод (за исключением случаев определения объемов сточных вод по данным баланса водопотребления и водоотведения) за величину  $\Phi K_i$  принимается усредненное значение концентрации загрязняющего вещества (показателя свойств сточных вод) по выпускам, на которых было зафиксировано превышение максимальных допустимых значений.

<2>  $DK_i$  - максимально допустимое значение концентрации  $i$ -го загрязняющего вещества или показателя свойств сточных вод, предусмотренные настоящим приложением (мг/куб. дм).

<3> Требования, установленные для сброса в централизованную общесплавную систему водоотведения.

<4> Показатель соотношения ХПК:БПК<sub>5</sub> применяется при условии превышения уровня ХПК 500 мг/дм<sup>3</sup>. Для сбросов в общесплавную централизованную систему водоотведения показатель соотношения ХПК:БПК<sub>5</sub> применяется при условии превышения уровня ХПК 700 мг/дм<sup>3</sup>.

<5> Требования, установленные в целях предотвращения негативного воздействия на канализационные сети.

<6> При применении организацией, осуществляющей водоотведение, термических методов обезвреживания осадка сточных вод.

<7> Применяется до 31 декабря 2017 г., с 1 января 2018 г. до 31 декабря 2018 г. применяется коэффициент воздействия 0,9, с 1 января 2019 г. - 1,2.

"локальное очистное сооружение" - сооружение и (или) устройство, обеспечивающие очистку сточных вод абонента до их отведения (сброса) в централизованную систему водоотведения;

(абзац введен Постановлением Правительства РФ от 03.11.2016 N 1134)

"нормативы водоотведения по составу сточных вод" - показатели состава сточных вод абонентов, сбрасываемых в централизованную систему

водоотведения, устанавливаемые в целях охраны водных объектов от загрязнения в соответствии с Правилами пользования системами коммунального водоснабжения и канализации в Российской Федерации, утвержденными постановлением Правительства Российской Федерации от 12 февраля 1999 г. N 167 "Об утверждении Правил пользования системами коммунального водоснабжения и канализации в Российской Федерации";

(абзац введен Постановлением Правительства РФ от 03.11.2016 N 1134)



**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**  
федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования

«Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова»

# **Очистка сточных вод молокоперерабатывающего предприятия.**

**Работу выполнила:** Белоусова Ю.А., кафедра биологии, экологии  
и биотехнологии, ВШЕНиТ

**Научный руководитель:** Рудакова В.А., доцент, к.т.н.

Архангельск, 2018



**Цель работы:** исследование сточных вод молокоперерабатывающего предприятия и выбор технологической схемы очистки сточных вод

## **Задачи:**

- Изучить существующее положение по очистке сточных вод предприятий молочной промышленности
- Провести исследование состава СВ молокоперерабатывающего предприятия по действующим методикам.
- Апробировать методы очистки сточных вод в лабораторных условиях
- Разработать технологическую схему очистки СВ молокоперерабатывающего предприятия, обеспечивающую сброс сточных вод в соответствие с требованиями природоохранного законодательства





# ПРИРОДООХРАННОЕ ЗАКОНОДАТЕЛЬСТВО

- Ст.44 Водного кодекса РФ и Федеральный закон РФ от 10.01.02
- №7 – ФЗ «Об охране окружающей среды»
- №416 – ФЗ «О водоснабжении и водоотведении»
- Постановление №644 об утверждении Правил холодного водоснабжения и водоотведения;
- Приказ Гос. комитета РФ по рыболовству № 96 от 28.04.99 – качество воды оценивается в соответствии с «Перечнем рыбохозяйственных нормативов предельно допустимых концентраций (ПДК);
- СанПиН 2.1.5.980-00, СанПиН 3.2.569-96;
- ГН 2.1.5.689-98, ГН 2.1.5.690-98.





# Состав сточных вод МОЛОКОПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕГО предприятия

Параметры	Концентрация загрязнений, мг/дм <sup>3</sup>
ХПК взб. экспресс-метод	3040
ХПК фил. экспресс-метод	1520
ХПК взб. арбитраж	10440
ХПК фил. арбитраж	3740
ВВ	3212
БПК <sub>5</sub>	3895
Азот аммонийный	10,3
Фосфор фосфатный	19,84
Азот нитритный	5,07
Азот нитратный	119

