



ДОНСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ  
УПРАВЛЕНИЕ ДИСТАНЦИОННОГО ОБУЧЕНИЯ И ПОВЫШЕНИЯ  
КВАЛИФИКАЦИИ

Кафедра «Водоснабжение и водоотведение»

## **Учебное пособие**

по дисциплине

# **«Физико-химические и биологические основы обработки сточных вод»**

Автор  
Вильсон Е.В.

Ростов-на-Дону, 2016

## Аннотация

В учебном пособии излагаются в краткой форме основы физико-химических и биологических процессов очистки природных и сточных вод. Данное пособие является дополнением к учебной литературе для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальности “Водоснабжение и водоотведение” и “Инженерная защита окружающей среды”.

## Автор

канд. техн. наук, доц. Е.В. Вильсон



## Оглавление

<b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>	<b>6</b>
<b>1. ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ О ПРИМЕСЯХ И КАЧЕСТВЕ ВОДЫ РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ .....</b>	<b>8</b>
1.1. Органические примеси природных и сточных вод.....	8
1.2. Минеральные примеси природных и сточных вод .....	10
1.3. Растворённые газы .....	11
1.4. Биологические примеси природных и сточных вод ...	11
1.5. Классификация примесей воды по их фазово- дисперсному составу ( по Л.А. Кульскому) .....	15
<b>2. РАСТВОРИМОСТЬ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ И ГАЗОВ В ВОДЕ. ВЗАИМНАЯ РАСТВОРИМОСТЬ ЖИДКОСТЕЙ.....</b>	<b>17</b>
2.1. Растворение твердых веществ в жидкостях .....	17
2.2. Взаимная растворимость жидкостей .....	19
2.3. Растворение газов в жидкости .....	20
2.4. Способы выражения концентрации растворов .....	21
<b>3. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СЕДИМЕНТАЦИИ.....</b>	<b>23</b>
3.1. Седиментационный анализ .....	23
3.2. Основы процесса осветления в поле центробежных сил .....	28
<b>4. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ФЛОТАЦИИ .....</b>	<b>31</b>
4.1. Флотация с выделением воздуха из раствора .....	35
4.2. Флотация с механическим диспергированием воздуха .....	37
4.3. Флотация при помощи пористых пластин .....	38
4.4. Химическая флотация .....	39
4.5. Биологическая флотация .....	39
4.6. Ионная флотация.....	40
4.7. Электрофлотация.....	40
<b>5. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СОРБЦИИ .....</b>	<b>41</b>
5.1. Физическая сорбция и хемосорбция.....	42
5.2. Теоретические аспекты адсорбции растворенного вещества.....	43
5.3. Получение активированных углей и их регенерация	45
5.4. Адсорбция в аппаратах с перемешивающими устройствами (в стационарных условиях) .....	52

5.5	Динамика адсорбции при фильтровании раствора через плотный слой сорбента .....	54
5.6.	Динамика адсорбции растворенных веществ из потока псевдооживленным слоем адсорбента .....	58
<b>6.</b>	<b>ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ИОНООБМЕНА.....</b>	<b>61</b>
6.1.	Классификация ионов.....	61
6.2	Процесс обмена ионов .....	62
6.3	Кислотно - основные свойства иоанитов .....	63
6.4	Регенерация ионов .....	64
6.5	Расчет динамических ионообменных процессов.....	65
<b>7.</b>	<b>ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КОАГУЛЯЦИИ ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД.....</b>	<b>68</b>
7.1	Коллоидные растворы.....	68
7.2	Строение мицеллы .....	70
7.3	Термодинамический и электрокинетический потенциалы.....	71
7.4	Факторы, влияющие на величину электрокинетического потенциала.....	73
7.5	Правила коагуляции электролитами .....	74
7.6.	Коагуляция природных и сточных вод .....	75
7.7	Электрохимическая коагуляция .....	86
<b>8.</b>	<b>ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА НЕЙТРАЛИЗАЦИИ .....</b>	<b>89</b>
8.1	Взаимная нейтрализация .....	89
8.2	Нейтрализация с использованием реагентов .....	90
8.3	Нейтрализации кислых сточных вод фильтрованием через нейтрализующие материалы .....	93
<b>9.</b>	<b>ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ БИОДЕСТРУКЦИИ .....</b>	<b>94</b>
9.1.	Протисты. Химический состав клетки.....	94
9.2	Классификация микроорганизмов по способу существования .....	96
9.3.	Общие понятия об обмене веществ .....	97
9.4	Ферменты. Свойства ферментов .....	100
9.5	Рост популяции в статической питательной среде ..	102
9.6	Параметры кривой роста .....	103
9.7	Проточное культивирование микроорганизмов .....	105
9.8	Роль микроорганизмов в трансформации органических веществ в процессе очистки сточных вод .....	108
<b>10.</b>	<b>ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МИКРООРГАНИЗМОВ В ПРОЦЕССЕ</b>	

<b>ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД.....</b>	<b>115</b>
10.1 Биологические процессы в аэробных очистных сооружениях .....	115
10.2 Биологические процессы в анаэробных очистных сооружениях .....	122
<b>ЛИТЕРАТУРА.....</b>	<b>125</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ .....</b>	<b>126</b>
<b>СХЕМА ПРОЦЕССОВ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД.....</b>	<b>126</b>

## ВВЕДЕНИЕ

20 век - век развития сложных технологий, позволяющих получать огромное количество разнообразной продукции от оборонного назначения до бытового. Любое производство связано с потреблением водных ресурсов. Вода может либо входить в состав продукции, либо служить в производственных целях в качестве теплоносителя, реакционной среды и пр. Вода используется для уборки производственных помещений, мойки оборудования и др. хозяйственных целей. Значительные количества воды потребляются и в хозяйственно-бытовой деятельности человека. В результате природная вода получает загрязнения, которые изменяют ее состав и свойства. Такая вода не может быть использована без предварительной обработки. Сбрасывать такую воду в водоемы также невозможно, поскольку это может спровоцировать стабильные процессы их деградации и сукцессии, вызванные снижением концентрации растворенного кислорода, накоплением токсичных элементов, в том числе тяжелых металлов, избыточным содержанием биогенов. Необходимость сохранения водоемов как источника качественного водного ресурса, объектов социально-культурного пользования и среды обитания гидробионов ставит перед специалистами различных областей и сфер деятельности задачу по предотвращению поступления в водоемы загрязняющих веществ. Прежде всего эта задача может быть решена внедрением более совершенных технологий производства продукции, рациональным использованием воды на предприятиях, например введение оборотной системы водоснабжения, повторного использования воды, а во-вторых созданием технологий очистки сточных вод, отвечающих требованиям современного уровня производства и состояния водных объектов. Все более значимой является и проблема очистки поверхностного и диффузного стока, несущего в водоемы значительные количества нефтепродуктов, тяжелых металлов и органических загрязнений. Кроме этого диффузный сток с полей имеет высокие концентрации ядохимикатов и биогенных элементов, входящих в состав удобрений. На сегодняшний день далеко не всегда очищенные сточные воды удовлетворяют нормативным требованиям, предъявляемым к их качеству при спуске в водоемы. Повсеместное загрязнение последних делает невозможным использование природной воды без соответствующей подготовки.

В процессах водоподготовки и водоочистки используют различные методы, как физико-химические, так и биологические.

Для того, чтобы правильно подобрать технологическую схему очистки природной или сточной воды, наиболее эффективную по удалению загрязняющих веществ и наиболее экономичную, необходимо на достаточно высоком уровне владеть теоретическими знаниями в области физической и коллоидной химии, неорганической химии, инженерной микробиологии, экологии микроорганизмов.

В данном учебном пособии рассмотрены теоретические аспекты, являющиеся основополагающими в современных методах водоочистки и водоподготовки, что способствует формированию рационального подхода к выбору технологий очистки, углубленному пониманию сути процессов адсорбции, ионного обмена, седиментации, химического и биоокисления загрязняющих веществ и др.

Настоящее учебное пособие предназначено систематизировать некоторые данные фундаментальных исследований, используемые в прикладных исследованиях по разработке приемов водоподготовки и водоочистки и является дополнением к учебной литературе для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальности "Водоснабжение и водоотведение" и "Инженерная защита окружающей среды".

## 1. ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ О ПРИМЕСЯХ И КАЧЕСТВЕ ВОДЫ РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Природные воды - воды поверхностных и подземных водосточников используемые на хозяйственно-бытовые нужды.

Сточные воды - это природные воды бывшие в употреблении и в результате этого

получившие загрязнение, изменившие их химический состав и физико-химические свойства. К сточным водам относят бытовые и производственные.

Под качеством воды понимают совокупность ее свойств, обусловленных характером и концентрацией содержащихся в воде примесей.

Для определения качества природных и сточных вод требуется проведение большого количества разнообразных анализов - химических, физико-химических, санитарно-бактериологических. Основными задачами, решаемыми на основе анализов являются:

- оценка санитарно-токсикологического состояния воды;
- определения пригодности воды для конкретного вида потребления;
- определение степени и характера загрязненности воды;
- определение способа очистки воды;
- управление процессами очистки воды и контроль работы сооружений;
- оценка эффективности работы отдельных сооружений и технологической схемы очистки в целом;
- контроль состояния водоема.

Примеси природных и сточных вод подразделяют на - органические, минеральные, биологические.

### 1.1. Органические примеси природных и сточных вод

Органический состав природных вод обусловлен в основном гумусовыми веществами - гумифицированными растительными остатками, вымываемыми из почвы. Строение их можно представить в виде циклически полимеризованных бензольных ядер с боковыми цепями, гидроксильные (ОН) и карбоксильные (СООН) группы молекул расположены при ядрах или боковых цепях. Сетка ароматического углерода составляет гидрофобную часть молекулы, а алифатические структуры - гидрофильную. Гумусовые вещества в воде образуют гуминовые и фульвокислоты. Гуминовые кислоты являются более гидрофобными, чем фульвокислоты,

что можно объяснить преобладающим содержанием в молекуле гуминовых кислот ароматических структур. Присутствие в воде этих органических кислот придает ей специфический цвет - от бледно желтого до черно-коричневого. Если в природных водах основными примесями, определяющими их специфику являются эти кислоты, то воду называют "цветной". В технологии водоподготовки интенсивность окраски характеризуют градусами цветности платино-кобальтовой шкалы (ПКШ). Цветность воды нормируется по органолептическим свойствам и не должна превышать 20 град. цветности .

Органическое вещество бытовых сточных вод представлено в основном мочевиной, белками, жирами, углеводами и продуктами их разложения, синтетическими поверхностно активными веществами (СПАВ). СПАВ группа химических соединений, в сточной воде появляются в результате их широкого использования в качестве моющих средств в быту и на производстве. Отличительной особенностью бытовых сточных вод является относительное постоянство их состава, так как от каждого жителя в систему водоотведения поступает в среднем определенное количество загрязнений ( г/сут.), которое принимают по СНиП 2.04.03-85.

Производственные сточные воды могут быть загрязнены специфическими органическими веществами, зависящими от вида производства например нефтью и нефтепродуктами, фенолами, лигнином, различными органическими кислотами, СПАВ. Наибольшее применение СПАВ находят в текстильной, кожевенной и нефтяной промышленности.

Содержание в воде органических примесей, которые могут быть окислены микроорганизмами в процессе их метаболизма определяют биохимической окисляемостью. При этом часть использованных органических веществ расходуется на энергетические нужды, микроорганизмов, окисляющих загрязняющие вещества, а другая часть на синтез клеточного вещества. Часть вещества, расходуемая на энергетические потребности , окисляется микроорганизмами до конечных продуктов разложения -  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  . Продукты окисления - метаболиты выводятся из клетки во внешнюю среду. Для осуществления метаболизма многие микроорганизмы в качестве акцептора электронов и протонов используют кислород. Количество кислорода, необходимого микроорганизмам на весь цикл реакций получения энергии и синтеза носит название БПК - биологическая потребность в кислороде. БПК определяют аналитически, по разнице концентрации кисло-

рода в исходной, анализируемой пробе воды и после процесса метаболизма микроорганизмов, через 5 или 20 суток ( в последнем случае значение БПК называют полным). Определение БПК считают правильным, если к концу инкубации в склянке остается от 3 до 5 мг  $O_2$ /л. Максимально возможное растворение кислорода в воде определяется в основном температурой, при 20°C в дистиллированной воде растворяется 9,17 мг  $O_2$ /л. Следовательно, максимальное значение БПК, определяемое при этой температуре составит - 6,17 мг $O_2$ /л. Если органических веществ в анализируемой пробе находится много, и микроорганизмам требуется большее количество кислорода для окисления органики, прибегают к методу разведения. Суть метода заключается в том, что на одну часть исследуемой воды берут несколько частей разбавляющей воды, смесь до предела насыщают кислородом, разливают в инкубационные склянки и выдерживают в термостате при 20 °С. При расчете БПК степень разведения учитывают. Степень разбавления указывается в виде отношения, например запись разбавления 1: 100 означает, что на 1 часть исследуемой воды пошло 99 частей разбавляющей воды.. Если определенное значение БПК при разбавлении 60 раз составит 4 мг $O_2$ /л то, следовательно БПК исследуемой воды составляет  $4 \cdot 60 = 240$  мг $O_2$ /л.

## 1.2 Минеральные примеси природных и сточных вод

К минеральным загрязнениям природных вод относят глинистые и песчаные частицы, обуславливающие мутность воды, ионы солей, обуславливающие минерализацию воды. К главным ионам относят:  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ , формы азота. В сточных водах неорганическую часть загрязнений составляют соли, присущие питьевой воде и образующиеся в процессе обменных реакций в организме человека, в частности фосфаты и аммонийные соли. Минеральные загрязнения, обуславливающие основную часть взвешенных веществ представлены песком и глинистыми частицами, попадающими в бытовые воды при мытье овощей и фруктов, уборки помещений и т.д. Характер минеральных загрязняющих веществ производственных сточных вод определяется видом и характером деятельности предприятия. Это могут быть минеральные вещества аналогичные для хозяйственно-бытовых или специфические - окалина, цементная пыль и пр.

### 1.3 Растворённые газы

Растворенные газы -  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $CH_4$ ,  $H_2S$ , в природных водах присутствие метана и сероводорода свидетельствуют о биохимических процессах, проходящих в водоеме, и наличие локальных анаэробных зон, увеличивающихся во времени и приводящие к ускорению процесса эвтрофикации водоемов.

### 1.4 Биологические примеси природных и сточных вод

К биологическим примесям относят разнообразные микроорганизмы. Микронаселение природных вод чрезвычайно разнообразно. Качественный и количественный состав определяется в первую очередь составом воды. Для глубоко залегающих, очень чистых артезианских вод характерно почти полное отсутствие бактерий. В открытых водоемах биологическая составляющая примесей меняется в зависимости от времени года. Количественное и видовое разнообразие достигает максимума летом. К биологическим примесям относят планктон, - совокупность микроорганизмов, населяющих толщу воды. Различают фитопланктон (растительные микроорганизмы) и зоопланктон (животные микроорганизмы). Бентос - совокупность микроорганизмов, населяющих дно и толщу донных осадков. Перифитон - микроорганизмы, в основном иммобилизованные на стеблях растений, погруженных в воду подводных предметах, водоводах. Микрофлора бытовых сточных вод представлена в основном микроорганизмами, выделяемыми из кишечника человека, смываемыми с тела и окружающих предметов. С физиологическими выделениями человека поступает несколько триллионов микробов в сутки. Среди них кишечные палочки, лактобациллы, энтерококки, грибы, простейшие, яйца гельминтов. В производственных сточных водах могут содержаться специфические биологические загрязнения - дрожжи, грибы, актиномицеты (фармацевтические, пищевые и др. производства). Инфекционные болезни, вызываемые патогенными бактериями, вирусами, простейшим или паразитарными агентами, представляют собой типичный и наиболее распространенный фактор для здоровья, связанный с питьевой водой. Если в населенном пункте есть больные с активно протекающими заболеваниями или носители болезни, то фекальное загрязнение водоема приводит к появлению болезнетворных микроорганизмов в воде. Использование такой воды перорально (в качестве питьевой) или контакт с ней при мытье или купании и даже вдыхание

хание водяных паров могут вызвать инфекцию. К болезнетворным микроорганизмам относятся: *Salmonella* spp., *Shigella* spp., патогенные *Escherichia Coli*, *Vibrio cholerae*, *Yersinia enterocolitica*, *Salmonella tichi* и др. Удаление всех этих организмов из воды, предназначенной для питья, является задачей первостепенной важности. С целью определения эпидемиологической опасности или безопасности для человека природных и очищенных сточных вод осуществляют санитарно-бактериологический анализ воды. Многие патогенные микроорганизмы можно определить с помощью соответствующих методов, однако гораздо проще и эффективнее проводить тестирование на наличие бактерий, которые являются индикаторами присутствия фекального загрязнения или недостаточной очистки и обеззараживания воды. Бактерии-индикаторы должны удовлетворять следующим требованиям: присутствовать в больших количествах в фекалиях людей и теплокровных животных; быстро обнаруживаться с помощью простых методов; не должны развиваться в природной воде; степень очистки и методы удаления индикаторов должны быть аналогичны показателям для патогенов водного происхождения. До недавнего времени санитарно-бактериологическая оценка качества воды была основана на определении двух показателей - микробного числа и числа бактерий группы *Coli*. Первый показатель дает представление об общей обсемененности воды аэробными сапрофитами, по второму показателю оценивают возможное присутствие в воде патогенных микроорганизмов. Зависимость степени загрязнения воды от общего количества бактерий приведена в табл. 1. Результаты анализа воды выражают в виде коли индекса - числа бактерий в одном литре воды или коли-титра - наименьшего объема воды ( мл) , содержащего одну кишечную палочку. Коли-титр = 1000/ коли-индекс.

Таблица 1

Зависимость степени загрязнения воды от общего количества бактерий

Характеристика воды	Количество бактерий в 1 мл воды
Очень чистая	10 - 100
Чистая	100 - 1000
Умеренно загрязненная	1000 - 10000
Грязная	10000 - 100000
Очень грязная	100000 - 1000000

На сегодняшний день количество микроорганизмов-индикаторов расширено, к основным организмам-индикаторам

относят: *Escherishia Coli*, термотолерантные и другие колиформные бактерии, фекальные стрептококки, споры сульфатредуцирующих клостридий и колифаги. Хотя ни один из микроорганизмов не удовлетворяет перечисленным выше требованиям, предъявляемым к микроорганизмам-индикаторам, *Escherishia Coli* соответствует большинству из них. В меньшей степени указанным требованиям удовлетворяют термотолерантные колиформные бактерии, однако они легко обнаруживаются и играют важную вторичную роль как индикаторы эффективности процессов очистки воды. Источником происхождения термотолерантных колиформ, за исключением *Escherishia Coli*, могут служить промышленные сточные воды, обогащенные органическими веществами, или воды, в которые попали разлагающиеся растения и почвенные частички. Общие колиформы обнаруживаются как в фекалиях, так и в окружающей среде, это ограничивает их применение как индикаторов фекального загрязнения. Однако обнаружение их в системах водоснабжения свидетельствует о недостаточной очистке воды, вторичном загрязнении после очистки или о наличии избыточного количества питательных веществ. Фекальные стрептококки служат дополнительными показателями эффективности очистки воды, они имеют высокую устойчивость к высушиванию и могут быть полезны для контроля после прокладки новых водопроводных магистралей или ремонта распределительной сети, а также для обнаружения загрязнения поверхностными стоками подземных или поверхностных вод. Сульфатредуцирующие клостридии способны существовать в воде значительно дольше, чем колиформные микроорганизмы, они устойчивы к обеззараживанию. Таким образом их присутствие в воде, прошедшей обеззараживание может указывать на недостаточную очистку последней и на то, что устойчивые к обеззараживанию патогенные микроорганизмы вероятно не погибли при очистке. Колифаги легко обнаруживаются в воде и они широко распространены в сточных водах. Они инфицируют штаммы *Escherishia Coli* и важны как индикаторы очистки воды и охраны подземных вод. Безопасность питьевой воды в эпидемиологическом отношении определяется ее соответствием нормативам по микробиологическим и паразитологическим показателям, представленным в табл.2.

Таблица 2

Нормативные показатели безопасности питьевой воды в эпидемиологическом отношении

Показатели	Ед. Измерения	Нормативы
Термотолерантные колиформные бактерии	Число бактерий в 100 мл	Отсутствие
Общие колиформные бактерии	Число бактерий в 100 мл.	Отсутствие
Общее микробное число	Число образованных колоний бактерий в 1 мл.	Не более 50
Колифаги	Число бляшкообразующих единиц (БОЕ) в 100 мл	Отсутствие
Споры сульфатредуцирующих бактерий	Число спор в 20 мл.	Отсутствие
Цисты лямблий	Число цист в 50 мл.	Отсутствие

Ориентировочное содержание некоторых примесей в различных категориях вод приведены в табл.3.

Таблица 3

Показатели качества природных вод (А), питьевых (Б), хозяйственно-бытовых (В) и очищенных сточных во(Г).

Показатели качества	А	Б	В	Г
Взвешенные вещества, мг/л	3 - 2000	1	250 - 300	3 - 5
Цветность (град.ПКШ)	5 - 2000	20	-	20
БПК <sub>20</sub> , мгО <sub>2</sub> /л	0,5 - 20	<3	280 - 300	3
Растворенный кислород, мг/л	2 - 8	> 4	0	4 - 6
Азот аммонийный, мг/л	0,05 - 0,1	-	20 - 40	0,5
Ортофосфаты, мг/л	сотые доли	-	6 - 8	0,6

Бактериальные загр коли - индекс	3	. > 10 <sup>20</sup>	3	
----------------------------------	---	----------------------	---	--

## 1.5 Классификация примесей воды по их фазово-дисперсному составу ( по Л.А. Кульскому)

При оценке качества воды существенную роль играет не только природа примесей, но и их фазово- дисперсное состояние. Л.А. Кульский установил, что выбор способа очистки вод зависит прежде всего именно от фазово-дисперсного состояния примесей. Классификация примесей , учитывающая их дисперсность, созданная Л.А. Кульским позволяет с единых позиций оценивать технологические процессы очистки воды, обеспечивать эффективную очистку воды в соответствии с современными требованиями к ее качеству и намечать дальнейшие направления в развитии технологий водоочистки и водоподготовки. классификация примесей по фазово-дисперсному состоянию приведена в табл.4

Таблица 4

Классификация примесей воды по фазово -дисперсному состоянию и процессы, используемые для удаления примесей

СИСТЕМА			
ГЕТЕРОГЕННАЯ		ГОМОГЕННАЯ	
Взвеси (суспензии и эмульсии, обуславливающие мутность, микроорганизмы и планктон)	Коллоидные растворы и высокомолекулярные соединения, обуславливающие окисляемость и цветность воды, вирусы	Молекулярные растворы ( газы, растворимые органические вещества, придающие ей запахи и привкусы)	Ионные растворы (соли, кислоты, основания, придающие воде минерализованность, кислотность или щелочность)
ГРУППА			
I ( 10 <sup>-2</sup> - 10 <sup>-4</sup> см)	II (10 <sup>-5</sup> -10 <sup>-6</sup> см)	III (10 <sup>-5</sup> -10 <sup>-7</sup> см)	IV (10 <sup>-7</sup> -10 <sup>-8</sup> см)
.Механическое разделение;	Диализ, ультрафильтрация;	Аэрирование эвапорация;	Гиперфильтрация;

<p>Окисление хлором, озоном и др;</p> <p>Адгезия на гидроксидах алюминия, железа, флокулянтах, на зернистых материалах; Флотация суспензий и эмульсий;</p> <p>Бактерицидное воздействие на патогенные микроорганизмы и споры; Электрофильная фильтрация микроорганизмов.</p>	<p>Окисление хлором, озоном и др.</p> <p>Адсорбция на гидроксидах алюминия и железа, на высокодисперсных глинистых минералах; Коагуляция коллоидных систем;</p> <p>Агрегация высокомолекулярными флокулянтами катионного типа;</p> <p>Электрофорез и электродиализ.</p>	<p>Окисление хлором, озоном и др;</p> <p>Адсорбция на активированном угле и других материалах;</p> <p>Экстракция органическими растворителями; Ассоциация молекул;</p> <p>Биохимическое разложение</p>	<p>Фиксация ионов на твердой фазе ионита;</p> <p>Перевод ионов в малодиссоциированные или малорастворимые соединения;</p> <p>Сепарация ионов при различном фазовом состоянии воды; Выделение ионов металлов микроорганизмами;</p> <p>Обратный осмос.</p>
--	---	--	--

## 2. РАСТВОРИМОСТЬ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ И ГАЗОВ В ВОДЕ. ВЗАИМНАЯ РАСТВОРИМОСТЬ ЖИДКОСТЕЙ.

Растворами -называются гомогенные многокомпонентные системы .При изменении концентрации компонентов в определенных пределах свойства системы не изменяются. Между компонентами системы действуют межмолекулярные силы взаимодействия , возможны специфические взаимодействия (образования водородных связей ).

Процесс растворения это не простое распределение молекул или ионов вещества среди молекул воды. Он связан с различными взаимодействиями химического и физического характера между растворяемым веществом и водой.

