

СНИЖЕНИЕ АНТРОПОГЕННОЙ НАГРУЗКИ НА БАССЕЙН РЕКИ ОБИ ПУТЕМ РАЗРАБОТКИ ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

М.А. Полетаева, Л.Ф. Комарова

Качество воды поверхностных водных объектов формируется под воздействием природных факторов и поступающих в них сточных вод промышленности, коммунального и сельского хозяйства, влияние антропогенного загрязнения является определяющим [1].

Наиболее опасны для водоемов сточные воды предприятий химической и нефтехимической промышленности, несмотря на то, что их объем по сравнению с предприятиями других отраслей промышленности невелик. Они характеризуются переменным составом, высокой токсичностью, преимущественным содержанием растворенных, а не взвешенных загрязнений. Поэтому биологические методы не всегда обеспечивают очистку, достаточную для повторного использования воды на предприятиях [2].

Десятки миллионов тонн органических соединений, ежегодно поступают в водоемы из многочисленных и разнообразных источников. В них они подвергаются воздействию различных физико-химических и биологических процессов. В воде химические соединения поглощаются и претерпевают метаболическое разложение гидробионтами, фотохимическое окисление и гидролиз. При этом происходит истощение химических и биологических агентов среды. В ряде случаев промежуточные продукты разложения органических соединений оказываются более токсичными соединениями, чем исходные вещества, и система подвергается вторичному химическому загрязнению.

Все химические соединения, сбрасываемые в окружающую среду, и продукты их распада, в конечном счете, попадают в водоемы. Водная система, населенная живыми организмами и широко эксплуатируемая человеком, является особо уязвимой частью биосферы. Первый удар химического загрязнения принимают на себя речные воды, куда сбрасываются в масштабах планеты ежегодно миллионы тонн

органических соединений с недоочищенными сточными водами промышленности и коммунального хозяйства. Особую опасность представляют биологически стойкие трудноокисляемые органические соединения. Они способны накапливаться в окружающей среде и в течение длительного времени оказывать токсическое воздействие на живые организмы (эффект долгосрочного воздействия).

Воды реки Оби, являющейся основными источниками питьевого водоснабжения в регионе, оцениваются как «загрязненные», её притоков - Томи, Иртыша - как «очень загрязненные» [3].

Река Томь занимает в системе бассейна Оби особое положение. Хотя ее водосборная площадь занимает всего лишь 1,3 % от общей площади Обского бассейна, Томь – второй по водности (после Иртыша) приток Оби, с суммарным среднегодовым стоком 34,8 км³, или 8,5 % от стока Оби. Вместе с тем, бассейн Томи – самый густонаселенный район Западной Сибири- здесь проживает 2,9 млн. человек, плотность населения 45 человек на 1 км² (для сравнения: плотность населения в целом по бассейну Оби 6 человек на 1 км²).

В бассейне реки Томи сосредоточено 30% промышленного потенциала территории Обского бассейна, причем самых энергоемких и дающих наибольшее количество отходов отраслей промышленности – металлургической, угледобывающей, химической, энергетической.

Общее количество техногенных загрязняющих веществ в бассейне Томи составляет около 30% от суммы таковых в бассейне Оби. Таким образом, с одной стороны, Томь – это один из крупнейших притоков Оби, причем около 90% стока Томи поступают с Кузнецкого Алатау и Горной Шории, экологически благополучных территорий, а с другой стороны – это самый крупный загрязнитель акватории Оби.

В 1990-1991 гг. Институтом водных и экологических проблем и другими

институтами СО РАН, а также отраслевыми организациями были проведены исследования по оценке современной водохозяйственной и экологической обстановки на реке Томи. По результатам исследований сделаны следующие выводы [3]:

1. Гидрологические характеристики Томи и ее притоков позволяют оценить бассейн в целом как имеющий достаточно воды для нужд водопользования.