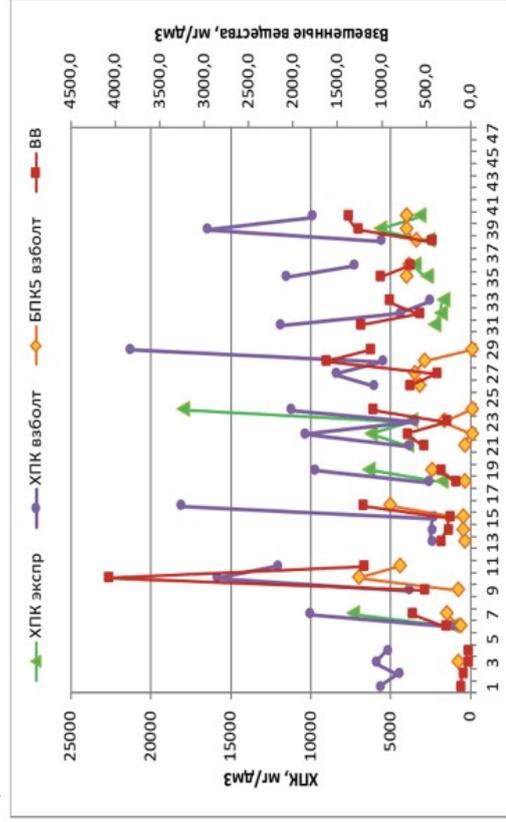


Рисунок 1 – Концентрация загрязнений



# Методы очистки сточных вод молокоперерабатывающих предприятий

- Механическая
- Физико-химическая
- Седиментация
- Флотация
- Биологическая
- Биореактор
- Аэротенк
- Метантенк
- Доочистка
- Обеззараживание
- Утилизация осадков



# Отработка метода коагуляции

№ Опыта	Дозировка	ХПК после подщелачивания, мгО/дм <sup>3</sup>	рН	ХПК после введения ила, мгО/дм <sup>3</sup>
Исходная		1616		1616
1	«+ +»	1672	5	1308
2	« »	1492	9	1484
3	«+ »	1518	5	1408
4	« +»	1488	8	1446



Рисунок 2 – Исследование флокулянта

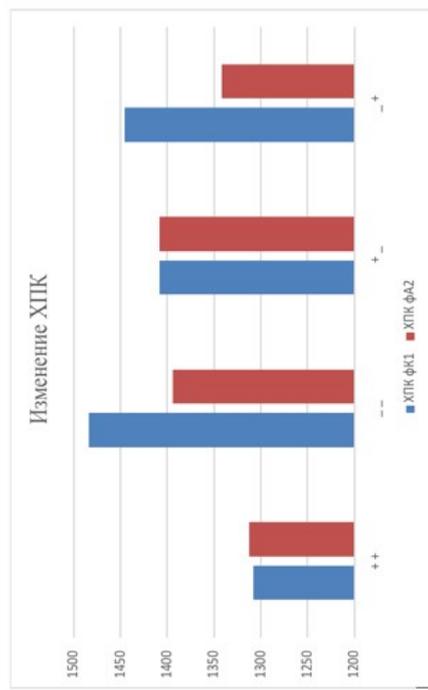


Рисунок 3 – Изменение ХПК



## Эффективность очистки СВ методом флотации

Параметры	Сточная вода с реагентами		Сточная вода с реагентами и АИ	
	ХПК, мг/дм <sup>3</sup>	Эффективность, %	ХПК, мг/дм <sup>3</sup>	Эффективность, %
Исходная вода	1616		1616	
До флотации	1544	4,5	1458	9,8
После флотации	980	39,4	951	41,2

# Отработка метода биологической очистки

Параметры	Образец № 1	Образец № 2	Образец № 3
ХПК, мг/дм <sup>3</sup>	570	625	211
БПК <sub>5</sub> , мг/дм <sup>3</sup>	17	44	5,6
pH	6,8	6,9	7,0
Азот аммонийный, мг/дм <sup>3</sup>	1,0	0,5	0,5
Нитраты, мг/дм <sup>3</sup>	250	10	9,8