### 2.1 Растворение твердых веществ в жидкостях

По растворимости твердые вещества делятся на хорошо растворимые (например соли, сильные кислоты и основания) и малорастворимые, образующие взвешенные и коллоидные фракции (например глинистые и песчаные частички). Механизм растворения твердого вещества следующий: первоначально происходит процесс гидратации. Это самопроизвольный процесс, а потому энтропия (термодинамическая вероятность состояния) возрастает, гидратация протекает с выделением теплоты, процесс экзотермический и следовательно энтальпия (внутренняя энергия состояния) уменьшается,  $H_1 < 0$ . Следующий этап - разрушение кристаллической решетки, это эндотермический процесс, протекает с поглощением теплоты,  $H_2 > 0$ . Таким образом от природы вещества зависит будет ли процесс растворения сопровождаться поглощением или выделением энергии. Если суммарное изменение энергии обозначить  $\Delta H = H_1 + (- H_2)$ , то если  $\Delta H > 0$ , происходит поглощение энергии, а если  $\Delta H < 0$ , то энергия при растворении твердого вещества будет выделяться. При применении принципа Ле Шателье к равновесию между веществом в кристаллическом состоянии и его насыщенным раствором (кристалл + растворитель = насыщенный раствор  $\pm Q$ ) можно установить, что влияние температуры на растворение двоякое: повышение температуры может как ускорять, так и замедлять его. В тех случаях, когда вещество растворяется с поглощением энергии, увеличение температуры приводит к повышению растворимости, например при растворении  $\text{NaNO}_3$ , наблюдается охлаждение раствора (

$\Delta H > 0$ ), повысить растворимость нитрата натрия можно если раствор нагреть. Мерой растворимости вещества при данных условиях, является концентрация его насыщенного раствора. Растворимостью называется максимальное количество граммов вещества которые можно растворить в 100 граммах растворителя при данной температуре. Если в 100 г воды растворяется более 10 г вещества, то такое вещество называют хорошо растворимым; если растворяется менее одного г вещества - малорастворимым и, наконец, практически нерастворимым, если в раствор переходит менее 0,01 г вещества. Точно предсказать растворимость вещества пока невозможно, однако установлено, что в воде лучше растворяются вещества с ионным типом связи и состоящие из полярных молекул. Зависимость растворимости твердых веществ от температуры графически выражают кривыми растворимости. Для построения кривой растворимости по оси абсцисс откладывают значение температуры, а по оси ординат - растворимость вещества при соответствующей температуре (рис.1)

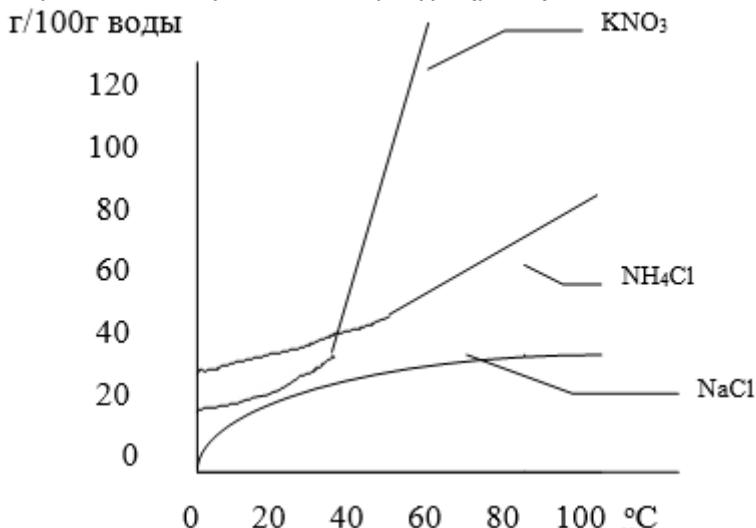


Рис.1. Зависимость растворимости некоторых солей в воде от температуры

С помощью кривых растворимости можно рассчитать сколько соли выпадет из раствора при его охлаждении. Например растворимость нитрата калия при 50 °C - 90г/100г воды, а при 10 °C - 15 г/100г воды, следовательно при снижении температуры на 40 °C в осадок выпадет 75 г нитрата калия.

## 2.2 Взаимная растворимость жидкостей

Способность жидкостей растворяться в друг друге зависит от их природы. Если во взаимодействие приходят две полярные или две неполярные жидкости, то молекулы каждой из этих жидкостей взаимодействуют друг с другом с одинаковой силой. Следовательно полярные жидкости неограниченно растворяются друг в друге. Неполярные - также. Если во взаимодействие приходят полярная и неполярная жидкость, то молекулы каждой из жидкостей предпочтительно взаимодействуют между собой. Полярная и неполярная жидкость ограниченно растворяются друг в друге. Вода является полярным растворителем и в ней неограниченно будут растворяться также полярные жидкости, например кислоты, основания, высшие многоатомные спирты и т.п. Органические соединения, содержащие гидроксигруппу, очень часто растворяются в воде, и чем больше относительное содержание в их молекуле гидроксигрупп, тем они более растворимы. Так, высшие одноатомные спирты ряда  $C_nH_{2n+1}OH$ , например  $C_6H_{13}OH$ , мало растворимы в воде, тогда как многоатомные спирты такие, как маннит  $C_6H_8(OH)_6$ , легко растворимы. Углеводороды плохо растворимы в воде. Молекулы  $H_2O$  в жидкой воде связаны между собой сильными водородными связями. Поэтому притяжение неполярных молекул неэлектролита к молекулам воды будет меньше, чем притяжение молекул воды друг к другу. Ограниченная растворимость наблюдается, например, при смешении воды и анилина. Можно утверждать, что когда растворяемое вещество проявляет химическое сродство к растворителю, оно более или менее растворимо в этом растворителе, причем с повышением температуры наблюдается рост взаимной растворимости, что обусловлено эндотермичностью процесса растворения.

Если в двухфазную систему состоящую из практически нерастворимых жидкостей, внести вещество, то оно распределится между жидкостями согласно своей растворимости в них. Рассмотрим этот процесс на примере растворения иода в воде и тетрахлориде углерода. При перемешивании будет растворяться (распределяться) как в одной так и в другой жидкости, причем в тетрахлориде углерода растворимость углерода во много раз больше, чем в воде. Титрованием можно определить содержание иода в этих жидкостях. По мере введения дополнительного количества иода в двухфазную систему, его концентрация в каждой из фаз будет изменяться, но соотношение концентраций  $C_1/C_2$  практически останется неизменным. Этот факт практически подтвержденный при исследовании многих систем, позволил сформулиро-

вать закон распределения: отношение концентраций вещества, распределяющегося между двумя несмешивающимися жидкостями, является для каждой температуры величиной постоянной, не зависящей от абсолютных и относительных количеств каждого из растворителей и распределяемого вещества:

$$C_1 / C_2 = k,$$

где  $C_1$  - концентрация вещества в первой жидкости;  $C_2$  - концентрация вещества во второй жидкости;  $k$  - постоянная величина, характерная для каждого вещества и данной пары растворителей, является константой равновесия и называется коэффициентом распределения, который зависит от температуры.

Чтобы извлечь из раствора вещество, растворимое в данном растворителе, нужно добавить к нему другой растворитель, не смешивающийся с первым. Этот процесс называют экстракцией. Ее применяют в технологии водоочистки при необходимости выделения какого либо загрязняющего вещества из воды. Этот метод рационально использовать при высоких концентрациях примесей и когда известны нетоксичные недорогие экстрагенты растворимость в которых загрязняющих веществ значительно выше, чем в воде.

### 2.3 Растворение газов в жидкости

Растворимость газов в жидкостях зависит от химического сродства газа и жидкости, температуры и давления. В воде лучше растворяются полярные газы, например растворимость  $\text{NH}_3$  (полярный) составляет 875 мг/л, а растворимость  $\text{N}_2$  (неполярный) - 0,002 мг/л. Некоторые газы имеют аномально высокую растворимость в воде, что объясняется химическим взаимодействием компонентов раствора, например  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3$

Растворимость газов - процесс экзотермический, поэтому понижение температуры приводит к увеличению их растворимости. Зависимость растворимости газов в жидкостях от давления выражается законом Генри.  $C = kP$ ,

где  $C$  - концентрация растворенного газа, мг/дм<sup>3</sup>;  $p$  - давление газа над раствором, КПа;  $k$  - коэффициент пропорциональности (константа Генри).

Закон Генри выполняется только для разбавленных растворов и, если газ не вступает с растворителем в химическое взаимодействие, вызывая аномально высокую растворимость (примерами газов реагирующими при растворении с водой, помимо  $\text{CO}_2$ , могут служить  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ). Растворимость газовой смеси в воде подчиняется закону Генри - Дальтона: при постоянной темпера-

туре растворимость каждого из компонентов газовой смеси прямо пропорционально его парциальному давлению и не зависит от общего давления газовой смеси. Парциальное давление - та доля давления, которая приходится на каждый газ в отдельности, например в воде растворяется столько же кислорода воздуха, сколько его растворилось бы при соприкосновении воды с чистым кислородом, находящимся под давлением 21 КПа (парциальное давление  $O_2$  в воздухе). Растворение газов является экзотермическим процессом, поэтому при повышении температуры воды растворимость газов в ней, согласно принципу Ле Шателье, уменьшается. Растворимость некоторых газов в воде при постоянном давлении (0,1 МПа) и разных температурах приведена в табл. 5. Растворимость твердых веществ жидкости и газов в воде уменьшается при повышении солёности воды. Этот процесс называется высаливанием.

Таблица 5

Растворимость некоторых газов в воде при различных температурах

Температура, K; (°C)	Растворимость 1 м <sup>3</sup> газа/1 м <sup>3</sup> воды					
	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	SO <sub>2</sub>
273 (0)	0,0239	0,0489	0,0215	1,710	4,67	79,8
293 (20)	0,0164	0,0310	0,0182	0,878	2,58	39,4
313 (40)	0,0118	0,0230	0,0164	0,530	1,66	18,8

## 2.4 Способы выражения концентрации растворов

Концентрация раствора определяет количество вещества, находящееся в определенном объеме или массе раствора, существуют различные способы выражения концентрации:

1. Массовая доля вещества,  $\omega(x)$ , (количества вещества в 100 г раствора)

$$\omega(x) = \frac{m(x)}{m}; \quad \omega(x) = \left( \frac{m(x)}{m} \right) 100, \%$$

$$m = V\rho, \text{ м}^3$$

где  $m(x)$  - масса вещества, г;  $m$  - масса раствора, г;  $V$  - объем раствора, см<sup>3</sup>;  $\rho$  - плотность раствора, г/см<sup>3</sup>;

2. Молярная концентрация ( $C_x$ ), моль/дм<sup>3</sup>

$$C_x = n_x / V, \text{ моль/дм}^3; \quad n_x = m(x) / M(x),$$

где  $n_x$  - количество растворенного вещества в молях;  $M(x)$  - молярная масса вещества, г/моль;  $V$  - объем раствора, дм<sup>3</sup>;

3. Нормальная концентрация ( $C_{эx}$ ), г-эquiv./дм<sup>3</sup>

$$C_{эx} = n_{эx} / V, \text{ г-эquiv./дм}^3; \quad n_{эx} = m(x) / \text{ЭM}(x), \text{ г-эquiv.}$$

$$\text{ЭМ}_{(x)} = M_{(x)} / \text{Э}, \text{ г-моль/экв.}$$

$$C_{\text{ЭХ}} = C_x / \square_{\text{ЭКВ.}}$$

где  $n_{\text{ЭХ}}$  - количество растворенного вещества в г-экв.;  $\text{ЭМ}_{(x)}$

- эквивалентная масса вещества, г/экв;  $V$  - объем раствора,  $\text{дм}^3$ ,

$\square_{\text{ЭКВ}}$  - фактор эквивалентности;

4. Титр раствора (Т),  $\text{г/см}^3$

$$T = C_{\text{ЭХ}} \text{ЭМ}_{(x)} / 1000, \text{ г/см}^3.$$

### 3. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СЕДИМЕНТАЦИИ

#### 3.1. Седиментационный анализ

Согласно классификации примесей воды по их фазово-дисперсному состоянию, предложенной Л.А.Кульским, дисперсные системы с размерами частиц  $10^{-2}$  -  $10^{-4}$  см, разделяют седиментацией. Седиментацией называют процесс оседания взвешенных частиц в растворе (воде) под действием сил тяжести. Скорость осаждения частиц ( $u_0$ ), получила название "гидравлическая крупность", если температура воды в производственных условиях отличается от температуры воды при которой определяли кинетику отстаивания, для расчета значения гидравлической крупности в производственных условиях ( $u_0^t$ ) вводят поправку, учитывающую вязкость воды при данной температуре:  $u_0^t = (\mu_{lab}/\mu_{pr})u_0$ , мм/сек,

где:  $\mu_{lab}, \mu_{pr}$  - вязкость воды при соответствующих температурах в лабораторных и производственных условиях.

Эффективный вес осаждаемых взвешенных частиц,  $G$  равен:  $G = 4/3 \pi r^3(d - \rho)g$ ,

где  $r$  - радиус частиц, мкм ( $10^{-6}$  м);  $d; \rho$  - плотность частиц и среды соответственно, кг/м<sup>3</sup>;  $g$  - ускорение силы тяжести, м/с<sup>2</sup>.

При осаждении частиц, на них действует сила трения ( $F$ ),  $F = 6\pi\mu u_0$ ,

где  $\mu$  - вязкость воды, кг/с·м.

Постоянная скорость оседания достигается при равенстве  $F = G$ , тогда

$4/3 \pi r^3(d - \rho)g = 6\pi\mu u_0$ , скорость оседания, выведенная на основании данного равенства определяется по уравнению:  $u_0 = 2r^2(d - \rho)g/9\mu$ , м/с.

Из приведенного уравнения следует, что, если частицы легче воды (например, эмульсия масла, нефти в воде), то разность  $(d - \rho) < 0$  и тогда  $u_0 < 0$ , т.е. вместо оседания произойдет всплывание частиц. Если  $(d - \rho) > 0$ , то взвешенные частицы будут оседать, причем скорость оседания в воде при данной температуре будет зависеть от радиуса взвешенных частиц, например частицы при диаметре 200 мкм проходят 1 см за 0,05 с, при диаметре 2 мкм - за 500 с, а при диаметре 20 нм - за 58 дней. В технологии водочистки и водоподготовки для расчета сооружений, где происходит седиментация взвешенных частиц - отстойников, необходимо знать эквивалентный радиус взвешенных частиц и скорость их седиментации.

Природные и сточные воды являются полидисперсными системами, определение радиуса частиц и скорости их оседания проводят по результатам седиментационного анализа, строя кривые седиментации и дифференциальные кривые распределения частиц по радиусам. Эксперимент проводят, определяя постоянным взвешиванием массу частиц, выделившихся в осадок за определенные промежутки времени. Метод был предложен Фигуровским, поэтому первые приборы носят названия седиментатор Фигуровского, современные версии весов получили название торзионных, схема проведения исследований для построения седиментационной кривой с использованием торзионных весов представлена на рис. 2.

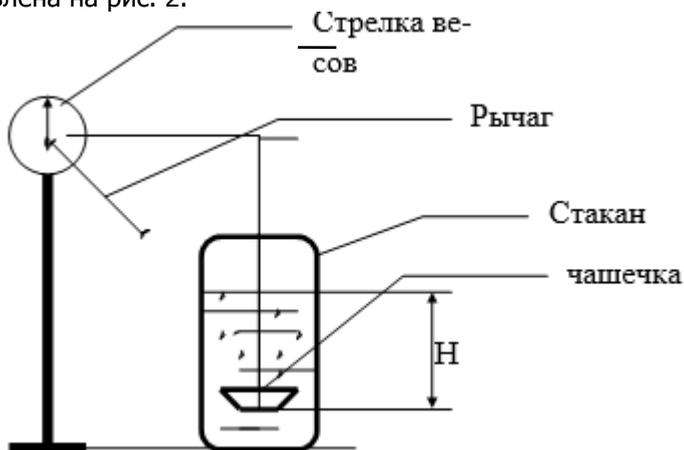


Рис.2. Установка для определения массы седиментационного осадка с помощью торзионных весов.

Все операции на весах проводят в определенной последовательности: - определяют массу чашечки в воде ( $P_ч$ ); - измеряют расстояние от поверхности жидкости до дна чашечки ( $H$ ); - снимают чашечку с крючка коромысла весов и исследуемую суспензию тщательно размешивают, опускают в нее чашечку, включают секундомер; - через определенные интервалы времени от начала опыта отмечают массу чашечки с оседающими в нее частицами. Для монодисперсной системы функциональная зависимость массы частичек выпавших в осадок от времени является прямопропорциональной (Рис .3.)

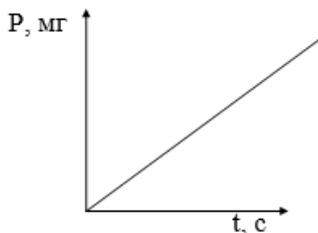


Рис.3. Кривая седиментации монодисперсной взвеси

Для полидисперсной взвеси вид кривой седиментации представлен на рис. 4.

Осаждение полидисперсной взвеси происходит по кривой близкой к параболе, при этом в каждый момент времени, масса частиц выделившихся из дисперсной среды в чашечку -  $P_0$  складывается из двух составляющих -  $\omega$  - массы частиц полностью выделившихся из воды в данный момент времени и  $m$  - массы частиц, находящихся в фиксируемый момент времени и в чашечки и в объеме воды, таким образом  $P_0 = \omega + m$ .

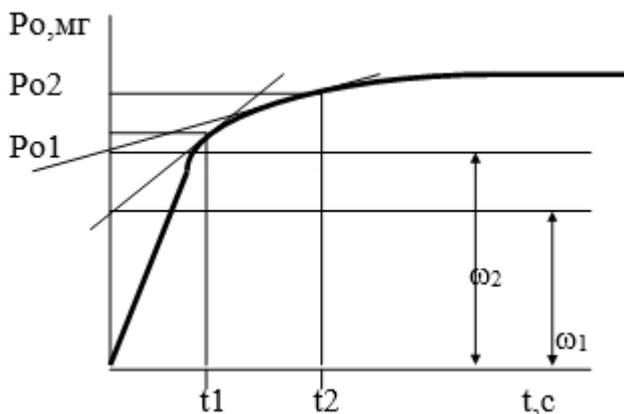


Рис.4. Кривая седиментации полидисперсной взвеси

В каждый момент времени, масса фракции  $\omega$  определяется по кривой седиментации и равна отрезку ординаты, отсекаемой касательной проведенной к кривой седиментации в данный момент времени. Процентное содержание фракции  $\omega_i(Q_i)$  в каждый заданный момент времени, можно определить по уравнению;  $Q = 100\omega_i/\omega_{max}, \% \quad \omega_{max} = P_0$

Скорость осаждения каждой частиц  $i$ - той фракции  $u_{0i} = H \setminus t_i$

Зная скорость оседания частицы, можно определить ее радиус по уравнению:

$$r = \sqrt{9U\mu/2(d - \rho)g}, \text{ м.}$$

Для определения радиуса частиц, доминирующих в данной системе, строят дифференциальную кривую распределения (рис.5), для этого вычисляют за каждый промежуток времени радиус частиц полностью осевших в чашечку ( $r_i$ ) и их процентное содержание в данной суспензии ( $Q_i$ ). По оси абсцисс откладывают радиусы частиц ( $r_i$ ), начиная с меньшего, через равные интервалы  $\Delta r$ . По оси ординат откладывают отношение массовой доли или процентного содержания ( $Q_i$ ) частиц к  $\Delta r$ . Строят гистограмму распределения частиц по радиусам. Середины верхних оснований полученных прямоугольников соединяют плавной линией, получают полигон распределения. Из точки, на кривой распределения, соответствующей максимальному значению ( $Q_i$ ) /  $\Delta r$ , опускают перпендикуляр на ось абсцисс и отмечают значение радиуса частиц, определяя его как радиус частиц доминирующих в данной суспензии.

Наиболее характерный вид дифференциальных кривых распределения представлен на рис.6.

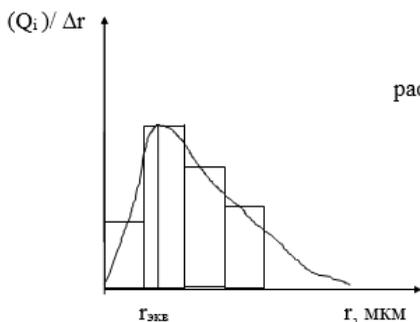


Рис. 5. Дифференциальная кривая распределения частиц по радиусам

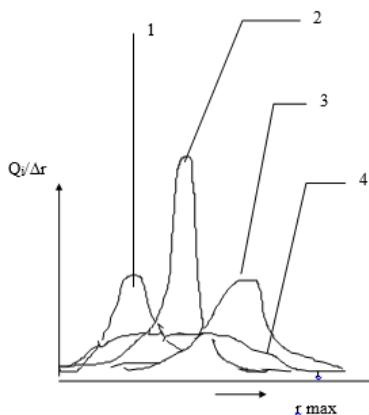


Рис. 6. Наиболее характерный вид кривых распределения

Дифференциальные кривые характеризуют следующие типы взвеси:

1 - полидисперсную, преимущественно частицы малых размеров; 2 - монодисперсную; 3 - полидисперсную, преимущественно частицы крупных размеров; 4 - полидисперсную.

Продолжительностью эксперимента задаются, исходя из условия подобия кривых осаждения:  $H_p/H_m = T_p/T_m$

где  $H_p$  - высота отстойной части реального отстойника;  $H_m$  - высота столба жидкости в цилиндре в лабораторных условиях, как правило порядка 500 мм;  $T_p$  - реальное время выделение взвеси в реальном отстойнике - 1,5 - 2 часа;  $T_m$  - искомое время проведения эксперимента.

Значение радиуса частиц, доминирующих в системе -  $r_{ЭКВ}$ , установленное по дифференциальной кривой распределения, используют для определения гидравлической крупности этих частиц, которую в свою очередь применяют для расчета реальных сооружений - отстойников..

Усредненную скорость осаждения частиц можно определить по формуле 30,СНиП 2.04.03-85:

$$U = 1000H_p k_p / t_p (k_p H_p/h)^n, \text{ мм/с}$$

где  $H_p$  - глубина проточной части в отстойнике, м;  $k_p$  - коэффициент использования объема проточной части отстойника;  $t_p$  - продолжительность отстаивания, соответствующая заданному эффекту очистки и полученная в лабораторном цилиндре в слое  $h$ ;  $n$  - показатель степени, зависящий от агломерации взвеси в процессе осаждения, определяется экспериментально или по п. 6.60 СНиП 2.04.03-85.

Для того чтобы воспользоваться формулой 30,СНиП 2.04.03-85 в том случае, когда седиментации подвергаются взвешенные частицы по своей природе отличные от взвеси хозяйственно-бытовых вод, нужно провести эксперимент. В несколько цилиндров, высотой 500 мм, наливают исходную воду, через определенный промежуток времени  $t_1$ , сифоном отбирают воду из первого цилиндра и определяют эффект осветления, затем по достижении времени  $t_2$ , отбирают пробу осветленной воды и определяют достигнутый эффект осветления, исследования продолжают до тех пор пока эффект осветления останется неизменным за два последующих измерения. Строят кривую седиментации в осях - эффект осветления (ось ординат) - время седиментации (ось абсцисс). Для расчета усредненной гидравлической крупности частиц, осаждение которых обеспечит необходимый эффект осветления обрабатываемой воды, по кривой седимента-

ции определяют время достижения заданного эффекта осветления и его используют в последующих расчетах.

### 3.2 Основы процесса осветления в поле центробежных сил

Центробежные силы во много раз превышают гравитационные, поэтому разделения фаз происходит значительно быстрее, а следовательно размеры реальных сооружений могут быть уменьшены.

Основным показателем эффективности разделения взвеси в поле центробежных сил является критерий Фруда:  $\Phi = a_c / g$

где :  $a_c$  - центробежное ускорение

Сооружения, в которых происходит разделение фаз в поле центробежных сил, разделяют на гидроциклоны (открытые и напорные) и центрифуги.

Открытые гидроциклоны применяют следующих типов: без внутренних устройств, с диафрагмой, с диафрагмой и цилиндрической перегородкой, многоярусные. Открытые гидроциклоны без внутренних устройств применяют в основном для очистки городских сточных вод от песка и минеральных частиц диаметром более 0,1 мм, плотностью более 1,2 г/см<sup>3</sup> мм/с, производственных сточных вод для удаления окалины и других грубых механических примесей, гидравлическая крупность удаляемых грубодисперсных примесей составляет более 5 мм/с. Гидроциклоны с внутренними устройствами предназначены для выделения из сточных вод мелкодисперсной взвеси гидравлической крупностью более 0,2 - 0,3 мм/с. Их целесообразно применять для обработки относительно небольших объемов сточных вод ( до 200 м<sup>3</sup>). При использовании коагулянтов пределы использования этих гидроциклонов могут быть расширены. Диаметр аппарата рекомендуется применять не более 6 м. Одним из основных расчетных параметров гидроциклонов, определяющих эффект очистки, является гидравлическая нагрузка на гидроциклон ( $q$ ). Гидравлическую нагрузку устанавливают в зависимости от характеристики сточных вод, требуемой степени очистки и от геометрических размеров гидроциклона. Для всех видов открытых гидроциклонов гидравлическую нагрузку определяют по формуле:

$$q = 3,6 k u_0, \text{ м}^3 / \text{м}^2 \text{ ч};$$

где :  $k$  - коэффициент, зависящий от вида гидроциклона, для гидроциклонов без внутренних устройств  $k$  принимают 0,61, при использовании внутренних устройств  $k$  может быть увеличен до 1,98.

Схема работы открытых гидроциклонов приведена на рис.7. В открытые гидроциклоны вода поступает по патрубкам (2), тангенциально расположенным по отношению к цилиндрической части корпуса (1). В результате этого вода приобретает вращательное движение. Во вращательном потоке воды частицы загрязнения агломерируются и выпадают под действием силы тяжести в коническую часть гидроциклона (3). Осветленный поток поднимается вдоль цилиндрических стенок вверх и отводится через лотки по трубопроводу (4). Шлам (осадок) отводится через патрубок 5. Осадок из конической части удаляют откачкой насосами, гидроэлеваторами или под гидростатическим давлением. Для задержания и удаления всплывающих частиц и нефтепродуктов гидроциклоны оборудуются полупогружными кольцевыми щитами, установленными перед водосливом и погружной воронкой.

В открытых гидроциклонах, центробежные силы не достаточно велики (коэффициент Фруда имеет малое значение) и осаждение частиц взвеси происходит за счет сил гравитации, это сооружение гравитационно-отстойного типа с вращательным движением воды.

Напорные гидроциклоны используют для осаждения мелкодисперсных фракций взвешенных частиц (гидравлической крупностью менее 4 мм/с). Обрабатываемая жидкость поступает под напором через тангенциально направленный патрубок в цилиндрический корпус и приобретает вращательное движение, двигаясь по винтовой спирали вдоль стенки аппарата, она направляется в коническую часть гидроциклона, при этом взвешенные частицы под действием центробежных сил "отбрасываются" к периферии потока, укрупняются, сползают к насадке для удаления шлама и вместе с частью жидкости удаляется из гидроциклона. (При уменьшении вязкости сточной воды скорость осаждения частиц в поле центробежных сил увеличивается). Осветленная часть жидкости меняет направление движения, перемещается к центральной части аппарата и движется по цилиндрической спирали вверх к сливной насадке. Вращательное движение в гидроциклоне обеспечивается энергией входящего потока и зависит от вязкости жидкости. Схема работы напорного гидроциклона приведена на рис.8.