2. Воды Томи и ее притоков подвержены значительному антропогенному загрязнению, особенно в районах расположения крупных промышленных центров. Наиболее существенную роль в загрязнении реки играют органические вещества, в том числе нефтепродукты, фенолы, полициклические ароматические углеводороды, формальдегид, анилин, и другие специфические органические вещества (хлорсодержащие органические соединения, ряд аминокислот, нафталин и его производные, дибутилфталат и его производные), а также нитратный и аммонийный азот, некоторые тяжелые металлы. Содержание перечисленных выше веществ характеризуется концентрациями, зачастую превышающими предельно допустимые нормы. Особенно неблагоприятная ситуация складывается на участках реки в зоне влияния городов Кемерово и Юрги.

3. Современное состояние качества поверхностных вод Томи в большей мере определяется уровнем сложившейся антропогенной нагрузки, обусловленной прежде всего промышленной и сельскохозяйственной деятельностью, включая выпадение и смыв загрязняющих веществ, поступающих с выбросами в атмосферу.

4. Видовой состав гидробионтов на участке реки от Новокузнецка до устья характеризует водоток как мезотрофный с переходом на евтрофный в устьевой части. Уровни развития гидробионтов снижены на участке ниже г. Новокузнецка, резко снижены на участке от г. Кемерово до г. Томска, особенно между г. Кемерово и г. Юргой. Основная причина депрессии – антропогенное загрязнение воды.

Биосфера дает природные ресурсы, из которых в сфере производства изготавливаются изделия, при этом образуются отходы. Во многих случаях после соответствующей обработки они могут быть использованы как

вторичное сырье или как вторичные носители энергии. Если по техническим или технологическим причинам это невозможно или экономически невыгодно, то их необходимо выводить в биосферу таким образом, чтобы по возможности не наносить вреда естественной окружающей среде.

Бессточная система промышленного использования воды является особым видом малоотходной технологической системы, при которой не менее 90% ее находится в водооборотном цикле и не более 10% приходится на подпитку свежей водой. При этом необходимо, чтобы количество продуваемых вод сбрасывалось из системы в водоем или на очистные сооружения, не превышало 5% находящихся в водообороте.

Бессточные системы, в свою очередь, подразделяются на системы с полной утилизацией компонентов или без утилизации, т.е. со складированием в специальных емкостях, накопителях с закачкой в подземные горизонты.

Еще одно обстоятельство, руководствуясь которым необходимо внедрять перспективные методы очистки сточных вод – это истощение и усиливающееся загрязнение ресурсов пресной воды. В настоящее время почти четвертая часть населения планеты испытывает острую нехватку питьевой воды. Такая ситуация складывается прежде всего в густонаселенных районах с высокоразвитой промышленностью и поливным земледелием, где традиционные водные источники либо исчерпаны, либо загрязнены настолько, что стали непригодными для водоснабжения населения.

Главная роль в охране водоемов в нашей стране отводится созданию на промышленных предприятиях систем оборотного водоснабжения с очисткой и повторным использованием всех видов сточных вод. Такой подход к проблеме позволит не только спасти водоемы от дальнейшего загрязнения, но и стать наиболее экономичным способом получения дополнительных водных ресурсов.

К важным мероприятиям по охране источников питьевой воды относятся доочистка промышленных и городских сточных вод и дальнейшее их использование для промышленного водоснабжения предприятий. Повторное использование очищенных сточных вод для технического водоснабжения позволит в ряде регионов нашей страны полностью ликвидировать

СНИЖЕНИЕ АНТРОПОГЕННОЙ НАГРУЗКИ НА БАССЕЙН РЕКИ ОБИ ПУТЕМ РАЗРАБОТКИ ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

существующий дефицит ресурсов пресной воды.

На одном из химических предприятий г. Кемерово осуществляется производство диафена ФП. Оно состоит из нескольких стадий, на каждой из которых образуются жидкие отходы и сточные воды. Отходы с высоким содержанием органических веществ и смол подвергаются сжиганию. Сточные воды, образующиеся при промывке оборудования и смыва с полов, сжигать нерационально, из-за малой концентрации примесей в них. Поэтому их очищают и отправляют на городские биологические очистные сооружения для доведения основных показателей до нормативов качества [4]. Требования к качеству очищенной воды напрямую зависят от того, в какой водоем она поступает.

При изучении состава сточных вод были выявлены загрязняющие вещества образующиеся при синтезе диафена, продукты побочных реакций, а также растворители, используемые для промывки оборудования.

