

ОЦЕНКА МЕТОДОВ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ СОЕДИНЕНИЙ АЗОТА ДЛЯ ДРЕНАЖНЫХ ВОД ГОРНЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ

А. Г. Студенок, Г. А. Студенок, А. В. Ревво

Выполнен анализ возможности применения существующих в настоящее время промышленных методов очистки воды от соединений азота (аммонийный, нитритный и нитратный азот) для условий очистки дренажных вод горных предприятий. Для очистки дренажных вод горных предприятий, применяющих взрывчатые вещества на основе нитрата аммония, перспективным методом очистки дренажных вод является процесс аэробно-анаэробной биологической очистки с применением технологии ANAMMOX, характеризуемый существенно меньшими энергетическими затратами и объемами образования отходов.

Ключевые слова: дренажные воды горных предприятий; соединения азота; методы очистки сточных вод: адсорбция; ионный обмен; обратный осмос; электродиализ; озонлиз; гипохлорит; нитрификация; денитрификация; процесс ANAMMOX.

Одним из экологических аспектов при буровзрывной подготовке горной массы с применением промышленных взрывчатых веществ (игданит, порэммит, гранэммит) на основе аммиачной селитры (нитрат аммония NH_4NO_3) является загрязнение дренажных вод соединениями азота (ионы аммония NH_4^+ , ионы нитрита NO_2^- и ионы нитрата NO_3^-).

Поступление в дренажные воды карьера ионов аммония и нитрата связано с растворением и вымыванием нитрата аммония при зарядке обводненных скважин. Загрязнение дренажных вод нитритным азотом связано с сорбцией горной массой образующихся при взрывах оксидов азота. Последующее вымывание атмосферными осадками оксидов азота, сорбированных взорванной горной массой, приводит к поступлению образующихся ионов нитрита и нитрата в дренажные воды.

Результаты исследований по оценке влияния взрывных работ на загрязнения дренажных вод в условиях крупного действующего карьера показывают их прямую связь с наличием в дренажных водах соединений азота. По результатам исследований установлено, что количество соединений азота в виде ионов аммония, нитрита и нитрата, поступающих в дренажные воды при ведении взрывных работ, составляет от 3 до 4 % от количества азота, содержащегося в израсходованных взрывчатых веществах [1]. В результате концентрация соединений азота в дренажных водах многократно превышает естественный уровень их содержания в поверхностных и

подземных водах и приводит к загрязнению водных объектов при сбросе в них дренажных вод.

В настоящее время установлены следующие нормативы предельно допустимых концентраций (ПДК) соединений азота в водных объектах [2, 3]:

– аммонийный азот – 1,5 мг/дм³ (водные объекты хозяйственно-питьевого и культурного назначения) и 0,4 мг/дм³ (водные объекты рыбохозяйственного назначения);

– ион нитрита – 3,3 мг/дм³ (водные объекты хозяйственно-питьевого и культурного назначения) и 0,02 мг/дм³ (водные объекты рыбохозяйственного назначения);

– ион нитрата – 40 мг/дм³ (водные объекты хозяйственно-питьевого и культурного назначения) и 45 мг/дм³ (водные объекты рыбохозяйственного назначения).

Выполнение требований природоохранного законодательства по охране водных объектов от загрязнения [4] при сбросе в них дренажных вод обуславливает необходимость выбора технологии их очистки от соединений азота, связанных с буровзрывной подготовкой горной массы.

Применяемые в настоящее время методы очистки сточных вод от соединений азота разделяются на следующие группы:

- физико-химические методы очистки;
- химические методы очистки;
- биологические методы очистки.

Физико-химические методы очистки основаны на удалении из сточных вод соеди-

нений азота при проведении процессов адсорбции, ионного обмена, обратного осмоса и электродиализа.

Адсорбция – физико-химический процесс, связанный с переходом ионов и молекул загрязняющих веществ из раствора на поверхность твердого сорбента под действием нескомпенсированных межмолекулярных сил на границе раздела фаз.