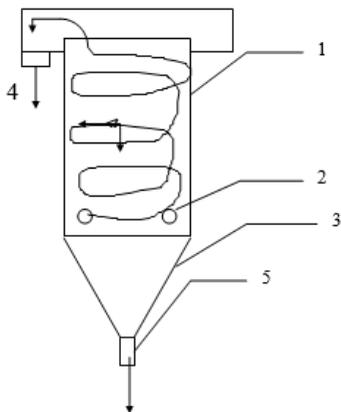


Рис.7. Схема работы открытых гидроциклонов

Обрабатываемая жидкость подается в аппарат под напором 5-10 м. В напорных гидроциклонах коэффициент разделения фаз или критерий Фруда ( $\Phi$ ) связан с радиусом сооружения ( $R$ ) обратно пропорциональной зависимостью согласно уравнению  $\Phi = a_{\text{ц}} / g = V^2 / Rg$ , поэтому, чтобы увеличить эффект разделения уменьшают радиус сооружения. Как правило радиус напорного гидроциклона составляет 15 - 1000 мм. При необходимости обработки больших объемов воды, объединяют несколько гидроциклонов и называют это сооружение мультициклоном.

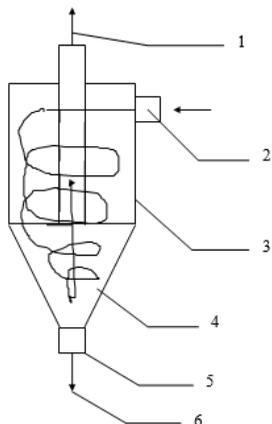


Рис.8. Схема работы напорного гидроциклона

1 - выпуск осветленной воды; 2 - подвод сточной воды; 3 - цилиндрический корпус гидроциклона; 4 - коническая часть гидроциклона; 5- сливной патрубков; 6- выпуск шлама.

Расчет напорных гидроциклонов достаточно сложный, поэтому часто подбор гидроциклонов производят с использованием специальных графиков, в которых функционально взаимосвязаны эффект очистки, гидравлическая крупность частиц, диаметр сооружения, напор воды на вводе и количество воды, содержащееся в осадке.

## 4. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ФЛОТАЦИИ

В технологиях водоотведения и водоподготовки под флотацией понимают процесс слияния (слипания) частиц загрязняющих веществ с пузырьками тонко диспергированного в воде газа и образования флотационных комплексов, всплытие их на поверхность воды и формирование флотационной пены.

Флотацию применяют при очистке природных вод если мутность не превышает 150 мг/л, а цветность не превышает 200 град. ПКШ. В этом случае эффективное разделение фаз по сравнению с обычной седиментацией увеличивается в 4-5 раз, соответственно уменьшается объем сооружения. При очистке сточных вод флотацию применяют в случае, когда значение плотности дисперсионной среды и дисперсной фазы близки, в этом случае нерастворимые диспергированные примеси самопроизвольно слабо выделяются из системы. Размер частиц, которые хорошо флоатируют равен 0,2 - 1,5 мм. В некоторых случаях флотацию используют и для удаления растворенных высокомолекулярных веществ, например ПАВ, в этом случае процесс называют пенной сепарацией или концентрированием. Наиболее эффективен процесс флотации при очистке сточных вод следующих производств: кожевенного, пищевого, целлюлозно - бумажного, химического, нефтеперерабатывающего, искусственного волокна, машиностроительного. Ее используют также для выделения активного ила после биохимической очистки сточных вод.

Достоинствами флотации является непрерывность процесса; широкий диапазон применения; высокий эффект разделения дисперсионной среды и дисперсной фазы (95 - 98%); селективность выделения примесей; большая скорость процесса по сравнению с отстаиванием (1,5 ч и 20 мин. соответственно), скорость процесса описывается уравнением реакции первого порядка -  $dc/dt = -Kc$ , ( где  $K$  - коэффициент скорости флотации, зависящий от гидродинамических и конструктивных параметров,  $c$  - объемная концентрация частиц в воде, мг/л); возможность получения шлама более низкой влажности (90 - 95%); небольшие капитальные и эксплуатационные затраты. При использовании в качестве флотационного газа воздуха, флотация сопровождается аэрацией сточных вод, снижением концентрации легко окисляемых веществ, ПАВ, бактерий и других микроорганизмов. Все это способствует успешному проведению последующих стадий очистки сточных вод.

Возможность образования флотационного комплекса части-

ца - пузырек газа, скорость процесса разделения фаз, прочность флотационного комплекса зависит от во многом от природы частиц, от смачивания поверхности загрязняющих частиц водой. Сущность флотации основывается на интенсивности межмолекулярных сил взаимодействия компонентов системы - твердое тело, вода, газ. Соотношение молекулярных сил взаимодействия связано с минимизацией поверхностной энергии твердого тела (частички загрязняющего вещества). Если поверхностная энергия частицы понижается интенсивнее в результате взаимодействия ее молекул с молекулами воды, чем с молекулами газа, то процесс флотации затруднен, поэтому считается, что эффективность образования флотационного комплекса прежде всего зависит от смачиваемости поверхности частицы. В общем случае можно сказать, что так как смачивание определяется соотношением молекулярных сил, действующих между молекулами воды и молекулами твердого тела и, имея в виду, что вода является полярной жидкостью, то наибольшее сродство к воде будут проявлять полярные вещества. Если молекулы воды взаимодействуют с молекулами твердых частиц сильнее, чем между собою, то говорят, что поверхность является смачиваемой - гидрофильной. Если молекулы воды взаимодействуют друг с другом сильнее, чем с молекулами твердого тела, то говорят о несмачиваемости поверхности и такие поверхности получили название гидрофобные. Гидрофильные поверхности смачиваются, под действием поверхностных сил натяжения ( $\sigma_{т-ж}$ ) частичка втягивается в воду (рис.9, а).

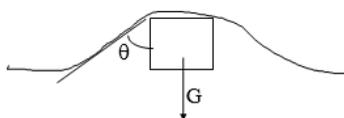


Рис.9. а Гидрофильная частица,

$$\theta < 90 \text{ град.}$$

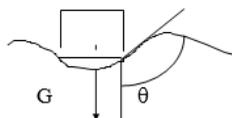


Рис.9.б. Гидрофобная частица,

$$\theta > 90 \text{ град.}$$

Если частичка гидрофобная, то под действием поверхностных сил натяжения - ( $\sigma_{т-ж}$ ) она будет выталкиваться из воды (рис. 9 б).

$\theta$  - краевой угол смачивания, чем больше  $\theta$  тем более гидрофобная поверхность.

К веществам с гидрофильной поверхностью относятся вещества с сильно выраженным межмолекулярным взаимодействием, например кварц, стекло, корунд, гипс, малахит, силикаты, карбонаты, сульфаты, а также, оксиды и гидроксиды металлов, глинистые частички. Из органических веществ к гидрофильным

относится целлюлоза.

К веществам с гидрофобной поверхностью относятся все углеводороды и другие органические соединения с большими углеводородными радикалами, из неорганических соединений - графит, тальк, сульфиды тяжелых металлов. Для интенсификации флотации поверхность следует гидрофобизировать, т.е. сделать ее наименее смачиваемой. Для этой цели применяют специальные вещества их называют собирателями или коллекторами. В качестве собирателей используют масла, жирные кислоты и их соли, меркаптаны, алкилсульфаты, амины и другие поверхностно активные вещества - ПАВ. Эти вещества имеют дифильные молекулы (имеется полярная и не полярная часть молекулы). При добавлении в воду они полярной частью адсорбируются на поверхности частички загрязняющего вещества, а не полярной частью обращаются к воде и таким образом понижают смачиваемость поверхности загрязняющего вещества и интенсифицируют образование флотационного комплекса. На закреплении собирателей на поверхности флотирующих частиц сказывается также и длина углеродной цепи, так как углеродные цепи взаимодействуют между собой образуя адсорбционную пленку на поверхности частички чем также улучшают процесс флотации. Для гидрофобизации гидроксидов металлов и основных минералов применяют анионоактивные ПАВы, высшие жирные кислоты, щелочные мыла. Для гидрофобизации кислотных минералов (глинистых частиц) применяют катионоактивные ПАВы. Часто для интенсификации флотации используют коагулянты, то есть вещества (электролиты) образующие при гидролизе гидроксиды металла, которые адсорбируя примеси воды, образуют более крупные ассоциаты. Гидрофобизация гидроксидов металлов происходит либо в результате адсорбции неполярных загрязняющих веществ, например нефтяной пленки, либо за счет добавления анионоактивных ПАВов.

Наиболее часто в качестве флотирующего газа используют воздух, в этом случае количество растворенного воздуха в воде ( $Q$ ), зависит прежде всего от температуры воды и давления газа:

$$Q = VP (1 - e^{kt}), \text{ м}^3/\text{м}^3$$

где  $V$  - растворимость воздуха в насыщенном растворе,  $\text{г}/\text{м}^3$ ;  $P$  - давление насыщения,  $\text{Па}$ ;  $k$  - константа скорости растворения,  $1/\text{мин.}$ ;  $t$  - время насыщения,  $\text{мин.}$

Эффективность флотации зависит от величины свободной поверхности пузырьков. Чем меньше пузырьки воздуха, тем больше свободная поверхность контакта. Размер пузырька ( $R$ ,  $\text{см}$ )

зависит от поверхностного натяжения на границе раздела газ - жидкость, Н/м и разности давления:  $R = 2 \sigma_{г-ж} ( \rho_2 - \rho_1 )$ , см.

При образовании флотационного комплекса и его движении к поверхности воды, возникают силы, стремящиеся "оторвать" частицу загрязняющего вещества от пузырька газа - это сила трения, сила тяжести, сила инерции. Силы отрыва :  $F_{отр} = Pd^2 / 4(2 \sigma_{г-ж} / R - - hg\rho)$ . Для успешного протекания процесса флотации необходимо, чтобы указанные силы были скомпенсированы силой межмолекулярного взаимодействия частицы и пузырька газа ( силой прилипания), действующей по периметру и определяемая согласно уравнения:  $F_n = 2 \Pi d \sigma_{г-ж} \sin \theta$ . Равномерное всплывание флотационного комплекса достигается при равенстве сил :

$$F_n = F_{отр}$$

Для расчета флотатора используют данные предварительных лабораторных исследований, в которых определяют нагрузку на флотатор, время контакта (время пребывания во флотационной камере) и скорость флотации. Для этого модель в виде полоого цилиндра с коническим днищем выполняют из оргстекла, заполняют исходной водой, и снизу подают воздух образующий в объеме воды множество пузырьков, адсорбирующих частицы загрязняющих веществ (рис. 10). Флотационные комплексы поднимаются к поверхности, образуя пену. Наблюдают скорость движения границы раздела дисперсионной среды и дисперсной фазы, определяют концентрацию взвешенных частиц в осветленной пробе, как функцию скорости движения флотационных комплексов ( $v$ , мм/с) или времени пребывания ( $t$ , мин.) осветляемой воды во флотаторе). Как правило  $v$  принимают от 2 - 12 мм/сек, а  $t = 20 - 30$  мин. На основании полученных зависимостей и требуемого эффекта очистки вод от взвешенных веществ, назначают время пребывания воды в сооружении и его конструктивные параметры.

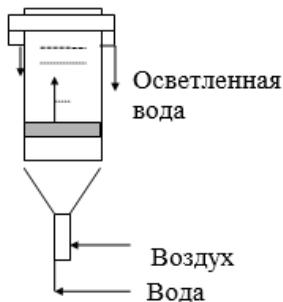


Рис. 10 Модель лабораторной флотационной установки.

Различают следующие способы флотационной обработки воды: с выделением воздуха из раствора; с механическим диспергированием воздуха; с подачей воздуха через пористые материалы; химическую флотацию; биологическую флотацию; электрохимическую флотацию, ионную флотацию.

#### 4.1 Флотация с выделением воздуха из раствора

Этот способ применяют для очистки сточных вод, содержащих очень мелкие частицы загрязняющих веществ. Сущность способа заключается в том, что насыщение обрабатываемой воды воздухом и образование флотационных комплексов происходит при разных значениях давления. Различают вакуумную, напорную и эрлифтную флотацию.

При вакуумной флотации воду предварительно насыщают воздухом при атмосферном давлении в аэрационной камере, а затем направляют во флотационную камеру, где вакуум-насосом поддерживается разрежение 29,9 - 39,9 кПа (225 - 300 мм. рт. ст.) Выделяющиеся во флотационной камере мельчайшие пузырьки воздуха выносят часть загрязняющих веществ. К достоинствам этого метода можно отнести стабильность процесса (вероятность разрушения флотационного комплекса сведена к минимуму), невысокие энергозатраты. Основными недостатками метода является незначительная степень насыщения воды пузырьками воздуха, особенно при высоких значениях температуры обрабатываемой воды; возможность очистки воды с концентрацией взвешенных веществ не более 250 - 300 мг/л; необходимость сооружать герметически закрытые флотационные камеры.

При напорной флотации воздух под давлением (0,15 - 0,4 МПа) в течение 4 мин. растворяют в исходной воде, используя для этого специальный напорный бак (сатуратор). Водовоздушная смесь из сатуратора поступает в открытую флотационную камеру, при атмосферном давлении растворимость воздуха в воде уменьшается и газовые пузырьки равномерно выделяются по всему объему. Время пребывания во флотационной камере 10-30 мин. Образовавшуюся пену удаляют с поверхности скребковыми механизмами. Схема установки приведена на рис.11. Напорные флотационные установки имеют производительность от 5-10 до 1000-2000 м<sup>3</sup>/ч. В случае необходимости одновременного проведения процесса флотации и окисления загрязнений необходимо насыщать воду воздухом, обогащенным кислородом или озоном. Для предотвращения процесса окисления вместо воздуха на флотационную камеру следует подавать инертные газы.

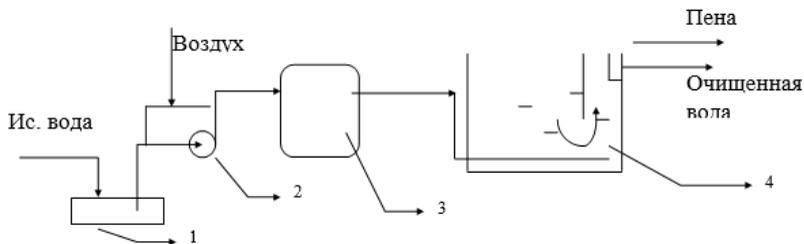


Рис. 11. Схема установки напорной флотации.

1- емкость; 2 - насос; 3- напорный бак (ресивер); 4 - флотатор

В данной схеме вся исходная вода, поступающая на флотацию насыщается воздухом, такая схема называется прямоточной. Прямоточная схема наиболее проста в осуществлении и эксплуатации, однако она требует высоких энергетических затрат. Эту схему нецелесообразно применять при извлечении из воды коллоидных или хлопьевидных частиц, которые могут быть разрушены в процессе сатурации или при перекачки центробежным насосом. Если требуется проводить предварительную коагуляцию исходных вод, или концентрация взвешенных веществ в исходной воде более 500 мг/л, то используют рециркуляционную флотацию. В этом случае воздухом насыщают либо часть сточных вод, либо часть рециркулируемой очищенной воды, Такая схема позволяет уменьшить расход подаваемого воздуха . При рециркуляционной флотации требуется увеличение объема флотационной камеры. Схемы подачи воды при напорной флотации приведены на рис. 12.

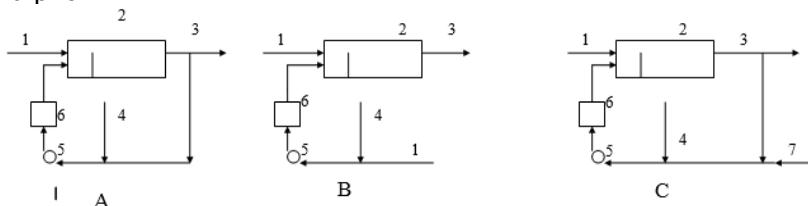


Рис.12. Схемы подачи воды при напорной флотации: А - с рециркуляцией; В - с частичной подачей воды насосом; С - с рабочей жидкостью.

1 - исходная вода; 2 - флотационная камера; 3 - очищенная вода; 4 - воздух; 5 - насос;

6 - сатуратор; 7 - чистая вода.

Эрлифтные установки применяют для очистки сточных вод в химической промышленности. Они просты по устройству, затраты энергии на проведение процесса в них в 2 - 4 раза меньше,

чем в напорных установках. Недостаток этих установок - необходимость размещения флотационных камер на большой высоте. Схема эрлифтной установки показана на рис. 13.

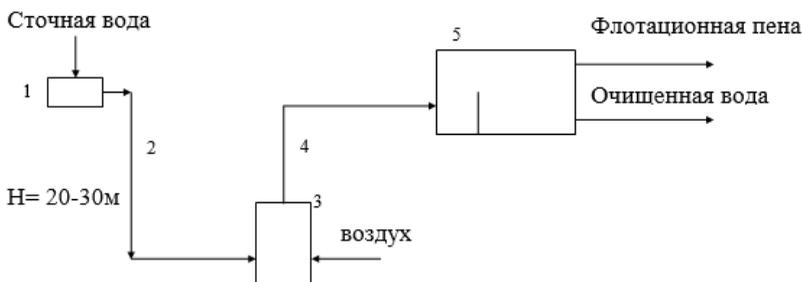


Рис. 13. Схема эрлифтной установки: 1 - емкость; 2 - трубопровод; 3 - аэратор; 4 - труба эрлифта; 5 - флотатор

Сточная вода из емкости, находящейся на высоте 20 - 30 м, поступает в аэратор, туда же подают сжатый воздух, который растворяется под повышенным давлением. Поднимаясь по эрлифтному трубопроводу, жидкость обогащается пузырьками воздуха, который выделяется во флотаторе. Образующаяся пена с частицами удаляется самотеком или скребком. Осветленную воду направляют на дальнейшую очистку.

## 4.2 Флотация с механическим диспергированием воздуха

Механическое диспергирование воздуха во флотационных камерах обеспечивается турбинками насосного типа - импеллерами, которые представляют собой диск с радиальными обращенными вверх лопастями. Такие установки применяют при очистке сточных вод с высоким содержанием взвешенных веществ - более 2 г/л. При вращении импеллера в жидкости возникает множество мелких вихревых потоков, которые разбиваются на пузырьки определенной величины. Степень измельчения и эффективность очистки зависит от скорости вращения импеллера. Чем больше скорость, тем мельче образующиеся пузырьки и тем выше степень очистки, однако при высоких окружных скоростях резко возрастает турбулентность потока, что может привести к разрушению хлопьевидных частиц. Схема флотационной машины с импеллером приведена на рис 14.

Сточная вода поступает в приемный карман флотационной машины и по трубопроводу попадает в импеллер, который вращается на нижнем конце вала. Вал помещен в трубу через которую засасывается воздух, так как при вращении импеллера обра-

зуется зона пониженного давления. Для флотации требуется высокая степень насыщения воды воздухом (0,1 - 0,5 объемов воздуха на 1 объем воды). Диаметр импеллера ( $d$ ) по конструктивным соображениям принимают 600 - 700 мм. Зона обслуживания одним импеллером составляет  $6d$ , площадь флотационной камеры -  $F = 36 d^2$ . Обычно флотационная машина состоит из нескольких камер, работающих параллельно.

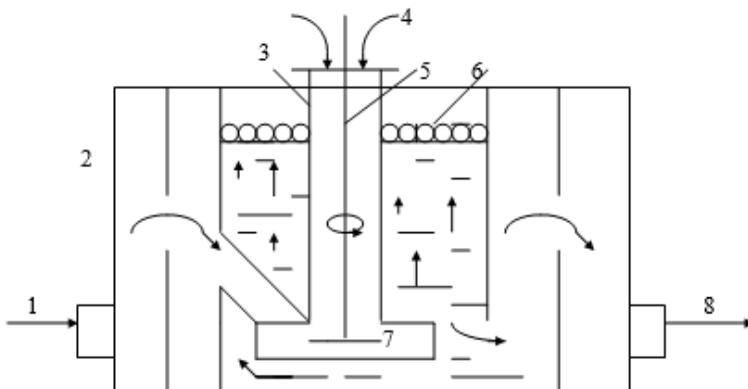


Рис. 14. Схема флотационной машины : 1 - исходная сточная вода; 2 - камера; 3 - труба; 4 - воздух; 5 - вал; 6 - флотационная пена; 7 - импеллер.

### 4.3 Флотация при помощи пористых пластин

Для осуществления этого типа флотации по дну флотационной камеры прокладывают пластины или трубы из пористых материалов. При пропускании воздуха через пористые пластины или колпачки получают мелкие пузырьки, размер которых определяют согласно уравнению:  $R = 6^4 \sqrt{r^2 \sigma}$ ,

где  $R$  - радиус пузырька воздуха;  $r$  - радиус отверстий пластин или труб;  $\sigma$  - поверхностное натяжение газ-жидкость.

Этот способ по сравнению с другими имеет следующие преимущества: простота конструкции флотационной камеры, меньшие затраты энергии (отсутствуют насосы, импеллеры). Недостатки способа : поры могут зарастать и засоряться, в результате происходит неравномерная подача воздушных пузырьков, ухудшение процесса очистки и возможны аварийные ситуации, когда пластины под давлением воздуха вырываются и разрушают камеру, трудность подбора материала. Эффективность флотации зависит от диаметра пор материала, давления воздуха, расхода воздуха, продолжительности флотации, уровня воды во флотационной

камере. По опытным данным размер отверстий должен быть от 4 до 20 мкм, давление воздуха 0,1 - 0,2 МПа, расход воздуха 40 - 70 м<sup>3</sup>/м<sup>2</sup> ч, продолжительность флотации 20 - 30 мин., уровень воды в камере флотации 1,5 - 2,0 м.

#### 4.4 Химическая флотация

При обработки воды некоторыми реагентами, например известью, происходит образование и выделение в среду газов - CO<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub> и др. Пузырьки газов могут сорбироваться на поверхности загрязняющих веществ и выносить их в пенный слой. На рис. 15 приведена схема установки для химической флотации. Сточные воды подают в реакционную камеру, туда же вводят реагенты, производят перемешивание, во избежание дегазации время пребывания в реакционной камере не должно превышать 5 минут. После насыщения, вода поступает во флотационную камеру. К недостаткам данного метода можно отнести необходимость устройства реагентного хозяйства, сложность автоматизации процесса., увеличение его стоимости за счет использования реагентов и коагулянтов.

#### 4.5 Биологическая флотация

Этот метод применяется при обработке осадка из первичных отстойников при очистке бытовых сточных вод. Осадок из отстойников собирают в специальные емкости и нагревают до 38-50 °С затем оставляют на несколько суток, обычно 5 - 6 . Микроорганизмы имеющиеся в осадке в процессе метаболизма выделяют продукты обмена веществ, в том числе и газы : CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S. Эти газы сорбируют частички осадка и флотируют на поверхность. Влажность такого осадка около 80-85 %. Недостатком метода является то, что флотируемый. осадок образует на поверхности плотную корку, если ее вовремя не удалить, то накопление газов под коркой может спровоцировать взрыв.

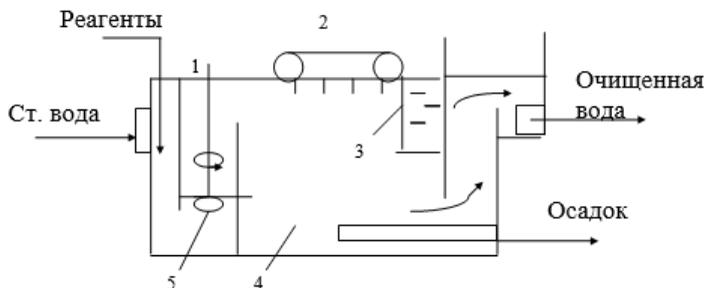


Рис. 15. Схема установки для химической флотации: 1 - ме-

шалка; 2 - скребок; 3 - шламоприемник; 4 - флотационная камера; 5 - реакционная камера.

#### 4.6. Ионная флотация

Этот метод используют для извлечения из сточной воды ионов. Метод осуществляют следующим образом: во флотационную камеру подают воздух, диспергируя его любым известным способом, вместе с воздухом вводят собиратели - поверхностно-активные вещества, имеющие заряд поливалентного иона, противоположный заряду загрязняющих частиц. Ионы собирателей компенсируют заряд ионов загрязнений что интенсифицирует процесс концентрации загрязнений на поверхности пузырьков и вынос последних в пенный слой. Пену удаляют из флотационной камеры, разрушают, извлекают из нее сконцентрированные ионы.

#### 4.7. Электрофлотация

В электрофлотационных установках обрабатываемую воду пропускают через камеру в которой установлены электроды. Вода ионизируется с образованием ионов водорода и гидроксид-ионов:  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$ . Положительно заряженные ионы водорода (более корректно говорить о ионах гидроксония) движутся к катоду. На катоде происходят процессы восстановления ионов до молекулярного газообразного водорода:  $\text{K}: 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2 \uparrow$ . На аноде протекают процессы окисления гидроксид-ионов с образованием молекулярного кислорода:  $\text{A}^+: 4\text{OH}^- - 4\text{e} \rightarrow \text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ . Имеющиеся в воде катионы и анионы ( гидрокарбонаты, хлориды, сульфаты, натрий, кальций и др.) также под действием электрического тока перемещаются к поверхности противоположного им по знаку электрода, на котором происходит восстановление или окисление компонентов электролита, например на аноде происходит окисление хлор-иона до молекулярного хлора. Газообразные продукты электрохимических окислительно-восстановительных процессов на электродах поступают в объем флотационной камеры при десорбции с поверхности электродов, адсорбируются на загрязняющих веществах и флотируют их на поверхность воды, в пенный слой. Можно применять растворимые и нерастворимые электроды. При использовании растворимых электродов процесс флотации сопровождается процессом электрокоагуляции, что повышает эффект очистки, особенно при низких концентрациях флотируемых загрязняющих веществ. Для улучшения процесса в электрофлотатор можно добавлять коагулянты.

## 5. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СОРБЦИИ

Сорбционную очистку используют в процессе водоподготовки для удаления запахов, привкусов, снижения цветности, улучшения задержания коллоидов (при коагуляционной обработке воды), снижения ХПК и БПК, улучшения показателей санитарного состояния воды, (сорбируются вирусы, бактерии, простейшие), снижения концентрации ионов тяжелых металлов. Сорбционные процессы используют также при глубокой очистке промышленных сточных вод от органических веществ молекулярной степени дисперсности, механически слабо извлекаемых и недостаточно окисляемых или не окисляемых при биологической очистке: фенолов, красителей, бензола, толуола, ПАВ. Сорбционная очистка применяется для доочистки биологически очищенных городских сточных вод. К преимуществам сорбционной очистки следует отнести возможность удаления загрязнений чрезвычайно широкой природы, практически до любой остаточной концентрации независимо от их химической устойчивости, отсутствие вторичных загрязнений и возможность автоматизации процесса.