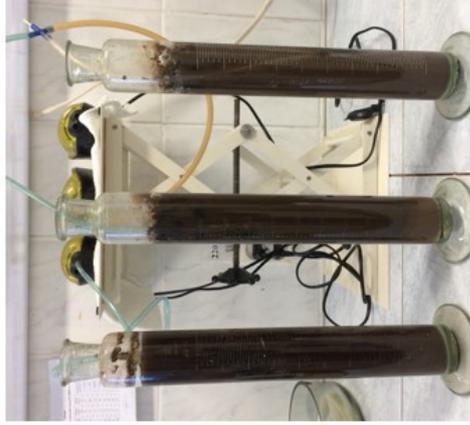


Рисунок 4 - Установка

Модельный раствор №1

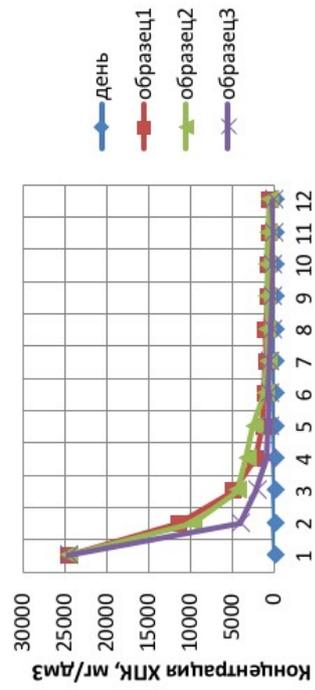


Рисунок 5 – Изменение ХПК

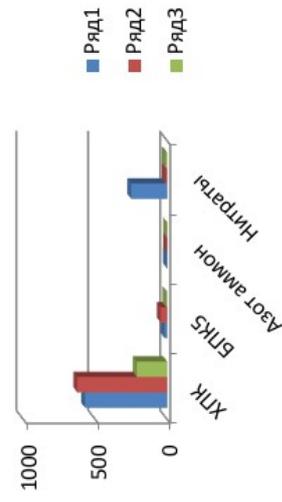


Рисунок 6 – Диаграмма

# Отработка метода биологической очистки



Рисунок 7 – Измерение ХПК

Параметры	Образец № 1	Образец № 2	Образец № 3
ХПК, мг/дм <sup>3</sup>	736	368	138
БПК <sub>5</sub> , мг/дм <sup>3</sup>	15,0	9,8	4,0
рН	6,5	6,2	7,0
Азот аммонийный, мг/дм <sup>3</sup>	1,0	0,6	0,5

## Модельный раствор №2

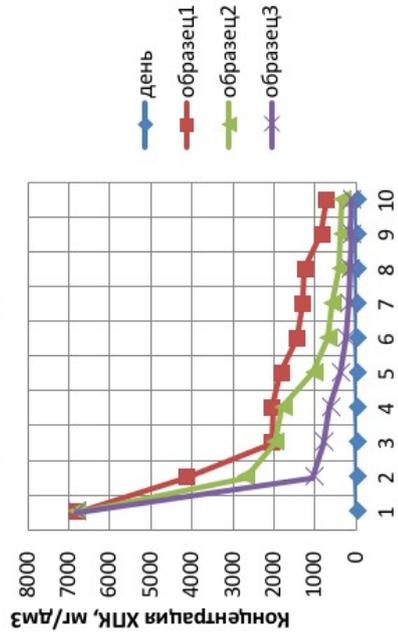


Рисунок 8 – Изменение ХПК

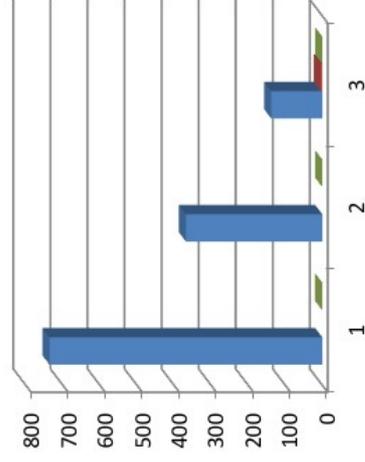


Рисунок 9 - Диаграмма

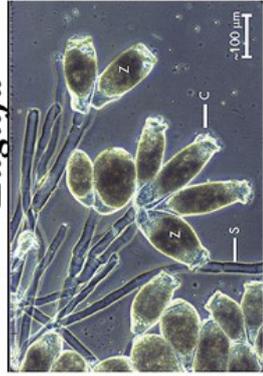
# Оценка процесса БО по биоценозу активного ила