Адсорбционная очистка сточных вод от соединений азота применяется главным образом для удаления ионов аммония (NH_4^+) [5, 6]. В качестве сорбентов применяются алюмосиликаты (цеолиты) природного или искусственного происхождения.

Технологически процесс адсорбционной очистки сточных вод реализуется путем их фильтрации через адсорбционные колонны, заполненные слоем сорбента, поглощающего загрязняющие вещества. По мере исчерпания адсорбционной емкости сорбента он заменяется свежим или регенерируется путем реагентной обработки.

Метод ионного обмена основан на обратимой химической реакции обмена ионов между твердым материалом (ионит) и раствором электролита. В качестве ионитов используют синтетические ионообменные смолы или природные материалы. Технологически процесс ионообменной очистки сточных вод аналогичен процессу адсорбционной очистки (фильтрация сточных вод через слой ионообменного материала, регенерация ионообменного материала путем его реагентной обработки при исчерпании обменной емкости) [7].

Для комплексной очистки сточных вод от соединений азота (ионы аммония, нитрита и нитрата) требуется двухступенчатая схема очистки с применением двух видов ионообменных материалов – катионитов для поглощения ионов аммония и анионитов для поглощения ионов нитрита и нитрата.

Метод обратного осмоса (гиперфильтрация) основан на процессе молекулярного разделения истинных растворов путем их фильтрования под давлением через полупроницаемые мембраны, которые задерживают полностью или частично ионы или молекулы растворенного вещества. Данный метод используется для глубокой очистки воды от широкого комплекса растворенных загрязняющих веществ, включая соединения азота

[8]. Особенностью метода обратного осмоса является образование высококонцентрированных растворов, содержащих удаляемые загрязняющие вещества, что влечет за собой затраты на их переработку и обезвреживание.

Электродиализ – процесс сепарации ионов солей, осуществляемый в мембранном аппарате под действием постоянного электрического тока, применяемый для опреснения высокоминерализованных сточных вод. Данный процесс используют для опреснения соленых вод, а также очистки промышленных сточных вод и отработанных технологических растворов [9]. Так же, как и описанные процессы физико-химической очистки, метод электродиализа приводит к образованию отходов – концентрированных растворов, содержащих отделенные загрязняющие вещества.

В целом рассмотренные методы физико-химической очистки имеют общую технологическую особенность, ограничивающую их возможное применение для очистки дренажных вод, – низкую селективность по отношению к соединениям азота (ионы аммония, нитрита и нитрата), приводящую к образованию значительного количества концентрированных растворов, содержащих кроме соединений азота другие растворенные в воде вещества.

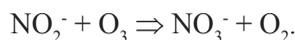
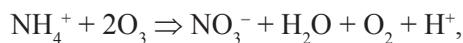
Химические методы очистки основаны на проведении химических реакций с соединениями азота при введении в сточные воды реагентов, приводящих к образованию малотоксичных веществ. К методам химической очистки, которые могут использоваться для очистки дренажных вод от соединений азота, относятся озонизация и обработка гипохлоритом натрия или кальция.

Метод озонизации (обработка воды озном O_3) применяется в подготовке воды для хозяйственно-питьевого и промышленного использования [10, 11]. В методе озонизации используется высокая окислительная способность озона.

Промышленный способ получения озона заключается в обработке воздуха электрическим разрядом (выход озона O_3 составляет 10–20 % от содержащегося в воздухе кислорода). Смешение воды с озон-воздушной смесью осуществляется в эжекторах, специальных роторных механических смесителях,

а также в абсорберах различной конструкции.