Каждая гетерогенная система обладает поверхностью раздела фаз и характеризуется поверхностной энергией:  $F = \sigma \cdot S$ ,  
где:  $\sigma$  - удельная поверхностная энергия;  $S$  - площадь поверхности раздела фаз.

Согласно второму началу термодинамики каждая система стремится к увеличению энтропии и уменьшению внутренней энергии, затрачиваемой на поддержания данного состояния системы. Твердое вещество не может самопроизвольно изменить свои площадь, следовательно для уменьшения величины поверхностной энергии,  $F$ , необходимо снижение удельной поверхностной энергии, ее уменьшение происходит самопроизвольно при поглощении поверхностью твердого тела другого вещества. Поглощение какого либо вещества другим веществом называется сорбцией, если поглощаемое вещество концентрируется на поверхности поглотителя, процесс называют адсорбцией. Если вещество диффундирует вглубь поглотителя, то этот процесс называют абсорбцией. Поглотитель называют сорбентом, поглощаемое вещество - сорбатом.

## 5.1. Физическая сорбция и хемосорбция

Механизм взаимодействия сорбента и сорбата достаточно сложен, различают два крайних случая :физическую сорбцию и химическую (хемосорбция).

Физическая сорбция характеризуется межмолекулярным взаимодействием между сорбентом и сорбатом. Физическая сорбция является самопроизвольным, экзотермическим процессом, поэтому при повышении температуры системы физическая сорбция уменьшается. Физическая сорбция характеризуется отсутствием стехиометрических отношений. Для физической сорбции характерен обратный процесс - десорбция (переход поглощенного вещества в раствор). Десорбция является эндотермическим процессом и при нагревании системы скорость десорбции повышается. Для каждой системы характерно свое равновесие сорбция - десорбция. При постоянной температуре сорбция ( $\Gamma$ ) зависит от исходной концентрации сорбата ( $C_0$ ), графическая интерпретация этой зависимости носит название изотермы адсорбции ( рис.16).

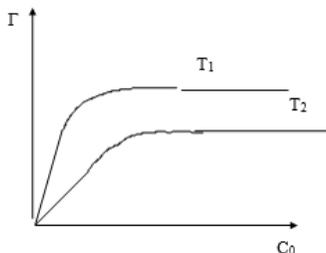


Рис. 16. Изотерма адсорбции вещества при температуре  $T_1 < T_2$

При хемосорбции происходит химическое взаимодействие сорбента и сорбата, поэтому для хемосорбции характерны стехиометрические соотношения и нехарактерна десорбция. Тепловой эффект хемосорбции близок к энергии образования химических реакций, поэтому температура влияет на процесс хемосорбции как на соответствующую химическую реакцию. В основном при повышении температуры среды скорость хемосорбции растет. Сорбция определяется как количество вещества сорбируемого на единице поверхности.

$$\Gamma = \frac{C_0 - C}{S} \quad (\text{к моль/м}^2),$$

где:  $C_0$  и  $C$  количество сорбата в растворе до и после сорбции соответственно, кмол.

Если поверхность поглотителя рассчитать невозможно,

например при использовании порошкообразного сорбента, то тогда в знаменатель вводят массу или объем сорбента.

$$\Gamma = \frac{C_0 - C}{m} \quad (\text{к моль/кг})$$

$$\Gamma = \frac{C_0 - C}{V} \quad (\text{к моль/м}^3)$$

## 5.2. Теоретические аспекты адсорбции растворенного вещества

Взаимодействие компонентов раствора с атомами или молекулами поверхности твердого тела - адсорбента, приводит к тому, что растворенное вещество некоторое время удерживается на поверхности твердого тела, понижая тем самым его поверхностную энергию ( $F$ ). Причем чем больше энергия межмолекулярного взаимодействия, тем большее время молекулы сорбата находятся на границе раздела фаз. Время контакта условно называют "временем жизни" адсорбированной молекулы, так как "время жизни" связано с понижением внутренней энергии состояния -  $\Delta U$ , то можно записать:  $\tau_a = \tau_0 e^{-\Delta u/Rt}$

где:  $\tau_a$  - время жизни адсорбированной молекулы;  $\tau_0$  - период колебания атомов.

Если в растворе имеется несколько компонентов, то происходит конкуренция за обладание поверхностью адсорбента, причем в конкуренции принимает участие и растворитель (вода). Накопление того или иного компонента на поверхности адсорбента зависит от концентрации компонента в растворе и времени жизни адсорбируемой молекулы:

$$\frac{n_2}{n_1} = k^1 \frac{m_2}{m_1} = \frac{\tau_{a2}}{\tau_{a1}}$$

где:  $k^1$  - коэффициент пропорциональности;  $n_1, n_2$  - концентрация компонентов на поверхности сорбента;  $m_1, m_2$  - количество молекул компонентов соприкасающихся с поверхностью сорбента.

Следует учитывать, что концентрирование молекул на поверхности сорбента сопряжено с разрывом части связей молекул компонентов с молекулами растворителя (воды), то есть с преодолением части энергии сольватации, величина которой зависит от строения молекул сорбата и его концентрации. Наряду с адсорбцией растворяемого вещества, протекает и адсорбция растворителя, при этом молекулы растворителя преодолевают энергию связи между собой. В результате в процессе адсорбции происходит конкуренция между молекулами адсорбата и молекулами растворителя за обладание поверхностью адсорбента. Чем

хуже адсорбируется растворитель, тем лучше адсорбируется растворенное вещество, тем, следовательно выше степень очистки обрабатываемых вод.

Наиболее часто адсорбцию используют для очистки вод от органических веществ, поэтому целесообразно рассмотреть специфику их адсорбции. Органические вещества имеют как правило дифильную молекулу, ( молекула имеет полярную и неполярную часть, к полярным - гидрофильным группам относят :  $\text{COOH}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NO}_2$ , и др. группы, способные образовывать водородные связи с молекулами воды). Механизм адсорбции органических веществ следующий: если поверхность адсорбента гидрофобна, то молекула органического вещества ориентируется таким образом, что неполярная (гидрофобная) часть молекулы приходит во взаимодействие с молекулами сорбента, а полярная (гидрофильная) часть, обращенная внутрь воды, образует с молекулами воды водородные связи. Если сила взаимодействия поверхности с углеродным радикалом органического вещества больше силы водородной связи, то происходит адсорбция растворенного вещества. Эффективность процесса зависит от величины pH системы. Например при сорбции уксусной кислоты константа диссоциации которой  $pK_a = 4,7$  наиболее полно извлечение кислоты из раствора происходит при значении pH менее 4,7 так как при этих значениях pH, уксусная кислота находится в недиссоциированном состоянии. По мере возрастания значения pH увеличивается степень диссоциации уксусной кислоты и следовательно понижается степень ее адсорбции., при  $pH \approx 5-6$  80 % молекул ионизированы, при  $pH > 8$  - 100 % молекул ионизированы, и извлечение уксусной кислоты из раствора невозможно.

Для сорбции органических веществ применять гидрофильные сорбенты не рационально, так как преимущество имеет сорбция молекул воды, в этом случае будет иметь место так называемая отрицательная адсорбция, и концентрация растворенных веществ в растворе увеличится. Если изменить значение pH и привести молекулы органических веществ в ионизированное состояние, то все равно преимущественно будет адсорбироваться молекулы воды, так как экспериментально установлено, что энергия взаимодействия органических веществ с сорбентом в 1,5 - 2 раза меньше, чем энергия водородной связи между кислородом воды и водородом гидроксильных групп сорбента. Следовательно для адсорбции неполярных растворенных веществ из полярного растворителя (воды) следует использовать неполярные сорбенты. Сорбционный метод применяют не только для удаления из воды

органических и элементарноорганических загрязнений, но и неорганических (в основном извлечение из воды тяжелых металлов). Сорбцию тяжелых металлов целесообразно производить из низкоконцентрированных растворов. Преимущественно в этом случае реализуется хемосорбция, то есть осуществляется химическое взаимодействие между ионами тяжелых металлов и компонентами сорбента. Наиболее эффективно из воды извлекаются тяжелые металлы в виде органокомплексов. В свободном состоянии ионы натрия, кальция, калия, а также хлориды, сульфаты, нитраты и фосфаты практически не сорбируются на активированных углях. А ионы цинка, магния, алюминия, железа, ртути, марганца, сурьмы, хрома и висмута сорбируются в небольших количествах. Материал, активно сорбирующий ионы тяжелых металлов, можно получить непосредственно на стадии его активации, используя при 850 - 1050 °С двуокись серы в качестве активирующего агента. Образующиеся поверхностные сероуглеродные соединения постепенно разлагаются в воде с выделением сероводорода, связывающего ионы ртути, свинца, кадмия и меди в сульфиды, сорбируемые углем. Для сорбции тяжелых металлов в щелочной среде используют продукт щелочного травления древесных опилок.

### 5.3 Получение активированных углей и их регенерация

В качестве неполярных сорбентов наиболее часто используют активные ( активированные угли ) - АУ. Различают: гранулированные - ГАУ; порошкообразные - ПАУ; углеродные волокна. ГАУ имеют размер сорбционного зерна от 0,7 до 7 мм, они хорошо отделяются от отчищаемой воды и регенерационного раствора. Размер зерна ПАУ 0,07 - 0,12 мм преимущество ПАУ в том, что они имеют значительную площадь поверхности и следовательно высокую эффективность извлечения загрязняющих веществ.

АУ - это твердые пористые вещества. В зависимости от условий формирования все АУ обладают моно или полидисперсной структурой. Они состоят из множества беспорядочно расположенных микрокристаллов графита, образовавшихся в результате специфических сочетаний углеродных атомов при нагреве. АУ химически устойчивые вещества, состоящие на 84 - 96,3 % из углерода, остальное - оксиды металлов, кремний, азот и серосодержащие вещества. Зольность АУ составляет порядка 3 %. Материалы из которых готовят АУ - это : каменные и бурые угли, древесина различных пород, торф, тростник, кости животных.

Технология приготовления АУ сложная и дорогостоящая,

выделяют две основные стадии: карбонизация сырья и его активация.

Карбонизация - это высокотемпературная (700 - 800 °С) обработка угля в специальных барабанных печах без доступа воздуха. В процессе карбонизации происходит выделение летучих соединений, разложение (выгорание) органических веществ и образования макропор, при этом материал уплотняется и приобретает прочность..

Активация - это процесс высокотемпературной ( 600 - 900 °С) обработки угля в результате которой происходит его окисление и образование микропор. На этот процесс требуются значительные затраты реагентов, топлива, электроэнергии. Активацию выделяют : парогазовую с использованием водяного пара,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и химическую, в этом случае в качестве реагента добавляют : сульфат калия, карбонат калия, хлорид цинка, фосфорную кислоту и др.

Углеродные сорбенты можно также получать из углеродсодержащих отходов различных производств, например : осадки целлюлозной промышленности концентрируют, декантируют дисперсную фазу. Концентрированный осадок высушивают, при этом образуется масса содержащая 84 % углерода. Далее приготовление АУ ведут по известной технологии. В качестве сырья для получения АУ используют лигнин (отход гидролизного производства). Термическая переработка лигнина на угли важнейшее направление его утилизации. Угли из лигнина получают по следующей технологической схеме: размол - фракционирование - формирование массы - сушка - пиролиз - активация - рассев (помол). При необходимости в лигнин вводят связующие, активирующие, уплотняющие материалы, которые являются также отходами производства. Применяют также углеродные сорбенты на основе избыточного активного ила, который содержит порядка 50 % углерода. Ил обезвоживают, подсушивают, подкисляют обрабатывают формальдегидом, карбонизируют и активируют. Полученный гранулированный сорбент способен извлекать из воды синтетические и поверхностно активные вещества, красители и нефтепродукты. Имеются и другие способы приготовления АУ без добавления реагента - ил обезвоживают на центрифуге и карбонизируют в течение четырех часов. Полученный АУ можно использовать на очистных сооружениях для доочистки сточных вод от ПАВов и нефтепродуктов. К углеродным сорбентам можно отнести смешанные материалы, включающие неуглеродное вещество, например измельченную глину до определенного предела

насыщают углеводородами ( маслом ), в течение двух часов сушат при 160 °С, а затем карбонизируют при 220 °С и таким образом получают сорбент для очистки воды от нефтепродуктов. Тонкодисперсные отходы АУ в смеси с небольшим количеством бентонита, силикагеля и гелеобразной целлюлозы формируют в гранулы с размерами молекул 1 - 8 нм. Сорбенты, состоящие из нескольких тонкодиспергированных веществ, могут проявлять значительно большую сорбционную способность, чем обычные угли, вследствие изменения пористой структуры материала. В качестве сорбентов можно употреблять вещества не содержащие углерод - сложные алюмосиликаты, различные глины, слюды, цеолиты, природные и искусственные. Они отличаются высокой избирательной способностью и способностью к обмену ионами. Некоторые глины достаточно активны в естественном состоянии, но большую часть из них целесообразно активировать химическим или термическим способом, для увеличения и регулирования их пористой структуры, изменения химической природы поверхности. Для извлечения из сточных вод тяжелых металлов, меди, свинца, цинка, кадмия, ртути, используют активированные ферриты. На сегодняшний день АУ не всегда удовлетворяет предъявляемым требованиям - они недостаточно прочны, малоэффективны при извлечении полярных и диссоциированных молекул, их регенерация технологически достаточно сложный процесс, поэтому ведутся исследования по получению новых углей с заданными свойствами. Один из методов - сополимеризация ароматических веществ, например стирола или этилстирола с поливинилбензолом или тривинилбензолом.

Адсорбционные свойства активированных углей во многом определяются размерами пор, их характеризуют эквивалентным радиусом  $r_{\text{экв}}$  (удвоенное отношение площади сечения поры к ее периметру). Различают макропоры,  $r_{\text{экв}} > 100$  нм; мезопоры,  $r_{\text{экв}} = 100 - 1,5$  нм ; микропоры  $r_{\text{экв}} < 1,5$  нм. Микропоры делят на истинные микропоры (0,7 - 0,6 нм) и супер микропоры (1,5 - 0,7 нм). Если объем пор превышает 0,15 - 0,5 см<sup>3</sup>/г, то эти поры являются определяющими.

Крупные органические молекулы (белки, жиры) не проходят в поры с  $r_{\text{экв}} < 0,5$  нм. Степень развития пористости АУ в результате активизации характеризуется двумя основными величинами : объемом пор (ед. измерения см<sup>3</sup>/г) и насыпной плотностью (г/л).

Насыпная плотность - это масса определенного объема воздушно сухого (высушенного при 105 °С до постоянного веса) сорбента. Эта и др. характеристики - прочность, удельная площадь

поверхности и т.д. Определяются по специальным справочным пособиям.

Регенерация - это восстановление адсорбционных способностей АУ. Различают регенерацию химическую, низкотемпературную термическую, термическую.

Под химической регенерацией понимают - обработку сорбента газообразным или жидким органическим или неорганическим реагентом при температуре не более 100 °С. При химической регенерации происходит десорбция сорбата с реагентом. Самый простой метод химической регенерации- нагревание сорбента в некотором объеме обрабатываемой воды. Это приводит к росту степени диссоциации сорбата, повышению его растворимости и частичной десорбции. Иногда достаточно просто аэрировать АУ в воде, это также приводит к частичной десорбции сорбата. Некоторые виды низкомолекулярных сорбатов (уксусная кислота, роданиды, муравьиная, пропионовая кислоты) способны окисляться в процессе аэрации на 45 - 65% за 50 часов. В процессе аэрации в отработанный АУ можно добавлять активный ил и вести биохимическую регенерацию. Слабые органические электролиты достаточно просто десорбируются при переводе их в диссоциированное состояние путем изменение значения рН среды на 1 - 5 единиц. Диссоциированные ионы сорбата переходят в раствор в объеме пор, откуда затем вымываются регенерирующим раствором или водой. Пример химической регенерации приведен на рис. 17.

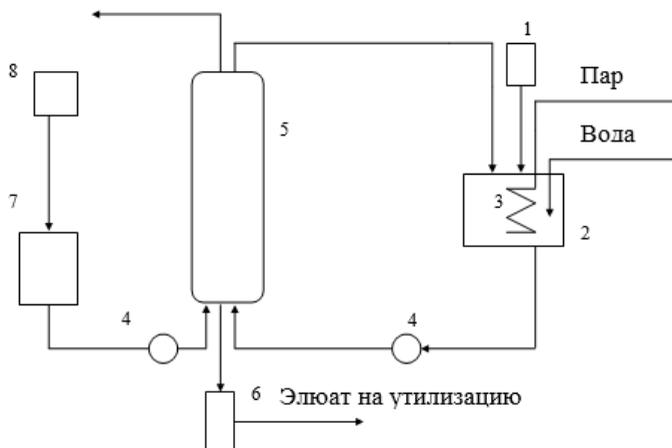


Рис.17. Технологическая схема регенерации АУ после очистки сточных вод производства трихлорфенола

Регенерация АУ начинается с выпуска из колонны оставшейся очищаемой воды. Далее из мерника 1 концентрированный (40%) раствор гидроксида натрия дозируют в бак 2, где его разбавляют водой до получения 4 - 6% раствора гидроксида натрия. Бак 2 снабжен змеевиком 3 для нагревания рабочего раствора щелочи до 80 - 90 °С. Горячий раствор при помощи насоса 4 циркулируют через адсорбционную колонну 5 и бак 2 до тех пор пока концентрация трихлорфенола в циркуляционном растворе не достигнет примерно 30 г/л. Полученный раствор подают в сборник 6 и затем утилизируют. После освобождения колонны от щелочного раствора трихлорфенола, в колонну 5 подают нагретую до 80 - 90 °С воду и циркулируют ее через уголь в колонне 5 и бак 2. Первую порцию циркулируют до достижения в ней концентрации трихлорфенола примерно 10 г/л, после чего ее сбрасывают в бак 6. Вторую порцию - менее концентрированного раствора собирают в баке 2 для разбавления щелочного раствора при последующей регенерации. На заключительной стадии регенерации из бака 7 подают 5% раствор серной кислоты, которую дозируют из емкости 8. В кислой среде ионизация трихлорфенола подавляется и равновесие смещается в направлении адсорбции неионизированных молекул трихлорфенола из промывной жидкости, заполняющей межпоровое пространство, а также макро и мезопоры АУ. После кислотной обработки активированного угля в колонну 5 вновь подают сточные воды для адсорбционной очистки.

Низкотемпературная термическая регенерация производится при температуре 100 - 400 °С и ведут ее перегретым паром непосредственно в аппарате. Хороший эффект десорбции достигается при избыточном давлении в колонне. Восстановление сорбционной емкости происходит на 25 - 50%, так как регенерация не полная, с течением времени адсорбционная способность снижается. Технологическая схема регенерации активного угля по методу десорбции органических веществ с водяным паром приведена на рис. 18.

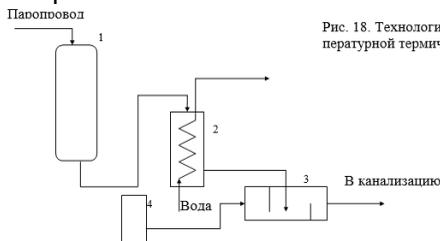


Рис. 18. Технологическая схема низкотемпературной термической регенерации АУ.

Пар при заданной температуре поступает в колонну 1 сверху и отводится снизу в теплообменник 2. Конденсат собира-

ется в отстойнике - разделителе фаз - 3. Водная часть конденсата представляет собой насыщенный водный раствор десорбированных веществ, раствор поступает в канализацию для дальнейшей очистки, слой органических веществ, отделенный от раствора направляют в ректификационную колонну 4 и утилизируют.

Термическая регенерация - производится в специальных печах при температуре 500-1000 °С в бескислородной, среде в большей частью в потоке инертного газа или водяного пара. Углекислота инертна по отношению к окислению активного угля или адсорбированных на нем веществ при температуре ниже 800 °С. Поэтому и продукты горения газообразного или жидкого топлива, представляющие собой смесь  $\text{CO}_2$  (10 - 16%),  $\text{N}_2$  (69 - 73%), водяного пара (15 - 17%) с содержанием кислорода не более 0,3%, могут служить инертным газом-теплоносителем при термической регенерации активного угля. Водяной пар является эндотермическим окислителем адсорбированных веществ и угля при температуре выше 650 - 700 °С. Регенерация активного угля достигается в результате протекания ряда процессов, приводящих к разложению молекул адсорбированных веществ с образованием смеси низкомолекулярных летучих продуктов, испаряющихся из угля в поток газа-теплоносителя. Одновременно с деструкцией часть молекул органических веществ десорбируется в горячий газовый поток без существенных изменений структуры. Водяным паром органические вещества окисляются с образованием оксида и диоксида углерода, азот аминов высвобождается в виде аммиака, азот нитросоединений - в основном в виде молекулярного азота и оксидов азота. Многоядерные ароматические соединения при высокой температуре разрушаются в адсорбированном состоянии, образуя в порах активного угля тонкую углеродистую пленку, которая в свою очередь реагирует с водяным паром, частично окисляясь до  $\text{CO}_2$ , а частично превращаясь в активный уголь. Время регенерации 20-30 минут, затем производится 3-4 часовая сушка. Сорбционная способность активированного угля восстанавливается на 100 %. В большинстве промышленных установок для регенерации активных углей потери от обгара составляют от 5 - 6% до 10 - 15% за операцию в зависимости от условий процесса. Для регенерации активных гранулированных углей удобна многоподовая печь с вращающимися гребками. Эта конструкция позволяет разделить во времени и пространстве основные стадии регенерации - сушку, пиролиз адсорбированных соединений, окисление остаточного органического вещества в порах угля, то есть процесс активации нового углеродистого материала. Типич-

ная схема установки для термической регенерации активного угля приведена на рис 19.

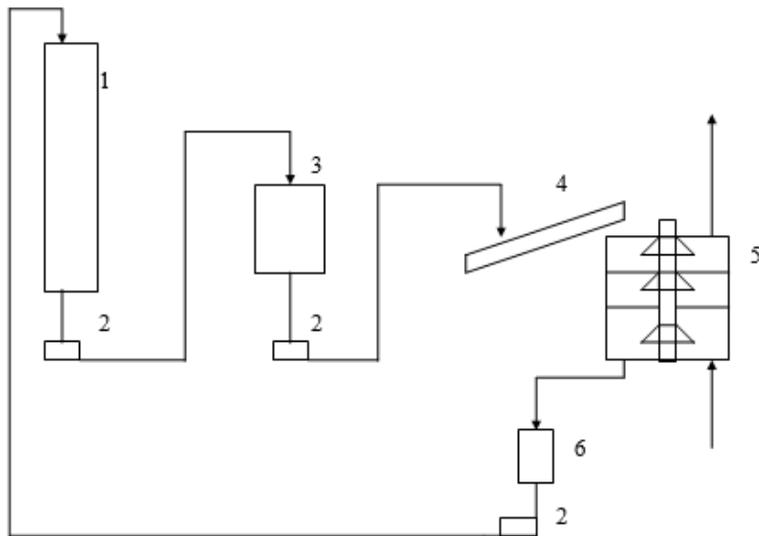


Рис. 19. Технологическая схема установки регенерации АУ в многоподовой печи

Из адсорбционной колонны 1 отработанный гранулированный активный уголь удаляется при помощи гидроэлеватора 2 и направляется в сборник 3, в котором осуществляется отделение угля от эжектирующей воды. Из сборника влажный уголь подается шнеком 4 через трубу в своде в верхнюю камеру многоподовой шахтной печи 5 с вращающимися гребками. Перемещаясь сверху вниз по полкам печи, активный уголь постепенно высушивается и нагревается в атмосфере дымовых газов. При этом летучие вещества десорбируются, а нелетучие окисляются с разрушением молекулы. Отрегенерированный активный уголь выгружается из печи в воду, поступающую в приемник 6 и гидроэлеватором отрегенерированный АУ вновь возвращается в адсорбционную колонну.

Взаимодействие адсорбента с адсорбатом может осуществляться в стационарных условиях, при фильтровании обрабатываемой воды через плотный слой сорбента или в псевдооживленном слое.

## 5.4 Адсорбция в аппаратах с перемешивающими устройствами (в стационарных условиях)

В аппаратах с перемешивающими устройствами сорбция загрязняющих веществ из обрабатываемой воды осуществляется в стационарных условиях, то есть в условиях, когда сорбент и сорбат относительно друг друга остаются в покое. В результате перемешивания жидкой среды и поддержания активированного угля во взвешенном состоянии формируется круговое движение воды с растворенными загрязняющими веществами и частиц угля, они движутся совместно с одинаковой скоростью и поэтому можно говорить, что относительно друг друга фазы находятся в покое. Перемешивание системы осуществляется двумя путями: механическим - при помощи мешалок и гидравлическим, когда перемешивание адсорбента с жидкостью происходит при его гидротранспорте в трубопроводе, в результате турбулентных пульсаций в потоке. Необходимым условием эффективной сорбции загрязняющих веществ АУ является его равномерное распределение в объеме обрабатываемой воды, так как в этом случае вся поверхность адсорбента участвует в массообмене. Взвешивание твердых частиц адсорбента, находящихся на дне аппарата происходит под действием подъемной силы, возникающей из-за разностей скоростей обтекания частиц на нижней и верхней ее гранях. После отрыва от дна частицы увлекаются потоками жидкости и формируют взвешенный слой. В результате обработки данных многочисленных экспериментов, установлено, что существует оптимальная частота вращения мешалки, при которой осевая составляющая скорости потока жидкости становится равной или несколько большей скорости осаждения адсорбента и распределение твердой фазы в объеме становится наиболее равномерным. В аппаратах с перемешивающим устройством очистку воды осуществляют следующим образом : в емкость заливают обрабатываемую воду и загружают аликвотную часть сорбента (определенную экспериментально или расчетную дозу сорбента). Некоторое время сорбент контактирует с очищаемой водой, для лучшего контакта производят перемешивание. Исходными данными для определения технологических параметров и проектирования адсорбционного аппарата с перемешивающим устройством являются производительность установки, определяющая объем аппарата, концентрация загрязняющих веществ в исходной и очищенной воде; определяемыми параметрами являются время пребывания обрабатываемой воды в аппарате и требуемое количества сорбента. Процесс очистки в стационарном режиме описывается урав-

нением материального баланса :  $m_a + VC = VC_0$

где:  $m$  - масса сорбента , г;  $a$  - удельная адсорбционная емкость сорбента, равновесная с  $C_0$ , г/г сорбента;  $C$ ,  $C_0$  - концентрация органических веществ соответственно в фильтрате и исходная, мг/л.

