

**Ю.М. Чернобережский, Ю.Л. Морева,**

**А.Н. Николаев**

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ  
ОЧИСТКИ И ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ  
ВЫБРОСОВ И СБРОСОВ**

**Часть 1**

**Учебное пособие**

**Санкт-Петербург**

**2012**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ РАСТИТЕЛЬНЫХ  
ПОЛИМЕРОВ»

---

Ю.М. Чернобережский, Ю.Л. Морева, А.Н. Николаев

# Теоретические основы очистки и обезвреживания выбросов и сбросов

## Часть 1

Учебное пособие

Санкт-Петербург

2012

УДК 628 (075)

ББК 26.22 я7

Ч 493

Чернобережский Ю.М., Морева Ю.Л., Николаев А.Н. Теоретические основы очистки и обезвреживания выбросов и сбросов. часть 1: учебное пособие / СПб ГТУ РП. - СПб., 2012.- 100 с.

В учебном пособии рассматриваются вопросы загрязнения и самоочищения водных объектов, круговорот веществ, теоретические основы физико-химических и биологических методов очистки сточных вод в соответствии с рабочей программой дисциплины «Теоретические основы очистки и обезвреживания выбросов и сбросов».

Предназначается для студентов очной, очно-заочной и заочной форм обучения по специальности 280201.65 «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов» и по направлениям 280200.62 «Защита окружающей среды» и 241000 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии».

Рецензенты:           исполнительный директор ООО «Электроэкология»  
                                  канд. хим. наук Д.Ю. Батуренко;  
                                  профессор кафедры охраны окружающей среды и  
                                  рационального использования природных ресурсов  
                                  СПб ГТУ РП, канд. техн. наук Л.М. Исянов.

Подготовлено и рекомендовано к печати кафедрой охраны окружающей среды и рационального использования природных ресурсов СПбГТУРП (протокол № 8 от 16.05.12).

Утверждено к изданию методической комиссией инженерно-экологического факультета СПб ГТУ РП (протокол № 9 от 26.06.12).

Рекомендовано к изданию Редакционно-издательским советом в качестве учебного пособия.

---

© Чернобережский Ю.М., Морева Ю.Л.,  
Николаев А.Н., 2012

© Санкт-Петербургский  
государственный технологический  
университет растительных полимеров, 2012

## 1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ ПО ОХРАНЕ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ

Природа представляет собой целостную систему с множеством сбалансированных связей. Стабильное состояние биосферы, включая атмосферу, гидросферу и литосферу, достигается за счет непрерывного круговорота веществ и энергии. Однако рост населения, развитие промышленности и сельского хозяйства привели к резкому увеличению антропогенной нагрузки и серьезным нарушениям природного круговорота, особенно в водоемах. Проблема сохранения водоемов стала одной из важнейших задач.

Вода играет большую роль в жизни общества. Она используется для питья, городского, промышленного и сельскохозяйственного водоснабжения, без нее немыслима жизнь обитающих в воде живых организмов, а также отдых людей.

Во многих случаях возможность использования воды для тех или иных целей ограничивается её качеством. Все возрастающее загрязнение водоемов обусловлено сбросом неочищенных или недостаточно очищенных сточных вод, а также поступлением в водные объекты поверхностных стоков.

Для охраны водных объектов используется комплекс организационных и технических мер, включающий классификацию водных источников по назначению, установление стандартов на воду и нормативов на сброс сточных вод, контроль качества воды и ее использования, очистку сточных вод и воды водоемов, разработку технологий, предотвращающих сброс сточных вод и др.

В качестве экономических стимулов сокращения сброса стоков используются лимиты и нормативы платы за забор свежей воды, нормы допустимого сброса и нормативы платы за сброс сточных вод в водные объекты. За загрязнение водоемов действующим законодательством предусмотрена административная и уголовная ответственность, а также приостановка и закрытие предприятий.

Однако для решения существующих проблем по охране и восстановлению водных объектов потребуется длительный период времени и значительные объемы финансирования. В перспективе разработка и реализация малоотходных технологических процессов позволит не только снизить до приемлемого уровня нагрузку на водные объекты, но и получить экономический выигрыш за счет рационального использования водных ресурсов и утилизации уловленных из сточных вод продуктов. При этом очистка сточных вод может стать составной частью производственного цикла, а удаляемые из воды примеси - сырьём для производства различных товаров.

В настоящее время очистка сточных вод является основной мерой снижения загрязнения водных объектов и остаётся, в большинстве случаев, затратной технологией (затраты на очистку стоков достигают 20% себестоимости продукции промышленного предприятия). Эффективность большинства существующих очистных сооружений недостаточна. Процессы деградации водоемов продолжаются и могут стать практически необратимыми.

Все это требует применения новых более эффективных и экономически оправданных технологий очистки сточных вод и методов восстановления водоемов, разработка которых невозможна без знания теорий процессов, позволяющих удалять из воды вредные примеси.

## **2. КРУГОВОРОТ ВЕЩЕСТВ И ПОСЛЕДСТВИЯ СБРОСОВ В ВОДОЕМЫ**

### **2.1. Водные экосистемы и самоочищение водоёмов**

#### **2.1.1. Экологические системы пресных водоёмов**

Водные организмы существуют в тесной связи с окружающей средой и друг с другом, образуя сообщества или биоценозы, занимающие определенное пространство, называемое биотопом. Биоценоз и биотоп в совокупности образуют экосистему.

Экосистемы обычно складываются в результате длительной эволюции и находятся в постоянном развитии. Они обладают свойствами саморегуляции и до некоторой степени способны противостоять изменениям окружающей среды.

В пределах одного водоема можно различить несколько входящих друг в друга экосистем, каждая из которых имеет свой биоценоз и биотоп. Размеры биотопа могут сильно отличаться - от водоема в целом до разлагающегося животного или растительного остатка.

Наиболее различающимися между собой биотопами в водоеме являются пелагиаль (толща воды) и бенталь (дно водоема). Этим биотопам соответствуют два крупных сообщества: пелагос (обитатели толщи воды) и бентос (обитатели дна). Пелагос подразделяется на планктон и нектон. В планктон входят организмы, неспособные противостоять течению и переносимые вместе с потоком воды. К нектону относятся достаточно крупные животные, передвигающиеся независимо от тока воды.

В процессах самоочищения пресноводных водоемов основную роль играют организмы бентоса и планктона. Растительный мир - называют, соответственно, фитобентос и фитопланктон, а животный - зообентос и зоопланктон.

В реках фито- и зоопланктон довольно равномерно распределены по вертикали с некоторым преобладанием в прибрежных зонах. Фитопланктон представлен в основном диатомовыми и зелеными водорослями. В зоопланктоне доминируют коловратки, много ветвистоусых рачков, количество простейших невелико. Состав бентоса определяется качеством грунта. Наибольшее видовое разнообразие организмов наблюдается на каменистом грунте, а наибольшее количество биомассы при малом видовом разнообразии характерно для иловых грунтов. Содержание бактерий в воде рек достигает нескольких миллионов на 1 мл и значительно увеличивается во время паводков, а также вблизи мест сброса сточных вод.

В озерах и водохранилищах изменения состава планктона по вертикали более существенны, что связано с большими температурными различиями, обеспеченностью кислородом (концентрация растворенного кислорода выше у поверхности), условиями освещенности и другими факторами. Весной наблюдается массовое развитие диатомовых водорослей. Когда водоём прогревается, их сменяют цианобактерии (сине-зелёные водоросли). В зоопланктоне преобладают коловратки и рачки, но иногда значительного развития достигают простейшие.

### **2.1.2. Круговорот веществ в водоёме**

Самоочищение водоёмов достигается путём включения поступающих загрязнений в круговорот веществ в водоеме, называемый малым круговоротом. Основными составными частями малого круговорота являются синтез и деструкции органических веществ.

Органическое вещество, образующееся в водоеме при фиксации углекислоты в процессах фото- и хемосинтеза, носит название первичной продукции. Основная масса первичной продукции синтезируется за счёт растений, в частности, водорослей. Роль автотрофных бактерий в этом процессе относительно невелика.

Биомасса автотрофных организмов (водорослей, высших водных растений и бактерий) и продукты её распада служат источником питания для гетеротрофных организмов: бактерий, грибов, зоопланктона и nekтона.

### **2.1.3. Роль отдельных групп организмов в самоочищении воды**

Поступающие в водоём органические вещества, равно как и образующиеся в нём в результате синтеза первичной продукции, подвергаются воздействию водного населения. Наиболее активными

деструкторами органических веществ являются гетеротрофные бактерии, способные разрушать и усваивать разнообразные органические соединения.

С помощью бактерий в верхних слоях водоема, более богатых кислородом, происходит аэробное окисление органических загрязнений, а также хемосинтез (нитрификация, окисление сероводорода). Вблизи дна и в донных отложениях идёт анаэробный распад органических веществ, приводящий к образованию различных продуктов неполного окисления, метана, сероводорода.

Организмы зоопланктона участвуют в процессах деструкции органических веществ, питаясь фитопланктоном и бактериями. Фильтраторы и седиментаторы зоопланктона (рачки, коловратки, простейшие) вносят основной вклад в осветление воды, снижая численность бактерий и водорослей на 90 – 99 %.

Бактерии и зоопланктон активно потребляют кислород. Поступление кислорода в водоём происходит путём массопередачи из воздуха и за счёт выделения при фотосинтезе.

Фитопланктон не только обогащает воду кислородом, необходимым для аэробной деструкции органических веществ, но и является основным потребителем биогенных элементов.

Чрезмерное развитие фитопланктона, вызванное избытком биогенных элементов, приводит к вторичному загрязнению водоемов. Образующиеся при разложении организмов фитопланктона легкоокисляемые органические вещества (растворимые продукты деструкции углеводов и белков) загрязняют преимущественно толщу воды, а более трудноокисляемые, в частности клетчатка, опускаются на дно, где участвуют в образовании стойких лигниногумусовых комплексов и способствуют заилению водоёмов. Предотвращение вторичного загрязнения может быть достигнуто удалением избытка фитопланктона или созданием условий, при которых вся первичная продукция будет утилизироваться водными организмами.

## 2.2. Круговорот углерода

### 2.2.1. Круговорот углерода в биосфере

Взаимосвязь всех живых существ на Земле находит наиболее яркое выражение в круговороте углерода в биосфере. Зелёные растения и водоросли синтезируют органические вещества, используя энергию солнца и углекислоту, поэтому их называют продуцентами. Животные являются потребителями (консументами); они расходуют значительную часть первичной биомассы для построения своего тела. Тела животных и растений в конце концов подвергаются разложению, при котором органические вещества превращаются в минеральные. Этот процесс, называемый минерализацией, осуществляют бактерии и грибы; в балансе природы они служат деструкторами.

В круговороте веществ (рис. 2.1) микроорганизмам принадлежит не меньшая роль, чем фотосинтезирующим зелёным растениям. Фотосинтетическая фиксация углекислоты зелёными растениями быстро истощала бы её запасы в атмосфере, если бы органические соединения не разлагались микроорганизмами и не окислялись до  $\text{CO}_2$ .

Деятельность человека вносит существенный дисбаланс в круговорот углерода на планете. Сжигание углеродсодержащего ископаемого топлива (нефти, природного газа, угля) приводит к постепенному росту содержания  $\text{CO}_2$  в атмосфере. Как видно из схемы (рис. 2.1), процессы фотосинтеза, с другой стороны, и дыхания с минерализацией, с другой стороны, сбалансированы ( $129 \cdot 10^9 = 37 \cdot 10^9 + 92 \cdot 10^9$ ), и сжигание топлива приводит к ежегодному поступлению в атмосферу  $18 \cdot 10^9$  т  $\text{CO}_2$ . Если бы весь этот избыток  $\text{CO}_2$  сохранялся в атмосфере, то уже через 140 лет произошло бы удвоение содержания диоксида углерода в атмосферном воздухе (с 0,03 % до 0,06 %). Однако фактический рост содержания  $\text{CO}_2$  в атмосфере происходит

значительно медленнее, благодаря его абсорбции и накоплению в Мировом океане, где количество  $\text{CO}_2$  в 50 раз больше.

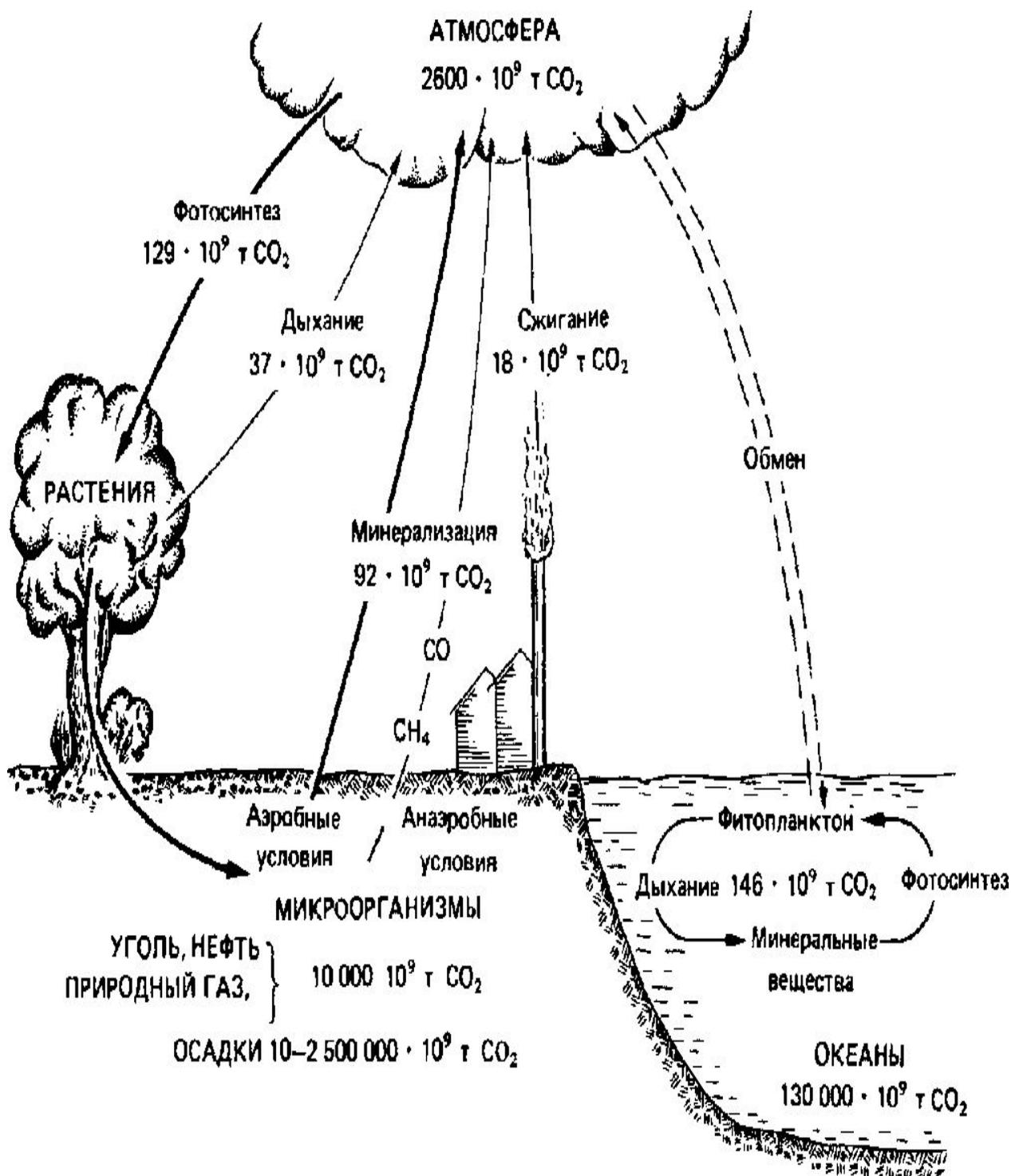


Рис. 2.1. Круговорот углерода в биосфере.

Цифры около стрелок указывают годовой оборот  $\text{CO}_2$ ,  $\text{тCO}_2/\text{год}$ .

Мировой океан представляет собой мощную буферную систему, которая стремится поддерживать содержание  $\text{CO}_2$  в атмосфере в силу

равновесия в системе воздух-вода. Однако возможности Мирового океана не безграничны. К тому же в газообмене океана с атмосферой участвует лишь тонкий поверхностный слой воды. Огромное количество  $\text{CO}_2$  находится на больших глубинах (ниже слоя температурного скачка) и выходит на поверхность в немногих областях (Западная Африка, Чили). Следует также учитывать, что около 20 % поверхности воды на Земле покрыто нефтяной плёнкой и практически выведено из газообмена с атмосферой.

Уже на протяжении многих лет содержание диоксида углерода в воздухе неуклонно возрастает. Кроме указанных выше причин (сжигание топлива, загрязнение Мирового океана нефтью), это связано с уменьшением фотосинтетической фиксации углерода в результате сведения больших лесных массивов (в частности, вырубки лесов в бассейне Амазонки) и деградации почвы.

### **2.2.2.Круговорот углерода в водоёме**

В водоёме круговорот углерода (рис. 2.2) обеспечивается двумя основными процессами: фотосинтезом и минерализацией. Кроме того, в анаэробных зонах происходит сбраживание органических веществ с образованием метана и диоксида углерода, а также биовосстановление  $\text{CO}_2$  до метана метановыми бактериями, использующими водород ( $4\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ).

Сброс сточных вод, содержащих органические вещества, интенсифицирует процесс минерализации, что существенно нарушает кислородный баланс в водоёме.

Общее содержание органических веществ в воде определяют с помощью кислородных эквивалентов - показателей БПК (биохимическое потребление кислорода) и ХПК (химическое потребление кислорода).

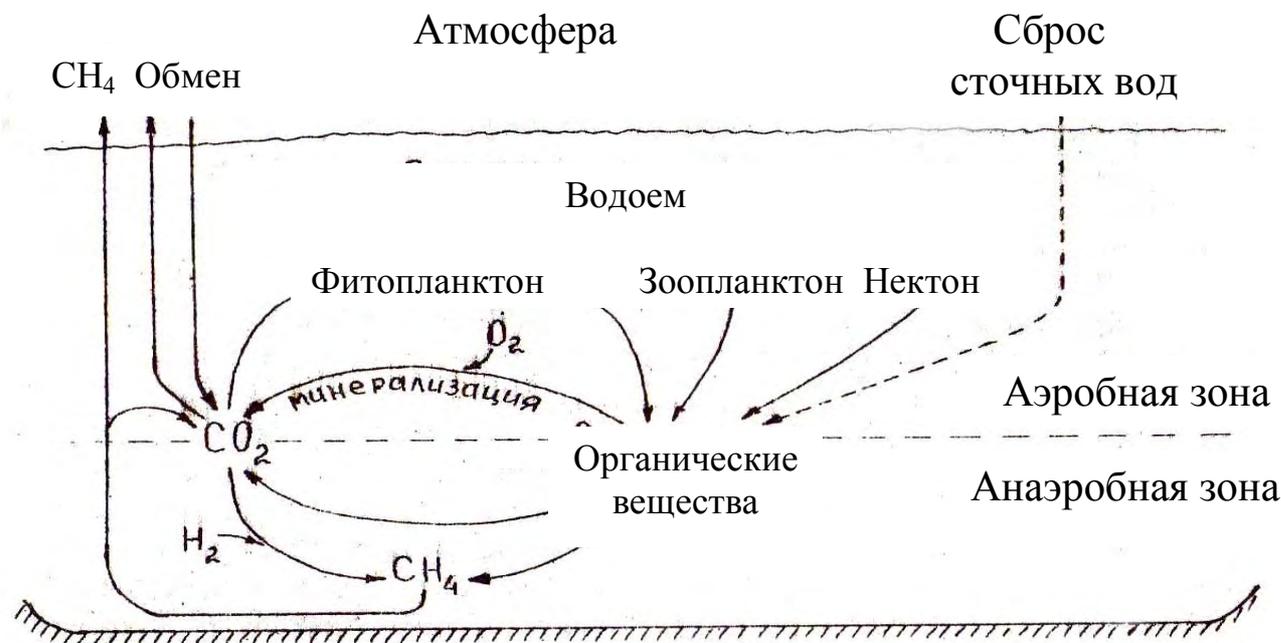


Рис. 2.2. Круговорот углерода в водоеме

БПК - это количество кислорода, потребленного микроорганизмами на биоокисление (минерализацию) органических веществ, содержащихся в воде. Так как при определении величины БПК полной минерализации органических веществ не достигается (часть органических веществ трансформируется в биомассу микроорганизмов, а часть - не поддается биоокислению в условиях анализа), то БПК является кислородным эквивалентом не всех, а лишь части органических веществ (считают, что БПК характеризует содержание в воде легкоокисляемых органических веществ). При стандартном анализе ХПК (окисление органических веществ бихроматом калия) происходит практически полное окисление органических веществ. Поэтому ХПК служит кислородным эквивалентом всех органических веществ, содержащихся в воде (всегда выполняется:  $\text{ХПК} > \text{БПК}$ ).

Вместе с тем, анализ БПК является простой и удобной моделью процесса аэробного окисления органических веществ в природных водоемах. С достаточной для оценочных расчётов точностью, уменьшение количества кислорода в водоёме в результате сброса стоков равно величине БПК сточных вод. Например, если в водоём поступило 1000 м<sup>3</sup> сточных вод с

БПК=300 г/м<sup>3</sup>, т.е. сброшено органических веществ в количестве 300 кг по БПК, то количество кислорода в водоёме уменьшится на 300 кг.

Содержание растворённого кислорода в воде водоёма определяется тремя основными факторами: абсорбция кислорода из воздуха (реаэрация), выделение кислорода фотосинтезирующими организмами, потребление кислорода аэробными микроорганизмами (в процессе минерализации). Для озёр и водохранилищ оба источника поступления кислорода (реаэрация, фотосинтез) играют существенную роль. Для рек основным источником кислорода является реаэрация.

Река, в которую от крупного объекта сбрасываются стоки, содержащие органические вещества, имеет четыре довольно хорошо выраженные зоны (рис. 2.3).

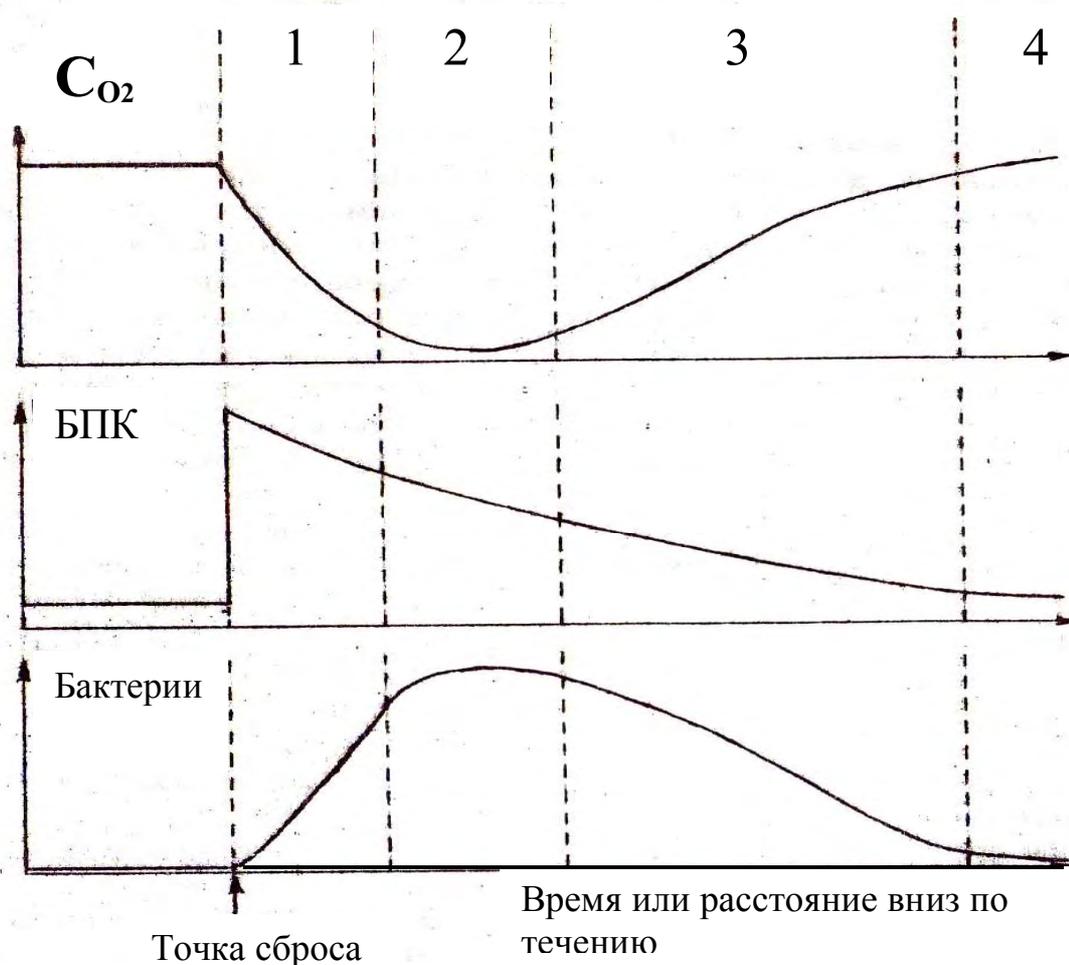


Рис. 2.3. Последствия сброса в реку сточных вод, содержащих органические вещества. 1- зона резкого ухудшения; 2 – зона активного распада органических веществ; 3 – зона восстановления; 4 – зона чистой воды

В зоне резкого ухудшения скорость реэрации значительно меньше скорости потребления кислорода на биоокисление органических веществ, концентрация растворённого кислорода быстро падает (возможно полное исчерпание кислорода), снижается БПК воды и наблюдается быстрый рост аэробных гетеротрофных бактерий.

В зоне активного распада органических веществ скорость реэрации примерно равна скорости биоокисления, концентрация кислорода стабилизируется на минимальном уровне, увеличивается объём анаэробных зон, может появляться дурной запах в силу выброса в атмосферу дурнопахнущих продуктов анаэробного распада органических веществ. Для многих высших форм жизни, особенно для рыб, такая среда неблагоприятна. Нормальная жизнедеятельность ценных пород рыб, таких как форель, возможна при концентрации растворённого кислорода не менее 6 мг/л. Для толерантных (устойчивых) пород, таких как окунь, плотва, требуется 4-5 мг/л растворённого кислорода. Ещё более толерантные породы (каarp, карась, бычок) живут при содержании кислорода 2-3 мг/л. Организмы зоопланктона нормально развиваются при концентрации растворённого кислорода не менее 1-2 мг/л. Если в результате сброса сточных вод концентрация кислорода падает до 1 мг/л, то происходит массовая гибель рыб и зоопланктона, а вода обогащается токсичными продуктами анаэробного распада биомассы.

В зоне восстановления скорость реэрации превышает скорость аэробного окисления, содержание растворённого кислорода медленно возрастает. Вновь появляются организмы зоопланктона и толерантные породы рыб. В зоне чистой воды обитает множество водных растений и животных, включая более требовательных к качеству воды породы рыб.