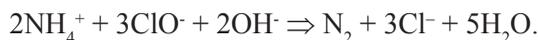
При применении озонирования для очистки воды от соединений азота происходит переход аммонийного (NH_4^+) и нитритного (NO_2^-) азота в нитратную (NO_3^-) форму:



В результате содержание общего азота в очищенной воде не изменяется за счет перехода аммонийного и нитритного азота в нитратную форму. Вследствие этого применение процесса озонлиза для очистки дренажных вод, содержащих соединения азота, нецелесообразно из-за возрастания в них содержания нитратов, а также в связи с высокими капитальными и эксплуатационными затратами (высокая стоимость оборудования, значительные энергозатраты) [10].

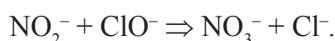
Процесс обработки сточных вод гипохлоритом натрия NaOCl или кальция Ca(OCl)_2 нашел применение для очистки промышленных сточных вод от соединений аммонийного азота (NH_4^+) [12–14].

При взаимодействии гипохлорита с ионами аммония идет реакция его окисления с образованием газообразного азота:



Эффективность удаления ионов аммония при оптимальном соотношении ионов гипохлорита и аммония составляет 99–100 % [12].

При наличии в сточных водах ионов нитрита NO_2^- они окисляются с образованием ионов нитрата NO_3^- :



Таким образом, обработка дренажных вод гипохлоритными растворами может обеспечить их очистку только от аммонийного азота, окисление нитрит-ионов приводит к увеличению в обработанных водах концентрации нитратного азота. Кроме того, в обработанных гипохлоритом дренажных водах возрастает солесодержание (увеличение концентрации ионов хлорида, натрия или кальция).

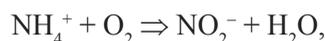
Биологические методы очистки основаны

на биохимических процессах нитрификации и денитрификации, протекающих с использованием микроорганизмов (нитрифицирующих и денитрифицирующих бактерий), которые используют загрязняющие вещества, в том числе соединения азота, в качестве источника своего питания и роста.

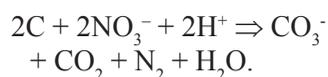
Биологическая очистка, являющаяся в настоящее время широко распространенным промышленным методом очистки хозяйственно-бытовых сточных вод, производится при смешении сточных вод с «активным илом» (сообщество различных микроорганизмов).

Традиционно биологическая очистка от соединений азота осуществляется в две стадии [7].

На первой стадии при подаче воздуха в смесь сточной воды и активного ила под действием аэробных микроорганизмов (нитрифицирующих бактерий), содержащихся в активном иле, происходит окисление ионов аммония и нитрита, в результате чего образуются сначала ионы нитрита, а при дальнейшем окислении – ионы нитрата:



На второй стадии без подачи воздуха в водно-иловую смесь (анаэробные условия) протекает процесс биологической денитрификации под действием других видов микроорганизмов – денитрифицирующих бактерий. Их характерной особенностью является возможность использования для жизнедеятельности кислорода нитратов с восстановлением их до газообразного азота N_2 . При протекании процесса денитрификации в качестве углеродного питания бактериями используются углеродсодержащие органические вещества (углеводы, органические кислоты и спирты, продукты распада белков, ионы гидрокарбоната HCO_3^-):



Основными аппаратами в способе биологической очистки являются аэротенки и биофильтры.

Аэротенки применяются в способе биологической очистки, когда активный ил находится во взвешенном состоянии в объеме очищаемой воды. Аэротенки представляют собой резервуары прямоугольного сечения, через которые протекает очищаемая сточная вода в смеси с активным илом. Подача воздуха в водно-иловую смесь для ее перемешивания и насыщения кислородом осуществляется механическими или пневматическими аэраторами.

Биофильтры применяются в методах биологической очистки с культурой активного ила в виде биопленки на инертной загрузке (гравийной или пластмассовой). В биофильтрах по сравнению с аэротенками поддерживается высокая концентрация микроорганизмов активного ила, что заметно сокращает продолжительность процесса очистки.