По этому уравнению, зная удельную адсорбционную емкость "а", можно определить необходимую суточную потребность в сорбенте (кг/сут.) или дозу сорбента(г/л).

$a$  - удельную сорбционную емкость определяют экспериментально или используют данные специального справочного материала. Определение "а" экспериментально осуществляется следующим образом: в цилиндр помещают 100-200 мл пробы, добавляют несколько граммов сорбента, цилиндр закрывают пробкой и помещают в шутель-машину на 24 часа. Далее дают отстояться активированному углю или другому сорбенту. Сливают очищаемую воду и анализируют на содержание сорбируемых веществ в воде то есть определяют  $C$ ,

$$a = V^1 (C_0 - C) / m^1, \text{ г/г (моль/г)}.$$

где:  $V^1$ - объем взятой для эксперимента, мл;  $m^1$  - количество сорбента взятого для исследования, г.

Полученное значение "а" используются для определения дозы сорбента в рабочих условиях. Необходимое время контакта также определяется экспериментально для этого проводят аналогичный описанному опыт. Но отбор осуществляют за разные промежутки времени, эксперимент продолжают до тех пор, пока концентрация загрязняющих веществ в отстоянной пробе ( или фильтрате) не станет равной ПДК для сорбируемого вещества, именно это время считается оптимальным для осуществления сорбционных процессов при заданной исходной концентрации загрязняющих веществ и установленной дозе сорбента. Необходимую продолжительность контакта фаз можно осуществить и по расчетным уравнениям, приведенным в справочной литературе, но для этого необходимо определить экспериментальным путем коэффициент массопередачи для данного вида сорбента. Зная время контакта ( $t$ ) и производительность установки ( $Q$ ), определяют необходимый объем аппарата периодического действия ( $V_p$ ):  $V_p = Qt$ .

Существенно снизить необходимый расход сорбента в результате более полного использования его сорбционной емкости можно при использовании многоступенчатых адсорбционных установок. По способу введения адсорбента в каскад аппаратов различают многоступенчатые установки с последовательным вво-

дом активного угля и противоточным движением адсорбента и очищаемой жидкости. В технологической схеме с последовательным вводом адсорбента АУ подают в первый по ходу движения жидкости аппарат- смеситель в количестве, необходимом для снижения концентрации загрязняющих веществ от начальной концентрации до некоторой  $C_1$ . Отделенная от адсорбента фильтрованием или отстаиванием вода далее поступает во второй аппарат - смеситель, куда вводится новая порция адсорбента, предназначенная для снижения концентрации загрязняющих веществ от  $C_1$  до величины  $C_2$  (или  $C_{пдк}$ ). Доза сорбента  $D_c$ , вводимая на каждой ступени установки, может быть найдена из соотношения:  $D_c = C_n Q / a_n \sqrt{C_0 / C_n - 1}$ , мг/л.

Где:  $C_n$  - концентрация адсорбата после  $n$ -ой ступени очистки, мг/л;  $Q$  - расход жидкой фазы, л/ч;  $a_n$  - удельная емкость сорбента характерная для  $n$ -ой ступени очистки, г/г.

При противоточном движении очищаемой жидкости и адсорбента (рис.20), свежий адсорбент подается в реактор 3 (2 ступень очистки), куда поступает очищенная на предыдущих ступенях вода с остаточным количеством загрязняющих веществ. Сорбент отработанный на второй ступени очистки отделяется от жидкой фазы в отстойнике 4 и подается на предыдущую - первую ступень очистки, в первый по ходу движения воды реактор 1, где отработывается до более высокой равновесной концентрации. Отработанный на первой ступени адсорбент отделяется от жидкой фазы в отстойнике 2 и отправляется на регенерацию. Таким образом интенсифицируют и оптимизируют технологический режим очистки воды .

## 5.5 Динамика адсорбции при фильтровании раствора через плотный слой сорбента

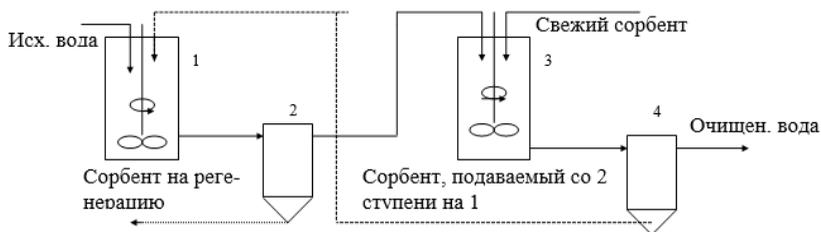


Рис.20. Принципиальная технологическая схема противоточного режима очистки

Наиболее часто осуществляется адсорбция растворенных веществ при фильтровании жидкости через плотный слой гранулированного сорбента с эквивалентным диаметром зерен 0,8 - 4 мм. При очистке сточных вод от органических загрязняющих веществ в подавляющем большинстве случаев используют активированный уголь. Осуществление этого способа адсорбции заключается в следующем: фильтровальную колонну, представляющую собой круглый или прямоугольный в плане резервуар высотой от 1,5 до 10 метров загружают гранулированным активированным углем, сверху подают очищаемую воду со скоростью от 1 до 10 м/ч ( наиболее оптимальная область скоростей фильтрования). Аппараты могут быть использованы открытые или напорные. Схема адсорбции загрязняющих веществ через плотный слой адсорбента приведена на рис. 21.

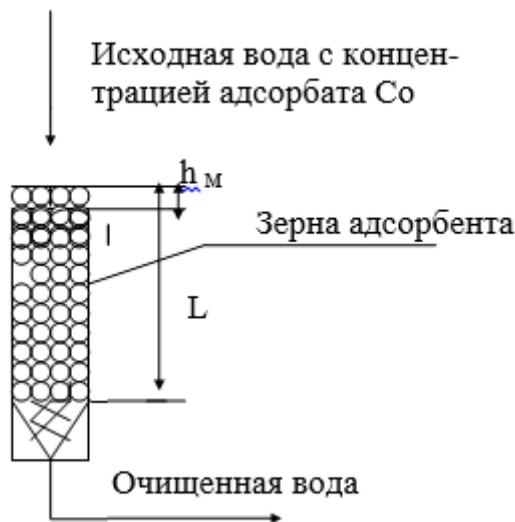


Рис. 21. Принципиальная схема фильтрования жидкости через плотный слой сорбента

В процессе фильтрования жидкость заполняет пустоты между зернами адсорбента, омывает их и в процессе внешнедиффузионного и внутридиффузионного массопереноса загрязняющих веществ из раствора к внешней границе зерна и от внешней границы по системе пор к центру зерна происходит процесс адсорбции. В результате движение воды, концентрация вещества вдоль сорбента изменяется от исходной  $C_0$  до конечной  $C$  ( $C \leq \text{ПДК}$ ). Так как скорость адсорбции определяется скоростью массопереноса, процесс поглощения вещества из потока про-

текает не мгновенно, а требует времени в течение которого концентрация адсорбата падает от  $C_0$  до 0, а сам элемент потока перемещается на расстояние  $L_0$ , этот участок получил название "работающего слоя". При поступлении последующих порций воды удельная сорбционная емкость работающего слоя уменьшается и соответственно снижению концентрации адсорбата от  $C_0$  до 0 заканчивается на большем расстоянии от начала слоя. Изменение длины участка слоя будет продолжаться до тех пор пока начальный участок слоя ( лобовой слой) не насытится адсорбатом до равновесия с его концентрацией в потоке  $C_0$ . Далее этот участок слоя в процессе адсорбции участия принимать не будет и начало поглощения адсорбата переместится далее по слою, где зерна адсорбента еще не полностью насыщены . С этого момента все условия адсорбции вещества из потока воспроизводятся. Длина работающего слоя становится постоянной, но его положение все время изменяется, перемещаясь по длине слоя адсорбента. После насыщения всего слоя адсорбента растворенным веществом возникает так называемый проскок растворенных веществ в фильтр, ( $C > ПДК$ ), тогда фильтр останавливают на регенерацию. Механизм сорбции в режиме фильтрования описан Н.А. Шиловым:

$$\tau_{пр} = k L - \tau_0$$

где:  $\tau_{пр}$  - время работы фильтра до регенерации (время фильтроцикла), ч, (сут.);  $k$  - коэффициент защитного действия загрузки,  $k = a_0 + \epsilon C_0 / v \cdot C_0$ , (час/м);  $a_0$  - удельная динамическая адсорбционная емкость сорбента, определяется экспериментально : в модельную колонку загружается несколько граммов вещества сорбента и с определенной скоростью через загрузку фильтруют очищаемую воду. Через некоторое время, определяемое по секундомеру, отбирают пробы фильтрата. Когда в пробе обнаружится проскок вещества, вычисляют объем воды прошедшей через загрузку и определяют  $a_0$  по уравнению :  $a_0 = V (C_0 - C) / m$ , г/г. Таких исследований делают несколько, определяя зависимость  $a_0$  от скорости фильтрования:  $a_0 = f (v)$ . Для открытых фильтров скорость фильтрования колеблется от 1 до 10 м/час. Если адсорбция происходит очень быстро, т.е. отношение  $C_0$  к  $a_0$  составляет сотые, тысячные доли, то в этом случае используют формулу :  $k = a_0 / v C_0$ ;  $L$  - длина слоя сорбента, м;  $\tau_0$  - потеря защитного слоя загрузки :  $\tau_0 = h_0 / v$ , ч (мин,),  $h_0$  - «мертвый» слой загрузки т.е. слой в котором не происходит сорбция. Наличие  $h_0$  связано с тем, что скорость массопереноса ( скорость адсорбции загрязнения из раствора ) соизмерима со скоростью движения воды, т.к. скорость массопереноса не мгновенная, то

начальный слой загрузки не “успевает” сорбировать загрязняющие вещества. Если бы скорость массопереноса была бы мгновенной, то сорбция происходила бы на первых зернах и  $h_0 = 0$ ,  $h_0$  и  $\tau_0$  определяются по формулам или графически, рис 22;  $v$  - скорость фильтрования, м/ч.

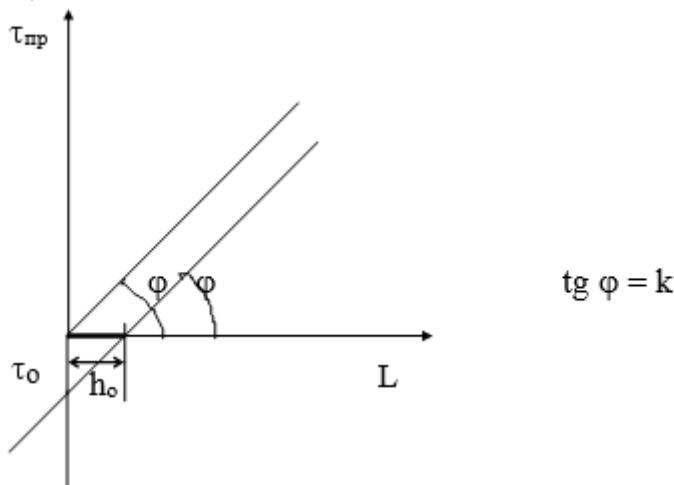


Рис.22. Графическое построение для определения параметров сорбции

Задавая время фильтроцикла  $\tau_{пр}$ , можно рассчитать необходимую длину сорбционного слоя (высоту фильтра), если она окажется конструктивно неприемлемой, то к установке принимают несколько фильтров высотой  $L_p$ , принятой по конструктивным соображениям, а необходимое количество фильтров  $n$  определяют по уравнению:  $n = L/L_p$ . Площадь сорбента  $F$ ,  $m^2$  зависит от расхода очищаемой воды  $Q$ ,  $m^3 / ч$  и скорости фильтрования :  $v$ , м/ч.  $F = Q / v$ ,  $m^2$ . В реальных условиях эксплуатации при проскоке адсорбата в фильтрат, равновесное насыщение адсорбента достигается только на полностью отработанном участке слоя  $L - L_0$ , а отношение  $(L - h_n)Fa_0/LFa_0 = (L - h_n)/L$ , характеризует долю неиспользуемой емкости адсорбционного фильтра. При большой длине слоя, когда  $(L - h_n) \gg h_n$ , это отношение приближается к единице и доля неиспользованного адсорбента в общей загрузке адсорбционной колонны становится пренебрежимо малой, отсюда следует, что длина слоя (высота сорбционного фильтра) должна быть возможно большей. Однако с увеличением высоты колонн технология регенерации сорбента неизбежно усложняется, что заставляет в большинстве случаев ограничиваться высотой слоя адсорбента 2,5 - 4м. Как и всякий периодический процесс, ад-

сорбционное фильтрование раствора через плотный слой сорбента в колонне до проскока извлекаемого вещества в фильтрат имеет ряд недостатков, особенно ощутимых при малом времени фильтроцикла и длительности регенерационного периода. В значительной мере недостатки периодического фильтрования устраняются при их замене на непрерывный адсорбционный процесс, при котором адсорбент перемещается вдоль адсорбционной колонны навстречу потоку раствора с постоянной скоростью, равной или несколько большей, чем скорость движения фронта адсорбции ( скорость перемещения работающего слоя  $L_0$ ). Наиболее просто подвижность слоя адсорбента достигается путем его псевдооживления, которое наступает при поступлении потока в слой снизу вверх со скоростью, при котором слой под влиянием динамического напора расширяется и его зерна начинают интенсивно и беспорядочно перемешиваться.

### 5.6. Динамика адсорбции растворенных веществ из потока псевдооживленным слоем адсорбента

При псевдооживлении слой зерен приобретает текучесть и его поведение внешне похоже на поведение тяжелой, несмешивающейся с водой жидкости. Каждой скорости потока соответствует определенная степень расширения слоя и, следовательно, постоянный объем расширенного слоя сорбента. Увеличение объема слоя при его псевдооживлении изменяет порозность слоя  $\varepsilon$ , то есть отношение суммарного объема пустот между зернами к общему объему слоя, что существенно отражается на условиях массопереноса растворенного вещества из потока к внешней границе зерна адсорбента:  $\varepsilon = (V_B - V_3)/V_B = 1 - V_3/V_B$ ,

где  $V_3$  - объем зерен адсорбента в слое,  $V_B$  - объем псевдооживленного слоя.

В плотном слое шарообразных частиц  $\varepsilon \cong 0,4$ . При скорости потока настолько большой, что он выносит частицы адсорбента из аппарата объем псевдооживленного слоя ( $V_B$ ) стремится к бесконечности и  $\varepsilon$  стремится к 1. Таким образом псевдооживление слоя твердых частиц начинается при скорости потока, вызывающей увеличение порозности слоя, то есть при  $\varepsilon > 0,4$  и ограничивается  $\varepsilon = 1$ . На рис 23 показаны пределы скоростей потока при которых возникает псевдооживленный слой  $v_{кр}$  и разрушается в результате уноса частиц адсорбента из аппарата скоростью потока, при которой  $v_y$ .

Частицы в псевдооживленном слое перемещаются во всех направлениях, однако при этом в однородном слое сохраняется

практически постоянное отношение вертикальной и горизонтальной составляющих турбулентной скорости частиц  $v_b/v_r \approx 2,5$ .

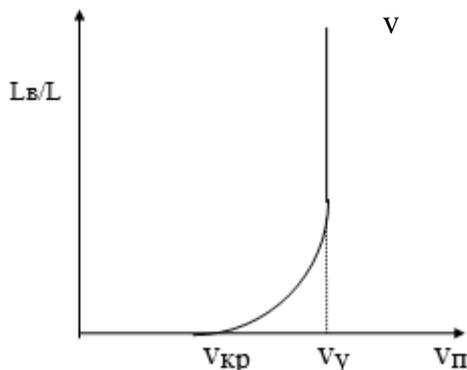


Рис. 23. Зависимость относительного расширения слоя зерен адсорбента от скорости восходящего потока жидкости:  $L$  - высота неподвижного слоя;  $L_b$  - высота псевдоожиженного слоя при скорости потока  $v$ ;  $v_{кр}$  - критическая скорость начала псевдоожижения;  $v_y$  - скорость потока при уносе зерен.

Перемешивание зерен в плоскости перпендикулярной к направлению движения потока, не отражается на продольном переносе адсорбированного вещества с потоком и существенно не влияет на динамику адсорбции. Перемешивание зерен в направлении потока приводит к размыванию фронта адсорбции в слое, происходит вынос слоев, насыщенных адсорбатом в слой, лежащий выше зоны массообмена. В результате этого проскок адсорбата в фильтрат наступает раньше, чем фронт адсорбции переместится к верхней границе псевдоожиженного слоя. Поэтому в процессах адсорбции в псевдоожиженном слое должна быть использована оптимальная скорость восходящего потока, приводящая к расширению кипящего слоя в 1,4 - 1,5 раз относительно плотного слоя. Целесообразно применять в псевдоожиженном слое мелкие частицы адсорбента, что позволит получить большую поверхность контакта с адсорбатом, однако порошкообразные адсорбенты применять не рационально, так как критическая скорость псевдоожижения обратно пропорциональна кубу радиуса частицы, вследствие чего скорость потока, псевдоожижающего слой порошкообразных частиц, и соответственно производительность аппарата оказывается нерационально низкой. Оптимальные размеры зерен адсорбента находятся в интервале 0,25 - 1,0 мм. При эффективном диаметре зерен 0,5 - 0,75 мм псевдоожиженный слой с расширением 1,5 образуется при скорости восхо-

дящего потока 7 - 12 м/ч в зависимости от эффективной плотности зерен. Перемещение зоны массообмена вдоль слоя и существование резервной зоны в слое обуславливают формальное сходство уравнений динамики адсорбции из потока плотным и псевдооживленным слоем:  $\tau_{пр} = k L - \tau_0$ .

Подвижность псевдооживленного слоя упрощает решение задачи перехода от периодического процесса адсорбции из потока к непрерывному. Отведение из нижнего участка псевдооживленного слоя такое количество адсорбента, чтобы зона массообмена удерживалась постоянно на одном и том же уровне аппарата, и сохранение общей высоты слоя путем дозирования эквивалентного количества адсорбента на зеркало псевдооживленного слоя компенсирует основные недостатки этого слоя в аппарате периодического действия, обусловленные сокращением защитного времени действия слоя и уменьшением коэффициента защитного действия. Вредное влияния продольного перемешивания зерен загрузки устраняется созданием аппаратов большой высоты, в которых слой был разделен на несколько частей провальными решетками, у отверстия которых создавалось дополнительное сопротивление восходящему потоку псевдооживленной жидкости.

## 6. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ИОНООБМЕНА

### 6.1. Классификация ионитов.

Одним из перспективных способов очистки воды от примесей, находящихся в растворенной форме в виде ионов является ионный обмен, осуществляемый с применением ионообменных материалов - иоаннитов. С помощью этого метода производят обессоливание воды, умягчение, извлечение ионов ценных металлов. 65 % выпускаемых иоаннитов используют для умягчения воды, 15 % - для очистки конденсатов на ТЭС, АЭС, промышленных предприятиях, 9 % - в химических технологиях, 6 % - в пищевой, сахарной и фармацевтической промышленности. На сегодняшний день использование иоаннитов для очистки сточных вод расширяется в связи с возрастающими требованиями к качеству очищаемой воды. Широкому распространению ионитов способствуют и неоспоримые преимущества этого метода: обеспечение высокой степени очистки воды практически от любых ионогенных соединений, простота аппаратного оформления процесса, высокая надежность, селективность.

Иониты это твердые, порошкообразные, зернистые формованные или волокнистые механически прочные и химически устойчивые нерастворимые вещества. Иониты состоят из каркаса ( матрицы) и функциональных групп. Каркас органических ионитов состоит из органических цепей с поперечными связями, каркас минеральных представляет собой кристаллические решетки. Если ионитами являются слоистые или глинистые материалы. то каркас представляет собой слои соединенные поперечными связями (например водородными). Известно более 1000 иоаннитов, классифицируют их различным образом, чаще всего используют классификацию по природе матрицы. В этом случае различают иониты неорганические (минеральные) и органические; природные и искусственные .

К неорганическим природным ионитам относятся природные цеолиты, глинистые минералы (алюмосиликаты), в том числе бентонитовые глины (бейделлит, монтмориллонит), глауконит, вермикулит, полевые шпаты, слюды, оксиды, силикаты, фосфаты металлов.

К неорганическим искусственным ионитам относятся синтетические цеолиты, синтезированные оксиды, сульфаты, фосфаты, гидроксиды металлов ( алюминия, железа, никеля, титана и др.).

К органическим природным относятся каменные и бурые угли, торф, целлюлоза и др.

К органическим искусственным ионам относятся высокомолекулярные органические соединения направленного синтеза, обладающие постоянством состава и воспроизводимостью свойств, высокой способностью к ионному обмену.

При погружении ионита в воду происходит его набухание и ионизация функциональных групп. При ионизации функциональные группы образуют две разновидности ионов: фиксированные ионы - неподвижные, прочно связанные с матрицей иоаннита и не способные покинуть твердую фазу ионитов и переходить в раствор, их называют потенциалопределяющими и противоионы (обменные ионы), эквивалентно равные потенциалопределяющим, но противоположные им по знаку заряда. Они являются подвижными, способны покинуть твердую фазу иоаннита и обмениваться на эквивалентное количество ионов того же знака из раствора.

## 6.2 Процесс обмена ионов

Обмен ионов ионита на ионы раствора происходит следующим образом :

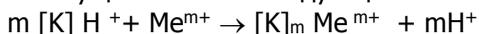
Погруженный в воду и набухший иоаннит, представляет собой раствор электролита и обладает общими с ним свойствами, с той разницей, что противоионы, переходящие в раствор под действием полярных молекул воды, остаются вблизи твердой фазы ионитов, так как связаны силами электростатического притяжения с потенциалопределяющими ионами. Образуется так называемый двойной электрический слой, если в растворе имеются ионы равные по знаку противоионам ионита и они оказываются вблизи твердой фазы ионитов, то происходит ионный обмен, и ионы раствора занимают место подвижных ионов ионита, которые освободившись от электростатических сил притяжения переходят в раствор. Обмен ионов происходит в строго эквивалентных количествах. В основе процесса обмена лежит химическая реакция, протекающая на внешней и внутренней поверхности ионита.

Если обменные противоионы имеют положительный знак, - являются катионами, то иоаннит называют катионитом. Если обменные противоионы являются анионами, то иоаннит называют - анионитом. Процессы ионообмена, протекающие в гетерогенной среде обладают измеримой скоростью, определяемой фактическими скоростями диффузии - наиболее медленной стадией процесса ионообмена. Этот вывод подтверждается тем, что общая скорость процесса падает с увеличением размеров зерен ионита. Ионный обмен имеет свойство избирательности. Из слабо концентрированных растворов «извлекаются», обмениваются лучше

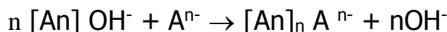
многовалентные ионы, чем одновалентные, а при высоких концентрациях раствора эффективнее протекает адсорбция одновалентных ионов. Именно на этом свойстве основана технология ионообменной очистки вод и регенерация ионита. Например, при умягчении воды, происходит ионный обмен двухвалентных катионов кальция и магния, находящихся в растворе на одновалентные ионы натрия или водорода - подвижные ионы ионита, при этом одновалентные ионы, находящиеся в растворе практически не адсорбируются на катионите. При обработке ионита концентрированным раствором поваренной соли, ионы двухвалентных металлов, адсорбированные поверхностью ионита замещаются ионами натрия, таким образом из концентрированных растворов происходит преимущественная адсорбция (ионный обмен) одновалентных ионов. Эту особенность используют при регенерации ионитов - восстановлении ионообменной способности.

### 6.3 Кислотно - основные свойства иоаннитов

Различают сильные и слабокислотные катиониты. У сильнокислотных катионитов обменным ионом является водород, у слабокислотных - ион натрия. Также различают сильно и слабоосновные аниониты. Сильноосновные находятся в ОН-форме, обменным является гидроксид - ион, слабоосновные аниониты содержат в качестве обменного иона анионы слабых кислот, например - гидрокарбонат-ион. Существуют иониты смешанного типа. Ионообменную очистку производят последовательным фильтрованием очищаемых вод через катионит, а затем через анионит, при этом осуществляются следующие химические реакции :



где [K] - матрица катионита;  $H^{+}$  - обменный противоион катионита;  $Me^{m+}$  - обменный ион раствора, извлекаемый катион.



где [An] - твердая фаза анионита;  $OH^{-}$  - обменный ион анионита;  $A^{n-}$  - обменный (извлекаемый) ион раствора.

В результате Н-катионирования повышается кислотность воды, при последующем фильтровании обрабатываемой воды через анионит в ОН-форме, происходит нейтрализация кислотности.

При наличие в воде анионов сильных и слабых кислот анионирование производят в две ступени, вначале извлекают анионы сильных кислот на слабоосновных анионитах, а затем анионы слабых кислот на сильноосновных анионитах.

В качестве примера очистки воды на ионитах на рис. 24

приведена одноступенчатая схема обессоливания воды.

После катионирования вода имеет кислую реакцию среды, рН около 4, поэтому углекислотное равновесие смещено в сторону образования углекислоты, ее содержание можно уменьшить отдувкой воздухом в дегазаторе. Обрабатываемую воду после катионирования подают в дегазатор, представляющий собой башню с насадкой, вода тонкой пленкой стекает по насадке, снизу подается воздух и согласно закону Генри, связывающему растворимость газов с их парциальным давлением, углекислота из водной фазы переходит в газовую. Концентрация растворенной углекислоты может быть снижена таким образом до 2 - 5 мг/дм<sup>3</sup>

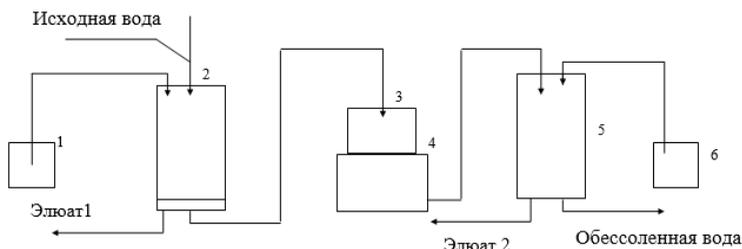


Рис. 24 одноступенчатая схема обессоливания воды: 1 - бак регенерационного раствора катионита; 2 - катионит; 3 - дегазатор; 4 - сборный резервуар; 5 - анионит; Бак регенерационного раствора анионита.