### 2.3. Круговорот азота

В круговороте азота (рис.2.4) центральное место занимает аммоний, который является продуктом как аэробного, так и анаэробного разложения белков и аминокислот биомассы водных организмов. Превращение азота органических веществ в азот аммонийный называют аммонификацией.

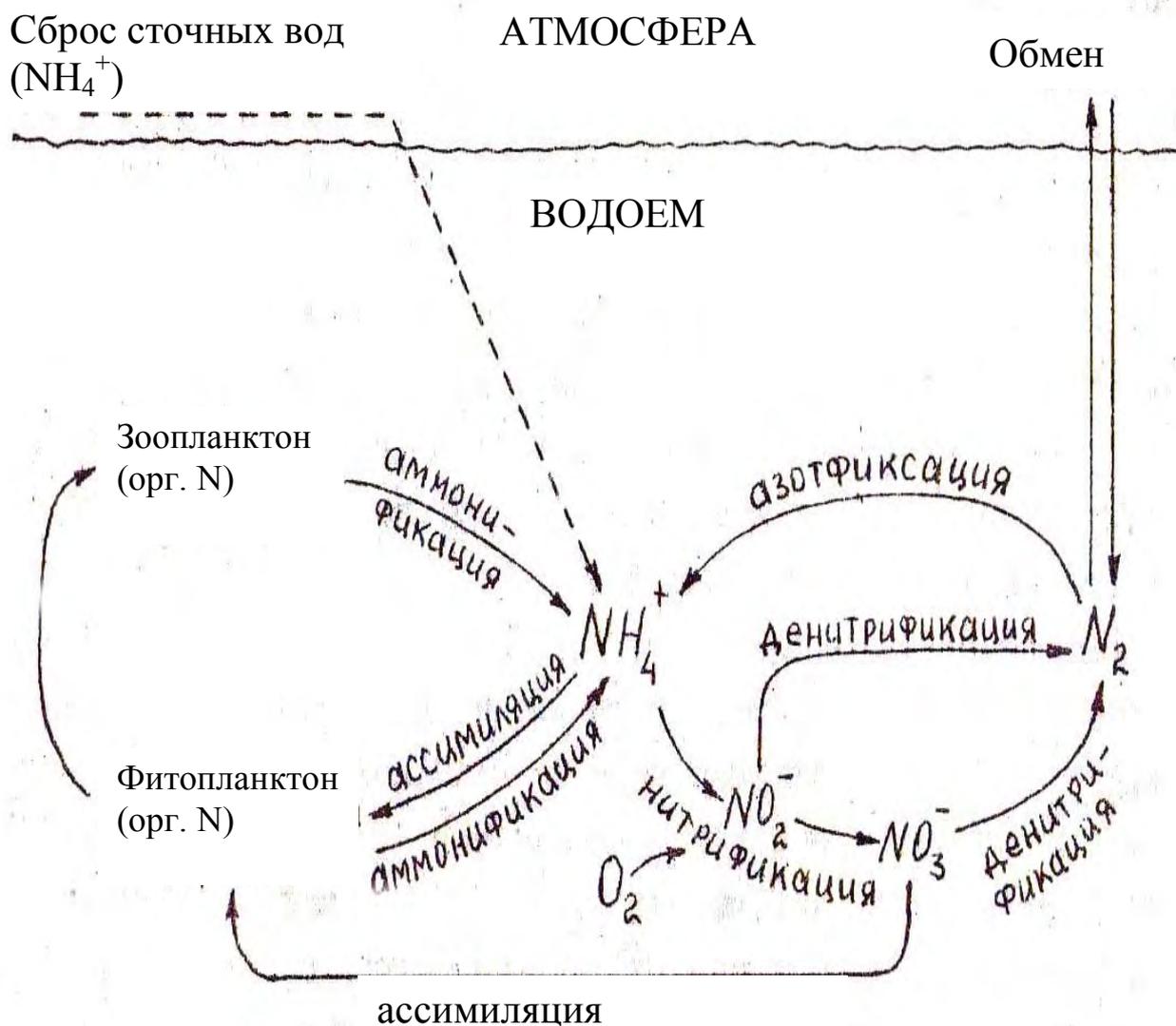


Рис. 2.4. Круговорот азота в водоеме

В аэробных условиях аммонийный азот окисляется нитрифицирующими бактериями до нитритов, а затем до нитратов. Процесс нитрификации, также как и аэробное окисление органических веществ, ведёт к снижению содержания растворённого кислорода в водоёме. Правда, нитриты и нитраты в состоянии обеспечить запас связанного кислорода, который может быть использован для биоокисления органических веществ в процессе денитрификации, если условия становятся анаэробными. Молекулярный азот, выделяющийся при денитрификации, поступает в атмосферу, тем самым обеспечивается вывод избытка азота из водоема. Связывание молекулярного азота и включение его в круговорот в водоеме осуществляют азотфиксирующие бактерии.

Особенно эффективно связывают молекулярный азот бактерии рода *Azotobacter* (около 20 мг N<sub>2</sub> на 1 г использованного органического субстрата). Способностью к азотфиксации обладают и многие другие бактерии (цианобактерии, сульфатредуцирующие и метанообразующие бактерии и др.). Для фиксации молекулярного азота необходимо присутствие молибдена в воде. Этот тяжёлый металл входит в состав нитрогеназы - ферментного комплекса, связывающего молекулярный азот.

Во многих внутренних водоемах и некоторых областях океана ежегодно в теплый период наблюдается массовое развитие цианобактерий, так называемое "цветение воды". В период цветения воды возможно накопление азота в водоеме за счёт азотфиксации.

Фотосинтезирующие организмы и бактерии потребляют азот на синтез биомассы (ассимилируют) в основном в виде аммония, а также в виде нитратов (см. рис.2.4).

За исключением сельского хозяйства и предприятий по производству удобрений, сточные воды от населённых пунктов и промышленных комплексов содержат азот в восстановленной форме – в составе органических веществ и аммонийных соединений. Сброс таких стоков увеличивает количество аммонийного азота в водоеме и может привести к

бурному развитию фитопланктона, если его рост был лимитирован по азоту. Кроме того, интенсифицируется нитрификация. В результате аэробного разложения образовавшейся биомассы фитопланктона и зоопланктона, а также потребления кислорода на нитрификацию, его концентрация в воде водоёма снижается, что приводит к гибели животных (рыб, зоопланктона).

## 2.4. Круговорот фосфора

Водные организмы используют фосфор в виде фосфатов. В клетках фосфор входит в состав молекул АТФ и нуклеиновых кислот (ДНК, РНК). После отмирания клеток при распаде биомассы фосфор возвращается в среду в виде анионов фосфорной кислоты (рис.2. 5).

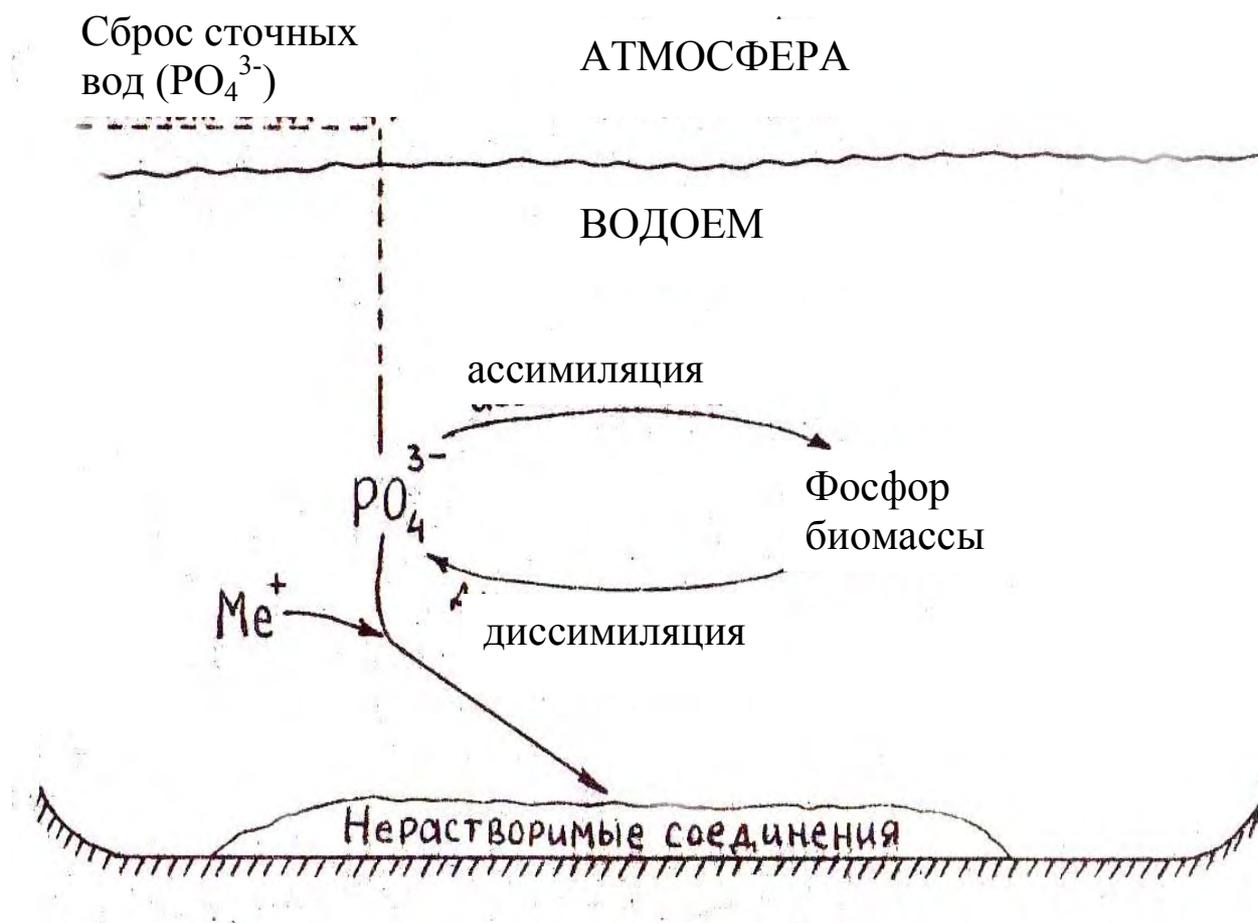


Рис. 2.5. Круговорот фосфора в водоеме

С катионами металлов (железа, кальция, алюминия) фосфаты образуют малорастворимые и нерастворимые в воде комплексы. Связанный в нерастворимые соединения фосфор выводится из круговорота, так как недоступен для живых организмов.

В Мировом океане и в большинстве внутренних водоемов именно содержание доступных форм фосфора (фосфатов) ограничивает рост водных организмов (вторым лимитирующим рост элементом является азот). Промышленность производства минеральных удобрений переводит фосфор из недоступных для микроорганизмов форм, таких как апатиты, в доступные формы - фосфаты. Во многих местах фосфат из удобрений попадает в реки и озера. Так как концентрация катионов железа, кальция и алюминия в водоемах невысока, фосфат остается в растворенной форме и вызывает рост фототрофных организмов. Бурное развитие фитопланктона после сброса фосфатов может происходить даже при недостатке в водоёме аммония и нитратов, так как многие бактерии способны потреблять молекулярный азот (наиболее часто наблюдается развитие азотфиксирующих цианобактерий). Результатом является загрязнение водоёма биомассой первичных продуцентов, разложение которой вызывает снижение концентрации растворённого кислорода и обогащение воды токсичными продуктами.

## **2.5. Круговорот серы**

В живых клетках сера представлена, главным образом, сульфгидрильными группами в серусодержащих аминокислотах (цистеин, метионин, гомоцистеин). При анаэробном разложении органических веществ биомассы сульфгидрильные группы отщепляются ферментами десульфуразы. Поэтому процесс образования сульфидов (при минерализации серусодержащих органических веществ в анаэробных условиях) называют десульфурацией (рис. 2.6)

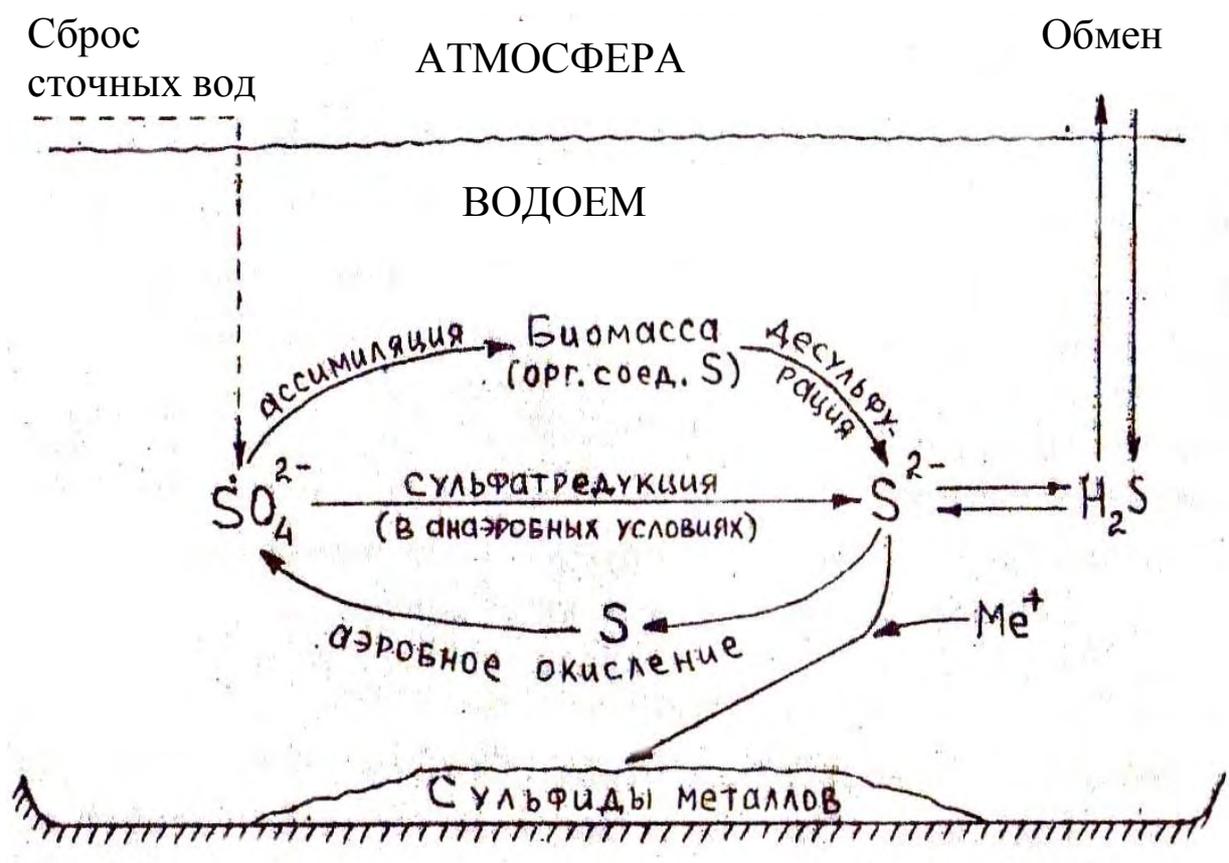


Рис. 2.6. Круговорот серы в водоеме

Однако наибольшее количество сероводорода образуется при анаэробном биовосстановлении сульфатов, осуществляемом сульфатредуцирующими бактериями. Этот процесс называют сульфатредукцией или диссимиляционной сульфатредукцией.

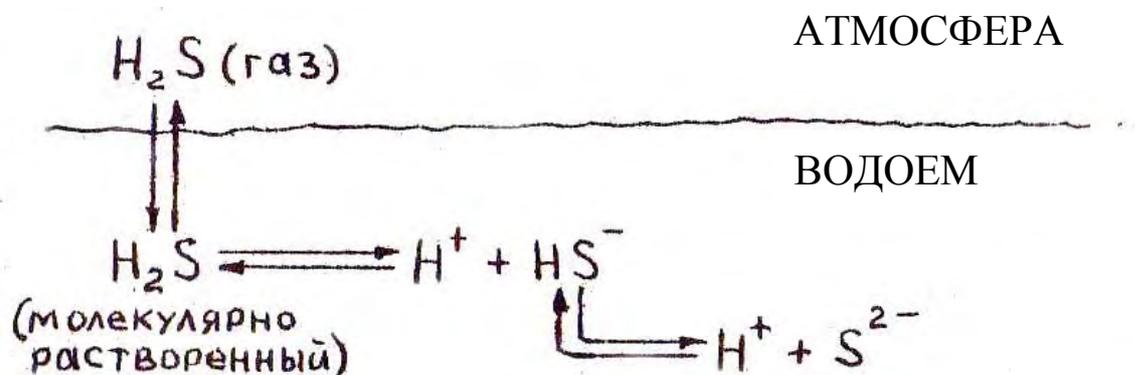
На синтез биомассы клетки используют сульфат. В процессе синтеза биомассы происходит ассимиляционная сульфатредукция - сульфат восстанавливается до сульфида и в этой форме сера включается в состав аминокислот и белков.

В аэробных условиях сульфид окисляется бактериями (тиобациллами, серобактериями) до элементарной серы и сульфатов (рис.2.6).

В водоёмах окисление сероводорода происходит и без участия микроорганизмов (химическое окисление молекулярным кислородом). Но скорость химического окисления меньше, чем биологического. Основным

продуктом химического окисления сероводорода являются тиосульфаты ( $S_2O_3^{2-}$ ), которые тиобациллами окисляются до сульфатов.

В воде сероводород может находиться в трех формах:



Соотношение между различными формами сероводорода определяется величиной рН воды (табл. 2.1).

Таблица 2.1

Соотношение форм сероводорода  
при различных значениях рН ( $t = 25^\circ C$ )

Форма сероводорода	Значение рН								
	4	5	6	7	7,5	8	8,5	9	10
	Содержание, %								
$H_2S$	99,9	98,9	91,8	52,9	26	10,1	3,4	1,1	0,1
$HS^-$	0,1	1,1	8,2	47,1	74	89,9	96,6	98,89	99,8
$S^{2-}$	-	-	-	-	-	-	-	0,01	0,1

Благодаря обмену с атмосферой (см. рис.2.6) сера может выводиться из круговорота в водоеме путем десорбции сероводорода. Кроме того, сульфиды образуют с катионами металлов нерастворимые соединения, выпадающие в осадок (этим путём образовывались сульфидные руды).

В круговороте серы наибольшую опасность для водоема представляют процессы, ведущие к образованию сероводорода - высокотоксичного вещества (предельно допустимая концентрация в воде водоемов равна нулю). Содержание сульфатов в воде вполне достаточно для

роста микроорганизмов. Поэтому их сброс со сточными водами несущественно влияет на водоем. Но если в стоках присутствуют примеси, вызывающие уменьшение количества кислорода в водоеме, то в силу возникновения анаэробных условий сульфаты восстанавливаются до сероводорода, губительно действующего на обитателей водоема и вызывающего неприятный запах (запах тухлых яиц).

## 2.6. Эвтрофикация водоемов

Термин **эвтрофикация**, введённый для озёр, иногда используется для других малопроточных водоёмов в частности, водохранилищ, каналов.

Эволюцию озёра можно представить следующим образом:

- молодое глубокое озеро является олиготрофным: вода в нем голубая и прозрачная, растворенный кислород присутствует по всей глубине до самого дна, биомасса незначительна, присутствуют ценные породы рыб;

- в процессе старения озеро обогащается органическими веществами вследствие фотосинтеза и, возможно, благодаря поступлению извне (поверхностный сток, сточные воды); это сопровождается постепенным уменьшением глубины в результате накопления донных отложений, изменением цвета воды до зеленого или коричневого, снижением прозрачности, истощением запаса кислорода в глубинных слоях воды, увеличением биомассы; озеро последовательно превращается сначала в мезотрофный, затем в эвтрофный водоем;

- конечной стадией является превращение озера в пруд и болото.

Рассмотренный процесс постепенного обогащения озера питательными веществами и связанной с этим деградации называют эвтрофикацией. Переход от одной стадии эвтрофикации к другой - процесс очень длительный, составляющий в природе тысячелетия. Но в результате деятельности человека (сброса сточных вод) этот природный процесс ускорился настолько, что иногда измеряется десятилетиями и даже годами.

Быструю эвтрофикацию, вызванную деятельностью человека, называют антропогенной эвтрофикацией водоемов.

Причиной антропогенной эвтрофикации может быть сброс органических веществ, но чаще она вызывается сбросом биогенных элементов (азота и фосфора) и особенно фосфатов. Дело в том, что именно биогенные элементы (особенно фосфор) лимитируют рост организмов в природных водоемах. Кроме того, существующие в России очистные сооружения при достаточно эффективной очистке от органических веществ (свыше 90 % по БПК) не обеспечивают необходимого удаления из сточных вод азота и фосфора, а богатые биогенными элементами сельскохозяйственные стоки часто поступают в водоемы практически без очистки.

Для сохранения свойственного природным водоемам лимитирования роста организмов по фосфору и азоту необходима глубокая очистка от биогенных элементов сельскохозяйственных, промышленных и городских сточных вод. Восстановление уже эвтрофицированных озёр представляет сложную задачу и связано со значительно большими затратами, чем предотвращение эвтрофикации. Дело в том, что если озеро стало эвтрофицированным, то оно таким и останется в течение очень долгого времени (столетия!) даже, если уменьшится количество поступающих в него со сточными водами питательных веществ.

Для частичного восстановления качества воды и уменьшения неприятных свойств эвтрофицированных озер и водохранилищ применяют такие меры, как искусственное перемешивание воды (искусственная аэрация), сбор растений и водорослей, удаление донных отложений, химическая обработка воды.

Перемешивание содействует поступлению растворенного кислорода в глубинные слои воды и понижению температуры верхних слоев (за счет смешения с более холодной глубинной водой). Понижение температуры вызывает изменение в популяции водорослей: становится меньше

нежелательных сине-зеленых водорослей (цианобактерий), обычно придающих воде неприятные привкусы и запахи и способных к азотфиксации, увеличивается количество не столь вредных зеленых водорослей. Перемешивание производят перекачкой воды или аэрацией (нагнетанием сжатого воздуха в глубинные слои воды через перфорированные трубы или другие устройства).

Для сбора водных растений применяют специальные машины. Срезанные растения транспортером подаются на баржи. Сбор нельзя считать эффективным средством удаления питательных веществ из эвтрофицированных водоемов. Две тонны водных растений (в сыром виде) содержит только 0,45 кг фосфора и 4,5 кг азота. Удаление биогенных элементов путем отлова рыбы также ограничено, так как свежая рыба содержит только 0,2 % фосфора и около 2,5 % азота. Удаление водорослей дает больший эффект, но требует огромных затрат.

Для химической обработки применяют сульфат меди и гербициды. Этот процесс стоит очень дорого и позволяет лишь предотвратить сезонные вспышки развития водорослей, которые делают воду непригодной для водоснабжения.

## **2.7. Биораспад ксенобиотиков в окружающей среде**

Вещества неприродного происхождения, созданные человеческой деятельностью, называют чужеродными соединениями или ксенобиотиками. К ним относятся синтетические поверхностно-активные вещества, пестициды, продукты, получаемые из нефти, газа и др.

Если все природные органические соединения участвуют в круговороте веществ, то включение в круговорот ксенобиотиков зависит от их способности к биораспаду. Неподдающиеся биораспаду соединения будут выводиться из круговорота веществ, накапливаясь в окружающей среде и нарушая природный баланс вещества и энергии. Поэтому вопрос о

возможности биодegradации ксенобиотиков под действием микроорганизмов является чрезвычайно важным для развития земной цивилизации.

Однозначного ответа на этот вопрос пока нет. Тем более, что на Земле ежегодно образуется и поступает в окружающую среду около сотни новых соединений. Вместе с тем, уже изученные пути биодegradации ксенобиотиков и известные свойства микроорганизмов и их биоценозов позволяют с оптимизмом ответить на поставленный вопрос.

Здесь мы рассмотрим некоторые преимущества, которые получают микроорганизмы, объединяясь в сообщества (биоценозы), и благодаря которым достигается биораспад ксенобиотиков. Аналогичные преимущества биоценозов над чистыми микробными культурами играют важную роль в процессе биологической очистки сточных вод.

1. Сообщества, в которых один или несколько членов не способны к синтезу тех или иных компонентов, необходимых для роста, и этот дефицит покрывается за счет метаболической активности других членов сообщества.

Например, сообщество из двух микроорганизмов, растущее на циклогексане, включает один из видов *Nocardia*, способный окислять циклогексан, но не способный к росту на нем одном, а также один из видов *Pseudomonas*, который поставляет первому виду необходимые для роста соединения, возможно биотин.

2. Сообщества, в которых метаболиты, подавляющие рост микроорганизмов, осуществляющих биораспад ксенобиотика, удаляются остальными членами сообщества.

3. Сопряженный метаболизм: одни из членов сообщества растут на природном субстрате, но при этом превращают ксенобиотик в ходе одной или нескольких ферментативных реакций в промежуточные продукты, которые служат субстратом для других членов сообщества.

4. Передача восстановительных или окислительных эквивалентов в анаэробных условиях.

Невозможность распада ксенобиотика может быть связана с отсутствием подходящего окислителя или восстановителя (в процессе брожения). Такие соединения одни виды сообщества могут поставлять другим, включая тем самым процесс сбраживания ксенобиотика.

5. Образование новых штаммов бактерий в результате обмена генетической информацией между членами сообщества (перенос плазмид).

В бактериальных клетках наряду с хромосомной ДНК содержится небольшая кольцевая молекула ДНК, называемая плазмидой. Плазмиды имеют различную молекулярную массу (от  $10^6$  до  $200 \cdot 10^6$ ) и могут содержать информацию о структуре от одного-двух белков до 300 белков. Крупные плазмиды могут кодировать множество ферментов, в том числе целые ферментные комплексы, осуществляющие десятки последовательных реакций превращения исходного соединения. Из одной клетки плазида может переноситься в другую клетку и внедряться в хромосомную ДНК. В результате образуется мутант (новый штамм) с новыми свойствами.

Обмен генетической информацией может приводить к появлению в сообществе микроорганизмов, способных осуществлять биораспад ксенобиотика. Так, в одном из опытов в течение многих поколений выращивали смешанные непрерывные культуры разных видов бактерий рода *Pseudomonas*. Один из видов мог расти на хлоркатехолах, а другой - обладал плазмидой *TOL*, несущей ген фермента бензолдиоксигеназы. На 4-хлорбензоате не мог расти ни один из видов. После длительного периода непрерывного культивирования в силу переноса плазмиды удалось получить мутант, способный к росту на 4-хлорбензоате. Видимо, первый вид, получив плазму *TOL*, приобрел способность к окислительному декарбоксилированию 4-хлорбензойной кислоты, а следовательно, и к росту на ней, ибо мог расти на хлоркатехоле, образующемся после декарбоксилирования 4-хлорбензоата.