Для большинства загрязняющих веществ, присутствующих в стоках данного производства, нормативы предельно допустимых концентраций не разработаны из-за специфичности производства, а методики анализа этих примесей отсутствуют. Производственный и государственный контроль осуществляется по пяти показателям: рН, ХПК, анилин, метанол, взвешенные вещества. В табл. 1 представлен среднегодовой состав стоков производства диафена.

Таблица 1. Состав среднегодового стока производства диафена

Показатели	Состав стока	
	образующийся	допустимый
рН	9,4	6,5-9,0
Взвешенные вещества, мг/л	Отс.	261
ХПК, мгО/л	4800,0	289,4
Анилин, мг/л	70,00	0,75
Метанол, мг/л	223,0	1,2

Самым токсичным из всех присутствующих в сточной воде примесей является анилин. Предельно допустимая концентрация (ПДК) анилина, согласно гигиенических нормативов ГН 2.1.5.689-98 "Предельно допустимые концентрации химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового

водопользования" для объекта хозяйственно-питьевого назначения составляет – 0,1 мг/л.

Целью нашей работы являлось изучение процессов доочистки сточных вод от анилина и разработка технологии, позволяющей достичь концентрации, при которой возможен сброс сточных вод на биологические очистные сооружения, а следовательно снижение негативного воздействия на водный бассейн реки Томи.

Все известные методы очистки воды делятся на деструктивные и регенеративные. Использование регенеративных методов позволяет не только очистить сточные воды до норм ПДК, но и извлечь из них ценные примеси, которые затем могут быть использованы в качестве вторичного сырья. Для удаления растворенных примесей в молекулярном состоянии, успешно используются различные сорбенты, экстракция, дистилляция, мембранные методы. Экстракция, как регенеративный метод, применяется при больших концентрациях загрязняющих веществ. Нами исследован процесс извлечения анилина из сточных вод с концентрацией его от 0,5 до 3 г/л. Однако при низких концентрациях анилина в воде процесс экстракции неэффективен [5].

Адсорбция – широко известный метод, применяемый для глубокой очистки сточных вод от растворенных органических веществ. Она эффективна для извлечения ценных продуктов с целью их регенерации, для удаления токсичных веществ, препятствующих биологической очистке, для глубокой очистки сточных вод, используемых в системах оборотного водоснабжения. Наиболее распространенными из адсорбентов являются активные угли, которые обладают всеми необходимыми свойствами.

Широкому использованию адсорбции в промышленности часто препятствует высокая стоимость адсорбентов. В таких случаях рационально применять сорбенты, получаемые из отходов производства.

Для извлечения веществ, диссоциированных на ионы, пригодны ионный обмен, обратный осмос, магнитная обработка воды. Анилин – слабое основание, однако его можно извлекать из сточных вод с помощью катионитов. При растворении в воде анилин вступает в реакцию гидролиза с образованием замещенных ионов аммония. Нами изучалась возможность использования Кабардино-Балкарского и Березового

активных углей, полученных из отходов производства на акционерном обществе «АНИТИМ», в качестве адсорбентов, а также катионитов КУ-1 и КУ-2-8 в качестве ионообменных материалов при очистке сточных вод производства диафена от анилина. Исследуемые активные угли в практике промышленного водопользования до настоящего времени не применялись и изучение их свойств продолжается.

Таблица 2. Свойства углей

Марка	Плотность, кг/м ³		Влажн., %	Сумм. объем пор по бензолу, мл/г	Сумм. сорбц. емкость по J, г/г	РН	Зольн. %
	насыпная	истинная					
Березовый	224,5	428,9	1,97	2,18	8,67	9,86	3,4
Кабардино-Балкарский	232,9	450,6	4,68	1,64	5,71	9,83	2,2

Для изучения закономерностей протекания процессов сорбции и ионного обмена были проведены исследования кинетики сорбции анилина на указанных углях и катионитах. Поскольку на предприятиях расход сточных вод и концентрация примесей в них, как правило, непостоянны, исследование кинетики сорбции проводилось нами в широком диапазоне концентраций от 100 мг/л до 1 г/л. Скорость протекания процессов адсорбции и ионного обмена изучалась на модельных растворах в статических условиях. Анализ проводился фотокolorиметрическим методом, основанным на образовании диазосоединения анилина с нитрид-бромидом натрия в кислой среде с последующим образованием азокрасителя красного цвета с α -нафтолом в щелочной среде [7]. На основании экспериментальных данных были построены кинетические кривые сорбции анилина как функция емкости от времени (рис. 1). Анализ кривых показал, что равновесие в системе катионит – раствор достигается значительно быстрее, чем в системе активный уголь – раствор. При этом время достижения равновесия возрастает при увеличении начальной концентрации.