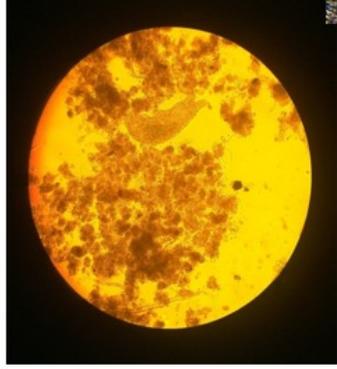
*Aspidisca*



*Euglifa*



*Epistylis*



*Tardigrada*



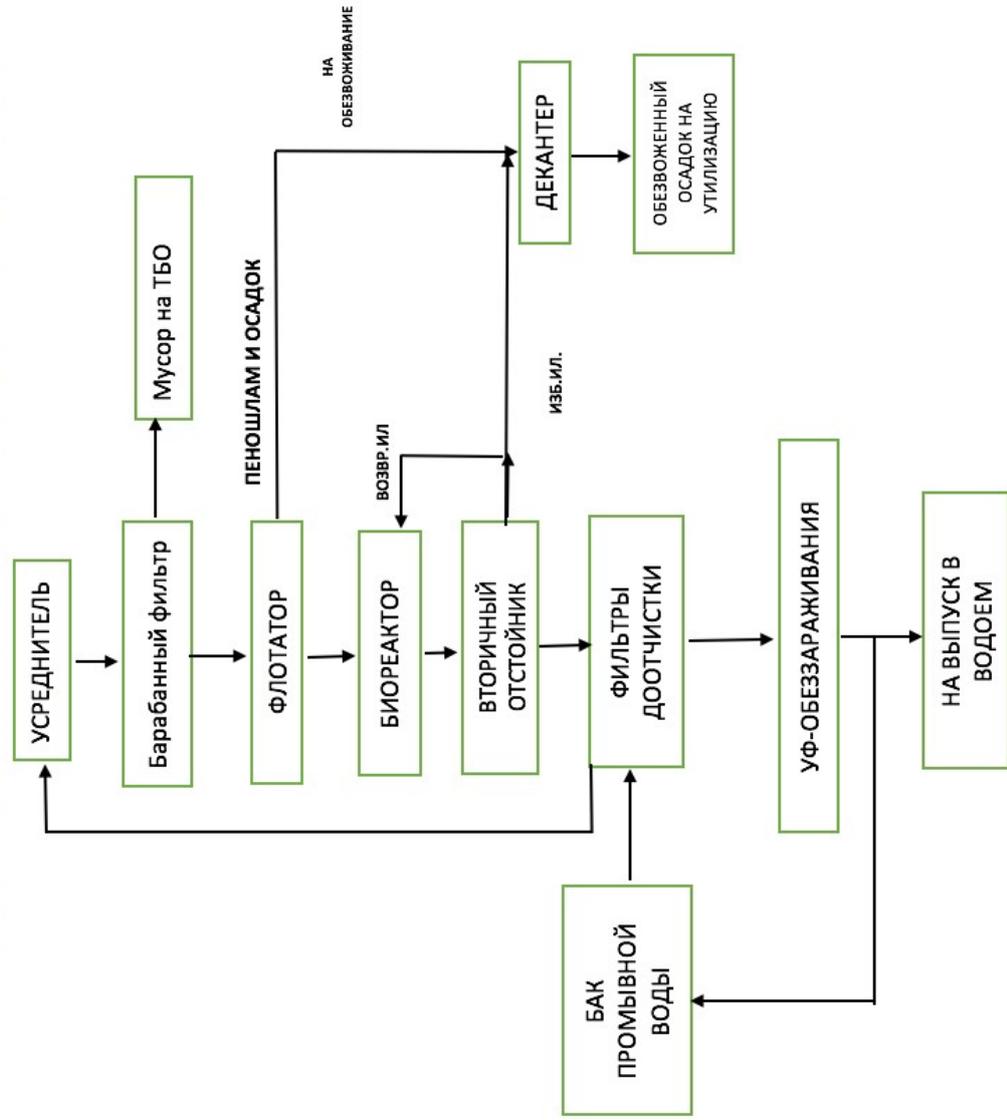
*Rotifera*



*Litonotys*



# Технологическая схема





## Выводы

- На существующих предприятиях молочной промышленности в Архангельской области отсутствует какая-либо очистка сточных вод. Сточные воды с этих предприятий в полном объеме сливаются в канализацию или сбрасываются в водоем.
- Исследование состава сточных вод молокоперерабатывающего предприятия по существующим методикам показал высокое содержание органических загрязнений. Даже для сброса в канализационную сеть требуется предварительная механическая и физико-химическая обработка и биологическая очистка.
- Результаты обработки методов очистки в лабораторных условиях с использованием модельных растворов показали, что сточные воды молочных предприятий характеризуются высокой биоразлагаемостью.
- Разработана технологическая схема очистки сточных вод для молокоперерабатывающего предприятия