6. "Метаболическая атака" на субстрат.

Члены сообщества осуществляют биораспад ксенобиотика совместными усилиями: каждый из членов синтезирует один или несколько

ферментов, которые в сумме образуют ферментный комплекс для биораспада ксенобиотика. При этом возможно образование сложных ферментов, состоящих из нескольких субъединиц, поставляемых разными видами микроорганизмов.

### 3. ТЕОРИТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

#### 3.1. Классификация примесей и методы очистки

В зависимости от размера частиц, содержащихся в воде, можно выделить крупные примеси, грубодисперсные и мелкодисперсные взвешенные вещества, коллоидные частицы, растворенные вещества и ионы (табл. 3.1).

Взвешенные вещества обуславливают мутность воды, а процесс их удаления называют **осветлением**. Деление на мелко- и грубодисперсную взвесь связано со способностью частиц оседать при отстаивании. С уменьшением размера частиц скорость их осаждения падает. Кроме того, в воде частицы размером менее 1 мкм подвержены броуновскому движению, которое дополнительно снижает скорость осаждения и не позволяет достигнуть эффективного разделения фаз при отстаивании. Поэтому метод отстаивания не используется для очистки воды от мелкодисперсных примесей.

Окраска воды связана с наличием в ней коллоидных частиц. Снижение окраски называют **обесцвечиванием** воды.

Методы очистки сточных вод делятся на четыре группы: механические, физико-химические, химические и биологические (табл. 3.1).

**Механическая очистка** – это удаление примесей из воды за счет гравитационных сил (отстаивание), центробежных сил (центрифугирование, очистка в гидроциклонах), а также путем механического задержания на решетках и ситах (процеживание), фильтрах (фильтрование). Механическая

очистка позволяет удалить из воды крупные примеси и взвешенные частицы. Она часто применяется как первая ступень обработки сточных вод, для доочистки от взвешенных веществ, а также входит в состав систем физико-химической, химической и биологической очистки. Механические методы широко используются для уплотнения и обезвоживания осадков, образующихся при очистке сточных вод.

**Физико-химическая очистка** объединяет большую группу методов, в которых удаление примесей достигается за счет различных физико-химических процессов: коагуляция, флокуляция, флотация, адсорбция, ионный обмен, электродиализ, обратный осмос и др. Каждый из методов имеет свою область применения, а в целом физико-химическая очистка обеспечивает удаление из воды любых примесей (табл. 3.1).

**Химическая очистка** включает такие методы как нейтрализацию воды, окисление и восстановление примесей, реагентная обработка. В качестве окислителей применяют газообразный и сжиженный хлор, гипохлориты, пероксид водорода, кислород воздуха, озон и др. Реагентная обработка позволяет перевести примеси из растворенного состояния во взвешенное, образовавшаяся взвесь отделяется от воды механическими методами.

**Биологическая очистка** осуществляется с помощью микроорганизмов, реже используются водные растения и другие организмы. Биологические методы применяются для очистки сточных вод от растворенных органических веществ, биогенных элементов (солей аммония, нитритов, нитратов и фосфатов), неорганических кислородсодержащих (НКСА) и тяжелых металлов.

Деление методов очистки на рассмотренные четыре группы имеет определенную условность, так как указывает только на основной процесс, обеспечивающий удаление примесей из воды. Наряду с основным процессом обычно имеют место и другие процессы. Так, при механической очистке могут протекать процессы адсорбции, коагуляции, ионного обмена,

химического окисления и биоокисления, дающие заметный вклад в общий эффект очистки (наряду со взвешенными веществами частично удаляются коллоидные и растворенные вещества). В системах биологической очистки важную роль играют физико-химические процессы флокуляции и адсорбции, благодаря которым происходит очистка воды от взвешенных и коллоидных примесей. Физико-химические, биологические и химические методы часто включают механические способы отделения от воды образовавшихся взвесей.

Распространенным приемом является одновременное (совместное) применение различных методов. Например, для очистки от катионов тяжелых металлов в воду вводят реагенты (гидроксиды или сульфиды натрия и др.), обеспечивая перевод металлов в нерастворимые соединения – гидроксиды или сульфиды металлов. Так как гидроксиды и сульфиды металлов образуют устойчивые коллоидные соединения, то для интенсификации процесса их осаждения в сточную воду добавляют коагулянты и флокулянты. В результате очистка осуществляется применением сразу нескольких методов: химического (реагентная обработка), физико-химических (коагуляция, флокуляция), механического (отстаивание).

Совместное применение различных методов лежит в основе многих способов очистки воды, таких как адсорбционно-коагуляционная очистка, биоадсорбционная очистка, химико-биологическая очистка (совмещение процессов коагуляции, флокуляции и биологической очистки), флотационно-фильтрационная очистка и др.

Таблица 3.1.

**Классификация примесей по фазово-дисперсному состоянию  
и применяемые методы очистки**

Группа примесей	Краткая характеристика	Размер частиц, мкм	Методы очистки			
			Механические	Физико-химические	Химические	Биологические
<b>Гетерогенные системы</b>						
Крупные примеси	Примеси, способные засорить трубы и каналы	более $10^4$	Процеживание на решетках	-		
		$10^2$ - $10^4$	Процеживание на ситах, отстаивание, центрифугирование	-		
Грубодисперсные взвеси	Суспензии, эмульсии, обуславливающие мутность воды	$1-10^2$	Отстаивание, центрифугирование, фильтрование	Коагуляция, флокуляция, флотация		
Тонкодисперсные взвеси		$10^{-1}-1$	фильтрование	Коагуляция, флокуляция, флотация		
Коллоидные частицы	Золи и растворы высокомолекулярных соединений, обуславливающих цветность воды	$10^{-3}-10^{-1}$	-	Коагуляция, флокуляция, адсорбция, ультрафильтрация		
<b>Гомогенные системы</b>						
Молекулярно растворенные вещества	Газы, органические вещества (ОВ)	$10^{-3}-10^{-2}$	-	адсорбция, ультрафильтрация, от ПАВ-флотация	Окисление	Аэробная и анаэробная очистка от ОВ
Ионы	Соли, основания, кислоты, жесткость, щелочность или кислотность воды	$10^{-4}-10^{-3}$	-	Ионный обмен, обратный осмос, электролиз	Реагентная обработка	Биологическая очистка от НКСА, биогенных элементов и металлов

Выбор методов очистки производится в зависимости от качественных и количественных характеристик сточных вод, необходимой эффективности очистки, а также экономических показателей.

В общем случае, наименьших затрат требует механическая очистка, а самыми дорогостоящими являются химические и физико-химические методы. Исходя из минимума затрат, различные методы применяются в определенной последовательности. При этом дорогостоящие методы используют только тогда, когда другие (более дешевые) не эффективны. Например, если необходима глубокая очистка сточной воды, содержащей взвешенные вещества и растворенные органические вещества, то сначала механическими методами удаляют основную часть взвешенных веществ, затем проводят биологическую очистку от растворенных органических веществ, а доочистку от оставшихся растворенных веществ осуществляют физико-химическими методами.

### 3. 2. Коагуляция и гетерокоагуляция

Под **коагуляцией** понимают процесс слипания одинаковых по химической природе частиц, приводящий к образованию более крупных частиц - агрегатов. Если хотят подчеркнуть, что слипаются частицы, значительно различающиеся по размерам, то применяют термин **адагуляция**.

Слипание разнородных по химической природе частиц носит название **гетерокоагуляция**. Наконец слипание разнородных частиц, различающихся по размерам, называется **гетероадагуляцией** (рис. 3.1).

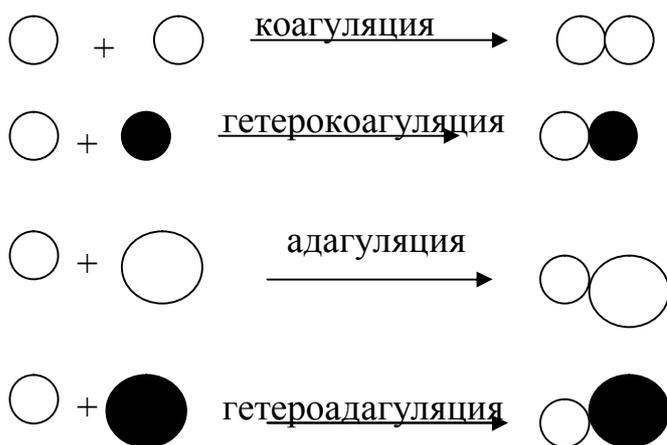


Рис. 3.1. Схема процессов коагуляции, гетерокоагуляции, адагуляции и гетероадагуляции.

Различают два вида устойчивости дисперсных систем: **седиментационную** и **агрегативную**. Под седиментационной устойчивостью понимают способность системы сохранять во времени неизменным распределение концентрации частиц по высоте, которое получается сразу после перемешивания системы (рис.3.2 а, в). Дисперсные системы являются в общем случае седиментационно неустойчивыми. После прекращения перемешивания частицы в них начинают седиментировать, что приводит к разделению системы на две части: осадок и отстой (рис.3.2 б).

В случае мелких частиц, подверженных броуновскому движению, устанавливается седиментационно-диффузионное равновесие, характеризующееся неравномерным распределением частиц по высоте (рис.3.2г) и подчиняющееся следующему закону:

$$\ln \frac{C_1}{C_2} = \frac{mg (h_2 - h_1) N (d - d_0)}{RTd} \quad (3.1)$$

где  $C_1$  и  $C_2$  – концентрации частиц на уровнях  $h_1$  и  $h_2$ ;  $m$  – масса частицы;  $N$  – число Авогадро;  $d$  и  $d_0$  – плотности частицы и среды;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура;  $g$  – ускорение силы тяжести.

Из (3.1) следует, что если плотность частиц совпадает с плотностью среды, то концентрация частиц на всех уровнях является одинаковой и не меняется во времени. Таким образом, в общем случае при  $d=d_0$  дисперсная система с равномерным распределением частиц седиментационно неустойчива.

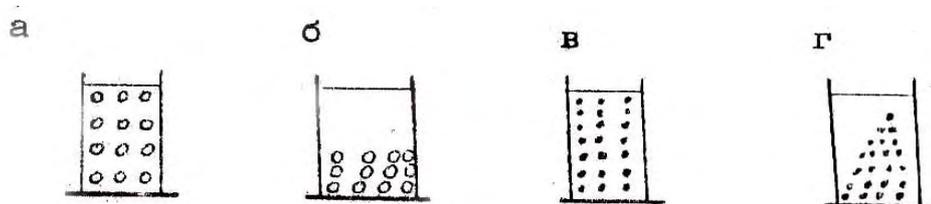


Рис. 3.2. Схема распределения крупных (а, б) и мелких (в, г) частиц по высоте в начальный момент после перемешивания (а, в) и при установлении равновесия (б, г).

При небольших концентрациях частиц, когда взаимодействием между седиментирующими частицами можно пренебречь, их осаждение происходит со скоростью, которая при малых значениях числа Рейнольдса ( $10^4 < Re < 1$ ) может быть выражена уравнением:

$$U = \frac{2}{9} g a^2 \frac{d - d_0}{\eta}, \quad (3.2)$$

где  $U$  – скорость седиментации частицы;  $a$  – радиус частицы;  $\eta$  – вязкость среды (воды).

Из уравнения (3.2) следует, что седиментация (осаждение) частиц происходит, если плотность частиц  $d$  больше плотности среды  $d_0$ . В обратном случае ( $d < d_0$ ) наблюдается всплывание частиц дисперсной фазы.

Под агрегативной устойчивостью дисперсных систем понимают способность частиц не слипаться. Все водные дисперсии гидрофобных частиц (слабо взаимодействующих с водой) агрегативно неустойчивы. Частицы, находящиеся в броуновском движении, при столкновении друг с другом коагулируют, а образовавшиеся в результате этого агрегаты седиментируют. Увеличение интенсивности броуновского движения частиц

при повышении температуры, перемешивании дисперсной системы, приводящие к увеличению частоты столкновений частиц, увеличивают скорость коагуляции. Введение электролитов также приводит обычно к увеличению скорости коагуляции, а следовательно, и скорости седиментации частиц.

Теория агрегативной устойчивости и коагуляции гидрофобных систем была развита Дерягиным, Ландау, Фервеем, и Овербеком (теория ДЛФО). Она основана на рассмотрении изменения сил (энергий) взаимодействия частиц по мере их взаимного приближения (рис. 3.3).

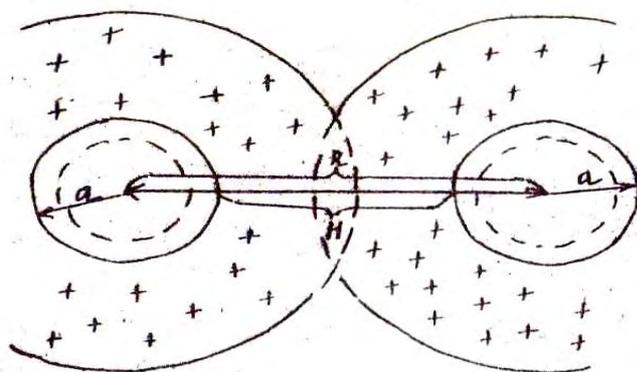


Рис. 3.3. Схема взаимодействия двух коллоидных частиц

Суммарная энергия взаимодействия двух частиц может быть записана

$$V = V_m + V_e, \quad (3.3)$$

где  $V_m$  и  $V_e$  - молекулярная и ионноэлектростатическая составляющие энергии взаимодействия частиц.

$$V_m = -\frac{A}{6} \left[ \frac{2a^2}{R^2 - 4a^2} + \frac{2a^2}{R^2} + \ln \left( \frac{R^2 - 4a^2}{R^2} \right) \right] \quad (3.4)$$

где  $R$ - расстояние между центрами частиц;  $A$  - константа сил межмолекулярного взаимодействия (константа Гамакера). Уравнение (3.4) при малых расстояниях между частицами переходит в формулу:

$$V_m = -\frac{Aa}{12 H} \quad (3.5)$$

В случае взаимодействия двух одинаковых по химической природе частиц, находящихся в любой среде (в том числе и в воде),  $A > 0$ . Следовательно,  $V_m < 0$  и возрастает по абсолютной величине по мере уменьшения  $R$  ( $dV_m/dR > 0$ ). Так как сила взаимодействия частиц  $F = -dV_m/dR$ , то при условии  $dV_m/dR > 0$  возникающая сила  $F < 0$ , что соответствует притяжению частиц. Из уравнений (3.4) и (3.5) следует, что сила притяжения возрастает по мере уменьшения расстояния между частицами.

Вторая составляющая энергии взаимодействия частиц -  $V_e$  обусловлена перекрытием двойных электрических слоёв (ДЭС), окружающих частицы. Её величина при малых потенциалах частиц может быть рассчитана по следующей формуле:

$$V_e = \frac{1}{2} \varepsilon \psi_1^2 a \ln(1 + e^{-\chi H}) \quad (3.6)$$

где  $\varepsilon$  - диэлектрическая проницаемость среды (воды);  $\psi_1$  - потенциал диффузной частиц ДЭС;  $\chi$  - обратная приведенная толщина ДЭС;  $H$  - кратчайшее расстояние между поверхностями частиц.

Как следует из формулы (3.6),  $V_e$  больше нуля и возрастает по мере сближения частиц. Так как в этом случае  $dV_e/dR < 0$ , то величина  $F > 0$ , что отвечает отталкиванию, возрастающему при сближении частиц.

В формулу (3.6) входят параметры  $\psi_1$  и  $\chi$ , характеризующие ДЭС. Рассмотрим кратко его строение.

Любая частица, находящаяся в воде, несёт на себе заряд, который возникает путём диссоциации ионогенных групп, находящихся на поверхности частицы, или предпочтительной адсорбции на ней ионов одного знака. Ионы противоположного знака (противоионы) находятся в воде и компенсируют заряд поверхности. В целом система является электронейтральной.

Схематически строение ДЭС может быть представлено следующим образом (рис.3.4). Различают следующие потенциалы ДЭС:  $\psi_H$  - межфазный

(электротермодинамический) потенциал или потенциал Нернста;  $\psi_0$  – потенциал поверхности частицы;  $\psi_1$  – потенциал диффузной части ДЭС (потенциал Штерна);  $\zeta$  – электрокинетический потенциал, соответствующий разности потенциалов между границей скольжения частица-вода и глубиной водной фазы.

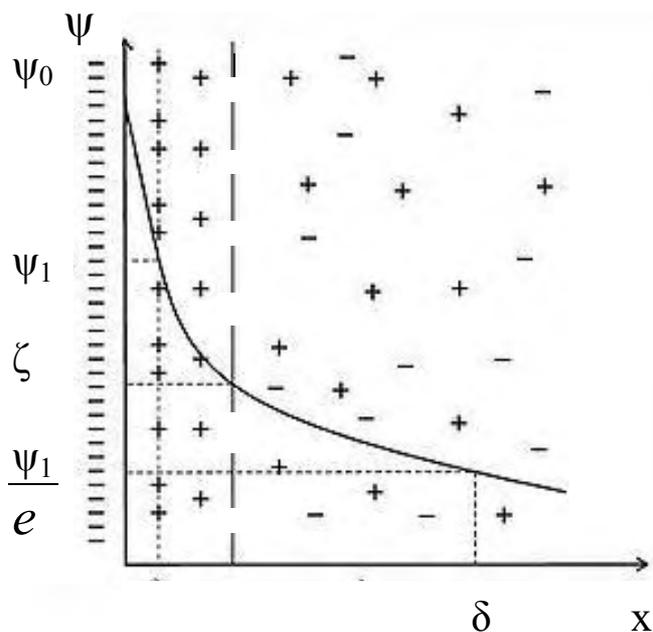


Рис.3.4. Схема строения ДЭС.

Важным параметром, характеризующим ДЭС, является приведенная толщина ДЭС -  $\delta$  :

$$\delta = \frac{1}{\chi} = \frac{1}{zF} \sqrt{\frac{\epsilon RT}{8\pi C}} \quad (3.7)$$

где  $z$  – заряд противоионов;  $F$  – число Фарадея;  $C_1$  – концентрация электролита.

Из формулы (3.7) следует, что приведенная толщина ДЭС  $\delta$  является функцией вида и концентрации электролита, уменьшается с ростом заряда противоионов и концентрации электролита в дисперсной системе.

В отношении влияния на строение ДЭС различают следующие виды ионов. **Потенциалопределяющими** являются ионы, способные достраивать кристаллическую решётку частиц. Их присутствие влияет на  $\psi_H, \psi_0, \psi_1$  потенциал. **Специфически адсорбирующиеся ионы** – сорбируются на частицах как за счёт кулоновских, так и специфических химических сил. Их адсорбция не влияет на величину  $\psi_H$  потенциала, но изменяет  $\psi_1$  потенциал. **Индиферентные ионы** не оказывают влияния на  $\psi_H$  и  $\psi_1$  потенциал, но сжимаемая ДЭС, приводят к уменьшению  $\delta$  и  $\zeta$  – потенциала.

Учитывая (3.3) , (3.4) и (3.6) и зная  $A, a, \varepsilon, \psi_1, \chi$  , можно найти зависимость энергии взаимодействия двух частиц от расстояния между ними, которая в общем случае имеет вид (рис.3.5).

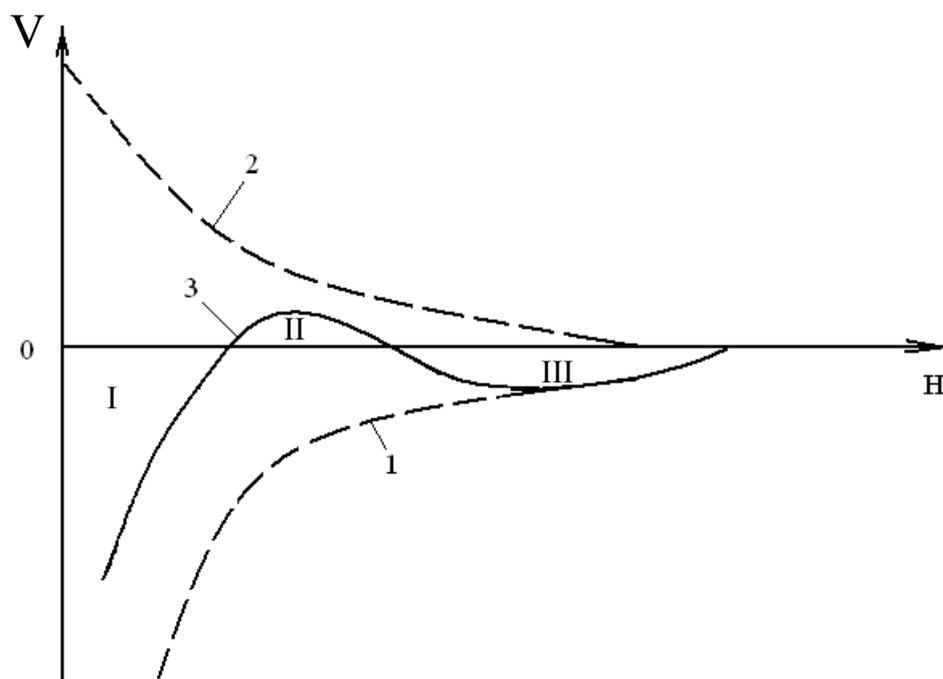


Рис.3.5. Зависимость энергии взаимодействия двух одинаковых частиц ( $V$ ) от расстояния между ними  $H$ : 1 - молекулярная составляющая; 2 - ионно-электростатическая составляющая; 3 - суммарная кривая.

Из рис. 3.5 следует, что на суммарной кривой энергии взаимодействия могут быть выделены три области. На малых расстояниях (область I), где  $V < 0$  (первая потенциальная яма), преобладают силы

притяжения. На промежуточных расстояниях (область II) существует энергетический барьер, препятствующий слипанию частиц. Чем выше величина барьера ( $V_6$ ), тем меньше скорость коагуляции. Связь между  $V_6$  и скоростью коагуляции имеет следующий вид:

$$W = \frac{v_6}{v_m} \cong \frac{1}{2\chi a} e^{V_6/kT}, \quad (3.8)$$

где  $W$  – коэффициент замедления коагуляции, «фактор устойчивости», равный отношению скоростей быстрой ( $v_6$ ) и медленной ( $v_m$ ) коагуляции;  $k$  – постоянная Больцмана. Под **быстрой коагуляцией** понимают процесс, когда все столкновения частиц являются эффективными, т.е. приводят к их слипанию. Она происходит, когда энергетический барьер отсутствует ( $V_6=0$ ). Рост барьера приводит к уменьшению эффективности процесса слипания, при этом протекает **медленная коагуляция**. При быстрой коагуляции  $W=1$ . Чем меньше скорость коагуляции по сравнению с быстрой коагуляцией, тем выше  $W$ .

При больших расстояниях между частицами существует так называемая вторая потенциальная яма (область III). Глубина её невелика и обычно составляет несколько единиц  $kT$ . Наличие её может приводить к образованию рыхлых, непрочных агрегатов, частицы в которых разделены водными прослойками. В этом случае обычно наблюдается **обратимая коагуляция**, при которой устанавливается динамическое равновесие в системе, отвечающее равенству скоростей агрегации и распада агрегатов.

Как следует из уравнений (3.3) – (3.7), для данной дисперсной системы величина  $V_6$  зависит от  $\psi_1$  и  $\chi$ . Уменьшение  $\psi_1$  или увеличение  $\chi$  должны приводить к уменьшению  $V_6$  и, следовательно, к увеличению скорости коагуляции. В связи с этим различают два вида коагуляции под действием электролитов: **концентрационную и нейтрализационную**.

При концентрационной коагуляции уменьшение  $V_6$  происходит за счёт сжатия ДЭС (увеличения  $\chi$ ) при введении индифферентных

электролитов (ионов). Согласно теории для концентрационной коагуляции сильно заряженных частиц:

$$C_k = \frac{const}{z^6} \quad (3.9)$$

где  $C_k$  – порог коагуляции, наименьшая концентрация электролита, при которой наступает быстрая коагуляция.

Уравнение (3.9) носит название закон шестой степени Дерягина. Из этого уравнения следует, что соотношение величин  $C_k$  для одно-, двух- и трёхзарядных противоионов (ионов, имеющих заряд, противоположный по знаку заряду частицы) составляет  $1 : \frac{1}{64} : \frac{1}{729}$ . Это хорошо подтверждается экспериментально (правило Шульце – Гарди). Величина  $1/C_k$  характеризует коагулирующую способность электролита (иона). Таким образом, при концентрационной коагуляции противоионы, имеющие более высокий заряд, обладают большей коагулирующей способностью.

В случае нейтрализационной коагуляции уменьшение энергетического барьера  $V_6$  происходит за счёт уменьшения  $\psi_1$  потенциала при введении специфически адсорбирующихся ионов. Для различных примесей, находящихся в воде, это могут быть ионы  $H^+$ ,  $OH^-$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  и др.

В качестве примера, иллюстрирующего концентрационную и нейтрализационную коагуляции, рассмотрим коагуляцию отрицательно заряженных частиц  $AgI(Cl)$  растворами  $NaNO_3$ ,  $Mg(NO_3)_2$  и  $Al(NO_2)_3$  при различных значениях pH (рис.3.6).

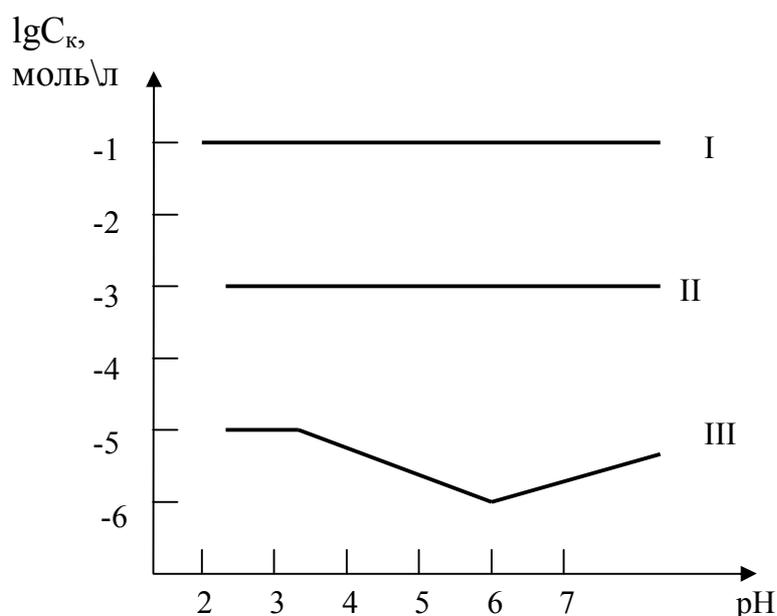


Рис.3.6. Зависимость порога коагуляции отрицательно заряженных золь AgI от pH растворами: NaNO<sub>3</sub> (I), Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (II) и Al(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (III).