## 6.4 Регенерация ионов

По мере фильтрования воды через иоаннит и ее очистки происходит уплотнение иона и снижение его обменной способности. Для восстановления последней иоаннит регенерируют. Процесс регенерации осуществляют в следующей последовательности: - взрыхляют, фильтруя воду или водо-воздушную смесь снизу вверх ; -фильтруют через иоаннит регенерационный раствор. Для катионитов таким раствором является 2 - 8 % раствор кислоты (серная или соляная) или 10 % раствор поваренной соли. При регенерации анионитов используют 2 - 6 % раствор основания, соды или каустической соды. В процессе фильтрования регенерационного раствора многовалентные адсорбированные ионы вытесняются одновалентными последующим схемам:

$[K]_m Me^{m+} + m(H_2SO_4) \rightarrow m[K] H^+ + Me_2(SO_4)_m$ , (для катионита);

$[An]_n A^{n-} + nNaOH \rightarrow n[An] OH^- + Na_n A^{n-}$ , (для анионита).

После регенерации производят отмывку иона от регенерационного раствора, для этого иониты промывают водой, фильтруя ее сверху вниз.

Продукты регенерации - элюаты представляют собой концентрированные кислые или щелочные растворы, содержащие большое количество извлекаемых из ионитов компонентов - многовалентных катионов или анионов. Первые порции элюатов являются наиболее концентрированными по извлекаемому компоненту, их или сбрасывают в городскую канализацию, предварительно нейтрализовав путем смешения кислых и щелочных элюатов, (возможно также дополнительное введение соответствующих реагентов) или собирают в специальные емкости для извлечения и утилизации ценных продуктов. Применяют несколько способов утилизации концентрированных элюатов, например, без специальной обработки, если можно их использовать в основном производстве в качестве сырья или вспомогательного материала; смешение с основным потоком отхода производства; обработка элюатов химическими, физическими или биологическими агентами. Из химических агентов используют осадители, окислители, газообразователи и др., из физических - тепло, холод, УФ-облучение, водяной пар, электричество, из биологических - различные микроорганизмы, деструктурирующие и трансформирующие компоненты регенерационных растворов. Последующие порции элюатов с более низкими концентрациями загрязняющих веществ собирают в конце процесса в отдельную емкость и используют на первых стадиях последующих регенераций.

## 6.5 Расчет динамических ионообменных процессов

Для количественной характеристики ионообменных и сорбционных процессов, применяют следующие характеристики: полная обменная емкость иоаннита; рабочая обменная емкость иоаннита; адсорбционная способность иоаннита; сорбируемость ионов. Полная обменная емкость,  $E_0$  - общее число всех ионогенных групп, имеющих в единице объема влажного или единицы массы сухого ионита ( в экв/м<sup>3</sup> , мэкв/мл, мэкв/г). Величина полной обменной емкости не зависит от концентрации и природы обменивающихся ионов, постоянна для данного образца ионита. Может быть изменена только при его химической или термической обработке. В реальных условиях эксплуатации, при многократном применении ионита в цикле "фильтрация - регенерация", полная обменная емкость восстанавливается не полностью, а лишь на определенную величину, степень восстановления зависит от реализации технологического процесса ионного обмена, способа регенерации. Например традиционные методы обработки воды на ТЭС позволяют использовать лишь 50% полной обменной

емкости ионита при расходе реагента превышающего в 1,5 - 3 раза стехиометрическое. Рабочей обменной емкостью  $E_{\text{раб}}$  называется часть полной обменной емкости  $E_0$ , которая восстанавливается при регенерации,  $E_{\text{раб}}$  зависит от условий сорбции и регенерации. Для катионитов под  $E_{\text{раб}}$  понимают восстанавливаемую обменную емкость по катионам, а для анионитов - по анионам. Значение полной или рабочей обменной емкости можно определить экспериментально, для этого очищаемую воду с известной концентрацией ионов, подлежащих удалению из воды, фильтруют через ионит и в фильтрате измеряют остаточную концентрацию удаляемых ионов. Опыт производят пока в фильтрате концентрация загрязняющего вещества не станет равной концентрации этого вещества в исходной воде, при этом отмечают объем профильтрованной воды. По результатам анализа строят график выходных кривых сорбции с координатами: концентрация загрязняющего вещества в фильтрате ( $y$ ), объем профильтрованной воды ( $x$ ). Кривая сорбции имеет S - образную форму ( рис. 25).

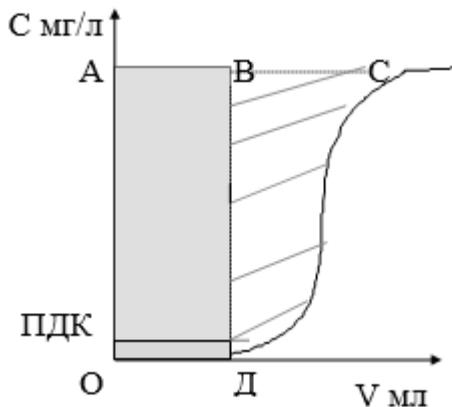


Рис. 25 Вид выходной кривой сорбции: площадь ОАСД - характеризует полную обменную емкость для свежего иоаннита или рабочую обменную емкость для регенерированного иоаннита; площадь ОАВД - характеризует динамическую ( $E_{\text{дин}}$ ) обменную емкость иоаннита до проскока загрязняющего вещества в фильтрат в концентрациях превышающих ПДК. Между указанными величинами существует следующая зависимость:  $E_{\text{дин}} < E_{\text{раб}} < E_0$

Сорбционная способность иоаннита  $E_{\text{и}}$  характеризует его способность избирательно сорбировать ион, группу ионов или молекул на поверхности. Сорбционная способность более широкое понятие, чем обменная емкость, так как характеризует не только обменную способность, но и сорбционную и может быть

использована для количественной характеристики сорбции молекул неорганических и органических соединений, протекающей не по ионообменному механизму.

Сорбируемость ионов  $\Gamma$  - очень близкое понятие к сорбционной способности и учитывает способность молекул тех или иных веществ сорбироваться на поверхности данного ионита.

Время работы иоаннита (продолжительность фильтроцикла до проскока загрязняющего вещества в фильтрат в концентрации, превышающей ПДК) можно определить согласно уравнению модифицированному уравнению Н.А. Шилова:  $\tau = \varepsilon L/V$ , ч,(сут.)

где:  $\tau$  - время работы иоаннита (время фильтроцикла), ч, сут.;  $\varepsilon$  - порозность слоя, для зернистых иоаннитов  $\varepsilon = 0,4 - 0,45$ ;  $V$  - скорость фильтрования, как правило принимается от 1 до 10 м/час из расчета времени контакта очищаемой воды с иоаннитом не 10 мин.

В инженерных расчетах используют модифицированные уравнения Н.А. Шилова следующего вида:  $E_{\text{раб}} = E_{\text{уд}} L - E_{\text{пр}}$  ;  $V_{\text{раб}} = V_{\text{уд}} L - V_{\text{пр}}$

где:  $E_{\text{уд}} L$  - полная обменная емкость слоя  $L$ ;  $E_{\text{пр}}$  - потеря обменной емкости, аналогично времени потери защитного слоя сорбента в уравнении Н.А. Шилова для описания сорбционных процессов;  $V_{\text{раб}}$  - объем пропускаемой воды до проскока загрязняющего вещества в фильтрат,  $\text{м}^3$ ;  $V_{\text{уд}} L$  - объем воды, очищенной слоем  $L$  при полном насыщении ионита,  $\text{м}^3$ ;  $V_{\text{пр}}$  - потери объема очищенного раствора вследствие гидродинамических и кинетических особенностей системы,  $\text{м}^3$ .

Необходимый объем ионита определяют по формуле:  $W = 24Q \sum u/n E_{\text{раб}}$ .

Где:  $Q$  - производительность установки,  $\text{м}^3/\text{ч}$ ;  $\sum u$  - суммарная концентрация ионов, извлекаемых из очищаемой воды,  $\text{мг-экв}/\text{дм}^3$ ;  $n$  - число регенераций в сутки;  $E_{\text{раб}}$  - рабочая сорбционная емкость ионита,  $\text{мг-экв}/\text{л}$ .

## 7. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КОАГУЛЯЦИИ ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД

### 7.1 Коллоидные растворы

Коллоидные растворы представляют собой дисперсные системы то есть системы в которых одно вещество в виде частиц различной величины распределено в другом веществе. Степень раздробленности частиц называют степенью дисперсности. Среда, в которой находится диспергированное вещество, называется дисперсионной средой, а раздробленное вещество в виде частиц разных размеров - дисперсной фазой. Коллоидными растворами являются системы, с размерами частиц дисперсной фазы -  $10^{-5}$  -  $10^{-6}$  см. Коллоидные растворы в которых дисперсионной средой является вода, получили название гидрозолей. Гидрозолям свойственна термодинамическая неустойчивость. Это означает, что с течением времени происходит самопроизвольное укрупнение частиц за счет их агломерации с последующим выделением в осадок. Такое поведение системы находится в соответствие со вторым началом термодинамики, согласно которому любая система стремится к увеличению энтропии, то есть изолированная система переходит самопроизвольно из одного состояния в другое, термодинамическая вероятность которого больше. Дисперсные системы имеют поверхность раздела фаз, обладающую поверхностной энергией  $F$ ,  $F = \delta S$ ,

где  $\delta$ - удельная энергия поверхности раздела фаз;  $S$  - площадь поверхности раздела фаз. В данном случае увеличение энтропии (то есть минимизация энергии системы), может быть достигнуто только за счет уменьшения общей площади поверхности раздела фаз, поэтому процесс агрегирования частиц дисперсной фазы является самопроизвольным. Коллоидные системы являются устойчивыми лишь в присутствии стабилизаторов. Гидрозоли можно классифицировать по внутренней структуре вещества дисперсной фазы : - суспензоиды, если фаза состоит из совокупности частиц, объединенных в агрегаты, и молекулярные - гомогенные системы, если они образованы высокомолекулярными веществами, молекулы которых имеют большую массу и их свойства идентичны свойствам коллоидных растворов. По взаимодействию вещества дисперсной фазы с дисперсионной средой, различают гидрофильные и гидрофобные системы.

Следует отметить, что не бывает коллоидного вещества, а бывает коллоидное состояние вещества. Для того чтобы получить

коллоидное состояние необходимо, чтобы дисперсная фаза не растворялась в дисперсионной среде.

Коллоидные частицы, также как и молекулы истинных растворов подвержены хаотичному (броуновскому) движению. Однако, если скорость молекул составляет сотни метров в секунду, то скорость коллоидной частицы - доли миллиметров в секунду. Частицы с диаметром больше 4 мкм уже не испытывают броуновского движения. Так как крупная частица в каждый момент времени испытывает много соударений молекул дисперсионной среды со всех сторон, причем в среднем число соударений их с каждой стороны одинаково, равнодействующая близка к нулю и недостаточна чтобы передвинуть взвешенную частицу на расстояние, при котором передвижение становится заметным. Истинный путь частицы при броуновском движении проследить в ультрамикроскоп невозможно, так как количество колебаний в секунду составляет  $10^{20}$ , а человеческий глаз может зафиксировать только 10 изменений в положении в секунду. Поэтому визуальное наблюдение за броуновским движением передает заметные сдвиги лишь как суммарный результат миллионов отдельных, не заметных для глаз сдвигов, происшедших за время рассмотрения системы. В теорию броуновского движения введено понятие среднего сдвига (смещения) -  $\pm \Delta x$ , представляющего собой проекцию расстояния между двумя положениями частички А и В за время  $t$  двух последовательных наблюдений (рис. 26).

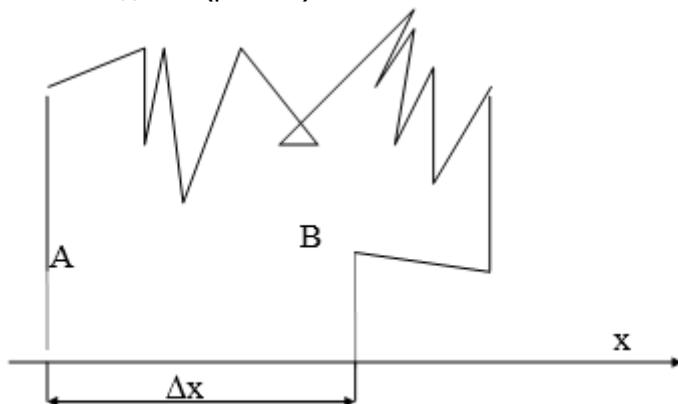


Рис. 26 Схема броуновского движения частицы.

А. Эйнштейн, изучая броуновское движение, установил связь коэффициента диффузии  $D$  со средним сдвигом:  $\Delta x^2 = 2 Dt$ , что дало возможность экспериментально определять  $D$  по методу наблюдаемого сдвига.  $D = kT/6\pi\eta r$ ,

где:  $k$  - постоянная Больцмана;  $T$  - абсолютная температура;  $\mu$  - мера вязкостного сопротивления диффузии;  $r$  - радиус частички.

Между коллоидными и молекулярными растворами не обнаруживается принципиальных качественных различий в процессе осмоса, однако в связи с разной степенью дисперсности в коллоидных системах проявление осмоса слабое. Установлена зависимость между осмотическим давлением  $P$ , числом частиц  $n$  в единице объема раствора, средним радиусом частиц и степенью дисперсности  $Z$ :

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{n_1}{n_2} = \frac{r_2^3}{r_1^3} = \frac{Z_1^3}{Z_2^3}, \text{ т.е. осмотическое давление обратно-}$$

пропорционально кубу радиуса частиц и, следовательно, прямо пропорционально кубу степени дисперсности. Это значит, что даже самое небольшое изменение в размерах частиц дисперсных систем должно повлечь за собой значительные изменения в осмотическом давлении. Например при увеличении частиц в 2 раза осмотическое давление должно уменьшиться в 8 раз при том же значении концентрации раствора. Растворы лиофобных коллоидов характеризуются непостоянством размеров частиц в связи с их агрегацией, так как температура среды оказывает влияние на процесс агрегации частиц, то осмотическое давление также подвержено влиянию температуры: осмотическое давление с ростом температуры изменяется для ряда коллоидных систем аномально: с повышением температуры растет не по прямой в соответствии с уравнением Вант-Гоффа, а по быстро восходящей кривой и с понижением температуры оно аномально падает по иной нисходящей кривой.

## 7.2 Строение мицеллы

Элементарная коллоидная частица - мицелла не несет заряда и имеет следующее строение:

В центре мицеллы находится нерастворимое в данной дисперсионной среде ядро, поскольку оно обладает поверхностной энергией, то на нем адсорбируются ионы из раствора, преимущественно адсорбируются ионы либо одноименные с составом ядра и способные достраивать кристаллическую его решетку, либо образующие нерастворимые соединения с веществом ядра, эти ионы получили название потенциалопределяющие.

Ядро + потенциалопределяющий ион = агрегат. Так как потенциалопределяющие ионы имеют заряд они притягивают из

раствора ионы с противоположным знаком - противоионы. Некоторая часть противоионов очень прочно притягивается к агрегату, образуя адсорбционный слой противоионов. Агрегат + адсорбционный слой противоионов = гранула.

Противоионы, которые не входят в адсорбционный слой и находятся на более далеком расстоянии от ядра, образуют так называемый диффузный слой противоионов.

Гранула + диффузный слой = мицелла.

Агрегат и гранула имеют заряд, одноименный с зарядом потенциалопределяющих ионов, а мицелла нейтральна. Например, рассмотрим строение мицеллы золя иодида серебра, полученного по реакции  $\text{AgNO}_3 + \text{KJ} \rightarrow \text{AgJ} \downarrow + \text{NO}_3^- + \text{K}^+$  при избытке KJ (рис 27). Состав мицеллы может быть изображен схематически следующим образом:



Рис.27. Мицелла золя иодида серебра, при избытке иодида калия.

### 7.3 Термодинамический и электрокинетический потенциалы

Теоретически коллоидные системы являются неустойчивыми, однако, как показывает практика они могут находиться в исходном состоянии годы и даже десятки лет. Согласно Штерну, устойчивость коллоидных частиц связана с наличием в растворе стабилизирующих ионов, образующих двойной электрический слой. Двойным электрическим слоем называют потенциалопределяющие ионы и противоионы. Разность потенциалов между потенциалопределяющими ионами и всеми противоионами называется термодинамическим  $\varphi$  - потенциалом. Разность потенциалов

между адсорбционным и диффузным слоями противоионов называется электрокинетическим  $\xi$  - потенциалом (рис. 28). Чем больше величина  $\xi$ - потенциала (часть  $\varphi$ -потенциала ) тем более устойчивая частица. Это связано с тем, что при движении частицы в системе противоионы диффузного слоя «отстают» от границы и последняя приобретает заряд, соответствующий заряду потенциалопределяющих ионов. Особенно это явление хорошо наблюдается при движении коллоидных частиц в электрическом поле (рис. 29)

Явление переноса заряженных частиц в растворах называется электрофорезом.

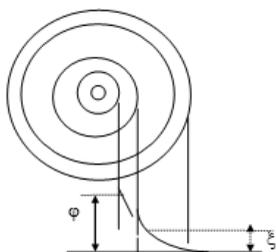


Рис. 28. Схема двойного электрического слоя по Штерну

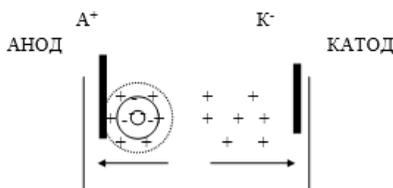


Рис. 29. Схема движения коллоидной частицы в электрическом поле

Еще одной причиной стабилизации коллоидных систем является гидратация. Ядро не растворимо в воде, следовательно и не гидратированно. Ионы, адсорбированные на поверхности ядра, и противоионы двойного электрического слоя гидратированы. Благодаря этому вокруг ядра создается ионно-гидратная оболочка. Толщина ее зависит от распределения двойного электрического слоя, чем больше ионов находится в диффузном слое, тем больше и толщина гидратной оболочки.

Дестабилизация системы может быть вызвана различными причинами, результатом многих из них является сжатие диффузного слоя, а следовательно и уменьшение значения  $\xi$ - потенциала. Состояние системы, при котором  $\xi = 0$  (мВ) называют изоэлектрическим.. Сжатие диффузного слоя уменьшает и степень гидратации ионов, в изоэлектрическом состоянии гидратная оболочка вокруг ядра предельно тонка ( $10^{-10}$  м) и не защищает мицеллы от слипания при столкновении, в результате начинается агрегация частиц .

## 7.4 Факторы, влияющие на величину электрокинетического потенциала

На величину  $\xi$ - потенциала оказывают влияние различные факторы: наличие электролитов в системе, значение pH, температура среды, интенсивность перемешивания. Рассмотрим действие этих факторов.

### 7.4.1. Влияние электролитов

При добавлении индифферентных электролитов (не имеющих общих ионов с потенциал определяющими)  $\xi$ -потенциал снижается в результате сжатия диффузного слоя мицеллы ионами электролита.

При внесении в систему не индифферентных электролитов  $\phi$ -потенциал и  $\xi$ -потенциал сначала будут повышаться в результате увеличения поверхностной энергии ядра. При дальнейшем увеличении концентрации электролита,  $\xi$ -потенциал будет понижаться в результате сжатия двойного электрического слоя мицеллы противоионами раствора.

### 7.4.1. Влияние pH

Влияние pH на устойчивость золя объясняется тем, что ионы  $H^+$  и  $OH^-$  имеют способность хорошо адсорбироваться, первые в результате малого размера, вторые в результате большого дипольного момента. Особенно заметно влияние pH на амфотерные соединения, например, продукты гидролиза солей алюминия в зависимости от pH среды имеют различный заряд, в кислой области преобладают положительно заряженные гидроксокомплексы, а в щелочной - несущие отрицательный заряд:



Существует значение pH, при котором система будет находиться в изоэлектрическом состоянии, для алюминия в области значений pH -6.8-7.9, превалируют не заряженные гидроксокомплексы -  $Al(OH)_3$ .

### 7.4.3. Влияние концентрации раствора и температуры

Влияние концентрации коллоидного раствора двояко. С одной стороны при снижении концентрации растет толщина диффузного слоя мицеллы. С другой стороны происходит десорбция потенциалопределяющих ионов и  $\xi$ -потенциал уменьшается, следовательно коллоидная система становится более неустойчивой. Влияние концентрации оценивают в каждом конкретном случае экспериментально. Влияние температуры также двояко и аналогично влиянию концентрации раствора: при повышении темпера-

туры увеличивается толщина диффузного слоя в результате усиления броуновского движения, но одновременно усиливается десорбция потенциал определяющих ионов. Влияние температуры определяется в каждом конкретном случае.

## 7.5 Правила коагуляции электролитами

Факторы вызывающие дестабилизацию коллоидных частиц, приводят к их коагуляции. Коагуляцией называют процесс слипания частиц (т.е. потерю агрегативной устойчивости), с последующей потерей кинетической устойчивости приводящей к выделению в осадок дисперсной фазы. Коагуляция может быть вызвана прибавлением в систему электролитов, перемешиванием системы, ее нагреванием, замораживанием с последующим оттаиванием, воздействием магнитного поля, ультрацентрифугированием, высокочастотными колебаниями.

Наиболее важным и изученным фактором коагуляции является действие электролитов. Установлен ряд эмпирических закономерностей воздействия электролитов, которые известны под названием правил коагуляции.

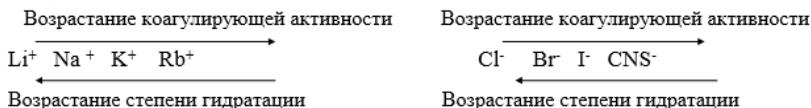
1. Любые электролиты могут вызвать коагуляцию, однако коагулирующее действие зависит от количества введенного электролита. Наименьшая доза электролита приведшая к коагуляции является порогом коагуляции. Введенное количество электролита, отнесенное к единице объема носит название "доза коагулянта" и определяется в мг/дм<sup>3</sup>. Порог коагуляции определяется по началу помутнения раствора, изменению окраски раствора, или по началу образования хлопьев и выделения их в осадок.

2. Коагуляцию может вызвать только тот ион электролита заряд которого противоположен заряду потенциалопределяющих ионов мицеллы, причем его коагулирующая способность выражается тем сильнее, чем выше заряд. Эта закономерность называется правилом значимости или правилом Шульца-Гарди. Если принять коагулирующую способность однозарядного иона за единицу, то коагулирующая способность двухзарядных ионов будет на порядок больше, а трехзарядных - на два порядка. Правило Шульца-Гарди описывает действие ионов лишь неорганических соединений. Некоторые органические однозарядные ионы обладают более сильным коагулирующим действием, чем двухзарядные ионы, это объясняется тем, что объемные органические ионы обладают более сильной специфической адсорбируемостью и легче входят во внутреннюю часть двойного электрического слоя.

3. В ряду органических ионов коагулирующее действие

возрастает с повышением адсорбционной способности.

4. В ряду неорганических ионов одинаковой зарядности их коагулирующая активность возрастает с уменьшением гидратации (чем больше радиус иона, тем меньше гидротация). Сравнительную степень гидратации можно определить используя лиотропные ряды:



5. Минимальная величина  $\xi$ - потенциала при которой начинается коагуляция составляет : 30 мВ - это критическое значение  $\xi$ - потенциала для большинства систем.

6. В осадках, получаемых при коагуляции электролитами всегда присутствуют ионы, вызвавшие ее.

## 7.6. Коагуляция природных и сточных вод

Коагуляция как технологический прием наиболее часто используется в технологии выделения дисперсной фазы коллоидной степени дисперсности в осадок. В природных водах коагуляции подвергаются вещества обуславливающие мутность и цветность воды, а также вирусы. При очистки производственных сточных вод коагуляцию применяют как самостоятельный технологический прием или в сочетании с механическими, химическими и биологическими методами очистки, для снижения на них нагрузки по загрязняющим веществам.. Метод коагуляции наиболее широко используют для очистки сточных вод предприятий химической, нефтехимической, нефтеперерабатывающей, целлюлозно-бумажной, текстильной, пищевой промышленности и др. производств, в процессе работы которых формируются высококонцентрированные сточные воды, содержащие органические и минеральные примеси коллоидной степени дисперсности.

В природных водах мутность обусловлена глинистыми частичками и частичками кварца. Рассмотрим образование коллоидной частички - мицеллы на примере кварцевого песка. Оксиды кремния являются слаборастворимыми соединениями, однако под действием дипольной молекулы воды, поверхностный слой растворяется с образованием кремниевой кислоты, которая в свою очередь диссоциирует:  $\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SiO}_3 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{SiO}_3^{2-}$

Анионы  $\text{SiO}_3^{2-}$  являются стабилизирующими для данной коллоидной системы образованной незаряженными оксидами кремния, анионы адсорбируются на поверхности оксидов, в каче-

стве потенциалопределяющих и формируют агрегат мицеллы, несущий отрицательный заряд. К агрегату притягиваются противоионы, в частности  $H^+$ , образуется двойной электрический слой:  $\{m[SiO_2] \cdot n-SiO_3^{2-} \cdot 2(n-x) \cdot H^+\}^{2x-} \cdot 2xH^+$

Часть противоионов, более удаленных от агрегата испытывает меньшее притяжение потенциалопределяющих ионов и может диффундировать вглубь системы. Если рассматривать коллоидную частичку в покое, то эквивалентное количество противоионов нейтрализует заряд потенциалопределяющих и коллоидные частицы системы не обладая зарядом могут, при их достаточной концентрации образовывать более крупные агрегаты, в результате сил межмолекулярного притяжения и способны выделяться в осадок. Однако в реальных условиях частички, подвергаются броуновскому движению, при котором диффузный слой, менее прочно связанный с агрегатом, чем адсорбционный слой противоионов как бы "отстает" от гранулы, в результате чего последняя приобретает заряд за счет нескомпенсированности заряда потенциалопределяющих ионов. В результате в системе появляются гранулы, несущие заряд, при сближении таких частиц преобладают силы электростатического отталкивания и частички остаются во взвешенном состоянии. Золь сохраняет устойчивость.

Глинистые частички и гумусовые вещества являются амфотерными соединениями, это означает, что величина и знак заряда гранулы зависит от рН системы. Для каждого амфотерного соединения имеется значение рН при котором величина  $\xi$ -потенциала станет равным нулю. Изоэлектрическое состояние для глинистых частичек наблюдается при рН=5, а для гумусовых при рН=3.0 - 4.8. рН природной воды составляет 6.8-7.8, таким образом природные золи являются более или менее стабильными.