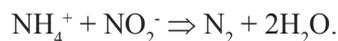
В обоих способах могут быть использованы комбинированные и отдельные системы очистки. В комбинированных системах в одном сооружении предусматривается проведение нитрификации и денитрификации, а в отдельных – только нитрификации или денитрификации. В отдельных системах с использованием взвешенной культуры активного ила процессы нитрификации и денитрификации осуществляются специфическими илами, и после каждой ступени имеется свой вторичный отстойник для отделения активного ила от воды.

Существенным недостатком биологической очистки с использованием традиционного метода проведения последовательных процессов нитрификации и денитрификации является образование больших количеств избыточного активного ила, образующегося на стадии нитрификации, что приводит к необходимости его переработки и последующей утилизации или размещения на полигонах отходов. Кроме того, проведение стадии нитрификации (окисление ионов аммония и нитрита до нитрата) сопряжено с высокими энергозатратами, связанными с аэрацией смеси сточной воды и активного ила.

Одним из наиболее перспективных направлений в области биологической очистки сточных вод является технология с применением анаэробного окисления иона аммония (процесс ANAMMOX) [15, 16, 17].

Биологическое анаэробное окисление ам-

монийного азота ионами нитрита протекает с участием бактерий, названных *Candidatus Brocadia anammoxidans*:



Позднее было установлено, что анаэробное окисление аммонийного азота протекает также и с участием ионов нитрата NO_3^- [18].

Основным аппаратом для проведения биологической очистки сточных вод с использованием процесса ANAMMOX является аэробно-анаэробный биореактор, разделенный на две зоны – аэробную и анаэробную [19, 20]. В аэробной зоне протекает реакция окисления аммония с образованием нитрита, который в анаэробной зоне взаимодействует с аммонием с выделением газообразного азота.

К преимуществам процесса ANAMMOX для очистки дренажных вод от соединений азота, по сравнению с традиционными методами биологической очистки (нитрификация – денитрификация), относится удаление наиболее токсичных веществ (ионы аммония и нитрита) без одновременного увеличения содержания в очищаемых водах ионов нитрата, а также снижение энергозатрат на аэрацию за счет неполного окисления ионов аммония.

Выполненный анализ возможности применения методов очистки дренажных вод от соединений азота для условий горных предприятий, ведущих буровзрывную подготовку горной массы с применением взрывчатых веществ на основе нитрата аммония (аммиачной селитры), позволяет сделать следующие выводы.

Методы физико-химической очистки характеризуются высокими капитальными и эксплуатационными затратами. Кроме того, все применяемые в настоящее время методы физико-химической очистки сточных вод характеризуются образованием высококонцентрированных сточных вод, содержащих уловленные загрязняющие вещества, что приводит к необходимости их переработки (обезвреживание, утилизация).

Химические методы не обладают необходимой селективностью для обеспечения очистки от всей группы соединений азота. В результате химической обработки дренажных вод (озонолиз, обработка гипохлоритом) на фоне снижения содержания в них аммоний-

ного и нитритного азота увеличивается содержание нитратного азота, количество которого в исходной воде уже не обеспечивает соблюдение экологической безопасности при сбросе в природные водоемы.

Биологические методы очистки позволяют осуществить комплексную очистку дренажных вод от всех соединений азота до показателей,