Одним из основных критериев оценки адсорбционных свойств сорбентов является изотерма сорбции. Изотерму сорбции вещества, находящегося в сточной воде, определяют опытным путем. Для изучения поглотительной способности и селективности сорбентов проведено сравнение изотерм сорбции анилина на активных углях и катионитах из модельных растворов с различными концентрациями анилина. Время

Основные свойства исследуемых адсорбентов приведены в табл. 2 [6].

Катиониты КУ-2-8 и КУ-1 являются сильнокислотными, что позволяет проводить процесс очистки в любых средах. Поскольку степень диссоциации у анилина невелика, то разумно использовать катиониты указанных марок, либо близкие к ним по свойствам.

контакта сорбента с раствором определялось из кинетических кривых сорбции. На рис. 2 представлены изотермы сорбции анилина на Кабардино-Балкарском и Березовом активных углях, а также катионитах КУ-1 и КУ-2-8. Для описания изотерм сорбции и расчета сорбционных параметров использовано уравнение Ленгмюра. Изотермы сорбции были подвергнуты математическому описанию и получены параметры кривых. Основной характеристикой сорбентов является их полная статическая емкость. Любая изотерма сорбции, как правило, асимптотически приближается к значению полной статической емкости, которая составляет для Березового угля 42,5 мг/г и для Кабардино-Балкарского – 37,9 мг/г (рисунок 2,а). Изотермы сорбции анилина на катионитах не достигают значения полной обменной емкости в интервале исследуемых концентраций (рис. 2б). Математическая обработка кривых по уравнению Ленгмюра позволила вычислить максимальную обменную емкость: для катионита КУ-1 она составляет 1,6 мг-экв/г, а для катионита КУ-2-8 равна 9,2 мг-экв/г. Это лишь подтверждает, что катиониты обладают высокой обменной емкостью и могут быть успешно использованы при очистке сточных вод от анилина.

Проведенные исследования позволяют оценить возможности использования обоих процессов при очистке сточных вод от анилина [8,9]. При этом основными критериями выбора в пользу того или иного метода являются:

1) максимальная емкость сорбентов по анилину,

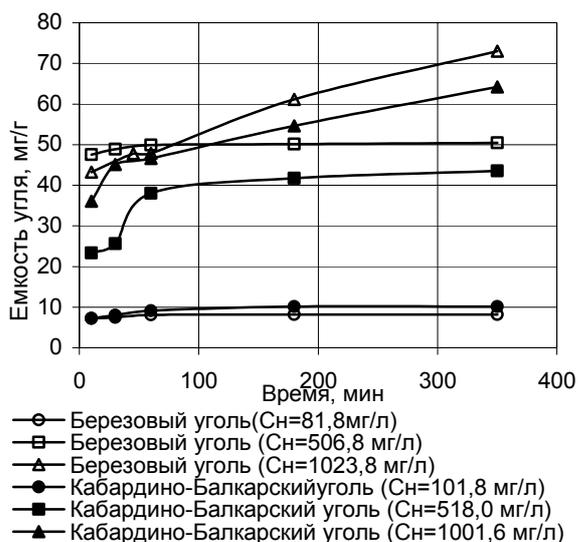
СНИЖЕНИЕ АНТРОПОГЕННОЙ НАГРУЗКИ НА БАССЕЙН РЕКИ ОБИ ПУТЕМ РАЗРАБОТКИ ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