Как видно из рис.3.6, до pH 3 соотношение величин для одно-, двух- и трёхзарядных ионов соответствует приблизительно правилу Шульце – Гарди, справедливому для концентрационной коагуляции. Однако при pH > 3 коагулирующая способность ионов алюминия значительно возрастает (C<sub>к</sub> - уменьшается). Это объясняется прохождением процесса гидролиза соли алюминия. Образующиеся многозарядные полиядерные комплексы алюминия (например, Al<sub>8</sub>(OH)<sub>20</sub><sup>4+</sup>) обладают высокой специфической адсорбцией. Их адсорбция на отрицательно заряженных частицах значительно понижает  $\psi_1$  потенциал частиц, что и приводит к нейтрализационной коагуляции.

Таким образом, введение электролита приводит к уменьшению энергетического барьера либо за счёт сжатия ДЭС (концентрационная коагуляция), либо уменьшения абсолютной величины  $\Psi_1$  потенциала (нейтрализационная коагуляция) (рис.3.7). Уменьшение энергетического барьера приводит, в свою очередь, к росту скорости коагуляции.

На практике при очистке сточных вод и водоподготовке в качестве коагулянтов широко применяются соли алюминия (железа). В последнее время начинают использоваться также предварительно гидролизованные формы (например,  $Al_2(OH)_5Cl$ ), обладающие более высокой коагулирующей способностью по сравнению с негидролизованными формами. Применяемые дозы этих коагулянтов (в пересчёте на  $Al_2O_3$  они составляют 25-50 мг/л) являются достаточно высокими, так что в системе образуются не только гидролизованные формы алюминия, но и выделяется новая фаза – гидроксид алюминия –  $Al(OH)_3$ . В этом случае протекающий процесс является фактически гетерокоагуляцией – взаимодействием частиц разной химической природы: частицы примесей – свежесформированные частицы  $Al(OH)_3$ .

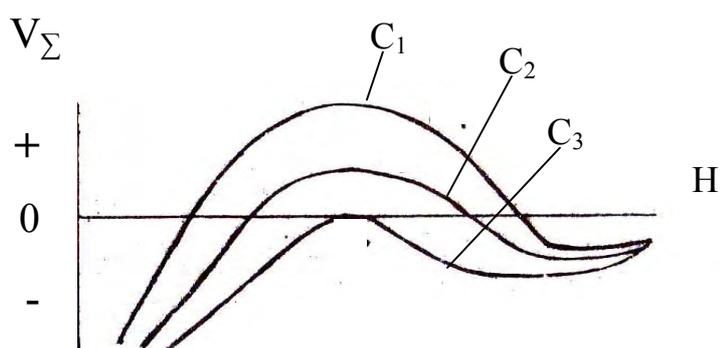


Рис.3.7. Влияние концентрации введённого электролита ( $C_1 < C_2 < C_3$ ) на энергию взаимодействия двух одинаковых частиц.

Закономерности гетерокоагуляции могут иметь более сложный характер по сравнению с обычной коагуляцией. Теория процесса гетерокоагуляции была разработана Дерягиным. Суммарная энергия взаимодействия частиц, как при коагуляции, описывается уравнением (3.3), однако выражения для молекулярной и ионноэлектростатической составляющих имеют более сложный вид:

$$V_m = -\frac{Aa_1a_2}{6H(a_1 + a_2)}, \quad (3.10)$$

где  $a_1$  и  $a_2$  – радиусы взаимодействующих частиц 1 и 2, и

$$V_e = \frac{\varepsilon a_1 a_2 (\Psi_1^2 + \Psi_2^2)}{4(a_1 + a_2)} \left[ \frac{2\Psi_1 \Psi_2}{\Psi_1^2 + \Psi_2^2} \ln \frac{1 + e^{-\chi H}}{1 - e^{-\chi H}} + \ln(1 - e^{-2\chi H}) \right], \quad (3.11)$$

где  $\psi_1$  и  $\psi_2$  – потенциал Штерна частиц 1 и 2.

При взаимодействии разнородных частиц константа Гамакера может быть как больше, так и меньше нуля. В последнем случае, как это следует из уравнения (3.10), молекулярные силы являются уже силами отталкивания.

При взаимодействии разнородных противоположно заряженных частиц ионно-электростатические силы, как это следует из уравнения (3.11), являются силами притяжения. Таким образом, возможен случай, когда в  $V_m > 0$ , а  $V_e < 0$ , т.е. молекулярные силы, в противоположность случаю обычной коагуляции, приводят к отталкиванию частиц, а ионно-электростатические – к их притяжению. В этом случае увеличение концентрации введённого электролита будет приводить не к уменьшению (как в случае коагуляции) (рис.3.7.), а к увеличению величины энергетического барьера  $V_0$  (рис.3.8) и, следовательно, к росту агрегативной устойчивости смешанной дисперсной системы. Последнее отвечает обращению правилу Шульце-Гарди.

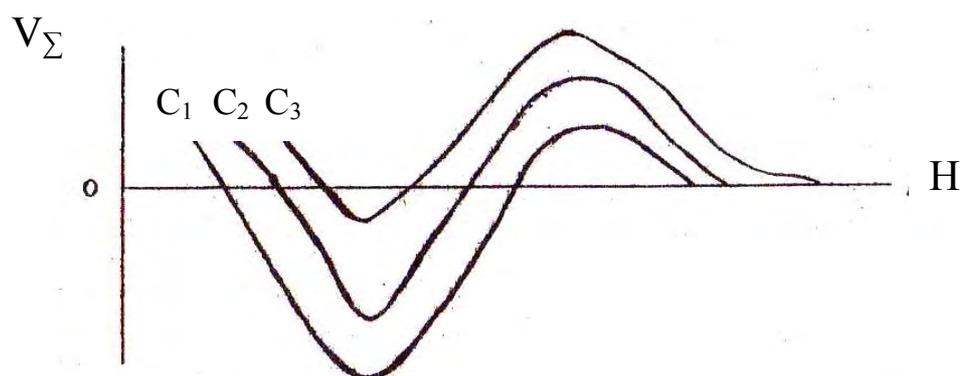


Рис.3.8. Зависимость энергии взаимодействия двух разнородных частиц (случай  $V_m > 0$ ,  $V_e < 0$ ) от расстояния между ними при различных концентрациях введённого электролита ( $C_1 < C_2 < C_3$ ).

В качестве примера, демонстрирующего это явление, рассмотрим возможную зависимость скорости агрегации частиц смешанной дисперсной системы, содержащей частицы 1 и 2, от концентрации электролита (3.9). В области малых концентраций электролита (рис. 3.9, область I) падение скорости агрегации (в данном случае гетерокоагуляции) связано с ростом энергетического барьера для взаимодействия разнородных частиц 1-2, представленным на (рис.3.8).

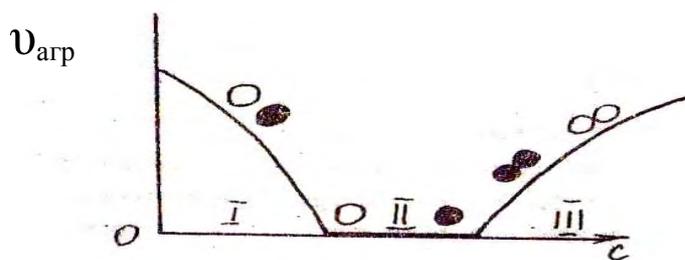


Рис.3.9. Зависимость скорости агрегации частиц в смешанной дисперсной системе от концентрации введенного электролита

В области концентрации электролита II энергетический барьер настолько высок, что разнородные частицы 1 и 2 практически перестают агрегировать (скорость гетерокоагуляции практически равна нулю).

При ещё больших концентрациях электролита (область III) величины энергетических барьеров для взаимодействия одинаковых частиц 1-1 и 2-2 настолько снижаются, что начинают проходить с заметной скоростью процессы агрегации (коагуляции) частиц 1-1 и 2-2, скорости которых возрастают с ростом концентрации введённого электролита. В том случае, когда пороги коагуляции –  $C_k$  данным электролитом для частиц 1 и 2 значительно различаются, возможна коагуляция и, следовательно, осаждение в смешанной системе частиц только одного вида. Такой процесс, называемый **селективной коагуляцией**, применяется на практике, например, для удаления из коалиновой суспензии загрязняющих её окрашенных примесей.

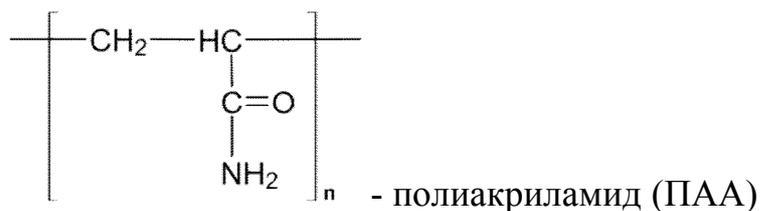
Знание параметров дисперсной системы (природной или сточной воды)  $a$ ,  $A$ ,  $\psi_1$ ,  $\chi$  позволяет рассчитать энергетические кривые взаимодействия частиц и на основании их предсказать влияние вводимых электролитов на агрегативную устойчивость системы. Последнее даёт возможность научно обоснованно выбрать вид и концентрацию вводимого электролита для агрегации присутствующих частиц с последующим удалением образовавшихся крупных агрегатов путём седиментации.

### 3.3. Флокуляция

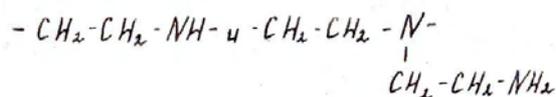
Под **флокуляцией** понимают укрупнение частиц за счёт введения в систему растворимых в воде высокомолекулярных соединений – **флокулянтов**. Характерной особенностью флокулянтов является их высокая молекулярная масса, составляющая десятки, сотни тысяч и даже миллионы. Флокулянты могут быть классифицированы на две группы: природные и синтетические. К природным флокулянтам могут быть отнесены обычный и модифицированный крахмалы, карбоксиметилцеллюлозы, оксиэтилцеллюлозы и др. В качестве примера синтетических флокулянтов можно привести полиакриламид и полиэтиленоксид.

Различают неионные флокулянты, макромолекулы которых не имеют заряда (полиэтиленоксид и др.), и флокулянты – полиэлектролиты, имеющие в своём составе функциональные группы, обладающие кислотными (  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{SO}_2\text{OH}$ ,  $-\text{PO}(\text{OH})_2$  ) и основными ( $=\text{NH}$ ,  $-\text{NR}$ ,  $-\text{NR}_3\text{OH}$ ,  $-\text{NHR}_2\text{OH}$ ) свойствами. В зависимости от характера этих групп различают анионные и катионные флокулянты, которые при диссоциации в воде образуют соответственно макроанионы и макрокатионы. Некоторые полимеры (амфотерные флокулянты) имеют в молекуле одновременно кислотные и основные группы. В этом случае знак заряда макроиона зависит от значения  $\text{pH}$  воды и таким образом один и тот же флокулянт может выступать в виде как катионного, так и анионного флокулянта.

Формулы некоторых флокулянтов приведены ниже:



Высокомолекулярный полиэтиленамин состоит из звеньев двух типов и содержит первичные (на концах цепи и боковых ответвлениях), вторичные и третичные (в месте разветвления) аминогруппы.



К неорганическим флокулянтам относится активированная кремнекислота, получаемая из силиката натрия путём частичной нейтрализации.

Механизм действия флокулянтов состоит в следующем. Введённые в дисперсную систему макромолекулы полимера адсорбируются на поверхности частиц загрязнения. Такая адсорбция может осуществляться за счёт электростатического взаимодействия макромолекул с частицами загрязнений, несущими заряды противоположного знака, образования водородной связи между макромолекулами и частицами и в результате специфического химического взаимодействия макромолекул с частицами загрязнения.

Примером адсорбции макромолекул за счёт образования водородной связи является адсорбция полиакриламида на частицах кварцевого песка. Примером химической связи является адсорбция полиакриловой кислоты на глине, известняке и других Са-содержащих минеральных частицах, приводящая к образованию на поверхности частиц нерастворимой соли – акрилата (полиакрилата).

Адсорбция макромолекул способствует агрегации частиц. Возможны два механизма этого процесса: нейтрализационный, когда макромолекулы имеют заряд, противоположный заряду частиц примесей, и образование мостиковых связей между частицами. В первом случае адсорбция макромолекул приводит к уменьшению плотности заряда на частицах (их “разрядке”) и последующей их агрегации по рассмотренному выше механизму нейтрализационной коагуляции. Во втором случае длинные молекулы полимера адсорбируются своими частями (сегментами) одновременно на нескольких частицах, образуя рыхлый быстро оседающий агрегат – **флокулу** (рис.3.10).

Теория процесса флокуляции по мостиковому механизму была разработана Ла Мером и Хили. Согласно этой теории скорость флокуляции частиц  $v_\phi$ , как и в случае быстрой коагуляции, может быть записана:

$$v_\phi = -\frac{dn}{dt} = k_\phi n^2 \theta(1 - \theta), \quad (3.12)$$

где  $n$  – концентрация частиц примесей в воде;  $t$  – время;  $k_\phi$  – константа скорости процесса флокуляции;  $\theta$  - доля поверхности частиц, занятая сегментами флокулянта;  $1-\theta$  - доля поверхности частиц, свободная от макромолекул флокулянта.

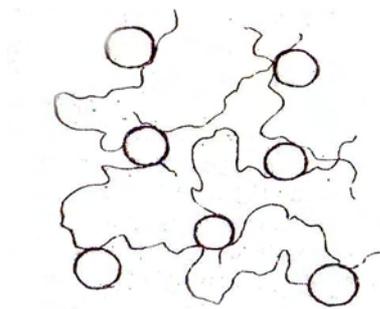


Рис.3.10. Схема флокулы, образовавшейся по мостиковому механизму

При перемешивании системы скорость распада агрегатов  $v_p$  равна:

$$v_p = \frac{dn}{dt} = K_p \frac{R^3}{R^2 \theta (1 - \theta)} = K_p \frac{R}{\theta (1 - \theta)}, \quad (3.13)$$

где  $K_p$  – константа скорости распада агрегатов;  $R$  – радиус образовавшегося агрегата (флокулы);  $\frac{R^3}{R^2 \theta (1 - \theta)}$  – характеризует соотношение сил разрыва (числитель) и сил связи (знаменатель) флокул при их перемешивании.

При достижении динамического равновесия в системе  $v_p = v_\phi$ .

$$\text{Тогда} \quad K_p \frac{R}{\theta (1 - \theta)} = k_\phi n^2 \theta (1 - \theta) \quad (3.14)$$

Принимая, что  $\frac{K_\phi}{K_p} = K$ , окончательно получаем

$$R = kn^2 \theta^2 (1 - \theta)^2 \quad (3.15)$$

Из уравнения (3.15) следует, что радиус флокул  $R$  пропорционален квадрату концентрации частиц примесей и произведению квадратов долей занятых и свободных мест. При  $\theta=0$ , что соответствует отсутствию адсорбции макромолекул на частицах загрязнений,  $R$  флокул равен нулю. Это означает, что флокуляция не происходит и в системе присутствуют только первичные частицы. Этот вывод легко понять, так как в этом случае не образуется мостиков между частицами.

При  $\theta=1$ , когда макромолекулы флокулянта полностью покрывают частицы, что может происходить при небольшой дозе флокулянта, обладающего высокой адсорбционной способностью, либо при высокой дозе более слабо адсорбирующего флокулянта, из уравнения (3.15) следует, что  $R=0$  и процесс флокуляции также не происходит. Причиной отсутствия флокуляции в этом случае является полное покрытие частиц макромолекулами, которые в данном случае препятствуют слипанию частиц

и являются фактически уже не флокулянтами, а стабилизатором дисперсной системы.

В промежуточных случаях, когда  $0 < \theta < 1$  в системе происходит процесс флокуляции, оптимум которой согласно теории Ла Мера и Хили отвечает  $\theta=0,5$ . Это положение иллюстрирует (рис.3.11), на котором представлены зависимости порога коагуляции системы (сточной воды) электролитом от концентрации введенных флокулянтов, обладающих разной адсорбционной способностью на частицах загрязнений.

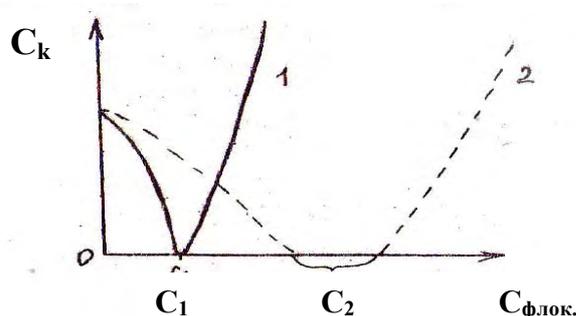


Рис.3.11. Зависимость порога коагуляции ( $C_k$ ) дисперсной системы электролитом от концентрации введенного флокулянта. Кривые 1 и 2 соответствуют флокулянтам с большей (1) и меньшей (2) адсорбционной способностью на частицах.

В отсутствие флокулянта ( $C_{\text{флок}} = 0$ ) частицы загрязнений могут быть скоагулированы и удалены из системы при введении некоторого электролита при его концентрации в системе, соответствующей порогу коагуляции –  $C_k$ . Введение флокулянта (левые ветки кривых 1 и 2) приводит к уменьшению  $C_k$ , которое является тем более значительным, чем больше доза введенного флокулянта. При дозах 1 и 2 флокулянтов, соответствующих на рис.3.11  $C_1$  и  $C_2$ , частицы примесей могут быть агрегированы (флокулированы) и удалены из системы в отсутствие электролита. Эти концентрации ( $C_1$  и  $C_2$ ) отвечают оптимальным дозам примененных флокулянтов, при которых  $\theta \approx 0,5$ . Дальнейшее увеличение дозы флокулянтов (правые ветви кривых 1 и 2) приводит к непрерывному увеличению  $\theta$  ( $\theta > 0,5$ ) и росту агрегативной

устойчивости системы, что конечно, будет отрицательно сказываться на степени очистки воды от примесей.

При анализе зависимостей, представленных на рис.3.11, может возникнуть вопрос о выборе флокулянта. Какой из этих флокулянтов (1 или 2) является более предпочтительным для очистки данной воды? Решение этого вопроса не является простым, как это может показаться на первый взгляд. С одной стороны, если стоимость флокулянтов 1 и 2 одинакова (в противном случае мы должны учитывать этот фактор), более предпочтительным является флокулянт 1, так как он обладает большей флокулирующей способностью и его оптимальная доза  $C_1$  меньше, чем оптимальная доза флокулянта 2 ( $C_2$ ). Однако, как следует из рис.3.11, небольшое отклонение от оптимальной дозы  $C_1$  может привести к существенному ухудшению эффекта очистки (росту  $C_k$ ). Таким образом, эффективное использование флокулянта 1 требует строгого контроля за вводимой дозой флокулянта и эффективностью процесса очистки (необходимость наличия КИП и автоматики, высокой культуры производства).

В противоположность флокулянту 1 оптимальная доза флокулянта 2 находится в более широком интервале концентрации ( $C_2$ ), что значительно облегчает его применение. Таким образом, выбор флокулянта (1 или 2) должен решаться исходя из реальных условий, существующих на очистных сооружениях предприятия.

Правильный выбор вида и дозы флокулянта может обеспечить эффективную очистку сточных вод. В зависимости от вида флокулянта и сточной воды оптимальные дозы флокулянтов составляют обычно от десятых долей до единиц мг/л очищаемой воды.

Важным параметром является и скорость перемешивания системы, оказывающая влияние на величину  $\theta$ . Обычно после введения флокулянта производится интенсивное перемешивание системы (10 – 15 с.) с целью равномерного распределения флокулянта, после которого система

подвергается “мягкому” перемешиванию. В этом случае образуются наиболее крупные, легко седиментирующие флокулы, которые удаляются из воды в отстойниках.

Использование флокулянтов позволяет увеличить гидравлическую крупность (скорость осаждения) частиц в десятки и сотни раз.

### 3.4. Флотация

Еще одним способом очистки воды от находящихся в ней частиц примесей является флотация. **Флотация** основана на прилипании частиц загрязнений к вводимым в систему или образующимся в ней пузырькам воздуха (газа) с последующим их всплыванием на поверхность сточной воды и сбором.

Необходимым условием флотации является неполное смачивание частиц водой. Рассмотрим основные представления о смачивании. Если каплю воды нанести на поверхность твёрдого тела и оставить её в покое, то она примет одну из приведённых на (рис.3.12) форм.

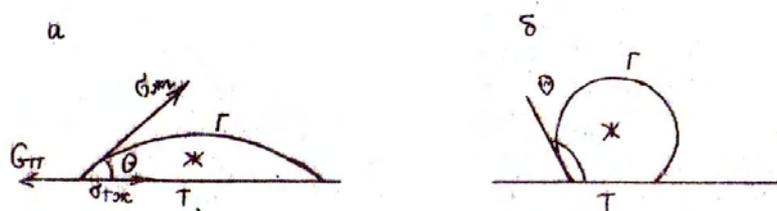


Рис. 3.12. Капля воды на поверхности твёрдого тела:  
а – смачивание; б – несмачивание.

Векторы  $\sigma_{TG}$ ,  $\sigma_{ЖГ}$  и  $\sigma_{ТЖ}$  представляют собой пограничные натяжения соответственно на границах раздела фаз: твёрдое – газ, жидкость (вода) – газ и твёрдое – жидкость. Угол между касательной к поверхности капли в точке соприкосновения трёх фаз и поверхностью твёрдого тела, измеренный в

сторону жидкости (воды), обозначается  $\theta$  и носит название **краевого угла** или **угла смачивания**. Если  $0^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$  – поверхность называется **гидрофильной**. В случае  $90^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$  – поверхность называется **гидрофобной**.

Легко показать, что

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{ТГ} - \sigma_{ТЖ}}{\sigma_{ЖГ}}, \quad (3.16)$$

Работа отрыва одной фазы от другой при сечении разрыва, равной  $1 \text{ см}^2$ , носит название работы **адгезии**. Рассмотрим работу адгезии пузырька воздуха к поверхности твёрдого тела (рис.3.13).



Рис. 3.13. Схема отрыва пузырька от поверхности твердого тела

Как видно из рис.3.13, при разрыве контакта между твёрдым телом и газом образуются границы раздела фаз Т-Ж и Ж –Г, и исчезает граница раздела Т – Г. Работа адгезии в этом случае равна:

$$W_{адг} = \sigma_{ТЖ} + \sigma_{ЖГ} + \sigma_{ТГ}. \quad (3.17)$$

Учитывая (3.16), получаем:

$$W_{адг} = \sigma_{ЖГ} (1 - \cos \theta). \quad (3.18)$$

Из (3.18) следует, что при полном смачивании ( $\theta = 0, \cos \theta = 1$ )  $W_{адг} = 0$  и пузырьки не закрепляются на поверхности твёрдого тела (частицах примеси). Работа адгезии возрастает по мере роста краевого угла  $\theta$  (так при  $\theta = 90^\circ$  и  $\cos \theta = 0$   $W_{адг} = \sigma_{ЖГ}$ ) и является максимальной и равной  $2\sigma_{ЖГ}$  при  $\theta = 180^\circ$ . Таким образом, для флотационного удаления примесей необходимо неполное смачивание частиц водой. Для уменьшения смачивания частиц могут быть использованы добавки поверхностно-активных веществ, гидрофобизирующих частицы. Введение флокулянтов также может интенсифицировать процесс

флотационной очистки как за счёт частичной гидрофобизации частиц (увеличения краевого угла  $\theta$ ), так и появления более крупных частиц, которые обладают большой флотационной способностью.

В некоторых случаях флотируются и полностью смачиваемые водой частицы. Привлечение представлений о гетерокоагуляции (взаимодействие пузырьёк-частица) даёт объяснение этим фактам. Причиной закрепления частиц на пузырьках воздуха в этом случае является наличие второй потенциальной ямы (и, следовательно, сил притяжения) на значительных расстояниях между пузырьком воздуха и частицей, разделённых прослойкой воды. Это относится, однако, только к мелким частицам, гидродинамические силы отрыва для которых от всплывающего пузырька и силы тяжести не превышают сил притяжения частицы к пузырьку.

### **3.5. Молекулярная адсорбция**

Для удаления из воды молекулярно растворенных компонентов широко применяется метод адсорбции. Поглощающей фазой (адсорбентом) обычно является активированный уголь, обладающий высокой удельной поверхностью (сотни  $\text{м}^2/\text{г}$ ), на которой происходит адсорбция.

При установлении адсорбционного равновесия в системе соотношение между количеством поглощенного вещества -  $\Gamma$  (в г или моль на  $1 \text{ м}^2$  поверхности адсорбента) и равновесной концентрацией этого вещества в воде -  $c$  описывается уравнением Ленгмюра (рис. 3.14).

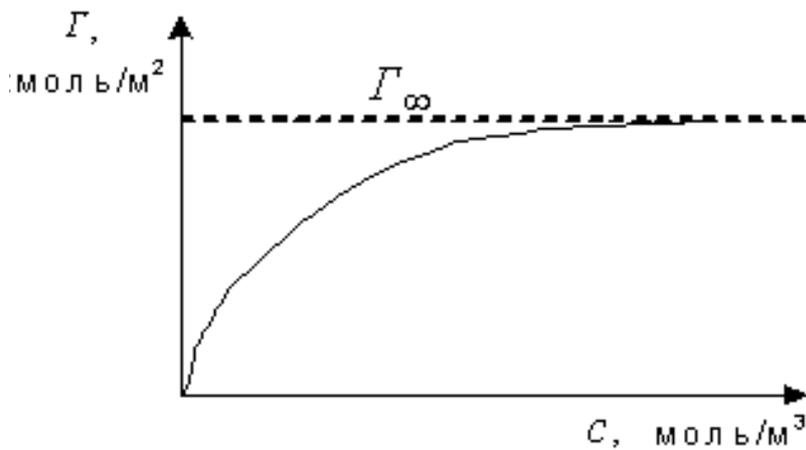


Рис. 3.14. Изотерма адсорбции

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{kC}{1 + kC} \quad (3.19)$$

где  $\Gamma_{\infty}$  - максимальная адсорбция;  $k$  - константа равновесия.

Из уравнения (3.19) следует, что при  $kC \ll 1$  существует линейная связь между  $\Gamma$  и  $C$  :

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot kC. \quad (3.20)$$

При условии  $kC \gg 1$  (большая концентрация -  $c$  или значительная величина константы  $k$ ) уравнение упрощается до  $\Gamma = \Gamma_{\infty}$  , т.е. величина адсорбции максимальна и не зависит от концентрации адсорбируемого компонента. Физический смысл этого прост - все активные места адсорбента, на которых может произойти адсорбция, уже заняты адсорбированными молекулами.

Величины  $\Gamma_{\infty}$  и  $k$  могут быть найдены на основании экспериментальных данных и уравнения (3.19). Наиболее простой способ нахождения  $\Gamma_{\infty}$  и  $k$  состоит в линеаризации уравнения (3.19), которое приобретает вид

$$\frac{c}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}k} + \frac{1}{\Gamma_{\infty}} c. \quad (3.21)$$

Прямая линия, не проходящая через начало координат (рис. 3.15), позволяет по углу наклона –  $\alpha$  ( $\text{ctg}\alpha$ ) найти  $\Gamma_{\infty}$  и далее по отрезку, отсекаемому на оси ординат –  $k$ .