Заряд частичек, обуславливающих мутность воды можно определить экспериментально. Наиболее просто заряд определить при наблюдении за передвижением частиц в электрическом поле.

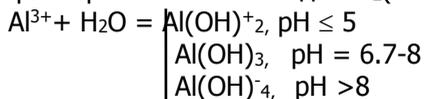
Органические вещества, присутствующие в природных или сточных водах представляют собой высокомолекулярные соединения, размер молекулы соответствует размеру коллоидной частицы, к таким соединениям относятся гумусовые кислоты, фульвокислоты, белки, целлюлоза, жироподобные вещества и пр. Если углеродный радикал обозначить символом R, то в общем виде формула органической кислоты имеет вид: R-COОН. Органическая кислота может находиться в ионизированном и неионизированном состоянии. Причем степень ионизации зависит от рН среды. В

ионизированном состоянии органические кислоты несут отрицательный заряд и коагуляция затруднена. Например гумусовая кислота при  $pH < 4,8$ , находится в неионизированном состоянии  $R-COOH$ , в интервале значений  $pH 4,8 - 9,0$ , кислота диссоциирует с отщеплением иона водорода:  $R-COOH \rightleftharpoons R-COO^- + H^+$ , при  $pH > 9$ ,

происходит полная диссоциация, с отщеплением группы  $OH$ :  $R-COOH \rightleftharpoons R-COO^- + OH^-$

И глинистые вещества и гуминовые кислоты обладают обменной емкостью и способны обменивать одноименные ионы диффузного слоя на двух-трех валентные ионы находящиеся в воде. Это приводит к сжатию диффузного слоя и нейтрализации частиц. Если система обладает ионообменной емкостью больше 250 мг-экв/л, она коагулирует. Однако природные воды, как правило, обладают меньшей ионообменной емкостью и поэтому для выделения дисперсной фазы в осадок используют электролиты.

Электролиты, добавляемые при обработке воды называются коагулянтами - в основном это соли образованные сильной кислотой и слабым основанием. Наиболее часто используют сульфат алюминия, хлорид железа (Ш). Перспективными, но недостаточно изученными в применении для очистки всех типов вод и природных и сточных являются следующие коагулянты: основной сульфат алюминия (ОСА), оксихлорид алюминия (ОХА), алюможелезные коагулянты и другие смешанные коагулянты. При диссоциации соли и гидролизе металла образуются продукты гидролиза коагулянта (ПГК). Так как чаще всего используют соли амфотерных металлов - алюминия или железа то состав и заряд ПГК зависит от  $pH$  обрабатываемой воды.  $Al_2(SO_4)_3 \rightleftharpoons 2Al^{3+} + 3SO_4^{2-}$  ;



В общем случае коагуляция может протекать по одному из следующих типов : - адсорбция частичек загрязняющего вещества на ПГК; - обволакивание ПГК частичек загрязняющих веществ; взаимная нейтрализация.

Преобладание того или иного типа коагуляции зависит от вида коагулянта,  $pH$  системы, анионного состава воды , щелочности и др. факторов.

Коагуляция как технологический процесс должна быть эф-

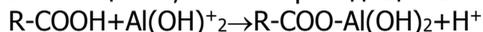
фективной и экономичной. Во многом и первый и второй фактор зависят от правильного подбора дозы коагулянта, то есть определения оптимальной дозы коагулянта. Дозой коагулянта (Дк) называют его количество помещаемое (дозированное) в единицу объема обрабатываемой воды, единицами измерения Дк являются мг/л; г/м<sup>3</sup> и т.д. Под оптимальной дозой коагулянта понимают такую технологически потребную дозу, которая в течение заданного промежутка времени обеспечивает требуемую степень отделения в осадок загрязнений и ПГК. Оптимальная доза коагулянта как правило подбирается экспериментально в лаборатории, определяется ежедневно, таким образом можно учесть изменяемые параметры обрабатываемой воды. Так для природных вод такими параметрами может быть мутность речной воды, которая даже в один и тот же сезон изменяется и зависит от природных факторов ( выпадение осадков, изменение направления ветра, изменение температуры) или антропогенных ( сброс неочищенных сточных вод и пр.). В основе экспериментального подбора дозы лежит моделирование характерных процессов, протекающих при коагулировании, на первой стадии происходит равномерное распределение введенного коагулянта в объеме пробы обрабатываемой воды и образование микроструктур ПГК, интенсификация процесса достигается быстрым перемешиванием пробы в течении 10 - 20 секунд, в производственных условиях этот процесс осуществляют в сооружениях смесителях различной конструкции. На второй стадии интенсифицируют процесс хлопьеобразования, т.е. процесс эффективного соударения отдельных агрегатов с образованием крупных хлопьев, на которых сорбируются загрязнения, этот процесс осуществляют в камерах хлопьеобразования, где в течение 20 - 30 минут происходит медленное вращение водной системы, скорость вращения должна быть такова, чтобы одновременно обеспечить сохранение целостности структур хлопьев и их пребывание в объеме воды во взвешенном состоянии. Далее в отстойниках, где вода находится 1,5 - 2 часа, производят декантацию загрязнений, адсорбированных на ПГК. На заключительной стадии отстоянную воду фильтруют через зернистые материалы, В толще загрузки происходит адгезия оставшихся в воде после отстаивания агрегатов. В процессе данного технологического приема очистки, мутность в фильтрованной пробе должна быть не более 1 мг/л, цветность не более 12 град. ПКШ. При очистке производственных вод эффективность удаления загрязняющих веществ определяется технологическим заданием или ПДК . При моделировании процесса коагуляции в лабораторных условиях

все указанные процессы, кроме фильтрования выполняют в одном сосуде, регулируя стадии процесса во времени. Для определения оптимальной дозы коагулянта берут 4 - 5 цилиндров, емкостью один литр, помещают обрабатываемую. В воду, вводят различные дозы коагулянта, производят быстрое смешение, перемешивание и отстаивание. Затем отбирают сифоном с определенной высоты обработанную воду и определяют в ней остаточную концентрацию загрязнений. Оптимальной, рабочей дозой коагулянта считают ту, минимальную дозу коагулянта которая обеспечила заданный эффект очистки, при этом в пробе воды не должна наблюдаться опалесценция. Для ускорения процесса выбора оптимальной дозы используют данные СНИПа или литературные данные, в которых приводится ориентировочная доза коагулянта в зависимости от концентрации загрязняющих веществ, например при коагулировании цветных вод ориентировочная доза коагулянта определяется по формуле, приведенной в СНИП :

$$D_k = 4\sqrt{Ц},$$

где Ц - цветность обрабатываемой воды, град ПКШ.

При коагулировании цветных вод наблюдается процесс хемосорбции, химическое взаимодействие между гумусовыми кислотами и продуктами гидролиза коагулянта, при этом формируются крупные ассоциаты, легко переходящие в осадок.



Согласно Е.Д. Бабенкову необходимыми условиями успешной коагуляции являются: - "обволакивание" при адсорбции частиц взвеси ПГК для обеспечения достаточно высокой степени вероятности их слипания при столкновениях ; - накопление в объеме обрабатываемой воды достаточно большого количества твердой фазы для обеспечения формирования крупных быстро оседающих хлопьев. Выполнение первого условия обеспечивает дестабилизацию частиц. Выполнение второго условия - благоприятные условия коагуляции в отношении кинетики хлопьеобразования, которая характеризуется двумя противоположно направленными процессами: формирование хлопьев за счет слипания дестабилизированных частиц и механическим разрушением хлопьев при их перемещениях и столкновении. Таким образом оптимальная доза коагулянта складывается из двух составляющих:  $a_1$  - обеспечивающей требуемую вероятность слипания частиц, и  $a_2$ , дающей дополнительное количество твердой фазы для удовлетворения кинетических требований процесса, т. о. можно записать :  $a = a_1 + a_2$

Установлено, что составляющие дозы коагулянта -  $a$ , зависят от содержания взвешенных веществ в воде ( $Cв$ ), причем  $a_1$  возрастает, а  $a_2$  - уменьшается с ростом  $Cв$  ( рис. 30).

Кривая  $a = f(Cв)$  носит S-образный характер с минимумом, соответствующей некоторой критической концентрации взвеси  $C_{кр}$ . Наличие минимума объясняется тем, что при  $Cв < C_{кр}$  рост  $Cв$  приводит к более медленному возрастанию  $a_1$ , чем уменьшению  $a_2$ , а при  $Cв > C_{кр}$  рост  $Cв$  величина  $a_2$  быстро становится пренебрежимо малой и оптимальная доза почти целиком определяется первой составляющей. Таким образом при  $Cв < C_{кр}$  узким местом коагуляции является недостаточное число столкновений частиц, а при  $Cв > C_{кр}$  - малая вероятность их слипания. Опытом эксплуатации очистных сооружений что существенное улучшение кинетики коагуляции наступает обычно при  $Cв = 10-50$  мг/л, эти значения и приняты за  $C_{кр}$ .

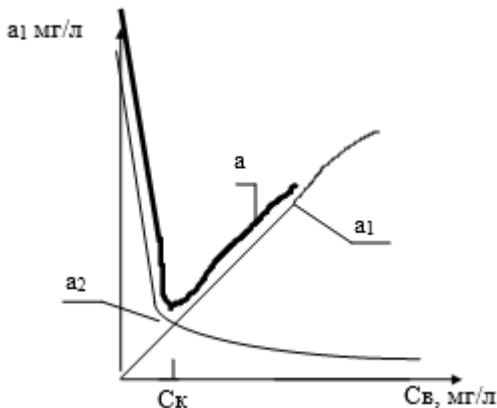


Рис.30. Зависимость оптимальной дозы коагулянта  $a$  от концентрации взвешенных веществ в воде

Оптимальная доза коагулянта также зависит от степени дисперсности частичек. Так в области высоких весовых концентраций взвешенных веществ процесс коагуляции характеризуется недостаточно высокой вероятностью слипания частиц. Повысить ее можно путем увеличения степени покрытия поверхности частиц ПГК. Чем мельче взвесь, тем больше потребуется коагулянта, следовательно в области  $Cв > C_{кр}$ , в которой оптимальная доза коагулянта обусловлена в основном составляющей  $a_1$ , зависит от диаметра частиц обратно пропорционально, установлено, что эта зависимость имеет вид:  $a_1 \approx f(d^{(0.5 \cdot (-1))})$ .

При  $Cв < C_{кр}$  улучшению коагуляции способствует повышение вероятности столкновений частиц. Чем меньше размеры ча-

стиц, тем больше вероятность их столкновений, поэтому при низких концентрациях, когда оптимальная доза коагулянта обусловлена составляющей  $a_2$ , наблюдается прямо пропорциональная зависимость между дозой коагулянта и степенью дисперсности, экспериментально установлено, что эта зависимость имеет вид:  $a_2 \approx f(d)^6$ . При  $S_v = S_k$  общая доза коагулянта зависит в равной степени от величины обеих составляющих. Так как с уменьшением размеров частиц взвеси  $a_1$  возрастает медленнее, чем уменьшается  $a_2$ , повышение степени дисперсности взвеси должно привести к экономии коагулянта. Это предположение подтверждается на практике, известно, что введение тонкодисперсных замутнителей при очистке маломутных вод, не только способствует снижению оптимальной дозы коагулянта, но и обеспечивает стабильно высокий эффект очистки.

На дозу коагулянта в области  $S_{v-v} < S_k$ , оказывает влияние температура и перемешивание так как в этой области доза коагулянта обусловлена составляющей  $a_2$ , т.е. эффективность процесса обусловлена частотой столкновения частиц, поэтому нагревание системы приводит к увеличению броуновского движения и вероятность столкновения частичек возрастает, к такому же эффекту приводит и перемешивание системы, это одна из причин введения в технологическую схему процесса коагуляции взвешенных веществ сооружений и аппаратов с перемешивающими устройствами. В области высоких концентраций, доза коагулянта не лимитирована числом столкновений частиц - их достаточно, поэтому повышение температуры обрабатываемой воды не приведет к наглядному эффекту, перемешивание в этом случае служит для ускорения процесса формирования крупных агрегатов, но также не оказывает существенного влияния на дозу коагулянта.

Для цветных вод критические величины цветности, отвечающие минимальной дозе коагулянта или совсем отсутствуют или выражены гораздо слабее, чем для мутных вод. Это можно объяснить гидрофильностью и сравнительно малой массой окрашивающих коллоидов, вследствие чего кинетические особенности коагулирующей системы определяются фактически исключительно концентрацией и составом ПГК.

Практически установлено, что на процесс коагуляции оказывает влияние анионный состав обрабатываемой воды. Минимальные концентрации анионов, при которых отмечено влияние на процесс следующие:  $[\text{OH}^-] \geq 0.1$  мг-экв/л;  $[\text{Cl}^-] \geq 0.07$  мг-экв/л;  $[\text{HCO}_3^-] \geq 0.005$  мг-экв/л;  $[\text{SO}_4^{2-}] \geq 0.001$  мг-экв/л. Можно отметить, что из всех анионов присутствующих в воде наиболь-

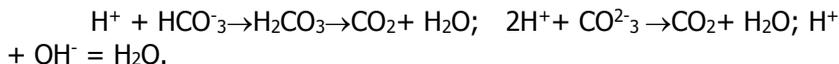
шее влияние оказывает сульфат ионы, поскольку они являются противоионами для положительно заряженных продуктов гидролиза коагулянта.

При коагулировании примесей воды с содержанием до 100 мг/л процесс коагуляции протекает вяло. Однако добавка сульфат ионов ускоряет его ход и значительно расширяет зону оптимальных значений рН в сторону понижения.

Установлено, что катионы натрия, кальция и магния оказывают значительно меньшее влияние на ход процесса коагуляции за исключением тех случаев, когда в воде присутствует значительное содержание сульфат ионов, в этом случае ион кальция влияет на ход коагуляции, что объясняется образованием микрочастиц сульфата кальция в адсорбционном слое мицелл, представляющих собой центры коагуляции.

На процесс коагуляции влияет щелочность воды, различают три типа щелочности: гидратную, карбонатную, гидрокарбонатную, под общей щелочностью подразумевают их сумму. Превалирование того или иного типа щелочности зависит от рН системы. В области значений рН, характерных для природных поверхностных водоемов ( 6,0 - 8,0), характерно доминирование гидрокарбонатной щелочности -  $\text{HCO}_3^-$ . Щелочность производственных сточных вод должна определяться в каждом конкретном случае, так как состав сточных вод зависит от характера производства, степени повторного использования вод и прочих условий формирования состава сточных вод.

При введении в обрабатываемую воду коагулянта, например сульфата алюминия происходит его диссоциация с последующим гидролизом иона алюминия, в результате чего в обрабатываемую воду поступают ионы водорода, понижая значение рН системы, кроме этого, накопление продуктов реакции, согласно принципу Ле Шателье, подавляет прямую реакцию - гидролиз алюминия и образование ПГК. В результате ухудшаются условия коагуляции.  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow 2 \text{Al}^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-}$ ;  $\text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$ . Ускорить процесс гидролиза, повысить его эффективность, а также стабилизировать значение рН в интервале оптимальных значений, можно путем связывания иона водорода, что согласно принципу Ле Шателье, будет способствовать смещению равновесия реакции в сторону образования ее продуктов. Наличие в обрабатываемой воде щелочного резерва позволит нейтрализовать негативное влияние ионов водорода. Нижеприводимые реакции показывают влияние щелочности на процесс гидролиза сульфата алюминия:



Критерием достаточности естественной щелочности воды (при  $\text{pH} < 8,4$ ) может служить следующее выражение:

$$\Delta\text{Щ} = \frac{\text{Щ}_0(-1 + 10^{\Delta\text{pH}})}{1 + K_1 + 10^{\text{pH}_0 + \Delta\text{pH} + \mu^{0.5}}},$$

где:  $\Delta\text{Щ}$  - доза щелочи ( при подщелачивании) или кислоты (при подкислении), мг-экв/л;  $\text{Щ}_0$  - щелочность исходной воды, мг-экв/л;  $\text{pH}_0$  -  $\text{pH}$  исходной воды ;  $\Delta\text{pH}$  - величина, на которую нужно изменить  $\text{pH}$  воды ( при подщелачивании  $\Delta\text{pH}$  величина положительная, а при подкислении - отрицательная);  $K_1$  - константа 1 степени диссоциации угольной кислоты;  $\mu$  - ионная сила раствора.

Отрицательное воздействие неуправляемых факторов, влияющих на процесс коагуляции примесей воды, например температура обрабатываемой воды, щелочность,  $\text{pH}$ , наличие стабилизаторов золя и пр., можно нивелировать. Для этого совместно с основным коагулянтом в обрабатываемую воду вводят дополнительные вещества, оптимизирующие и интенсифицирующие процесс коагуляции.

Предварительная обработка воды окислителями повышает эффективность процесса коагуляции так как окислители разрушают гидрофильные органические соединения, стабилизирующие дисперсные примеси воды. Особенно эффективно применение окислителей при очистке маломутных цветных вод. При этом возрастает гидравлическая крупность хлопьев коагулированной взвеси и интенсифицируется процесс осветления воды.

Уменьшение времени хлопьеобразования маломутных вод, особенно при низкой температуре воды может быть достигнуто введением тонкодисперсных (эквивалентный радиус - 3 мкм) замутнителей. Рекомендуется вводить в воду высокодисперсную глинистую взвесь в количестве 10 мг/л или часть промывной воды фильтров и скоагулированный осадок из отстойников в количестве 0,4 - 0,6 от дозы коагулянта ( согласно экспериментальным данным кафедры ВВ РГСУ - оптимальное соотношение доз коагулянта и осадка - 1 : 1). При этом возможно сокращение дозы основного коагулянта до 30%. Эффективное воздействие осадка объясняется тем, что в систему вводят уже готовые крупные агрегаты, т.е. время необходимое для формирования сверхмицеллярных агрегатов сокращается. Кроме того происходит интенсивная адсорбция взвешенных частиц , образуются более крупные хлопья, быстрее протекает их декантация.

Коагуляция примесей воды при низком щелочном резерве воды достигается дополнительным введением извести или соды, что оптимизирует процесс коагуляции за счет нейтрализации ионов водорода.

При низких температурах воды, особенно маломутных и цветных вод процесс гидролиза коагулянта подавляется, так как растворение сульфата алюминия является эндотермическим процессом. На практике необходимое количество ПГК обеспечивается передозировкой коагулянта, что в свою очередь приводит к резкому снижению pH обрабатываемой воды и формированию растворимых ПГК. Последнее приводит к тому, что в фильтрате отмечается превышение ПДК по растворенному алюминию, что недопустимо вследствие пагубного влияния на организм человека алюминия в концентрациях более 0,5 мг/л. Интенсификация процесса коагуляции в этом случае может быть достигнута за счет введения в обрабатываемую воду щелочного реагента гидроалюмината натрия, который во первых имеет активную часть - оксид алюминия, что позволяет снизить дозу сульфата алюминия, и тем самым стабилизировать значение pH. Во-вторых гидроалюминат натрия в своем составе содержит гидроксид-ионы, нейтрализующие кислотность сульфата алюминия. В-третьих его растворение является экзотермическим процессом - интенсивно протекает при низких температурах воды и ускоряет процесс растворения сульфата алюминия. И наконец, совместное применение сульфата алюминия и гидроалюмината натрия в соответствующих дозах позволяет поддерживать в системе определенное соотношение  $Al:OH$ , что приводит к формированию многоядерных полизарядных ионов, например  $[Al_{13}H_{11}(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ , интенсифицирующих процесс коагуляции за счет формирования крупных, легко осаждающихся хлопьев с развитой поверхностью. При очистке цветных вод показана возможность осуществления химической связи между органическими кислотами, обуславливающими цветность и полиядерными гидроксокомплексами с образованием связи  $Al - O$ , ( $O$  - от карбоксильной группы органических кислот). В результате такого взаимодействия образуются крупные прочные ассоциаты, склонные к потере агрегативной и кинетической устойчивости.

Особое место в процессе интенсификации коагуляции взвешенных частиц воды, отводится флокулянтам. Согласно определения Ю.И. Вейцера и Д.М. Минца флокулянты это растворимые в воде высокомолекулярные вещества, применяемые для отделения твердой фазы от жидкости и образующие с находящи-

мися в воде грубодисперсными и коллоидными частицами трехмерные структуры ( агрегаты, хлопья, комплексы) независимо от того, имеют ли эти частицы отчетливо выраженную поверхность раздела фаз ( кварц, глинистые вещества, гидроксиды металлов) или они представляют собой макромолекулы, не имеющие такой поверхности ( белки, гумусовые вещества). Флокулянты применяются как самостоятельно, так и в сочетании с сульфатом алюминия, хлорным железом, известью и другими минеральными реагентами. Ла Мер относит к флокулянтам вещества, которые вызывают агрегацию частиц вследствие химического взаимодействия с коллоидными частицами.

Флокулянты принято подразделять на три основные группы: активная кремнивая кислота, получаемая в процессе конденсации низкомолекулярных кремниевых кислот или их труднорастворимых солей.; природные полимеры, выделяемые в основном из природного сырья (крахмал, альгинат натрия, гуаровые кислоты и другие вытяжки из семян растений) или получаемые при действии на природные полимеры химических реагентов (модифицированные крахмалы, карбоксиметилцеллюлоза, хитозан); синтетические полимеры, получаемые путем полимеризации или поликонденсации мономеров. К этой, наиболее обширной группе и наиболее часто используемой для интенсификации процессов коагуляции природных и сточных вод и обезвоживания осадков, принадлежат полиакриламид, полиэтиленмин, полиэтиленоксид, полиметилвинилпиридин, полидиметиламиноэтилметакрилат, поливинилсульфо кислота и пр. В твердом состоянии флокулянты представляют собой аморфные или кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде. Растворение флокулянтов в воде протекает медленно. Вначале происходит набухание полимера, а затем образование однородного раствора в результате взаимной диффузии воды и макромолекул полимера. Эти процессы можно ускорить нагреванием и неинтенсивным, во избежание разрушения структур, перемешиванием. Макромолекулы могут находиться в воде в неионогенном состоянии или диссоциировать в той или иной степени на ионы. Причем образуется один многовалентный ионы и множество одновалентных. По знаку заряда поливалентного иона флокулянты подразделяют на катионные и анионные. Анионные, имеющие отрицательные заряд поливалентного иона применяют совместно с коагулянтами для интенсификации процесса декантации образовавшихся агрегатов. Действие их основано на образовании цепочечной структуры макромолекулы, которая своими активными центрами сорбирует хлопья в результате

чего создается специфическая структура ПГК с сорбированными загрязняющими веществами, соединенные цепочечной структурой макромолекул флокулянтов в крупные агрегаты.

Катионоактивные флокулянты могут быть использованы для декантации взвешенных и высокомолекулярных веществ как самостоятельные агенты. Например ВА-2 взаимодействует с гумусовыми веществами или глинистыми частичками, несущими отрицательный заряд, адсорбируясь на них или образуя химические соединения. Катионный флокулянт ВПК-402 используют для водоподготовки на очистных сооружениях г. Ростова-на-Дону и некоторых городах Ростовской области. Использование флокулянта позволило значительно сократить дозу вводимого химического вещества (при использовании сульфата алюминия - доза коагулянта составляла 5 - 20 мг/дм<sup>3</sup> по активной части, а при использовании флокулянта - 0,2 мг/ дм<sup>3</sup> по активной части), не изменять рН воды в процессе обработки, избежать наличия остаточного алюминия в фильтрате, уменьшить количество получаемого осадка, однако действие остаточных концентраций ВПК-402, на организм человека еще недостаточно изучено, поэтому остаточные концентрации рекомендуется держать на уровне 0,1 мг/ дм<sup>3</sup>, что считается безопасным уровнем для потребителя. Применение флакулянтов, в частности ВПК-402 как самостоятельных агентов при обесцвечивании воды с высокой мутностью по данным разработок кафедры ВВ РГСУ, нерационально, так как требуются весьма высокие дозы флокулянта, обесцвеченная вода опалесцирует.

## 7.7 Электрохимическая коагуляция

Ионы алюминия и железа, необходимые для коагуляции примесей природных и сточных вод могут быть получены не только введением растворов солей в обрабатываемую воду, но и электрохимическим анодным растворением металлических электродов. Для этого обрабатываемую воду пропускают через электролизер (бассейн с опущенными в него электродами, электроды изготавливают из алюминия или железа). Металл анодных пластин, подключенных к положительному полюсу генератора постоянного тока, будет при этом ионизироваться и переходить в раствор (происходит анодное растворение металла). Ионы металла, перешедшие в раствор взаимодействуют с другими ионами, находящимися в обрабатываемой воде, например:  $Al^{3+} + 3OH^- = Al(OH)_3$ . Гидроксиды металлов в свою очередь взаимодействуют с загрязняющими веществами, уменьшая дзета-потенциал последних, и лишая их агрегативной устойчивости, в результате становится

возможным образование крупных агрегатов, способных к осадждению.

Растворению металла способствует повышение температуры обрабатываемой воды, увеличение скорости движения воды по отношению к поверхности электродов, наложение постоянного тока, оптимальное значение рН (нейтральная или слабощелочная среда). Скорость растворения электрода зависит также от материала электрода, солевого состава и концентрации взвешенных веществ в обрабатываемой воде, плотности тока. При концентрации взвешенных веществ более 100 мг/л, эффективность коагуляции понижается.

Количество металла, перешедшего при растворении электрода в воду в результате электролиза ( $m$ ), определяют по уравнению:  $m = \xi A I t / n F$ ,

где:  $A$  - атомная масса металла;  $\xi$  - коэффициент выхода металла по току, %;  $I$  - сила тока, А;  $t$  - время прохождения тока, н - валентность металла;  $F$  - число Фарадея.

В процессе электролиза происходит направленное движение всех ионов, находящихся в растворе:  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $H^+$ ,  $HCO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $OH^-$ .

На аноде (алюминиевый или железный электрод) происходят процессы окисления:

$4 OH^- - 4e = O_2 + 2 H_2O$ ;  $2 Cl^- - 2e = 2 Cl^0$ , на катоде происходят процессы восстановления, например  $2H^+ + 2e = 2H_2$ . Образовавшиеся на электродах пузырьки газа флотируют легкие хлопья коагулированных частиц, образуя пену на поверхности аппарата. С течением времени происходит пассивация электрода в результате его окисления:  $2Al^{3+} + 3O_2 = Al_2O_3$ . В результате пассивации замедляются процессы анодного растворения. Для предотвращения образования осадка на электродах рекомендуется периодически менять на них полярность, но при этом резко уменьшается выход по току. Активизирующее действие оказывает хлорид-ион, он имеет большие размеры и при прохождении через оксидную пленку на аноде разрушает ее. Кроме того хлорид-ион, при адсорбции на аноде, вытесняет кислород, тем самым препятствуя образованию оксидной пленки.