2) время достижения равновесной концентрации,

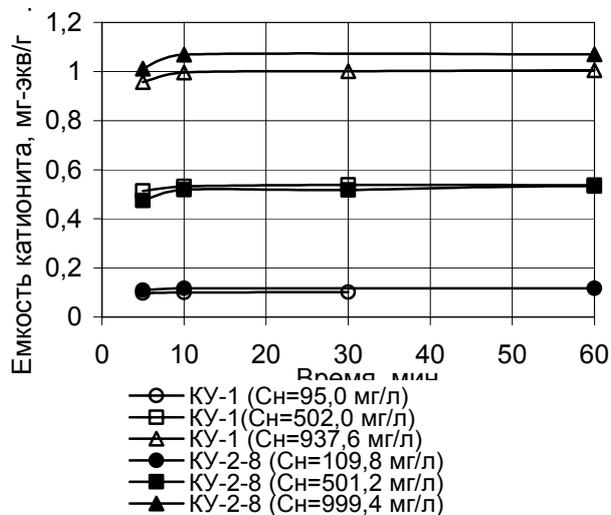
3) конечная концентрация анилина в воде.

В табл. 3 приведены результаты сорбции анилина на Березовом и Кабардино-Балкарском активном углях, а также на катионитах КУ-1 и КУ-2-8. Оценивая приведенные результаты можно сказать, что использование активных углей приемлемо только при начальной концентрации анилина

в воде от 0 до 70 мг/л, так как при этих условиях конечная концентрация анилина в воде не превышает допустимую концентрацию для сброса сточных вод на биологические сооружения, равную 0,75 мг/л. Однако при использовании катионитов это условие удовлетворяется при начальной концентрации от 0 до 420 мг/л для катионита КУ-1 и от 0 до 800 мг/л для катионита КУ-2-8.

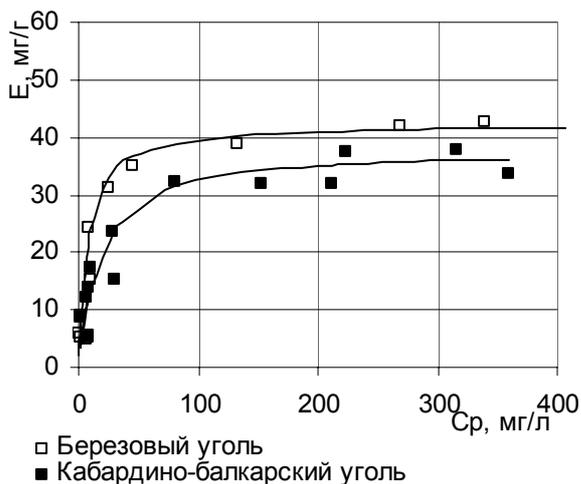


а

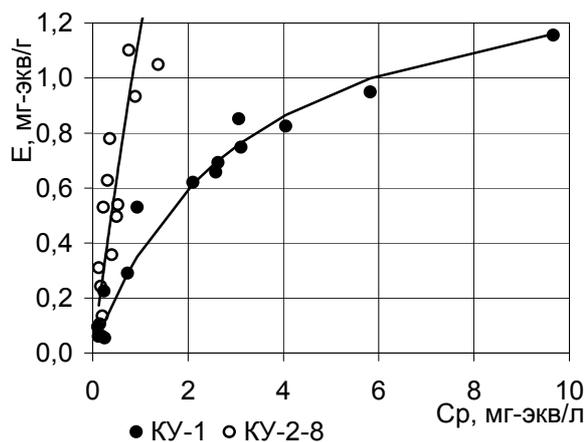


б

Рис. 1. Кинетические кривые сорбции анилина на активном углях (а) и ионитах (б).



а



б

Рис. 2. Изотермы сорбции анилина на активном углях (а) и ионитах (б).