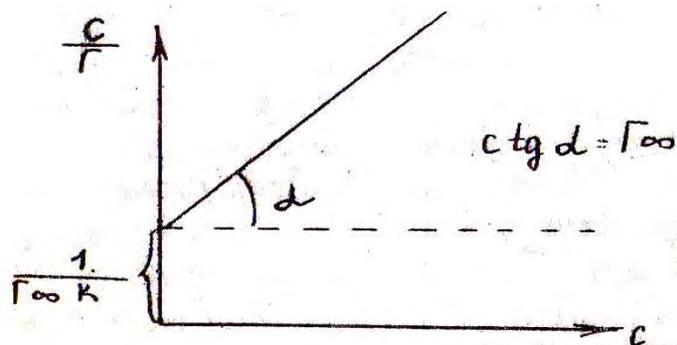


Рис.3.15. Линеаризованная форма изотермы адсорбции Ленгмюра

Для описания процесса адсорбции часто пользуются эмпирическим уравнением Фрейндлиха:

$$\Gamma = kC^{1/n}, \quad (3.22)$$

где  $k$  и  $1/n$  - константы.

Логарифмирование уравнения (3.22) приводит к линейной зависимости:

$$\lg \Gamma = \lg k + \frac{1}{n} \lg C. \quad (3.23)$$

Отрезок, отсекаемый на оси ординат, соответствует  $\lg k$ , а тангенс угла наклона прямой -  $1/n$  (рис 3.16).

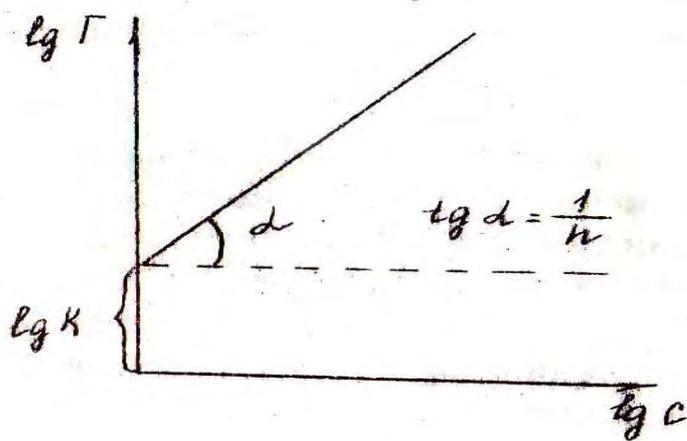


Рис.3.16. Изотермы адсорбции Фрейндлиха в двойном логарифмическом масштабе

При равновесной концентрации  $c$ , равной 1, величина адсорбции равна  $k$ . Таким образом,  $k$  характеризует активность адсорбента по отношению к адсорбируемому компоненту.

Молекулярно-растворенные вещества обладают различной адсорбционной способностью. Согласно правилу Дюкло-Траубе, в гомологическом ряду (спиртов, органических кислот), увеличение длины углеводородной цепи (молекулярной массы) приводит к росту величины адсорбции. Это правило соблюдается при адсорбции на границе раздела жидкость-пар (газ). Для границы раздела твердое тело-жидкость (вода) возможно обращение этого правила - рост молекулярной массы может приводить к уменьшению величины адсорбции. Это может быть связано с ростом недоступности части поверхности адсорбента (тонких пор) для более крупных молекул.

Еще одним компонентом, от которого должна быть очищена вода, являются растворенные электролиты (соли, кислоты, щелочи). Это наиболее трудная задача, однако без ее решения вода часто не может быть возвращена в производство или сброшена в водоем. Для решения этой задачи используются следующие методы: ионный обмен, электродиализ и гиперфильтрация (обратный осмос).

### 3.6. Ионный обмен

Ионный обмен - это один из методов удаления примесей, находящихся в ионной форме, основанный на процессе ионообменной адсорбции. Сущность его состоит в следующем. Любая частица, находящаяся в воде, несет на себе заряд. Избыток ионов противоположного знака (противоионов) находится вблизи заряженной частицы и компенсирует ее заряд. Если в воду ввести электролит, то его ионы могут обмениваться местами с противоионами, окружающими частицу. Этот обмен протекает в строго эквивалентных количествах и может быть представлен следующей схемой (рис. 3.17):

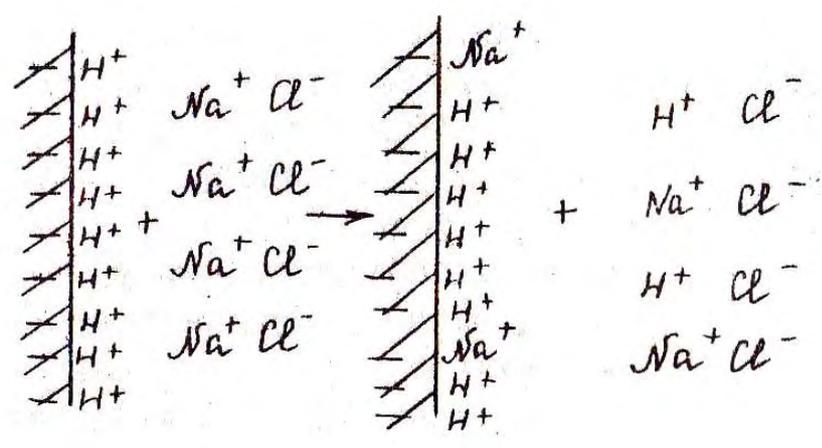


Рис.3.17. Схема обмена ионов

Хотя обмен ионов протекает в эквивалентных количествах, адсорбционная способность отдельных ионов различна. Так, в случае почв, частицы которых заряжены отрицательно, катионы по своей адсорбционной способности располагаются в следующий ряд:  $Al^{3+} > Ba^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > K^+ > Na^+ > Li^+$ . Приведенный ряд показывает, что чем больше заряд иона и меньше его гидродинамический радиус, тем больше вероятность перехода этого иона

из раствора и диффузного слоя в адсорбционный слой и вытеснение им одноименно заряженного иона в раствор.

Вещества, способные к обмену ионов, характеризуются **емкостью обмена** - количеством грамм-эквивалентов ионов, которое может быть поглощено (обменено) одним килограммом ионообменника. Применяемые в настоящее время на практике ионообменники обладают емкостью обмена, составляющей 1-10 г-экв./кг.

При достижении термодинамического равновесия между ионообменником и жидкой средой (водой), в которой присутствует электролит, справедливо следующее соотношение, полученное Никольским:

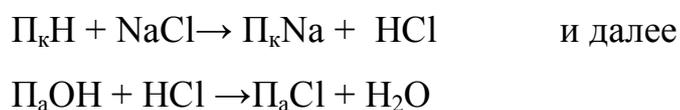
$$g_1^{\frac{z_1}{z_2}} / g_2^{\frac{z_1}{z_2}} = k a_1^{\frac{z_1}{z_2}} / a_2^{\frac{z_1}{z_2}} \quad (3.24)$$

где  $g_1$  и  $g_2$  - количества грамм-эквивалентов первого и второго иона в адсорбированном состоянии;  $a_1$  и  $a_2$  - активности ионов 1 и 2 в растворе;  $k$  - константа обмена;  $z_1$  и  $z_2$  - валентности ионов 1 и 2.

Широкое применение на практике в качестве ионообменников нашли ионообменные смолы - продукты полимеризации и поликонденсации мономеров, содержащие ионогенные группы (-COOH, -SO<sub>3</sub>H, аминогруппы -NR<sub>3</sub>, =NH, ≡N). Различают **катиониты** - ионообменники, способные к обмену катионов, и **аниониты** - обменивающие анионы.

Ионообменные смолы широко используются для умягчения воды (удаления ионов Ca<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup>), а также для практически полного удаления растворенных электролитов. В последнем случае полученная вода имеет название "деионизированная" или "деминерализованная".

Процесс удаления из воды электролитов может быть записан следующим образом:



Обрабатываемая вода пропускается через катионит, находящийся в Н-форме ( $\text{P}_k\text{H}$ ) и далее через анионит в ОН-форме ( $\text{P}_a\text{OH}$ ). После израсходования всей (или части) обменной емкости ионитов (замещения Н и ОН ионов на ионы Na и Cl) они могут быть регенерированы путем пропускания через колонки с ионообменными смолами раствора кислоты (через катионит в Na-форме) и щелочи (через анионит в Cl-форме) с последующей их отмывкой водой.

Возможно использование смеси катионита и анионита в одном аппарате. Это значительно упрощает (конструктивно) процесс удаления примесей, однако приводит к более сложному процессу регенерации смешанного ионообменника. Для проведения регенерации необходимо разделение смеси на компоненты (катионит и анионит), их отдельная регенерация и далее получение смеси ионообменников в Н и ОН формах. Приведенные выше затруднения процесса регенерации смеси ионообменных материалов могут быть решены путем использования процесса электродиализа.

### 3.7. Электродиализ

**Электродиализом** называется процесс очистки воды от электролитов при пропускании через нее электрического тока. На рис.3.18 а представлен процесс электролиза водного раствора сульфата натрия. Приложение разности потенциалов вызовет перемещение катионов к катоду, а анионов к аноду. Продукты электролиза NaOH,  $\text{H}_2$ , и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{O}_2$  выделяются соответственно на катоде и аноде. Образовавшиеся газообразные продукты ( $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$ ) выделяются на электродах, а щелочь и кислота, диффундируя в среднюю часть аппарата, образуют исходную соль - сульфат натрия. Таким образом, в однокамерном аппарате очистка воды от электролита не происходит, а вся электрическая энергия тратится на электролиз воды.

Введение в аппарат мембраны (М), разделяющей его на две части (рис. 3.18 б) и пропускающей ионы электролита, позволяет разделить исходную соль –  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  на щелочь и кислоту. Однако очистки воды от электролита при этом также не происходит.

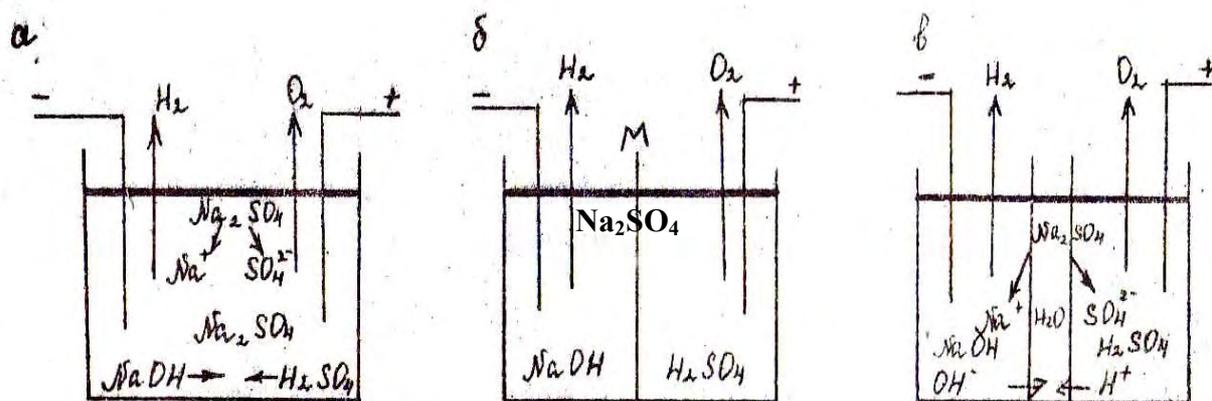


Рис.3.18 Схема, поясняющая различие между электролизом и электродиализом: а – однокамерный; б – двухкамерный; в – трехкамерный аппарат.

Вода может быть очищена от электролита в трехкамерном аппарате (рис.3.18 в), разделенном двумя мембранами. В этом случае удаление из средней камеры ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  приведет к обессоливанию воды в средней камере, а в боковых камерах будут накапливаться продукты электролиза  $\text{NaOH}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Необходимо учесть, что ионы  $\text{OH}^-$  и  $\text{H}^+$ , соответственно из катодной и анодной камер, могут переноситься под действием приложенной разности потенциалов в сторону анодной и катодной камер. Такой процесс требует дополнительной затраты энергии и его следует по возможности избегать. Это можно сделать, поставив на катодную и анодную стороны мембраны, пропускающие соответственно только катионы или анионы. В этом случае вся электрическая энергия (за исключением тепловых потерь) будет расходоваться на полезный процесс удаления электролита ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) из

средней камеры. В связи с этим вопрос о правильном выборе мембран имеет важное практическое значение.

По электрохимическим свойствам мембраны делятся на три группы: **электрохимически неактивные, электрохимически активные и идеально электрохимически активные.** Электрохимически неактивные мембраны не изменяют числа переноса ионов, т.е. числа переноса ионов в них не отличаются от чисел переноса этих ионов в свободном растворе, с которым мембрана находится в равновесии. Электрохимически активные мембраны изменяют числа переноса ионов. Наконец, идеально электрохимически активные мембраны пропускают ионы только одного знака.

Напомним, что числом переноса  $i$ -иона ( $n_i$ ) называется доля электричества, перенесенная ионами данного вида, от общего количества прошедшего электричества. Сумма чисел переноса всех ионов, находящихся в системе, равна единице, т.е.

$$\sum_i n_i = 1. \quad (3.25)$$

Для случая, когда вода содержит один электролит, сумма чисел переноса катионов ( $n_k^0$ ) и анионов ( $n_a^0$ ) равна единице

$$n_k^0 + n_a^0 = 1, \quad (3.26)$$

где "0" - число переноса ионов в свободном растворе.

Обозначим числа переноса катионов и анионов в мембране через  $n_k$  и  $n_a$ . Тогда для электрохимически неактивных мембран  $n_k = n_k^0$  и  $n_a = n_a^0$ . Для электрохимически активных мембран  $n_k \neq n_k^0$  и  $n_a \neq n_a^0$ , а для идеально электрохимически активных мембран  $n_k = 0$  и  $n_a = 1$  (мембраны пропускают только анионы) или  $n_k = 1$ ,  $n_a = 0$  (мембраны пропускают только катионы).

Применение электрохимически активных мембран может значительно интенсифицировать процесс очистки средней камеры электродиализатора от электролита. Для этого на катодную сторону аппарата ставится мембрана,

увеличивающая числа переноса катионов, а на анодную - увеличивающая числа переноса анионов, т.е. для катодной мембраны  $n_k > n_k^0$  и  $n_a < n_a^0$ , а для анодной  $n_k < n_k^0$  и  $n_a > n_a^0$ . В этом случае катодная мембрана будет пропускать преимущественно катионы (ионы  $\text{Na}^+$ ) и задерживать прохождение ионов  $\text{OH}^-$ , образующихся в катодной камере. Для анодной мембраны будет справедливо обратное - она будет пропускать преимущественно анионы удаляемого электролита (ионы  $\text{SO}_4^{2-}$ ) и препятствовать прохождению ионов  $\text{H}^+$ , образующихся в анодной камере электродиализатора. В результате этого большая часть проходящего электричества будет связана с удалением ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  из средней камеры.

В идеальном случае катодная мембрана должна пропускать только катионы, а анодная - анионы. При этом для катодной мембраны  $n_k = 1$  и  $n_a = 0$ , а для анодной -  $n_k = 0$  и  $n_a = 1$ . Вышесказанное подтверждается рис.3.19, из которого следует, что переход от электрохимически неактивных (кривая 1) к электрохимически активным (кривая 2) и идеально электрохимически активным (кривая 3) мембранам существенно увеличивает эффективность процесса очистки воды от электролита, а одна и та же степень очистки может быть достигнута при меньших затратах электричества ( $q_1 > q_2 > q_3$ ).

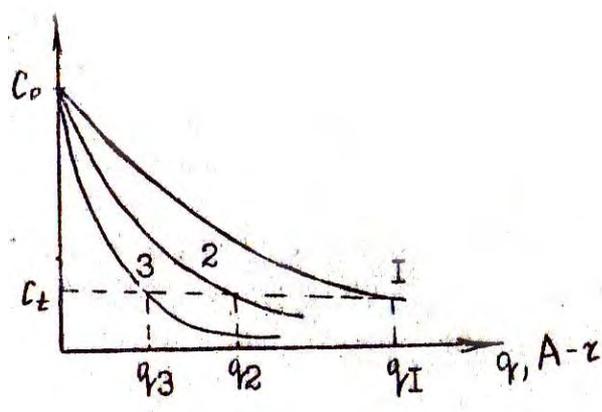


Рис. 3.19 Зависимость концентрации электролита в средней камере трехкамерного электродиализатора от количества прошедшего электричества ( $q=I\cdot t$ ) при применении двух электрохимически неактивных (1), электрохимически активных (2) и идеально электрохимически активных (3) мембран.

На практике часто используются мембраны, изготовленные на основе катионообменных и анионообменных смол. В этом случае мембрана, изготовленная на основе катионита, помещается на катодную сторону, а изготовленная на основе анионита - на анодную.

Трехкамерные электродиализаторы применяются в лабораторных условиях для очистки небольших количеств воды. В промышленных электродиализаторах число камер обычно составляет многие десятки. В этом случае катодные (КМ) и анодные (АМ) мембраны чередуются, как это схематически изображено на рис.3.20.

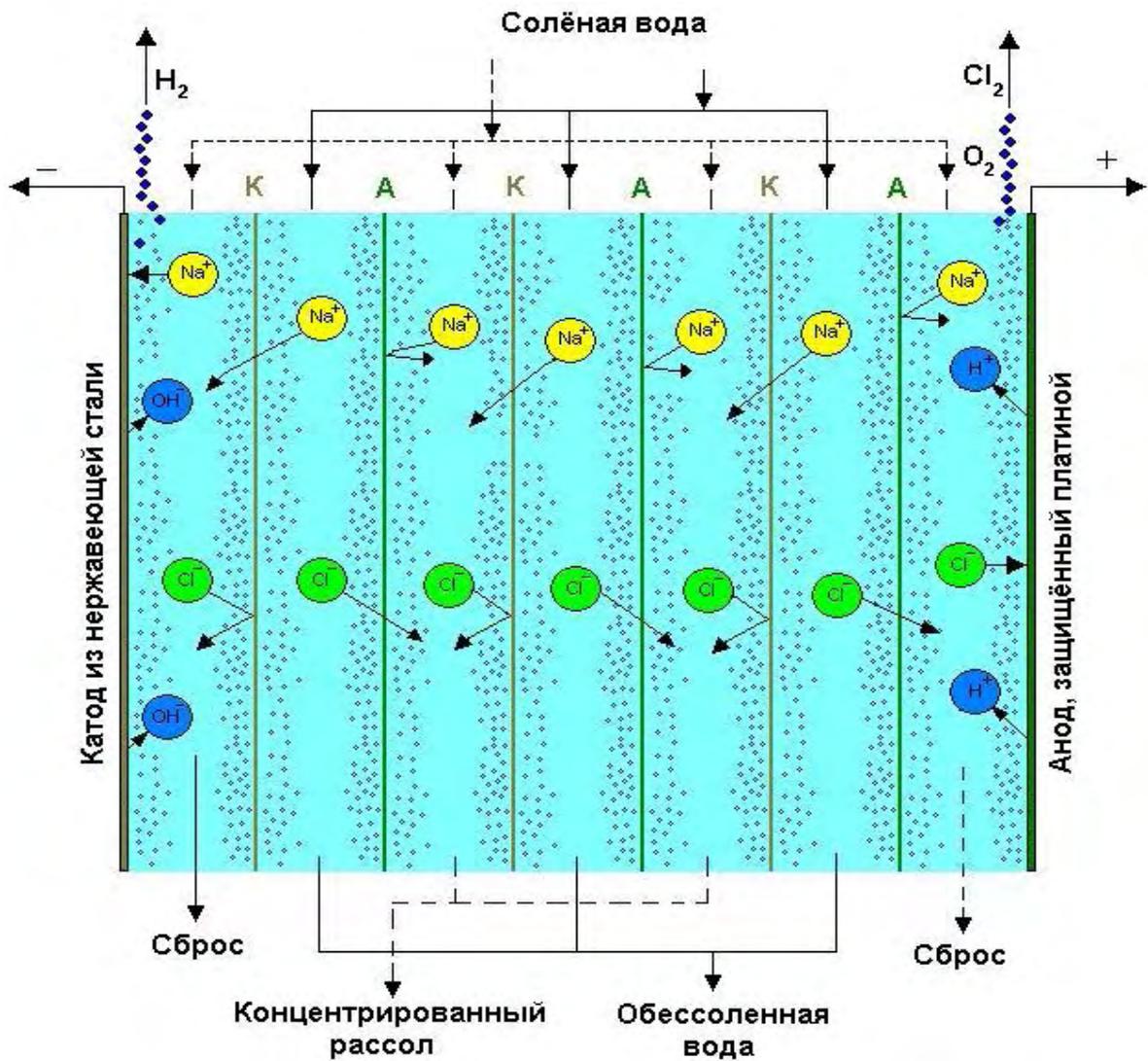


Рис.3.20. Схема многокамерного электродиализатора

Пропускание электрического тока приводит к уменьшению концентрации электролита в камерах 2, 4, 6 и росту - в камерах 3, 5. Собранная из камер 2, 4 и 6 вода является обессоленной, тогда как вода из камер 3, 5 представляет собой более концентрированный раствор электролита - рассол.

Эффективность работы электродиализатора характеризуется величиной **кажущегося выхода по току** ( $\eta_{\text{каж}}$ ), представляющей собой выраженное в процентах отношение количества электричества, необходимого согласно Фарадею для удаления катионов или анионов электролита, к фактически затраченному

$$\eta_{\text{каж}} = \frac{(c_0 - c_t)V \cdot 96500}{It} 100, \% \quad (3.27)$$

где  $c_0$  и  $c_t$  - концентрации удаляемого иона соответственно до и после диализа, г-экв/дм<sup>3</sup>;  $V$  - объем камер обессоливания, дм<sup>3</sup>;  $I$  - сила тока, А;  $t$  - длительность электродиализа, с.

Применение электрохимически активных и особенно идеально электрохимически активных мембран значительно повышает величину кажущегося выхода по току и тем самым увеличивает эффективность процесса очистки воды при тех же энергетических затратах.

### 3.8. Ультрафильтрация и обратный осмос

**Фильтрацией** называется движение через пористую перегородку (мембрану, диафрагму) жидкости или газа, сопровождающееся отложением на ней взвешенных твердых частиц. Этим методом может быть проведено разделение или сгущение суспензий. Можно назвать четыре основных типа пористых перегородок, структуры которых изображены на рис.3.21: сеточный, глубинный, микро- и ультрафильтр. Наиболее простым среди них

является сеточный или ситчатый фильтр, например, из нейлона (рис.3.21 а). Такой фильтр обычно задерживает частицы диаметром около 60 мкм.

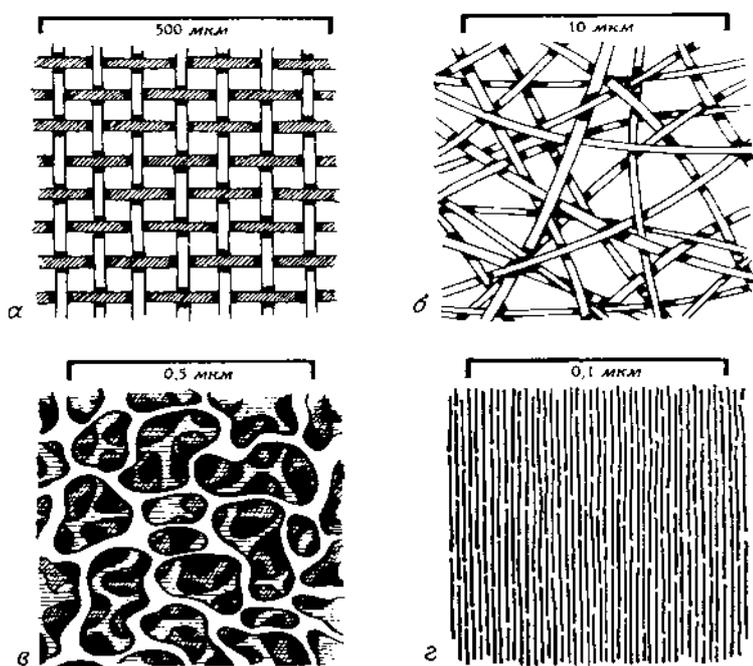


Рис. 3.21. Структура основных типов пористых перегородок

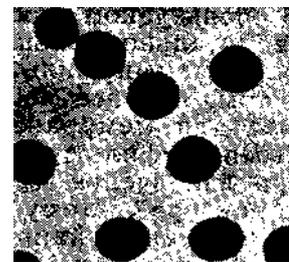


Рис.3.22.

Микрофотография трековой мембраны

Другим широко известным фильтром, используемым для обычного осветления, является глубинный фильтр (рис.3.21 б). Глубинные фильтры применяют главным образом для предварительной фильтрации в целях задержки крупных частиц, чтобы уменьшить забивание мембранных фильтров. Микрофильтры, которые применяются в обычных процессах фильтрации частиц, как правило, имеют открытую структуру коллоидного типа (рис.3.21 в). Ультрафильтры – обычно полимерные пленки, которые имеют плотную структуру с размерами пор сравнимыми с размерами молекул, причем поры распределены плотно и регулярно (рис.3.21 г).

При фильтрации глубинным фильтром большинство частиц выделяются не на его поверхности, а оказываются прилипшими к волокнам внутри каналов, образующих лабиринт. В случае мембранной фильтрации

большинство частиц остается на поверхности мембраны, а их проникновение вглубь матрицы либо очень мало, либо вовсе отсутствует.

Как правило, поры мембран имеют любое сечение, кроме круглого. Исключение составляют трековые мембраны (или ядерные фильтры), рис. 3.22. Их получают путем протравливания треков, образующихся в полимерной пленке (например, полиэтилентерефталатной) в результате ее облучения осколками ядерного деления или обработки пучком тяжелых ионов.

Трековые мембраны имеют, как правило, очень узкое распределение пор по размеру, что обеспечивает их высокую селективность. При существенном выигрыше в селективности трековые мембраны заметно уступают в производительности процесса фильтрации. По сравнению с ними глубинные фильтры характеризуются высокими скоростями пропускаемых через него потоков жидкости и устойчивы против забивания. Традиционные микропористые мембраны обеспечивают более низкие скорости потока, чем глубинные фильтры, но более высокие, чем трековые мембраны.

Процесс удаления более тонкодисперсных частиц - коллоидов называется **ультрафильтрацией**. Фильтром могут быть задержаны также растворенные высокомолекулярные вещества. С уменьшением размера удаляемых частиц размеры пор мембраны должны уменьшаться. Так, в случае ультрафильтрации они составляют от  $2 \cdot 10^{-7}$  до  $3 \cdot 10^{-9}$  м.