обеспечивающих возможность их сброса в природные водоемы. Наиболее перспективным методом биологической очистки дренажных вод является процесс аэробно-анаэробной очистки с применением технологии ANAMMOX, характеризующийся существенно меньшими энергозатратами и объемами образования отходов (избыточного активного ила).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Количественная оценка вклада взрывных работ в загрязнение дренажных вод карьеров соединениями азота / А. В. Хохлаков [и др.] // Изв. вузов. Горный журнал. 2005. № 6. С. 29–31.
2. Нормативы качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативы предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения: утв. приказом Федерального агентства по рыболовству от 18 января 2010 г., № 20. М., 2010.
3. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Гигиенические нормативы ГН 2.1.5.1315-03. М.: Российский регистр потенциально опасных химических и биологических веществ Министерства здравоохранения Российской Федерации, 2003.
4. Водный кодекс Российской Федерации от 03 июня 2006 года № 74-ФЗ (с изменениями от 07 декабря 2011 г.).
5. Мацуська О. В., Параняк Р. П., Гумницкий Я. М. Адсорбция компонентов сточных вод природными сорбентами // Химия и технология воды. 2010. Т. 32, № 4. С. 399–407.
6. Никашина В. А., Серова И. Б., Кац Э. М. Очистка артезианской питьевой воды от иона аммония на природном клиноптилолитсодержащем туфе. Математическое моделирование и расчет процесса сорбции // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т. 8. Вып. 1. С. 23–29.
7. Проектирование сооружений для очистки сточных вод: справ. пособие к СНиП 2.04.03-85. М.: Стройиздат, 1990.
8. Дытнерский Ю. И. Обратный осмос и ультрафильтрация. М.: Химия, 1978. 352 с.
9. Химическая энциклопедия. М.: Большая российская энциклопедия, 1992. Т. 3. 632 с.
10. Долина Л. Ф. Новые методы и оборудование для обеззараживания сточных вод и природных вод. Днепропетровск: Континент, 2003. 218 с.
11. Семенов М. А., Кузьминкин А. Л. Применение озона для обработки воды. Передовые технологии безреагентной и экологически безопасной обработки питьевой воды, сточных вод и обработки вод для процессов (ИТ WEDECO (Германия), ООО «ВЕДЕКО Центр») // Вода в промышленности-2010: сб. докл. межотраслевой конференции. М.: ООО «ИНТЭХО», 2010. 94 с.
12. Герке Г., Липпман Д. Удаление аммиачного азота, аммонийного азота и мочевины окислением гипохлоритсодержащими растворами из отработанного воздуха в установках по производству аммиака и мочевины // Пат. России № 2465950 С1.
13. Кудрявский Ю. П. Особенности химических процессов обезвреживания аммонийсодержащих растворов и сточных вод гипохлоритными пульпами, образующимися при очистке отходящих газов от хлора известковым молоком // Современные наукоемкие технологии. 2008. № 1. С. 15–19.
14. Лобанов С. А. Технология выделения и утилизации аммонийного азота из сточных вод химических предприятий: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Пермь: ПГТУ, 2007.
15. Broda E. Two kinds of lithotrophs missing in nature // Z. Allg. Mikrobiol. 1977. Vol. 17. P. 491–493.
16. Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized bed reactor / A. Mulder [et al.] // FEMS Microbiol. Ecol. 1995. Vol. 16. P. 177–184.
17. Missing lithotroph identified as new planctomycete / M. Strous [et al.] // Nature. 1999. Vol. 400. P. 446–449.
18. Anammox bacteria disguised as denitrifiers: nitrate reduction to dinitrogen gas via nitrite and AMMonium / V. Marcel [et al.] // Environmental Microbiology. 2007. Vol. 9(3). P. 635–642.
19. Халемский А. М., Швец Э. М. Способ биологической очистки сточных вод // Пат. России № 2296110 С1.
20. Халемский А. М., Швец Э. М., Амброж И., Слюсарчик Е. Р. Способ биологической очистки сточных вод // Пат. России № 2440307 С2.

Поступила в редакцию 24 апреля 2013 г.

Ревво Анастасия Владимировна – аспирант кафедры инженерной экологии. 620144, г. Екатеринбург, ул. Куйбышева, 30, Уральский государственный горный университет. E-mail: ahankova@inbox.ru

Студенок Андрей Геннадьевич – кандидат технических наук, доцент, профессор кафедры инженерной экологии. 620144, г. Екатеринбург, ул. Куйбышева, 30, Уральский государственный горный университет.

Студенок Геннадий Андреевич – аспирант кафедры инженерной экологии. 620144, г. Екатеринбург, ул. Куйбышева, 30, Уральский государственный горный университет.