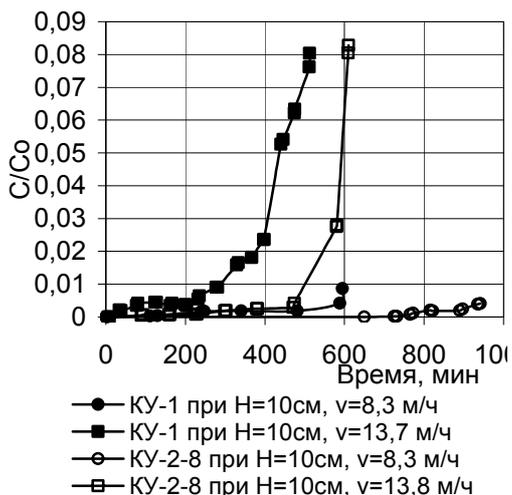
Таблица 3. Результаты сорбции анилина на активном углях и катионитах

Сорбент	Концентрация анилина, мг/л		Сорбционная емкость, для углей, мг/г, для ионитов, мг-экв/г	Эффект очистки, %
	C_n	C_k		

Березовый уголь	56	0,35	5,56	99,4
	93	1,55	9,17	98,3
Кабардино-Балкарский уголь	60	0,60	5,94	99,0
	89	1,66	8,75	98,1
Катионит КУ-1	58	0,12	0,10	99,8
	420	0,75	0,45	99,8
Катионит КУ-2-8	56	0,11	0,15	99,8
	800	0,76	0,85	99,9

Наибольшее практическое применение до настоящего времени получили установки, в которых очистка осуществляется в неподвижном слое сорбента в динамических условиях. Поэтому для оптимизации параметров и режимов процесса очистки нами был проведен эксперимент по изучению процесса ионообменной очистки в динамических условиях.

Определялась зависимость времени защитного действия слоя от его высоты. Растворы с концентрацией анилина в интервале от 70 до 150 мг/л фильтровали со скоростью от 3,5 до 14 м/ч, через неподвижный слой катионитов КУ-1 и КУ-2-8 до появления в фильтрате анилина с концентрацией 0,75 мг/л, высоту слоя варьировали от 6 до 10 см. На рис. 3 приведены кривые динамики сорбции анилина на катионитах. Из представленных кривых видно, что при одинаковой высоте слоя и скорости движения жидкости время работы катионита КУ-2-8 больше, чем у катионита КУ-1.



C , C_0 – концентрация анилина в фильтрате и исходном растворе соответственно

Рис. 3. Динамика сорбции анилина на катионитах.

По результатам проведенных исследований можно рекомендовать ионообменную очистку с использованием катионита КУ-2-8, что позволяет достичь концентрации анилина в очищенной воде, допустимой для сброса сточных вод на городские биологические очистные сооружения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Материалы Рабочей группы к заседанию Межведомственной комиссии Совета Безопасности РФ по экологической безопасности. 26 июля 2001 г.
2. Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М. Очистка и использование сточных вод в промышленном водоснабжении. - М.: Химия, 1983. - 288 с.
3. Васильев О.Ф., Атавин А.А., Малыгин М.А., Савкин В.М. Оценка водохозяйственной и экологической ситуации на Томи и ее водосборном бассейне // Обской вестник. - 1996. - №4. -1997. - №1. - С.21-25.
4. ГН 2.1.5.9639-00 "Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов".
5. Полетаева М.А., Комарова Л.Ф., Полякова Л.В. Исследования по регенерации анилина из производственных сточных вод. Доклады 7 международной НПК "Природные и интеллектуальные ресурсы Сибири" (СИБРЕСУРС – 7). Томск, 2001. - С.95-97.
6. Блинов Е.М., Комарова Л.Ф., Кривошеев П.А. Определение свойств углеродсодержащих сорбентов с целью оптимизации водоочистки. Доклады 7 международной НПК "Природные и интеллектуальные ресурсы Сибири" (СИБРЕСУРС – 7). - Томск, 2001. С. 98-100.
7. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. - М.: Химия, 1984. - 448 с.
8. Полетаева М.А., Комарова Л.Ф. Разработка технологии очистки воды от анилина сорбцией и ионным обменом. Труды экологического семинара "Социальные и технические проблемы экологии сибирского региона". - Новосибирск, 2002. - С. 76-80.
9. Полетаева М.А., Комарова Л.Ф., Свириденко Г.Н. Ионообменная очистка сточных вод от анилина. Сборник материалов 5

СНИЖЕНИЕ АНТРОПОГЕННОЙ НАГРУЗКИ НА БАССЕЙН РЕКИ ОБИ ПУТЕМ РАЗРАБОТКИ
ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

международного конгресса "Экватек-2002"
Вода: экология и технология. - Москва, 2002. -
С. 406-407.