Микро- и ультрафильтрация – это баромембранные процессы разделения, в которых мембраны не пропускают частицы и растворенные макромолекулы размером свыше 0,1 мкм (микрофильтрация) и 0,003 мкм (ультрафильтрация). Баромембранные процессы осуществляются под действием перепада давлений. Под влиянием движущей силы, т.е. приложенного давления, растворитель и молекулы некоторых растворенных веществ проникают через мембрану, тогда как другие молекулы или частицы в различной мере задерживаются мембраной ( точнее не проходят через нее). Кроме микрофильтрации и ультрафильтрации существует другой

баромембранный процесс - обратный осмос. Размеры отделяемых частиц при переходе от микрофльтрации к обратному осмосу уменьшаются и, следовательно, размер пор также необходимо делать меньшим. Как следствие будет возрастать сопротивление мембран массопереносу. И соответственно потребуется более высокое давление. Сравним микрофльтрацию с другими процессами по нескольким характеристикам (табл. 3.2).

Таблица 3.2

Сравнение баромембранных процессов

Характеристика	Микрофльтрация	Ультрафльтрация	Обратный осмос
Объекты разделения	Частицы (бактерии, дрожжи)	Макромолекулы (белки)	Низкомолекулярные растворенные в-ва – соли, сахара и др.
Осмотическое давление	Оч. низкое	Оч. низкое	Высокое (5-25 Ат)
Рабочее давление	<2 Ат	1-10 Ат	10-60 Ат
Морфология мембран	Часто гомогенные	Асимметричные	Асимметричные
Толщина рабочего слоя	10-150 мкм	0,1-1,0 мкм	0,1-1,0 мкм
Критерий разделения	По размеру частиц	По размеру частиц	Различия в коэффициентах растворимости и диффузии

**Гиперфльтрация** - еще более тонкий процесс очистки жидкостей от молекул растворенного вещества и электролитов. Этот процесс также носит название **обратный осмос**.

Если раствор электролита в воде отделить от воды мембраной (M), проницаемой для воды, но не проницаемой для отдельных ионов (размер пор в мембране в этом случае составляет  $\approx 1$  нм), то начнется перенос воды из камеры с чистой водой в камеру, содержащую электролит (рис.3.23 а, б). Этот процесс, называемый **осмосом**, прекратится, когда возникшая разность уровней воды по обе стороны мембраны (h) уравнивает осмотическое давление  $P_{осм}$  (рис.3.23 б).

Если к камере, содержащей раствор электролита, приложить давление  $P$ , большее, чем осмотическое ( $P > P_{осм}$ ), то возникнет обратный процесс - перенос воды из камеры с электролитом в камеру с чистой водой (рис.3.23 в). Объем чистой воды в левой камере будет увеличиваться (фильтруется чистая вода), а концентрация электролита в правой камере - повышаться. Такой процесс, называемый **обратным осмосом**, будет продолжаться до тех пор, пока приложенное извне давление не уравнивается осмотическим давлением, которое непрерывно будет возрастать по мере концентрирования электролита в правой камере.

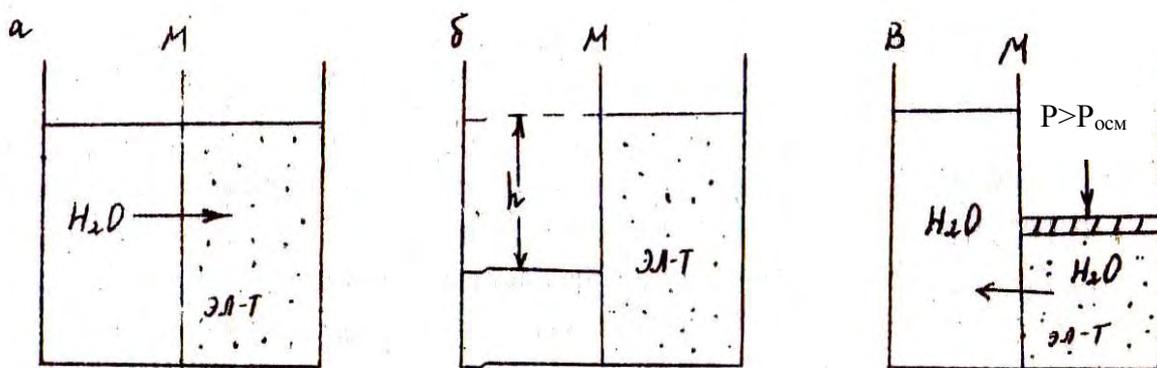


Рис.3.23 Схема возникновения осмотического давления и обратного осмоса: а – исходная система; б – равновесная система; в – обратный осмос.

Процесс обратного осмоса может быть также применен для очистки воды от молекулярно-растворенного вещества, молекулы которого не могут проходить через мембрану.

Для молекулярно растворенного, не диссоциирующего и не ассоциирующего вещества величина осмотического давления может быть рассчитана по следующей формуле:

$$P_{осм} = \Delta CRT \quad (3.28)$$

где  $\Delta C$  - разность концентраций между камерами, моль/м<sup>3</sup>; R - универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/моль·К; T - абсолютная температура, К.

Как следует из формулы (3.28), чем выше молекулярная масса растворенного вещества (при постоянной его весовой концентрации), тем меньше величина осмотического давления. С этим связано уменьшение необходимого прикладываемого давления при переходе от гиперfiltrации к ультраfiltrации и далее к обычной filtration.

В случае ассоциации или диссоциации молекул растворенного вещества величина осмотического давления будет соответственно понижаться или повышаться по сравнению с рассчитанной по формуле (3.28)

Осмотическое давление растворов, близких по составу к природным водам, даже при их сравнительно небольшой минерализации достаточно велико. Так, для морской воды, содержащей до 3,5 % солей, оно составляет примерно 2,5 МПа. Рабочее давление в установках по опреснению в этом случае поддерживается около 5-5,5 МПа, так как производительность их определяется разностью давлений,  $\Delta P = P - P_{осм}$ .

Эффективность обратного осмоса в значительной мере обусловлена свойствами мембран, характеризующимися их удельной производительностью -  $G$  и селективностью -  $\varphi$ .

**Удельная производительность** при заданном давлении определяется количеством воды  $W$ , полученным с единицы площади мембраны  $F$  в единицу времени -  $t$ .

$$G = \frac{W}{Ft} \quad (3.29)$$

**Селективность** процесса характеризуется величиной  $\varphi$ :

$$\varphi = 1 - \frac{C_{\phi}}{C_{исх}} \quad (3.30)$$

где  $C_{\phi}$  и  $C_{исх}$  - концентрации удаляемого вещества в фильтрате и в исходной воде, соответственно.

При очистке воды обратным осмосом наблюдается явление **концентрационной поляризации**, состоящее в повышении концентрации удаляемого компонента не только в камере концентрирования, но и вблизи

мембраны вследствие преимущественного переноса через нее молекул воды. Это приводит к увеличению осмотического давления, падению эффективного давления ( $P - P_{осм}$ ), под действием которого происходит фильтрация и, следовательно, дополнительному уменьшению производительности аппарата. Для устранения этого нежелательного эффекта проводится турбулизация пограничного слоя ( $Re > 2000$ ), производимая обычно за счет дополнительного тангенциального по отношению к поверхности мембраны потока фильтруемой воды.

Существует ряд представлений о механизме ситового действия (селективности) мембран. Простейшим из них является чисто механический - задержка частиц (молекул), имеющих размер больший, чем размер пор мембраны.

Второй возможный механизм - наличие на поверхности капилляров граничных слоев воды с измененной структурой, обладающих пониженной растворяющей способностью. В этом случае через мембрану фильтруется раствор, отвечающий по своему составу раствору в тонких капиллярах.

Третий механизм - электростатический. Он связан с возникновением на поверхности капилляров ДЭС. Из теории ДЭС следует, что концентрация ионов вблизи стенки капилляра, имеющих заряд, одинаковый по знаку с зарядом стенки капилляров меньше, а противоионов - больше, чем в свободном растворе. Так как через мембрану в стационарных условиях фильтруется электронейтральный раствор, то его концентрация будет понижена тем больше, чем меньше концентрация одноименно заряженных с мембраной ионов в капиллярах. В случае электростатического механизма селективности мембраны, понижение плотности ее поверхностного заряда, рост концентрации фильтруемого электролита (приводящий к сжатию ДЭС) должны приводить к уменьшению селективности мембраны.

Рассмотренные выше физико-химические методы при последовательном их использовании или разумном сочетании позволяют очистить природную или сточную воду от имеющихся в ней примесей.

### 3.9. Микробиологические и физико-химические процессы при биологической очистке

#### 3.9.1. Общие принципы биологической очистки

В основе биологической очистки лежат два свойства микроорганизмов:

- способность превращать примеси воды в биомассу клеток и внеклеточные продукты;
- способность синтезировать биофлокулянты и с их помощью образовывать многоклеточные агрегаты, легко отделяемые от воды.

Очистка сточных вод происходит в результате биологических процессов (биосинтез, биоокисление и биовосстановление примесей воды) и физико-химических процессов (флокуляция, адсорбция). Газообразные продукты клеточного метаболизма (продукты биоокисления и биовосстановления) десорбируются из воды, а нерастворимые в воде продукты и клеточные агрегаты удаляются путём отстаивания. В осадок переходят также взвешенные вещества сточной воды, которые с помощью биофлокулянтов включаются в клеточные агрегаты, а также некоторые сорбированные биомассой примеси (рис.3.24).

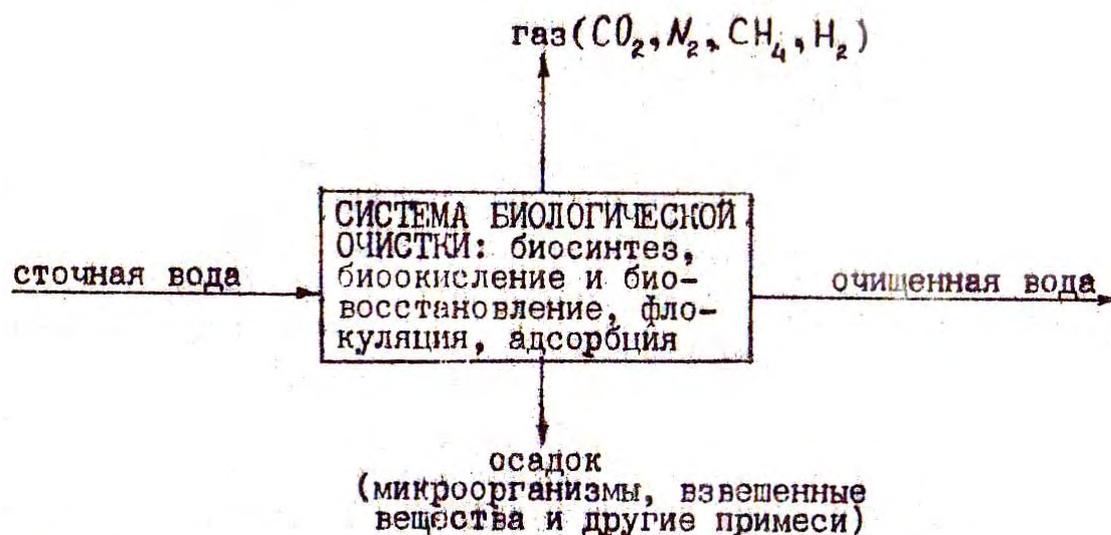


Рис. 3.24. Обобщенная схема биологической очистки

В отличие от химических и физико-химических методов "реагенты" (микроорганизмы и их биомолекулы), осуществляющие биологическую очистку, не добавляются к воде, а самопроизвольно развиваются в очистном сооружении. Поэтому для функционирования систем биологической очистки важно поддерживать условия, в которых образуются эффективные "реагенты" - активные микробные биоценозы. К таким условиям относятся характеристики сточной воды (содержание токсичных примесей, рН, температура, концентрация кислорода и др.), режим процесса биологической очистки. В первую очередь необходимо удовлетворять потребность микроорганизмов в макро- и микроэлементах, без которых клетки не могут расти.

### **3.9.2. Потребность микроорганизмов в макро- и микроэлементах**

По количественному вкладу в построение клетки различают макро- и микроэлементы. К макроэлементам относятся десять элементов, содержащихся во всех микроорганизмах: углерод, кислород, водород, азот, фосфор, калий, сера, магний, кальций, железо. Четыре первых элемента (углерод, кислород, водород, азот) называют основными, так как они в наибольшем количестве присутствуют в клетке, составляя 95 % ее массы (по абсолютно сухому веществу).

Микроэлементы - это элементы, потребность в которых очень невелика и которые нужны не всем микроорганизмам. Среди микроэлементов иногда выделяют 3 группы:

- а) микроэлементы, обычно необходимые для роста (марганец, цинк, медь, кобальт);
- б) микроэлементы, редко требуемые для роста (бор, натрий, алюминий, кремний, хлор, ванадий, хром, никель, мышьяк, селен, молибден, свинец, йод);

в) микроэлементы, которые, вероятно, редко требуются для роста (бериллий, фтор, титан, германий, бром, цирконий и др.).

Содержание различных элементов в биомассе бактерий приведено в табл. 3.3. Данные табл. 3.3 позволяют оценить потребность в элементах на конструктивный обмен (синтез новой биомассы). Если элемент одновременно расходуется в энергетическом обмене, то общая потребность  $\alpha_i$  составит:

$$\alpha_i = \alpha_{ik} + \alpha_{iэ}, \quad (3.31)$$

где  $\alpha_{ik}$  - расход  $i$ -элемента на конструктивный обмен (содержание в биомассе), г/г биомассы;  $\alpha_{iэ}$  - расход на энергетический обмен, г/г биомассы.

Необходимое содержание элемента в воде, поступающей на биологическую очистку, можно рассчитать, зная прирост биомассы.

$$C_i = \alpha_i \cdot \Delta x, \quad (3.32)$$

где  $\alpha_i$  - необходимое содержание  $i$ -элемента в воде, г/м<sup>3</sup>;  $\Delta x$  - прирост биомассы в системе биологической очистки, г/м<sup>3</sup> сточной воды.

Например, при аэробной очистке от органических веществ (ОВ), укрупненная схема микробиологических превращений имеет вид:



Как видно из схемы, кислород, углерод и водород расходуются и на энергетический и на конструктивный обмен, а остальные элементы - только на конструктивный обмен ( $\alpha_{iэ} = 0$ ).

При среднем расходе кислорода на биоокисление  $\alpha_{i_3} = 1$  г/г, по уравнению (3.31) получим:  $\alpha_0 = \alpha_{0_k} + \alpha_{0_3} = 0,31 + 1 = 1,31$  г/г биомассы.

Рассчитанное по уравнению (3.32) необходимое содержание элементов в сточной воде, поступающей на аэробную очистку от органических веществ, показано в табл.3.3.

Потребность в кислороде обеспечивается за счет его абсорбции из воздуха в процессе аэрации. Недостаток других элементов восполняют, добавляя к сточной воде соответствующие соли.

Большинство бактерий и других микроорганизмов усваивают азот в восстановленной форме: в виде солей аммония, мочевины, аминокислот. Среди окисленных форм азота многими бактериями могут потребляться нитраты. Однако, в клетках необходимо их восстановление, так как в конструктивном обмене азот используется в виде аммиака. Поэтому азот лучше добавлять к сточной воде в виде солей аммония.

Фосфор хорошо усваивается микроорганизмами в виде фосфатов ( $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ), сера - в виде сульфатов. Металлы (калий, магний, кальций, железо и др.) потребляются клетками из среды в виде катионов.

При недостаточном содержании в воде какого-либо элемента скорость роста микроорганизмов падает в соответствии с уравнением Моно

$$\mu = \frac{\mu_m c_i}{k_i + c_i} \quad (3.33)$$

где  $\mu$  - удельная скорость роста, час<sup>-1</sup>;  $\mu_m$  - максимальная скорость роста, час<sup>-1</sup>;  $c_i$  - концентрация  $i$ -го элемента, лимитирующего рост микроорганизмов, г/м<sup>3</sup>;  $k_i$  - константа Моно, г/м<sup>3</sup>.

Снижение скорости роста приводит к уменьшению скорости и эффективности биологической очистки.

Потребность микроорганизмов в элементах питательной среды  
(усредненные данные)

Элементы	Содержание в клетках, мг/г биомассы	Необходимое содержание в сточной воде (мг/л) с БПК <sub>5</sub> =500 мг/л, поступающей на аэробную очистку от органических веществ <sup>1</sup>
Макроэлементы:		
углерод	480	-
водород	70	-
кислород	310	328
азот	100	25
фосфор	20	5
калий	15	3,75
сера	3	0,75
магний	2*	0,5
кальций	1	0,25
железо	0,15	0,038
Микроэлементы:		
марганец	0,05	0,013
цинк	0,05	0,013
медь	0,01	0,0025
кобальт	0,01	0,0025
молибден	0,01	0,0025
прочие	менее 0,01	менее 0,0025

<sup>1</sup> Рассчитано, по уравнению (3.32) при  $\Delta x=0,5\text{БПК}_5=250$  мг/л. Необходимое содержание в сточной воде углерода и водорода не приведено, так как потребность в них удовлетворяется за счет органических веществ сточной воды.

### 3.9.3. Типы роста микроорганизмов

Тип роста характеризуется способом получения энергии и источником углерода для конструктивного обмена.

В зависимости от источника энергии микроорганизмов делят на **фототрофов** (источник энергии - свет) и **хемотрофов** (источник энергии - окислительно-восстановительные реакции). Организмы, у которых источниками (донорами) электронов в энергетическом обмене являются неорганические вещества, называют **литотрофными**; если донором электронов служат органические вещества - **органотрофами**. Отсюда, в зависимости от источника энергии и природы донора электронов возможны четыре основных типа энергетического метаболизма: хемолитотрофия, хемоорганотрофия, фотолитотрофия и фотоорганотрофия. Кроме того, тип энергетического обмена зависит от акцептора электронов. Например, хемоорганотрофные микроорганизмы в качестве акцептора электронов окисляемых органических веществ могут использовать молекулярный кислород (аэробное дыхание), неорганические кислородсодержащие анионы (анаэробное дыхание) и органические вещества (брожение).

Источником углерода для синтеза биомассы могут являться органические вещества (**гетеротрофия**) и углекислота (**автотрофия**).

Сочетание 4-х основных типов энергетического обмена и 2-х типов конструктивного обмена дает 8 основных типов роста микроорганизмов: хемолитоавтотрофия, хемолитогетеротрофия, хемоорганоавтотрофия, хемоорганогетеротрофия, фотолитоавтотрофия, фотолитогетеротрофия, фотоорганоавтотрофия, фотоорганогетеротрофия. С учетом различных акцепторов электронов в энергетическом обмене общее количество возможных типов роста составляет 16.

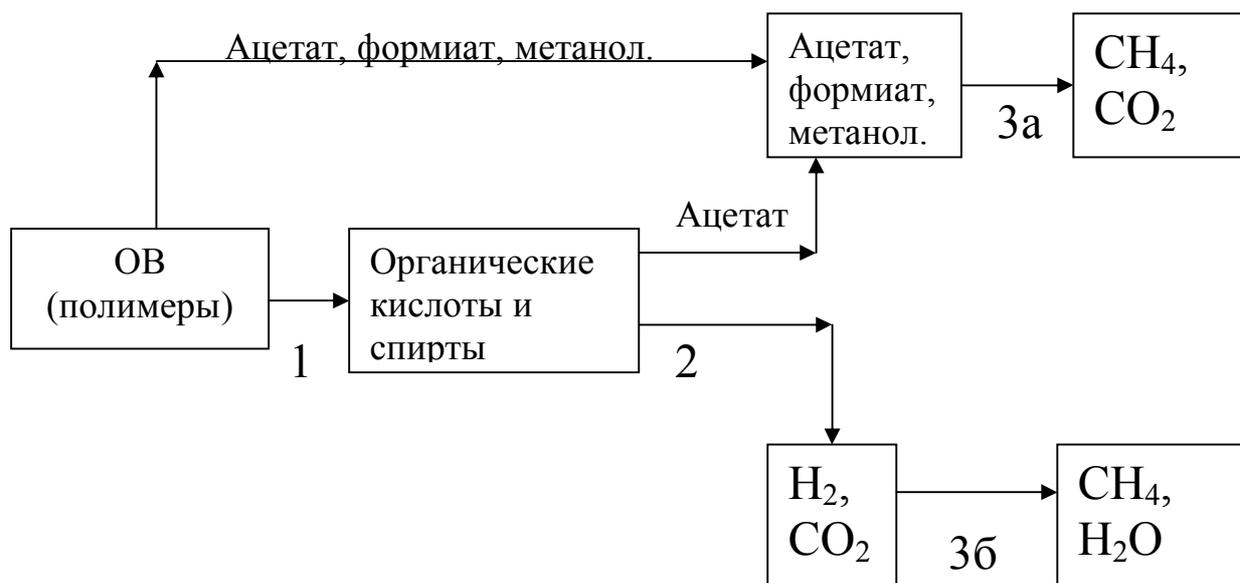
Многообразие типов роста позволяет микроорганизмам производить превращения различных примесей воды, осуществляя тем самым ее очистку.

Типы роста, играющие основную роль в процессе биологической очистки сточных вод, приведены в табл.3.4.

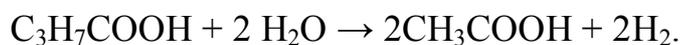
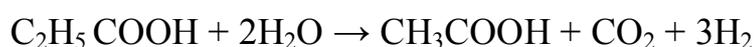
*Аэробная очистка от органических веществ* осуществляется хемоорганогетеротрофами. Примерно половина органических веществ, потребленных клеткой, окисляется в энергетическом обмене молекулярным кислородом до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , а из остальных органических веществ синтезируется биомасса. Таким образом, в системе аэробной очистки органические вещества превращаются в новые клетки, отделяемые от воды отстаиванием, и диоксид углерода, часть которого отдувается в атмосферу, а часть остается в воде (рН воды снижается).

При возрасте биомассы свыше 7 суток (возраст - величина обратная удельной скорости роста) и концентрации кислорода не менее 2 мг/л в аэробных системах развивается нитрификация. В зонах с низкой концентрацией растворенного кислорода (менее 0,2 - 0,5 мг/л) могут протекать процессы анаэробного дыхания, интенсивность которых возрастает с уменьшением концентрации молекулярного кислорода.

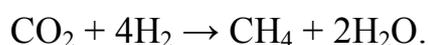
*Анаэробная очистка от органических веществ* осуществляется в несколько стадий с участием хемоорганогетеротрофов и хемолитоавтотрофов.



На стадии 1 под действием гидролитических бактерий происходит сбраживание сложных органических молекул до низкомолекулярных соединений, в частности, образуются органические кислоты (уксусная, пропионовая, масляная, капроновая, муравьиная, молочная, янтарная), спирты и кетоны (метанол, этанол, изопропиловый спирт, бутанол, ацетон, глицерин). С<sub>1</sub> -соединения (формиат, метанол) и ацетат поступают на 3-ю стадию, а более сложные органические вещества на 2-й стадии сбраживаются гетероацетогенными бактериями до уксусной кислоты (ацетата). Например, превращение пропионовой и масляной кислот протекает так:



Накапливание водорода (H<sub>2</sub>) в среде останавливает или даже обращает эти реакции, т.е. стадия 2 нарушается, а в среде накапливаются продукты 1-й стадии брожения. Этого не происходит, если водород потребляется хемолитоавтотрофами - метановыми бактериями, осуществляющими превращение (стадия 3 б):



Взаимоотношение между хемоорганогетеротрофными ацетогенными бактериями и хемолитоавтотрофными метановыми бактериями является пример симбиоза; первая группа бактерий поставляет второй субстрат для энергетического обмена (водород), а вторая группа, потребляя водород, снимает ингибирование роста первой группы бактерий (ингибирование водородом - пример ингибирования продуктом реакции).

Стадии 1 и 2 объединяют общим названием кислотное брожение. Стадию 3, включая 3 а и 3 б, называют метановым брожением.

На стадии 3а С<sub>1</sub> - соединения и ацетат сбраживаются до метана и диоксида углерода. Например, для уксусной кислоты уравнение конверсии имеет вид:

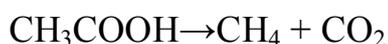




Таблица 3.4

## Типы роста микроорганизмов в процессе биологической очистки сточных вод от различных примесей

Источник углерода в конструктивном обмене	Энергетический обмен					Примечание
	Источник энергии	Донор электронов (окисляемое вещество)	Акцептор электронов (окислитель)	Основные продукты	Название	
1	2	3	4	5	6	7
ОВ	ОВР	ОВ	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O	Аэробное дыхание	Аэробная очистка от ОВ
ОВ	ОВР	ОВ	ОВ <sup>1</sup>	Орг. к-ты (конечные продукты- ацетат и формиат), CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub>	Брожение (кислотное брожение)	Анаэробная очистка от ОВ (стадия кислотообразования)
ОВ(ацетат и формиат)	ОВР	ОВ (ацетат и формиат)	ОВ <sup>2</sup> (ацетат и формиат)	CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>	Брожение (метановое брожение)	Анаэробная очистка от ОВ (стадия метанообразования)
CO <sub>2</sub>	ОВР	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O, CH <sub>4</sub>	Анаэробное дыхание (карбонатное дыхание)	Анаэробная очистка от ОВ (стадия метанообразования)
ОВ	ОВР	ОВ	НКСА	CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, продукты восстановления НКСА	Анаэробное дыхание	Очистка от НКСА, анаэробная очистка от ОВ
ОВ	ОВР	ОВ	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, N <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , NO, N <sub>2</sub> O	Анаэробное дыхание (денитрификация или нитратное дыхание)	Очистка от азота, анаэробная очистка от ОВ

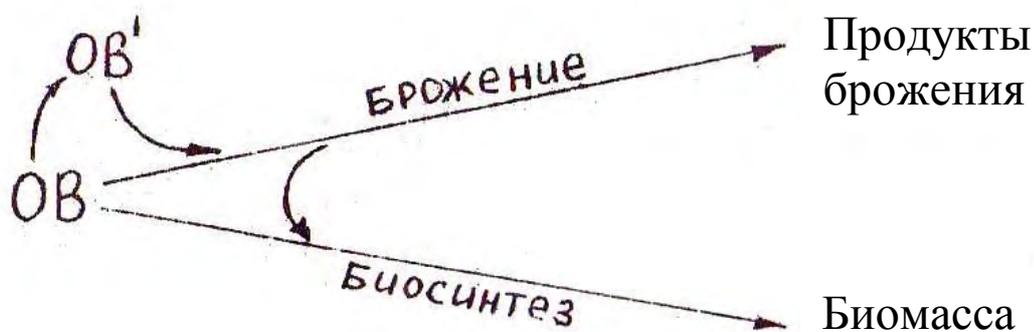
## Окончание таблицы 3.4

1	2	3	4	5	6	7
ОВ	ОВР	ОВ	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{H}_2\text{S}$	Анаэробное дыхание (сульфатное дыхание или сульфатредукция)	Анаэробная очистка от ОВ, очистка от сульфатов и катионов тяжелых металлов
$\text{CO}_2$	ОВР	$\text{NO}_2^-, \text{NH}_4^+$	$\text{O}_2$	$\text{NO}_2^-, \text{NO}_3^-, \text{H}_2\text{O}$	Аэробное дыхание (нитрификация)	Очистка от азота
$\text{CO}_2$	ОВР	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{O}_2$	$\text{H}_2\text{O}, \text{SO}_4^{2-}$	Аэробное дыхание	Очистка от сероводорода
$\text{CO}_2$	ОВР	$\text{S}, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{CNS}^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}, \text{SO}_2$	Анаэробное дыхание (денитрификация)	Очистка от азота и соединений серы
$\text{CO}_2$	Солнечный свет	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{CO}_2$	$\text{O}_2$ (и биомасса)	фотосинтез	Очистка от азота и фосфора

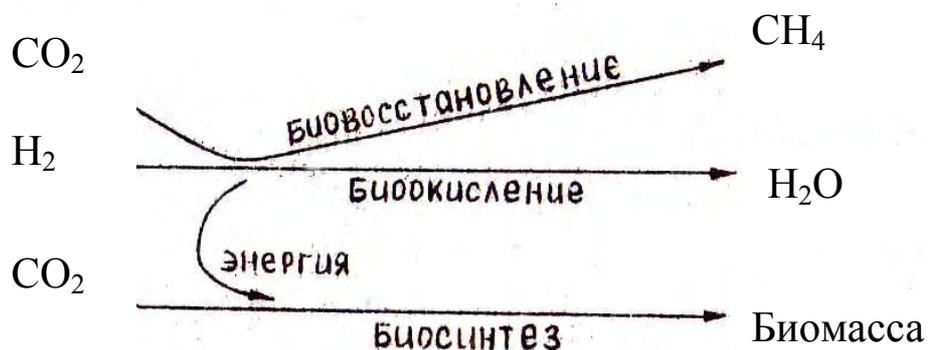
Обозначения: ОВ – органические вещества; ОВР – окислительно-восстановительные реакции; НКСА – неорганические кислородсодержащие анионы.

1. При брожении акцептором электронов служит продукт расщепления исходного органического вещества (доноры и акцепторы электронов образуются в клетке из исходных органических веществ, внешний акцептор электронов на требуется, например, формиат расщепляется на  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}_2$ , затем  $\text{H}_2$  выступает донором, а  $\text{CO}_2$  акцептором электронов).
2. При денитрификации (нитратном дыхании) в слабощелочной среде восстановление нитритов и нитратов идет до молекулярного азота; в слабокислой среде образуются оксиды азота ( $\text{NO}, \text{N}_2\text{O}$ ) или нитриты (до нитритов восстанавливаются нитраты)

На стадиях 1, 2, 3 а для синтеза биомассы бактерии используют органические вещества, а энергия, необходимая для синтеза биомассы и жизнедеятельности клетки, образуется в процессе брожения:

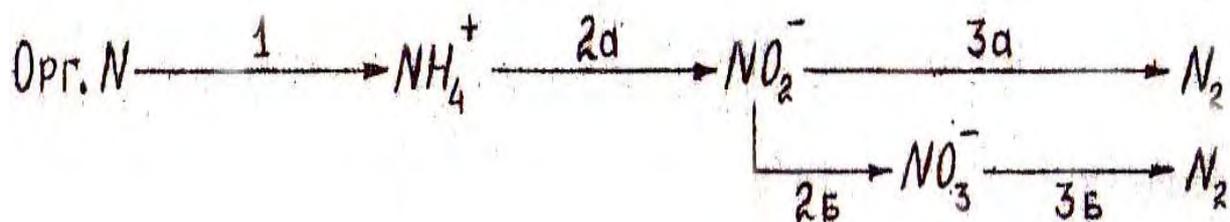


На стадии 3 б энергия образуется при окислении водорода карбонатом (диоксидом углерода), а источником углерода для синтеза биомассы служит биосинтез углерода:



Смесь газов ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ , примеси других газов), выделяющихся в процессе анаэробной очистки сточных вод, а также анаэробной обработки органических осадков и твердых отходов, получила название **биогаз**. В результате сжигания биогаза можно получать тепловую и электрическую энергию, что является существенным преимуществом анаэробного процесса в сравнении с аэробным.

Очистка от азота методом нитрификация-денитрификация - осуществляется в несколько стадий согласно схеме:



1-ая стадия - аэробный или анаэробный распад органических азотсодержащих веществ, в результате которого образуется аммиак (катионы аммония). На 2-й стадии в результате нитрификации аммонийный азот окисляется молекулярным кислородом до нитритов (стадия 2 а), а нитриты - до нитратов (стадия 2 б). На 3-й стадии протекает денитрификация, ведущая к биовосстановлению нитритов (стадия 3 а) и нитратов (стадия 3 б) до молекулярного азота, который отдувается из сточной воды в атмосферу.

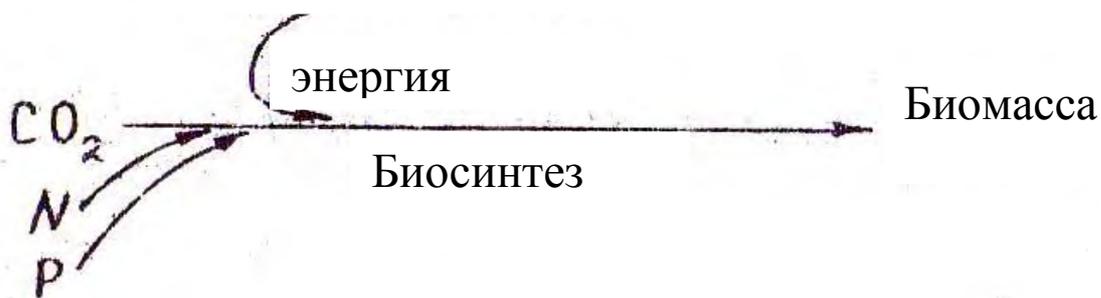
Бактерии-нитрификаторы относятся к облигатным автотрофам, нуждающимся в достаточно высоких концентрациях молекулярно растворенного кислорода (не менее 2 мг/л). Денитрификаторы - гетеротрофы, большинство из которых при концентрации кислорода свыше 0,5 мг/л переходит с нитратного дыхания на аэробное дыхание (см. табл.3.3). Следовательно, процессы нитрификации и денитрификации требуют различных условий и не могут протекать одновременно.

	ОВ	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Нитрификация	-	+	+	+	+	-
денитрификация	+	-	-	-	+	+

Поэтому при очистке сточных вод от азота нитрификацию и денитрификацию проводят либо в разных биореакторах, либо в различных зонах одного реактора.

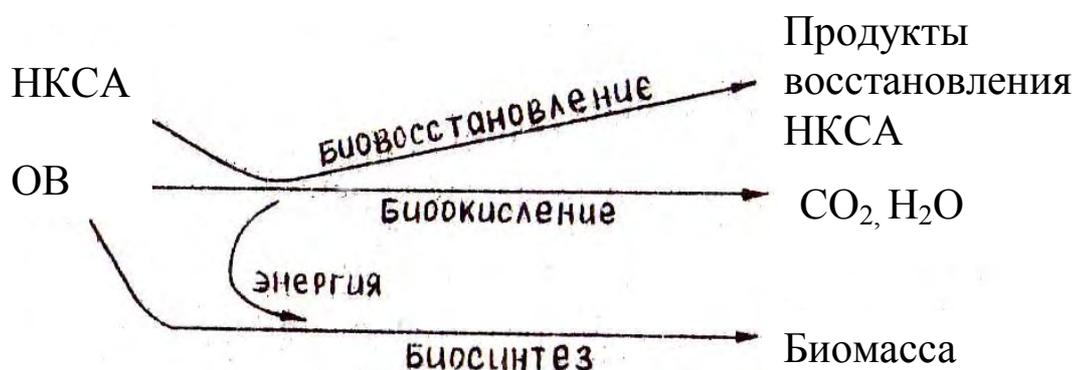
Очистка от азота и фосфора с помощью фотосинтезирующих микроорганизмов может быть представлена схемой

## Солнечный свет

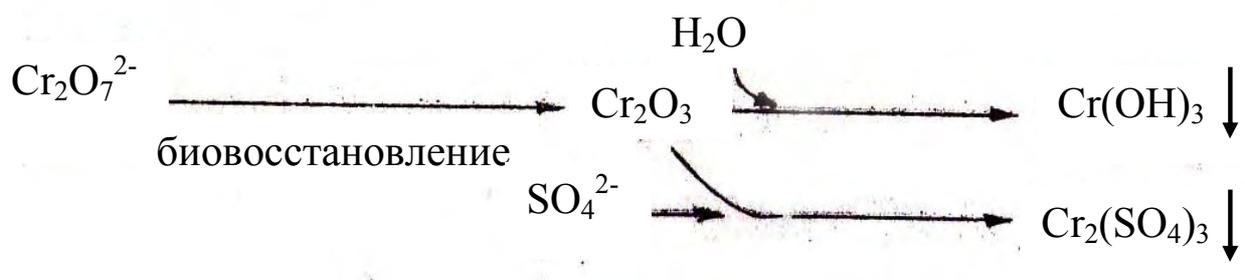


Вовлекаясь в конструктивный обмен, азот и фосфор (биогенные элементы) включаются в биомассу микроорганизмов, которые затем отделяются от очищенной воды. Если в сточной воде имеются только фосфаты, то потребность в азоте может осуществляться путем фиксации молекулярного азота.

*Очистка от неорганических кислородсодержащих анионов (НКСА)* основана на их биовосстановлении в процессе анаэробного дыхания:



Газообразные продукты восстановления НКСА удаляются из воды путем дегазации, а нерастворимые продукты связываются клеточными биополимерами и отделяются от очищенной воды вместе с биомассой. Например, при очистке сточных вод от соединений высокотоксичного шестивалентного хрома - хроматов и бихроматов превращения осуществляются по схеме:



Очистка от сероводорода происходит в результате его окисления хемолитоавтотрофными бактериями - тиобациллами - до сульфатов:



В данном случае высокотоксичное соединение (сероводород) не выводится из воды, а трансформируется в безвредное соединение – сульфат.

### 3.9.4. Микробный биоценоз

Сооружения биологической очистки являются открытыми системами, куда микроорганизмы могут попадать со сточной водой и из воздуха. Размножаясь, микроорганизмы образуют сообщества (биоценозы), которые развиваются в направлении обогащения положительными взаимоотношениями видов, такими как симбиоз и коменсализм. Процесс развития биоценоза называется **экологической сукцессией**. Вершиной экологической сукцессии является **климакс** - состояние биоценоза, когда он максимально насыщен положительными взаимоотношениями видов, затрачивает минимальное количество энергии на поддержание жизнедеятельности и наиболее полно использует поток вещества (субстрата)

и энергии. В климаксе микробный биоценоз наиболее устойчив к внешним возмущениям.

В состав биоценоза систем аэробной биологической очистки входят бактерии, грибы, водоросли, простейшие и некоторые многоклеточные животные. В анаэробных системах развиваются бактерии, могут присутствовать грибы. Доминируют в биоценозах бактерии, которым принадлежит основная роль в очистке сточных вод. В зависимости от состава стоков и режима очистки биоценоз содержит до 8-10 родов бактерий, а число видов составляет от нескольких десятков до нескольких сотен.

В состоянии, близком к климаксу, которое достигается при стабильном (квазистационарном) режиме биологической очистки, общие характеристики биоценоза, такие как скорость роста всего биоценоза, экономический и энергетический коэффициенты, постоянны и однозначно определяются входными параметрами (характеристиками сточной воды) и режимом очистки. Это позволяет производить математическое описание и расчет очистных сооружений, рассматривая все микробное сообщество как целостную систему, то есть как некий единый организм.

Когда входные параметры нестабильны, например, колеблется расход и загрязненность стоков, величина рН, то биоценоз выходит из климакса и находится в состоянии перестройки, связанной с изменением видового состава и взаимоотношений видов в ответ на изменение характеристик сточных вод. Чем больше диапазон колебаний (коэффициент неравномерности) характеристик сточных вод, тем больше дестабилизируется биоценоз, теряя свою активность и устойчивость к внешним возмущениям. Следствием является падение эффекта очистки с ростом коэффициента неравномерности (рис.3.25).

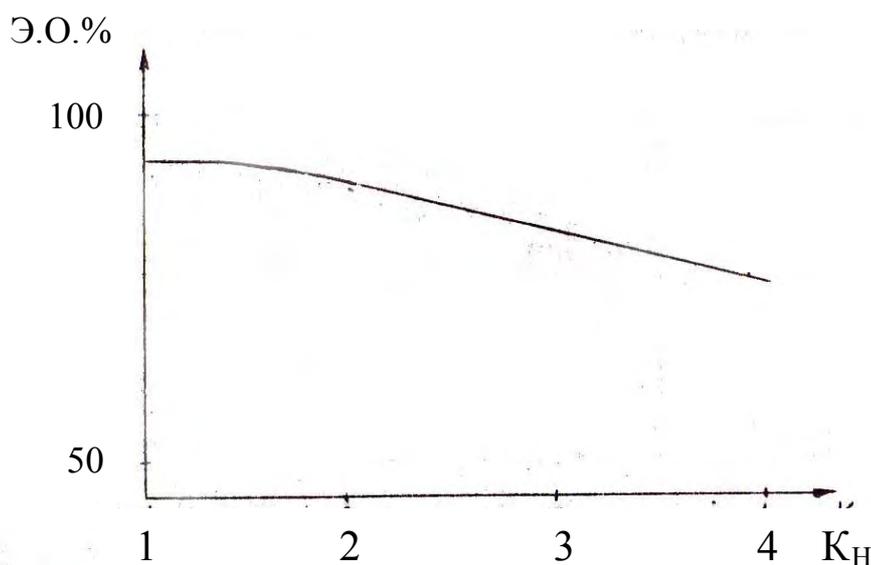


Рис.3.25. Зависимость эффекта биологической очистки (Э.О.) от коэффициента неравномерности (К<sub>н</sub>): коэффициент неравномерности – отношение максимального количества примесей к среднему количеству примесей, поступающих со сточной водой в систему биологической очистки.

При большом коэффициенте неравномерности ( $K_n > 1,5$ ) целесообразно проводить усреднение сточных вод перед их подачей на биологическую очистку или использовать биореакторы-смесители. В последнем случае усреднение происходит непосредственно в сооружении биологической очистки, и отдельный усреднитель не требуется.

Процесс приспособления биоценоза к новым примесям или новой концентрации примесей сточной воды, а также к другим условиям (изменение периода очистки, концентрации биомассы и т.п.) называется **адаптацией**. В процессе адаптации складывается новое микробное сообщество, способное наиболее эффективно утилизировать примеси сточных вод. Адаптационная перестройка биоценоза требует достаточно много времени (6-20 суток для аэробных систем и до 100 суток для анаэробных систем). Поэтому в отличие от систем химической и физико-химической очистки в системах биологической очистки переход от одного режима к другому быстро осуществить нельзя. Более того, резкое изменение

режима может вызвать гибель биоценоза и полное нарушение процесса биологической очистки.

Например, при изменении концентраций примесей, которые в системе биологической очистки подвергаются биоокислению или биовосстановлению (биоокисление органических веществ, аммонийного азота, биовосстановление нитратов), ответное изменение скорости очистки зависит от исходного состояния биоценоза, степени изменения концентрации примесей и длительности адаптации к новому режиму (рис. 3.26). При значительном увеличении концентрации примесей скорость очистки сначала падает (рис. 3.26, кривая 2) в силу субстратного ингибирования роста микроорганизмов.

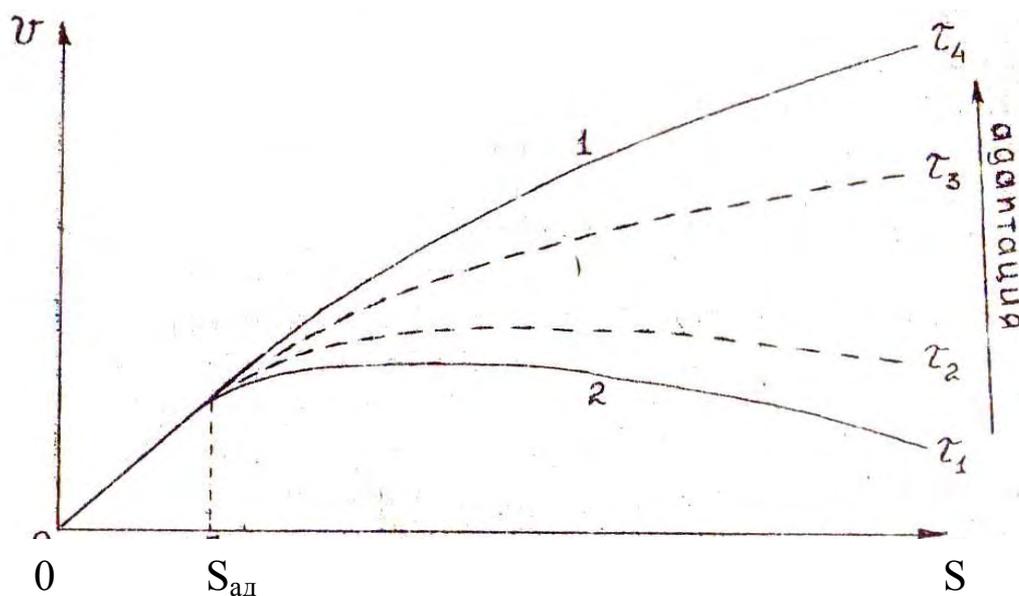


Рис.3.26. Зависимость скорости очистки ( $v$ ) от концентрации примесей ( $S$ ) сточной воды: 1- после завершения адаптационной перестройки биоценоза; 2- сразу после изменения концентрации примесей (без адаптации);  $S_{ад}$ - исходная концентрация примесей, к которой был адаптирован биоценоз до изменения режима;  $\tau$  - период адаптации ( $\tau_1 = 0; \tau_4 > \tau_3 > \tau_2 > \tau_1$ )

На видовое разнообразие биоценоза оказывает влияние температура. При температуре ниже 10°C способны расти только облигатные и факультативные психрофилы. В интервале 10-20°C развиваются облигатные и факультативные психрофилы, мезофилы и термотолерантные термофилы. При 20-35°C растут факультативные психрофилы, мезофилы, термотолерантные и факультативные термофилы. При температуре выше 35-37°C факультативные психрофилы отсутствуют, а при температуре выше 42-45°C в биоценозе остаются только термофилы. Скорость роста возрастает в ряду "психрофилы-мезофилы-термофилы", поэтому с повышением температуры увеличивается скорость роста всего биоценоза при условии его адаптации к новой температуре.

Однако скорость биологической очистки не всегда возрастает с повышением температуры. В частности, при высоком коэффициенте неравномерности важную роль играет устойчивость биоценоза к внешним возмущениям, которая возрастает с увеличением числа видов микроорганизмов.

Большинство бактерий относятся к мезофилам и факультативным психрофилам. Следствием этого является формирование биоценозов с большим разнообразием видов на стыке психрофильных и мезофильных условий, то есть в области температур 20-30°C, где факультативные психрофилы и мезофилы имеют близкие значения скоростей роста (рис. 3.27).

Так как большое разнообразие видов способствует повышению эффективности и устойчивости биоценоза, то с увеличением коэффициента неравномерности область оптимальных температур, где скорость и эффективность очистки максимальна, смещается в область максимального числа видов в биоценозе (рис. 3.28).

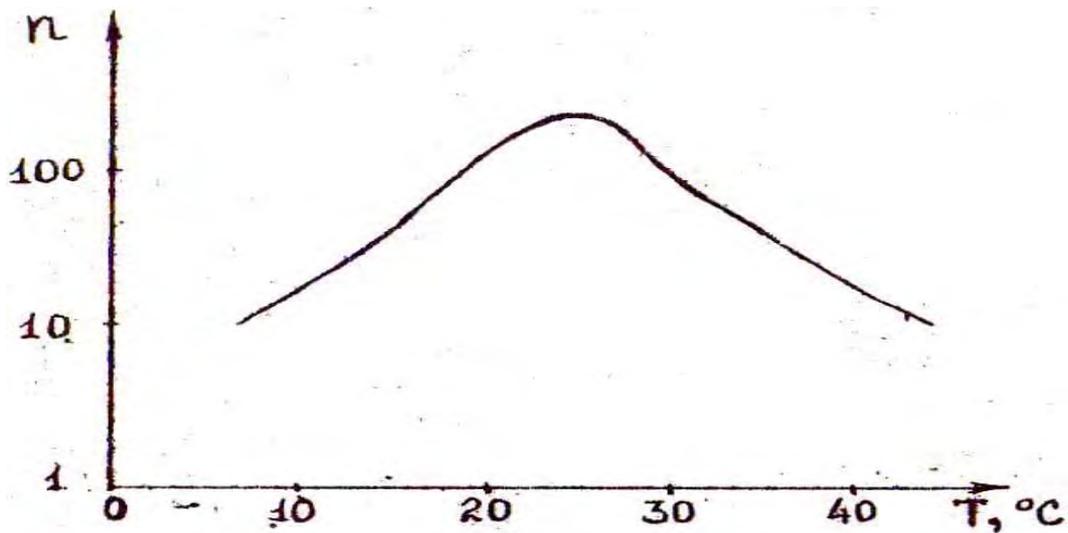


Рис.3.27 Зависимость числа видов бактерий ( $n$ ) в биоценозе системы аэробной очистки от температуры ( $T$ )

Зависимости на рис. 3.28 справедливы для адаптированных микробных систем. Сразу после резкого изменения температуры (без адаптации биоценоза) скорость и эффективность очистки падают. Такая ситуация имеет место на практике в период быстрого подъема (весной) или уменьшения (осенью) температуры сточных вод, а также при сбросе на очистные сооружения теплых стоков.

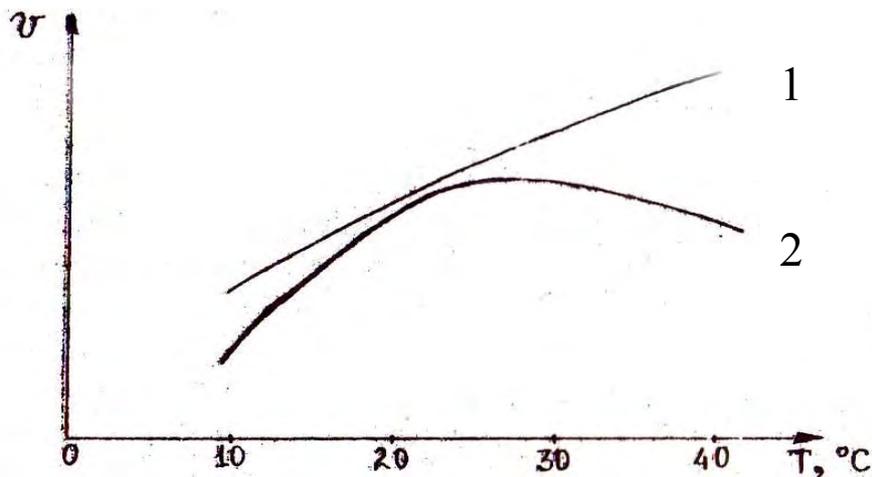


Рис.3.28. Зависимость скорости ( $v$ ) аэробной очистки от температуры ( $T$ ): 1- при коэффициенте неравномерности  $K_n = 1$  (стабильный режим очистки); 2- при  $K_n > 1,5$  (большие колебания характеристик сточных вод)

### 3.9.5. Формы существования микроорганизмов

В системах биологической очистки основная часть микроорганизмов (в частности, бактерии) находится в форме хлопьев активного ила, биопленок, а также биогранул (биогранулы образуются только в специальных анаэробных биореакторах). Формирование названных клеточных агрегатов является необходимым условием эффективной работы очистных сооружений, так как позволяет отделять микробов от очищенной воды путем отстаивания (дисперсные клетки бактерий практически не оседают при отстаивании).

Образование различных клеточных агрегатов происходит в результате флокуляции под действием выделяемых микроорганизмами биополимеров (полисахаридов, белков, нуклеиновых кислот). Так как флокулянты имеют биологическое происхождение (синтезируются клетками бактерий, грибов, простейших), то их называют **биофлокулянтами**, а процесс флокуляции клеток бактерий и дрожжей – **биофлокуляцией**. Образование бактериальных агрегатов схематически показано на рис. 3.29.

Наиболее компактные, хорошо оседающие хлопья ила образуются при дозе биофлокулянта 20-30 % от массы клеток. При сверхсинтезе полисахаридов (например, в случае лимитирования роста по азоту) доза биофлокулянта превышает оптимальную, что вызывает стабилизацию дисперсной системы (образуется сплошная неоседающая гелеобразная масса, которую называют "**вспухший активный ил**"). При недостатке биофлокулянта образуются очень рыхлые хлопья, которые легко диспергируются при перемешивании и медленно оседают при отстаивании (рис. 3.30)

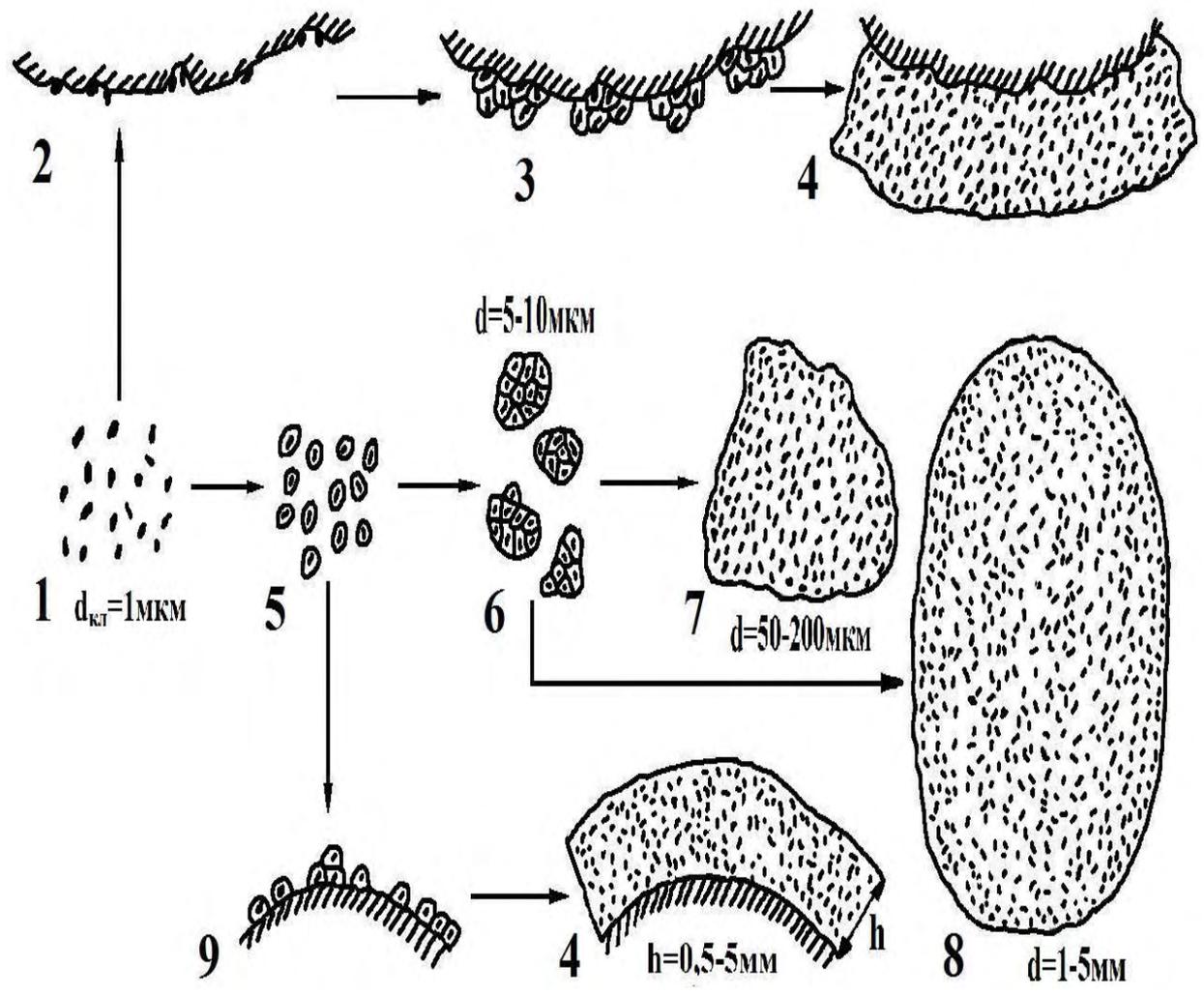


Рис. 3.29 Схема образования хлопьев активного ила, биопленок и биоагрегатов: 1 - дисперсные клетки бактерий; 2 - клетки, прикрепившиеся к поверхности твердого носителя за счет адгезии; 3 - прикрепленные клетки образуют биофлокулянты; 4 - сформировавшаяся биопленка; 5 - клетки, окруженные биофлокулянтами (слизистым слоем); 6 - микрохлопки; 7 - хлопек активного ила; 8 - биоагрегат; 9 - клетки, прикрепленные к поверхности за счет биополимеров.

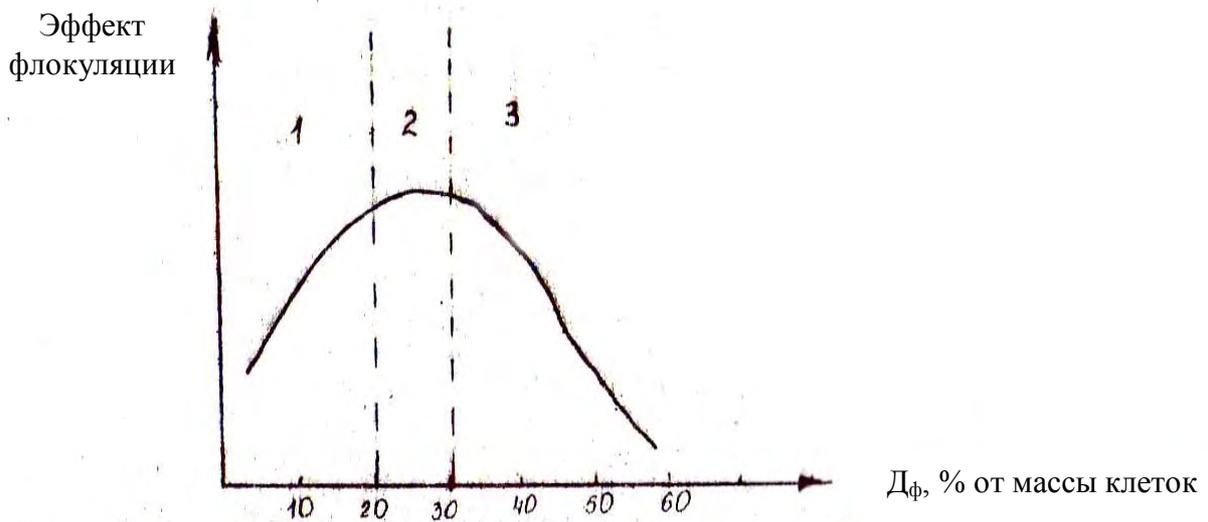


Рис.3.30. Влияние дозы биофлокулянта на эффект флокуляции при образовании хлопьев активного ила: 1- область диспергирования хлопьев; 2- область образования компактных хлопьев; 3- область вспухания ила.

Хлопья ила являются динамичными структурами. В перемешиваемой среде они непрерывно разрушаются на мелкие фрагменты, которые вновь слипаются при соударении. Время жизни хлопка от момента образования до последующего распада составляет около 1с. Чем интенсивнее перемешивание, тем меньше время жизни хлопка.

Под действием биофлокулянтов в хлопья ила включаются взвешенные и коллоидные частицы сточной воды. Большое количество взвешенных частиц приводит к появлению **скинин-эффекта** – экранированию клеток от потока субстрата, приводящему к уменьшению скорости биологической очистки от растворенных веществ (рис. 3.31).

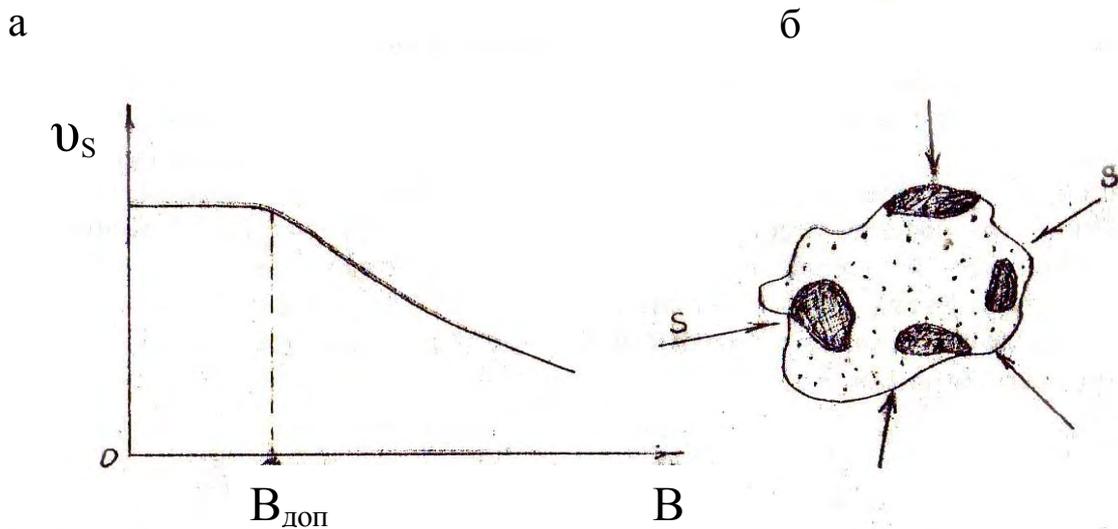


Рис. 3.31. Влияние концентрации взвешенных частиц ( $B$ ) на скорость очистки от растворенных веществ ( $v_s$ ): а - зависимость  $v_s(B)$ , где  $B_{\text{доп}}$  - допустимая (не оказывающая отрицательного влияния) концентрация взвеси; б - хлопок ила, содержащий взвешенные частицы (стрелками показан поток растворенных веществ). Взвешенные частицы, подобно экрану, препятствуют поступлению растворенных веществ к клеткам, находящимся внутри хлопка (скинин-эффект).

Скинин-эффект заставляет ограничивать содержание взвешенных веществ в стоках, поступающих на биологическую очистку (предварительно производят механическую очистку). Например, при аэробной очистке от органических веществ  $B_{\text{доп.}} = 0,5 \cdot \text{БПК}_5$  сточной воды.

Концентрация растворенных веществ на поверхности дисперсных клеток бактерий практически равна концентрации в массе жидкости. Когда клетки объединяются в крупные агрегаты, то важную роль начинает играть диффузия субстрата внутри хлопка, биопленки или биогранулы к поверхности клеток. При этом концентрация веществ на поверхности клеток оказывается значительно меньше, чем в массе жидкости; массопередача субстрата к клеткам начинает лимитировать рост бактерий и скорость биологической очистки.

Если хлопья активного ила рассматривать как сферические частицы радиусом  $R$  (М), внутри которых находятся клетки с плотностью упаковки  $\rho$  (кг/м<sup>3</sup>), а субстрат доставляется к внутренним точкам сферы путем

молекулярной диффузии (коэффициент диффузии внутри хлопка –  $D$ ,  $\text{м}^2/\text{с}$ ), то решение уравнения диффузии приводит к выражению

$$\mu = \frac{\mu_m S}{K_s^* + S}, \quad (3.34)$$

$$K_s^* = K_s \left(1 + 0,016 \frac{\mu_m \rho R^2}{Y D K_s}\right), \quad (3.35)$$

где  $\mu$  – удельная скорость роста,  $\text{с}^{-1}$ ;  $\mu_m$  – максимальная удельная скорость роста,  $\text{с}^{-1}$ ;  $S$  – концентрация лимитирующего рост субстрата в жидкости (вблизи поверхности хлопьев),  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;  $K_s$  – константа Моно,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;  $Y$  – экономический коэффициент,  $\text{кг}$  биомассы/ $\text{кг}$  субстрата.

Формально уравнение (3.34) совпадает с уравнением Моно (см. уравнение (3.33)), но вместо константы Моно  $K_s$  используется константа  $K_s^*$ , которая быстро возрастает с увеличением размера хлопьев активного ила (рис. 3.32).

Скорость очистки  $v_s$  связана со скоростью роста соотношением:

$$v_s = \frac{\mu \cdot x}{Y}, \quad (3.36)$$

где  $x$  – концентрация активного ила,  $\text{кг}/\text{м}^3$ .

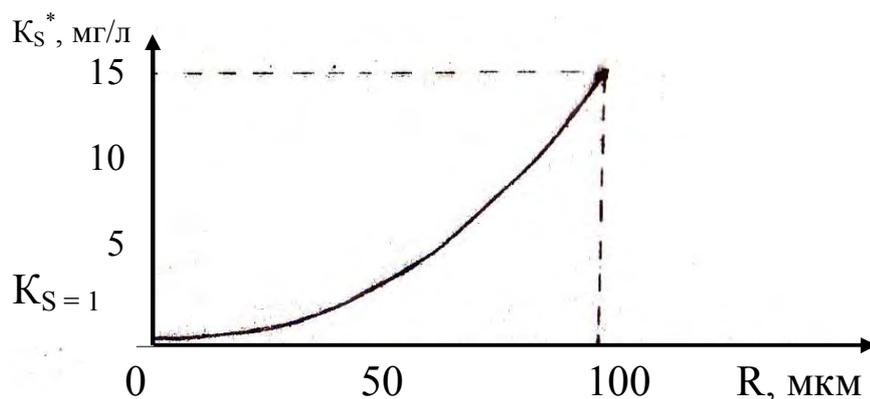


Рис. 3.32. Зависимость константы  $K_s^*$  от радиуса хлопьев активного ила: рассчитано по (3.35) при  $\mu_m = 10^{-4} \text{с}^{-1}$ ,  $\rho = 50 \text{кг}/\text{м}^3$ ,  $Y = 0,5$ ,  $D = 10^{-10} \text{м}^2/\text{с}$  (коэффициент диффузии внутри хлопьев примерно в 5 раз меньше, чем в воде),  $K_s = 10^{-3} \text{кг}/\text{м}^3$

Так как с увеличением интенсивности перемешивания размер хлопьев ила уменьшается, то  $K_s^*$  падает, что согласно (3.34) и (3.35), приводит к возрастанию скорости биологической очистки от растворенных веществ (рис. 3.33)

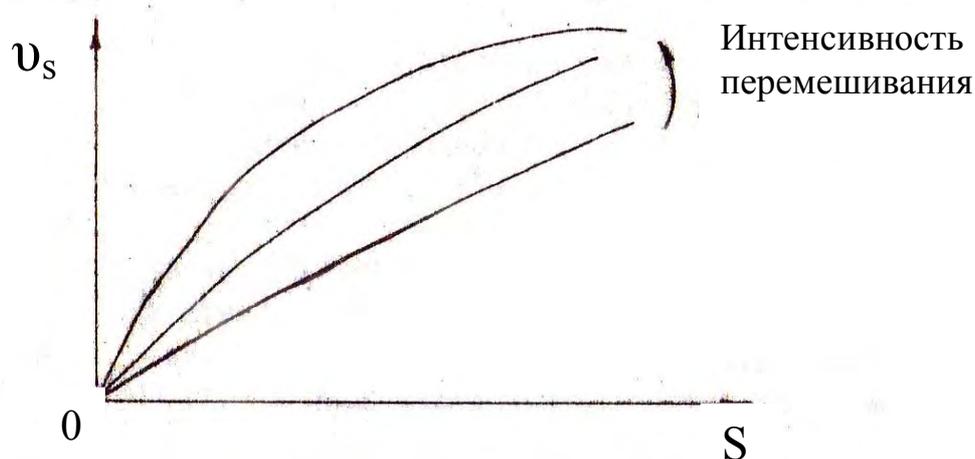


Рис. 3.33. Влияние интенсивности перемешивания среды на скорость ( $v_s$ ) биологической очистки от растворенных веществ с концентрацией  $S$  в системах с активным илом.

В аэробных системах особую роль играет массопередача кислорода. В связи с низкой растворимостью кислорода в воде скорость его диффузии в хлопьях активного ила и биопленках часто лимитирует общую скорость биологической очистки. Для снятия лимитирования по диффузии кислорода в системах с активным илом повышают интенсивность перемешивания и увеличивают концентрацию растворенного кислорода, производя аэрацию воды не воздухом, а чистым кислородом. В системах с биопленками стремятся снизить толщину биопленок и увеличить их поверхность, используя загрузки с большой удельной поверхностью (например, в биореакторах в качестве загрузки применяют кварцевый песок с размером частиц менее 1 мм).

В анаэробных реакторах с биогранулами, имеющими значительно больший размер и плотность, чем хлопья ила, повышение скорости

диффузии в биоматериале достигается за счет высоких концентраций растворенных веществ и проведения очистки в термофильных условиях (с увеличением температуры растет коэффициент диффузии).

### 3.9.6. Адсорбция на клетках микроорганизмов

Клетки и клеточные образования (хлопья, биопленки, биогранулы) способны связывать на своей поверхности органические вещества и катионы металлов. Этот процесс называют **биосорбцией**.

Биосорбция органических веществ осуществляется за счет их взаимодействия с внеклеточными биополимерами. Для систем с активным илом равновесие при биосорбции достигается за 5-10 минут, изотерма биосорбции описывается уравнением Ленгмюра. Максимальная адсорбция органических веществ сточной воды на активном иле достигает 0,3 - 0,4 г ХПК/г.

Сорбированные органические вещества затем потребляются клетками микроорганизмов. При этом сорбционная способность восстанавливается. По аналогии с другими адсорбентами процесс восстановления сорбционной способности активного ила называют регенерацией. Биосорбция органических веществ и регенерация активного ила широко используются на практике для интенсификации биологической очистки.

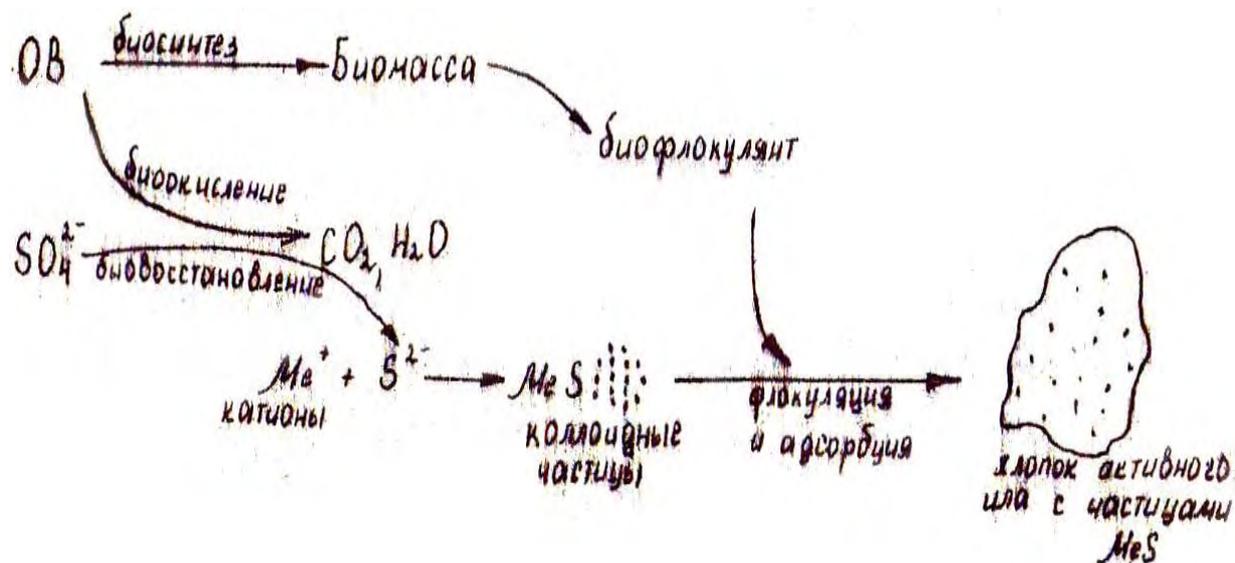
Катионы металлов адсорбируются по двум основным механизмам: путём непосредственного связывания с карбоксильными и гидроксильными группами внеклеточных биополимеров и путем взаимодействия с клеточными метаболитами с образованием металлорганических комплексов, сорбирующихся на клетках.

Величина биосорбции металлов зависит от рН и количества внеклеточных биополимеров. Например, оптимальные значения рН для адсорбции урана, кадмия и меди на бактериях, образующих большое

количество экзополисахаридов, составляют, соответственно, 3,5; 5,5 и 6,5, а величина адсорбции достигает 0,2-0,4 г/г биомассы.

Для очистки сточных вод от катионов тяжелых металлов используют биосорбцию на активном иле, биопленках, а также на биосорбентах, получаемых в виде гранул из клеточных биополимеров. Регенерация биомассы осуществляется кислотной обработкой, в результате которой сорбированные металлы переходят в раствор.

В анаэробных условиях эффективным методом очистки сточных вод от катионов тяжелых металлов является их перевод в нерастворимые сульфиды металлов, которые под действием биофлокулянтов адсорбируются на клетках (хлопьях активного ила). Сульфиды образуются при биовосстановлении сульфатов (см. табл.3.4). Процесс очистки можно представить схемой:



### 3.10 Метод химического мутагенеза для интенсификации биологической очистки

Эффективность и скорость биологической очистки можно повысить, если обогащать спонтанно развивающийся микробный биоценоз высокоактивными мутантами.

**Мутантом** называется клетка, образовавшаяся в результате мутации - наследуемого изменения генотипа. Если мутации вызывают искусственно, то их называют индуцированными. Процесс индуцирования мутаций химическими реагентами называется **химическим мутагенезом**, а сами вещества вызвавшие мутации - химическими мутагенами. К химическим мутагенам относятся нитрозометилмочевина, диметилсульфат, этиленимин.

Под действием химических мутагенов происходит множество различных мутаций. Отбор мутантов, получивших полезные свойства, можно произвести в хемостате, где накапливаются микроорганизмы, имеющие удельную скорость роста не менее заданной скорости разбавления:  $\mu \geq D$ . Например, при очистке от органических веществ можно направить в хемостат часть потока сточных вод и отобрать среди мутантов тех, которые имеют наибольшую скорость роста и, следовательно, обеспечат наибольшую скорость биологической очистки. В биоценозе очистных сооружений отобранные активные мутанты сохраняются ограниченное время, поэтому требуется их непрерывная или периодическая подача в систему биологической очистки (рис. 3.34).

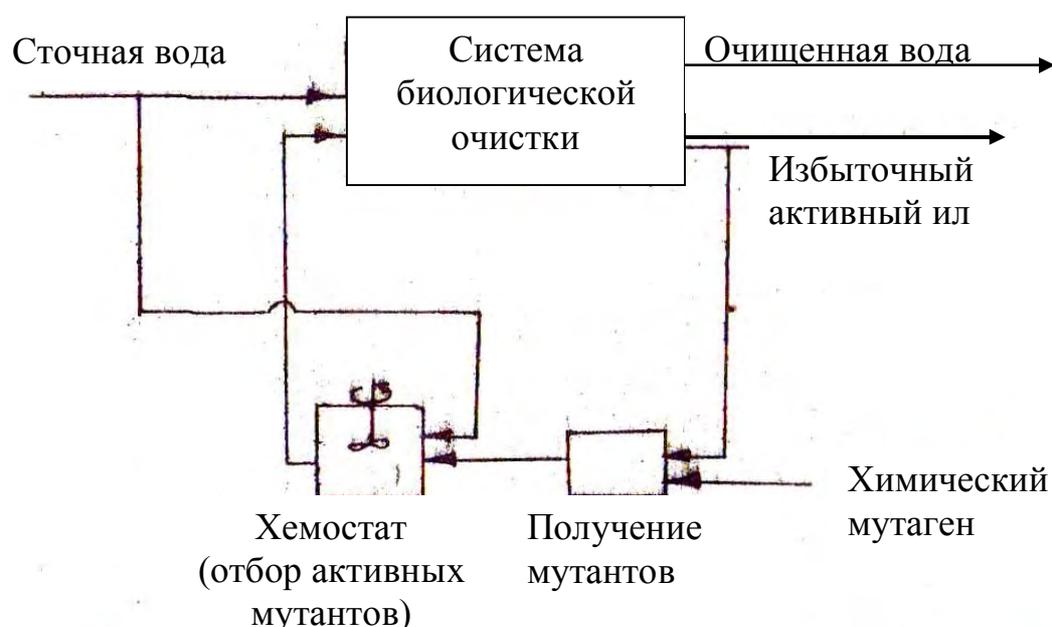


Рис.3.34. Схема биологической очистки с применением химического мутагенеза

Метод химического мутагенеза можно также использовать для повышения эффекта от биологически трудноокисляемых органических веществ, которые медленно биodeградируют в обычных системах.

### **3.11. Совмещение процессов коагуляции, адсорбции и биологической очистки**

Методы, позволяющие удалять из сточных вод различные примеси, могут применяться не только последовательно, но и одновременно. Совмещение некоторых процессов позволяет не только сократить необходимый объем сооружений, но и повысить эффект очистки в сравнении с их последовательным применением.

Совместное применение адсорбентов и коагулянтов называется **адсорбционно-коагуляционной** очисткой. Коагулирование удаляет из воды преимущественно высокомолекулярные соединения, а адсорбция - низкомолекулярные. Одновременное использование обоих методов дает эффективную очистку от всего комплекса органических веществ сточной воды. Причем, если используется порошкообразный адсорбент, то подобно замутнителю, он способствует улучшению коагуляции, которая интенсивно протекает на частицах адсорбента. В результате эффект адсорбционно-коагуляционной очистки может быть выше последовательно проведенной коагуляционной и адсорбционной очистки.

Совмещение адсорбции и биологической очистки - **биоадсорбционная очистка** - основана на лучшей сорбционной способности активированными углями органических веществ, плохо поддающихся биораспаду. На поверхности адсорбента, где концентрируется в результате адсорбции биологически трудноокисляемые вещества, создаются благоприятные условия для формирования биоценозов, способных к утилизации этих веществ. В результате, микроорганизмы, потребляя

сорбированные вещества, непрерывно осуществляют регенерацию адсорбента (процесс называют биорегенерацией), и он сохраняет активность в течение продолжительного времени (месяцы, годы). При последовательном применении биологической и адсорбционной очистки, адсорбент скоро потерял бы свою активность в силу насыщения сорбционной емкости, что потребовало бы вывода его из очистной установки на регенерацию.

Для одновременной очистки сточных вод от органических веществ и фосфатов широко применяется **химико-биологический** метод, при котором коагулянт вводится прямо в аэротенк (метод известен также под названием **симуляционное осаждение**). Коагулянты на основе алюминия и железа образуют с фосфатами нерастворимые комплексы, которые связываются с биополимерами и включаются в хлопья активного ила. В данном случае активный ил (его биополимеры) выступает в роли флокулянта, интенсифицируя осаждение образовавшихся соединений фосфора. В результате эффект очистки от фосфатов повышается.

## Библиографический список

1. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия: учеб. для университетов и химико-технолог. вузов/- 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 2004. – 445 с.
2. Родионов А.И., Клушин В.Н., Систер В.Г. Технологические процессы экологической безопасности: учеб. для студентов технических и технологических специальностей. - 3-е изд., перераб. и доп. – Калуга: Изд.-во Н. Бочкаревой, 2000.- 800 с.
3. Николаев А.Н., Нилова И.В. Основы микробиологии и биотехнологии: учебное пособие.- СПб.: СПбГТУРП, 2002. - 111 с.
4. Тихонов И.В. и др. Биотехнология: учебник для вузов. под ред. Е.С. Воронина.-СПб.: ГИОРД, 2005. - 792 с.

## Оглавление

1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ ПО ОХРАНЕ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ.....	3
2. КРУГОВОРОТ ВЕЩЕСТВ И ПОСЛЕДСТВИЯ СБРОСОВ В ВОДОЕМЫ.....	4
2.1. Водные экосистемы и самоочищение водоёмов.....	4
2.2. Круговорот углерода.....	8
2.3. Круговорот азота.....	14
2.4. Круговорот фосфора.....	16
2.5. Круговорот серы.....	17
2.6. Эвтрофикация водоемов.....	20
2.7. Биораспад ксенобиотиков в окружающей среде.....	22
3. ТЕОРИТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД.....	25
3.1. Классификация примесей и методы очистки.....	25
3.2. Коагуляция и гетерокоагуляция.....	29
3.3. Флокуляция.....	42
3.4. Флотация.....	48
3.5. Молекулярная адсорбция.....	50
3.6. Ионный обмен.....	54
3.7. Электродиализ.....	56
3.8. Ультрафильтрация и обратный осмос.....	61
3.9. Микробиологические и физико-химические процессы при биологической очистке.....	68
3.10. Метод химического мутагенеза для интенсификации биологической очистки.....	94
3.11. Совмещение процессов коагуляции, адсорбции и биологической очистки.....	96
Библиографический список.....	98

Учебное издание

Юрий Митрофанович Чернобережский

Юлия Леонидовна Морева

Алексей Николаевич Николаев

# ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОЧИСТКИ И ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ВЫБРОСОВ И СБРОСОВ

Часть 1

**Учебное пособие**

Редактор и корректор Т.А. Смирнова

Техн. редактор Л.Я. Титова

Темплан 2012, поз. 73

---

Подп. к печати 13.07.12.

Формат 60 x 84/16. Бумага тип. № 1. Печать офсетная. Печ. л. 6,5.

Уч.- изд. л. 6, 5.

Тираж 100 экз. Изд. № 73. Цена «С».

---

Ризограф Санкт-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров, 198095, Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4.