Электрокоагуляция может происходить и при использовании нерастворимых электродов. При этом коагуляция частиц осуществляется при их разряде на электродах. Сольватные оболочки на поверхности частиц, препятствующие коагуляции, разрушаются молекулярным хлором и кислородом, образующимися на электродах в процессе окисления  $OH^-$  - ионов и хлорид ионов. Нерас-

творимые электроды используют при невысокой концентрации взвешенных частиц и их низкой агрегативной устойчивости.

Недостатком метода является значительное потребление электроэнергии. Достоинством - компактность установок, простота эксплуатации, возможность автоматизации, отсутствие потребности в реагентном хозяйстве.

## 8. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА НЕЙТРАЛИЗАЦИИ

Одним из основных методов химической очистки производственных сточных вод является их нейтрализация. Сточные воды многих производств являются кислыми или щелочными. В большинстве кислых сточных вод содержатся ионы тяжелых металлов. С целью предотвращения коррозионных процессов, нарушения или ингибирования процессов биodeградации органических веществ, используют метод нейтрализации. Нейтрализация - это химическая реакция между веществами, имеющими свойства кислоты с веществами, имеющими свойства основания, которая приводит к потери характерных свойств обоих веществ. В ионном виде реакцию нейтрализации выражают следующим химическим уравнением:  $H^+ + OH^- = H_2O$ . В процессе нейтрализации pH среды приближается к 7. При выпуске производственных сточных вод в городскую канализационную сеть практически нейтральными следует считать сточные воды, значение pH, которых лежит в области 6,5 - 8,5.

Большую опасность представляют кислые сточные воды и они наиболее часто встречаются. В основном кислые сточные воды содержат серную, соляную или азотную кислоты, или их смеси, реже - сернистую, фосфорную, плавиковую, угольную, уксусную, салициловую.

При химической очистке применяются следующие виды нейтрализации: взаимная нейтрализация; нейтрализация реагентами; нейтрализация путем фильтрования вод через специальные фильтрующие материалы.

### 8.1 Взаимная нейтрализация

Метод взаимной нейтрализации используют в основном на предприятиях химической промышленности, где образуются одновременно и кислые и щелочные сточные воды. Как правило кислые сточные воды поступают равномерно, а щелочные периодически. Поэтому последние собирают в резервуар и по мере необходимости дозируют, при этом протекает реакция:  $H_2SO_4 + 2NaOH = Na_2SO_4 + 2H_2O$  или в ионном виде:  $H^+ + OH^- = H_2O$

Необходимое количество щелочных сточных вод, дозируемых в кислые для нейтрализации последних, можно рассчитать, зная исходные и конечные значения pH, например, исходные сточные воды имеют значение  $pH = 3$ , требуется их нейтрализовать до  $pH = 7$  щелочными сточными водами, имеющими  $pH = 12$ ,

необходимо определить объем щелочных сточных вод требуемых для нейтрализации 2500 л.

Согласно принципу эквивалентности, вещества взаимодействуют между собой в строго эквивалентных количествах, тогда  $N_k V_k = N_{щ} V_{щ}$ ,

где  $N_k$  - нормальная концентрация кислоты, г-экв./ дм<sup>3</sup>;  $V_k$  - объем кислых сточных вод, дм<sup>3</sup>;  $N_{щ}$  - нормальная концентрация основания, г-экв/ дм<sup>3</sup>;  $V_{щ}$  - объем щелочных сточных вод, дм<sup>3</sup>

Нормальная концентрация связана с молярной выражением  $N = M/f$ ,

где:  $M$  - молярная концентрация вещества, моль/л;  $f$  - фактор эквивалентности.

При реакции нейтрализации происходит взаимодействие ионов водорода с гидроксид-ионами с образованием молекулы воды. Фактор эквивалентности в обоих случаях равен единице, поэтому можно записать:  $M_k V_k = M_{щ} V_{щ}$ . В данном случае левая часть уравнения представляет собой количество молей вещества, которое необходимо нейтрализовать и  $M_k V_k = \Delta n$ . Количество молей водорода в исходной сточной воде известно и составляет  $10^{-3} \cdot 2500 = 2,5$  моля. Количество молей водорода, допустимых в очищенных сточных водах, определяют аналогично, но учитывая, что концентрация ионов водорода, указанная в задании соотносится с общим объемом воды - исходной и добавленной для нейтрализации. Таким образом достаточное количество молей составляет -  $10^{-7}(2500 + V_{щ})$ ; количество нейтрализуемых молей водорода составляет разницу между его исходным количеством и потребным:  $\Delta n = 2,5 - 0,00025 \cdot 10^{-7} V_{щ}$ , ( полезно помнить, что  $pH = -\lg [H^+]$ , следовательно  $[H^+] = 10^{-pH}$ , если  $pH = 3$ , то  $[H^+] = 10^{-3}$  моль/ дм<sup>3</sup>, при  $pH = 7$ ,  $[H^+] = 10^{-7}$  . моль/ дм<sup>3</sup>,  $pH + pOH = 14$ ;  $[OH^-] = 10^{-pOH}$ , моль/ дм<sup>3</sup>). Согласно принципу эквивалентности, количество молей основания, которое должно содержаться в нейтрализующей сточной воде, должно составлять:  $10^{-2} V_{щ}$ . Таким образом окончательно уравнение для расчета потребного объема щелочной сточной воды для нейтрализации будет иметь вид:

$2,49975 \cdot 10^{-7} V_{щ} = 10^{-2} V_{щ}$ ;  $2,49975 = 0,0100001 V_{щ}$  ; необходимый для нейтрализации кислых сточных вод объем щелочных сточных вод составит:  $V_{щ} = 249,97$  дм<sup>3</sup>.

## 8.2 Нейтрализация с использованием реагентов

Метод нейтрализации реагентами применим, в том случае, когда на производстве образуются только кислые или только щелочные сточные воды. Нейтрализация кислых сточных вод может

произведена любыми щелочными реагентами, но чаще всего используют известь : гашенную и негашеную, карбонат кальция. В этом случае необходимо устройство реагентного хозяйства, которое включает в себя: затворные и смесительные баки, склад хранения реагента, смесители и отстойники, оборудование для обезвоживания осадка , трубопроводы и насосы (специальные).

В этом случае количество реагента для нейтрализации ( $G$ ) определяют :

$$G = K \frac{100}{B} QaA \text{ кг/сут.}$$

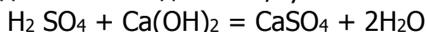
Где :  $K$  - коэффициент запаса реагента, обычно принимают 1.1-1.3;  $B$  - содержание активной части в реагенте в % (для извести  $B \approx 30$  %), на предприятии определяется экспериментально;  $Q$  - расход сточных вод,  $\text{дм}^3/\text{сут}$ ;  $a$  - стехиометрическое соотношение кислоты, определяемое по уравнению реакции, т.е. потребность в реагенте единицы массы кислоты;  $\text{кг/кг}$ ;  $A$  - концентрация кислоты или щелочи,  $\text{кг}/\text{дм}^3$ .

В кислых и щелочных производственных сточных водах как правило присутствуют ионы тяжелых металлов, которые при взаимодействии с гидроксо-группой системы при определенных значениях pH выделяются в осадок. Таким образом, если в сточных водах содержатся ионы тяжелых металлов, то доза реагента увеличивается, поскольку реагент взаимодействует с ионами тяжелых металлов. В этом случае необходимое количество реагента

определяют по формуле  $G = K \frac{100}{B} Q(aA + c_1 C_1 + \dots + c_n C_n)$

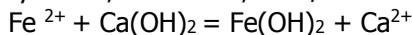
где:  $c$  - стехиометрический коэффициент, найденный по уравнению реакции взаимодействия реагента с ионами тяжелых металлов;  $C$  - концентрация ионов металлов в сточных водах,  $\text{мг}/\text{дм}^3$ .

Например, нейтрализуется сточная вода, содержащая серную кислоту и растворенное в ней железо (травильные сточные воды). Остаточная концентрация серной кислоты -  $2 \text{ г}/\text{дм}^3$ , содержание иона двухвалентного железа -  $11 \text{ г}/\text{дм}^3$ . Нейтрализация производится известковым молоком. Требуется определить расход товарной извести, содержащей 50% активной окиси кальция, расход сточных вод -  $50 \text{ м}^3/\text{сут}$ .



Молярная масса серной кислоты -  $98 \text{ г/моль}$ , а гидроксида кальция -  $74 \text{ г/моль}$ . Согласно уравнению реакции 1 моль кислоты взаимодействует с одним молекул гидроксида кальция, следовательно  $a = 74/98 = 0,755 \text{ г/г}$ . Всего для нейтрализации кислоты

потребуется  $0,755 \cdot 2 = 1,51 \text{ кг/м}^3$



1 моль иона железа взаимодействует с одним молем гидроксида кальция, масса одного моля железа - 56 г/моль, следовательно  $a = 74/56 = 1,32 \text{ г/г}$ . Всего для выделения гидроксида железа в осадок потребуется  $1,32 \cdot 11 = 14,54 \text{ кг/м}^3$ ; Общее количество реагента составит -  $16,05 \text{ кг/м}^3$ . В условии задачи дано процентное содержание CaO в товарном продукте, поэтому необходимо сделать пересчет Ca(OH)<sub>2</sub> на CaO, для этого необходимо решить пропорцию относительно количества CaO, обозначенное x:



Результаты вычисления следует подставить в общую формулу :

$$G = 1,1 \cdot (100/50) \cdot 50 \cdot 12,25 = 1336,5 \text{ кг/сут.}$$

Принципиальная схема процесса нейтрализации приведена на рис. 31.

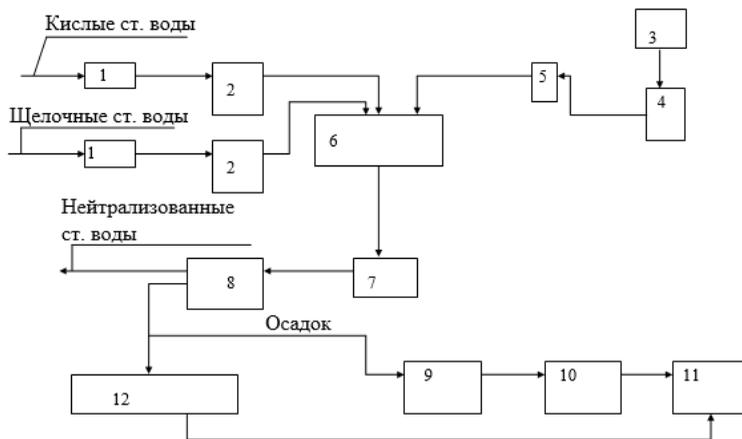


Рис. 31. Принципиальная схема нейтрализации: 1 - песколовки; 2 - усреднители; 3- склад реагентов; 4 - растворные баки реагентов; 5 - дозатор; 6 -смеситель; 7 - нейтрализатор; 8 - отстойник; 9 - осадкоуплотнитель; 10 - установка для обезвоживания осадка; 11 - накопитель обезвоженных осадков; 12 - шламовые площадки.

### 8.3 Нейтрализации кислых сточных вод фильтрованием через нейтрализующие материалы

В качестве нейтрализующих материалов используют известняк, мел, доломит, мраморную крошку. Диаметр зерен загрузки составляет 3-5 мм. Скорость фильтрования принимают обычно не более 10 м в час и уточняют экспериментально из расчета времени контакта сточной воды с загрузкой 10 мин. Этот метод можно применить при концентрации взвешенных веществ в сточных водах менее 10-15 мг/дм<sup>3</sup>. Кроме того, при использовании в качестве нейтрализующей загрузки известняка, мела и др. материалов в состав которых входит кальций, следует учитывать концентрацию сульфат ионов в сточных водах, так как взаимодействие сульфат ионов с кальцием загрузочного материала фильтров приводит к образованию гипса и кальматации загрузки, образовавшийся гипс выделяясь в осадок покрывает поверхность загрузки, затрудняя к ней доступ и понижая эффективность кондиционирования обрабатываемых вод. Поэтому концентрация сульфата должна быть менее 1.5 г/ дм<sup>3</sup>. Если в качестве фильтрующего материала применяют карбонат магния, ограничения по концентрации сульфат ионов в сточных водах снимаются, так как сульфаты магния являются хорошо растворимыми соединениями. Суточная потребность в фильтрующем материале  $G$  определяется по формуле:  $G = kaAQ$ , кг/сут.,

где  $k$  - коэффициент запаса, обычно принимают 1,1 - 1,5;  $a$  - удельный расход щелочного реагента, кг/кг, определяется с учетом стехиометрических коэффициентов по уравнению нейтрализации;  $A$  - концентрация кислоты в исходных сточных водах, кг/м<sup>3</sup>;  $Q$  - расход нейтрализующих сточных вод, м<sup>3</sup>/сут.

Продолжительность фильтроцикла,  $t$  - зависит от суточного расхода реагента и массы загрузки  $p$  и определяют согласно следующему уравнению:  $t = p/G$ , сут;  $p = Hf\gamma$ , кг,

где  $H$  - высота нейтрализующей загрузки, м;  $\gamma$  - плотность нейтрализующей загрузки, кг/дм<sup>3</sup>, для доломита, известняка и мрамора  $\gamma$  можно принять 2,8 кг/ дм<sup>3</sup>; для карбоната магния - 3 кг/ дм<sup>3</sup>; для мела - 2,7 кг/ дм<sup>3</sup>;  $f$  - площадь фильтра, определяется отношением расхода сточных вод к скорости фильтрования, м<sup>2</sup>.

## 9. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ БИОДЕСТРУКЦИИ

### 9.1. Протисты. Химический состав клетки

Среди используемых методов очистки производственных и бытовых сточных вод, биологическая очистка является наиболее экономически выгодной, а иногда и единственно возможной. В основе технологии биологической очистки лежит использование активного ила или биопленки, представляющих собой скопление живых и мертвых микроорганизмов, они являются действующим началом, первопричиной деструктивных биохимических процессов. Общий признак микроорганизмов - малая величина, их размеры колеблются от долей микрометра до нескольких микрометров. В одном грамме бактериальной массы содержится  $10^{12}$  бактериальных клеток. Однако несмотря на малые размеры, они имеют большой удельный вес в живой природе. Они выделяют до 95% всего диоксида углерода, который образуется в природе. Микроорганизмы находятся повсеместно в почве, воде, воздухе. Основным местом обитания является почва и вода, а также тела растений, животных, человека. Они густо населяют пищеварительный тракт, слизистые оболочки. Первое научное описание микроорганизмов предложено Антоном Левенгуком (1632-1723), в 1683 году им было обнаружено третье царство живой природы, которое в последствии получило название протистов. К царству протистов относят организмы, в отличие от животных и растений морфологически слабо дифференцированные. Большинство из них одноклеточные. На основании особенностей организации клеток протисты разделяют на две группы - высшие и низшие. К низшим протистам относят бактерий и сине-зеленые водоросли. По форме бактерии делятся на шаровидные - кокки, палочковидные или цилиндрические (бактерии, бациллы) и извитые (вибрионы и спириллы). Встречаются подвижные и неподвижные формы бактерий. Передвижение осуществляется с помощью жгутиков. По характеру расположения жгутиков относительно клетки, их делят на монотрихи - один жгутик на полюсе клетки, лофотрихи - пучок жгутиков на полюсе и перетрихи - жгутики располагаются по всей поверхности клетки.

Микробная клетка содержит до 80-85% воды и 15-20% сухого остатка, представляющего собой смесь органических и минеральных соединений. Соотношение химических соединений разнообразно и зависит от вида микроорганизма и его возраста.

Вода: часть воды находится в клетке в свободном состоянии, часть - в связанном и входит в состав молекул белков, жиров,

углеводов. Свободная вода служит растворителем органических и минеральных веществ. Все питательные вещества поступают в клетку только с водой, продукты обмена веществ (метаболизма) также выводятся из организма с водой.

**Белки:** количество белков зависит от возраста клетки, в среднем белки составляют 50-80% сухого вещества клетки. Белки - это высокомолекулярные полимерные соединения, мономером которых служат аминокислоты. Аминокислоты являются амфотерными соединениями, в зависимости от реакции среды, могут проявлять свойства основания, обусловленные наличием в молекуле аминогруппы или свойства кислоты за счет присутствия в молекуле белка карбоксильной группы. Аминокислоты способны к полимеризации. К белкам относятся полипептиды с длиной цепи более 50 аминокислот. **Функции белков:** - строительная, белки участвуют в образовании всех клеточных мембран и органоидов клетки, а также внеклеточных структур (экзоферментов); каталитическая роль, - все ферменты (вещества ускоряющие самопроизвольные химические превращения) являются веществами белковой природы; двигательная функция, эту функцию выполняют специфические сократительные белки, участвующие во всех видах движения (биения жгутиков); транспортная функция белков заключается в присоединении химических элементов или биологически активных веществ и переносе их через мембрану к различным тканям и органам клетки; энергетическая функция, белки являются для клетки поставщиком энергии, при полном расщеплении одного грамма белка выделяется 17,6 кДж энергии.

**Углеводы (сахариды):** Органические вещества с общей формулой  $C_n (H_2O)_m$ , содержание их в клетке до 5% сухого вещества. Углеводы подразделяют на три главных класса - моносахариды, олигосахариды и полисахариды. Олигосахариды содержат 2-10 моносахаридных остатков. Полисахариды содержат более 10 моносахаридных остатков. Мономерами таких полисахаридов как крахмал, гликоген, целлюлоза является глюкоза. **Функции углеводов** следующие - строительная, углеводы являются структурным компонентом мембран; энергетическая функция, углеводы - основной источник энергии в клетке. В процессе окисления одного грамма углеводов освобождается 17,6 кДж энергии; углеводы это основные запасные питательные вещества, то есть резерв пищи и энергии.

**Липиды:** - составляют 3-7% сухого вещества клетки, это жиры, масла, воска -нерастворимые в воде органические вещества, которые можно извлечь из клеток органическими растворителями.

телями (эфиром, хлороформом, бензолом). Компонентами липидов являются жирные кислоты. В клетке выполняют строительную функцию - входят в состав мембран; энергетическая функция жиров заключается в том, что при полном расщеплении одного грамма освобождается 38,9 кДж.

Минеральные соли: составляют 2-14% сухого вещества клетки. Большая часть неорганических веществ находится в либо в ионном состоянии либо в виде нерастворимых солей. Среди первых большое значение имеют калий, натрий, кальций. В клетке поддерживается слабощелочная среда в результате наличия некоторой буферной емкости, обеспечиваемой главным образом анионами фосфорной кислоты и ее кислыми солями. В состав клетки входят также микроэлементы: молибден, кобальт, никель, марганец и т. д.

## 9.2 Классификация микроорганизмов по способу существования

Бактерии как во время роста так и в состоянии покоя постоянно нуждаются в питательных веществах, которые они трансформируют в процессе своего метаболизма и получают строительные компоненты для синтеза своего клеточного вещества и энергию для осуществления процессов синтеза клеточного вещества, движения, возможного свечения и т.д. Для растущей клетки энергии требуется много, она расходуется на синтез биомассы, на воспроизводство белков ДНК и клеточных стенок, и другие энергозависимые процессы. Для взрослой клетки потребность в энергии в 7 раз меньше. Энергия в основном затрачивается на обновление белка ДНК и других составляющих клетки. В состоянии анабиоза также осуществляется обмен веществ, хоть и очень медленно. В этом состоянии клетки энергия требуется в основном для вывода продуктов распада и синтеза белков ДНК. Микроорганизмы могут использовать энергию только химических реакций (окислительно-восстановительные реакции) и электромагнитную (свет определенной длины волны), остальные виды энергии не доступны. В зависимости от вида используемой энергии бактерии делят на две большие группы, соответственно хемотрофы и фототрофы.

В технологии биодеструкции загрязняющих веществ сточных вод используют в основном хемотрофы, поэтому в дальнейшем будет рассмотрена классификация именно этих организмов. Хемотрофы в зависимости от природы окисляемого вещества делят на две большие группы: литотрофы - используют энергию при

окислении неорганических веществ (т.е. донором протонов, электронов являются неорганические вещества) ; органотрофы - получают энергию при окислении органических веществ (донором протонов, электронов являются органические вещества). В зависимости от вида углерода, требуемого для процесса синтеза клеточного вещества хемотрофы делят на гетеротрофы - микроорганизмы, синтезирующие свое клеточное вещество из углерода, входящего в состав органических соединений; авторатрофы - синтезируют клеточное вещество из углерода  $\text{CO}_2$ . Если микроорганизмы используют мертвое органическое вещество, то они называются сапрофитами, если используют органическое вещество входящее в состав клеток хозяина, то они называются паразитами (патогенные т.е. болезнетворные).

Если акцептором протонов, электронов является свободный кислород, растворенный в воде, хемотрофы являются аэробами, если акцептором протонов, электронов является связанный кислород (входит в состав химических соединений, например нитратов, сульфатов) или органическое, вещество - продукт неполной биодеструкции субстрата (исходных питательных веществ, метаболитов), хемотрофы являются анаэробами.

Способ существования прокариот определяется с учетом указанных особенностей и представлен в табл.6.

### 9.3. Общие понятия об обмене веществ

Все микроорганизмы получают энергию и питательные вещества в результате обмена веществ (метаболизма). Метаболизм - это последовательность различных превращений, которым подвергаются вещества внутри клетки. Из внешней среды клетка поглощает питательные вещества всей поверхностью. Питательные вещества при этом обязательно должны находиться в растворенном виде и размеры молекул питательных веществ должны быть значительно меньше самой клетки, ионы и небольшого размера молекулы беспрепятственно поступают в клетку. Макромолекулы иногда имеют размер больше, чем сама клетка и для поступления в клетку они должны подвергаться расщеплению, гидролизу, это самопроизвольный процесс.

Таблица 6

Способы существования прокариот - хемотрофов.

Источник энергии	Донор электронов (восстановитель)	Источник углерода	Способ существования	Представители
окислительно-восстановительные реакции	Неорганические вещества ( $H_2$ ; $H_2S$ ; $NH_3$ ; $Fe^{2+}$ )	$CO_2$	Хемолитоавтотрофия	нитрификаторы, тионовые, водородные, железобактерии
	Органические вещества (белки, углеводы и т.д.)	С органический $CO_2$	хемолитогетеротрофия	
		С органический	хемоорганавтотрофия	метанообразующие, водородные бактерии факультативные метилотрофы
			хемоорганогетеротрофия	большинство прокариот

Однако, если вещество трудно растворимое то процесс гидролиза может быть длительным. Ускорение процесса достигается с помощью катализатора. Клетка синтезирует эти катализаторы - экзоферменты и они поступают во внешнюю среду. Схематично действие ферментов показано на рис. 32.

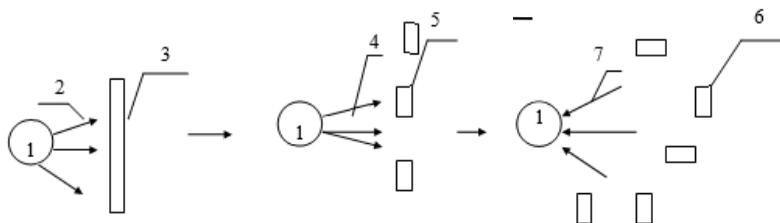


Рис. 32. Схема действия экзоферментов: 1 - бактериальная клетка; 2 - фермент целлюлаза, катализирующий гидролиз целлюлозы 3 в целлобиозу 5; 4 - экзофермент целлобиаза, катализирующий гидролиз целлобиозы в глюкозу 6, поступающую в клетку под действием механизма пассивного переноса или транспортируемая экзоферментом трансферазой - 7.

Гидролиз белка под действием экзоферментов до органических кислот и аминокислот можно представить следующим образом:  $\text{RCO} - \text{NHR} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{E} \text{R} - \text{COOH} + \text{H}_2\text{N R}$

В бактериальных клетках продукты ферментативного гидролиза подвергаются превращениям через ряд последовательных ферментативных реакций. Эти реакции внутриклеточной трансформации веществ получили название путей обмена или метаболических путей. В целях упрощения метаболические пути делят на две ветви - энергетическая (деструкция субстрата) и синтетическая (конструирование клеточного вещества). Процессы деструкции идут с выделением энергии, а процессы синтеза - с её потреблением. В клетке питательные вещества расщепляются на небольшие фрагменты. Этот процесс называется деструкция, распад или катаболизм., а затем они превращаются в ряд органических кислот и фосфорных эфиров - это промежуточный обмен, амфиболизм. Эти два этапа идут с выделением энергии. Из полученных в процессе амфиболизма разнообразных низкомолекулярных соединений синтезируются основные структурные компоненты, называемые строительными блоками клетки, это аминокислоты, фосфаты сахаров, органические кислоты и прочие метаболиты. Из этих строительных блоков формируются полимерные макромолекулы - нуклеиновые кислоты, белки, запасные вещества, компоненты клеточной стенки и т. д., то есть те молекулы которые и составляют вещество клетки. Этап синтеза идет с потреблением энергии и называется анаболизмом.. Схематично процессы метаболизма представлены на рис. 33.

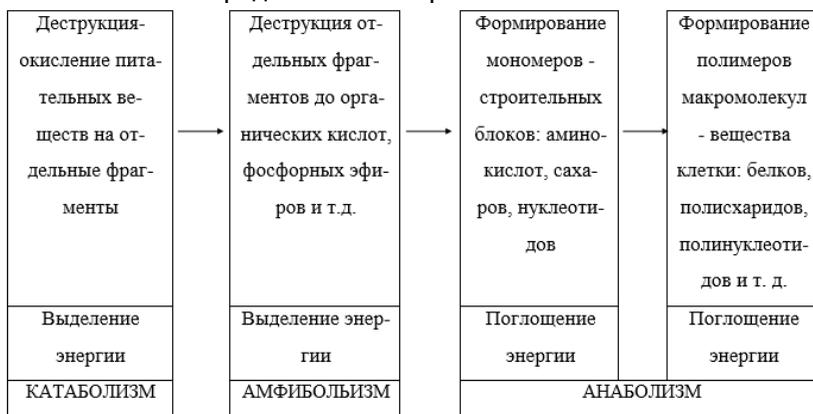


Рис. 33. Схема метаболизма

Все процессы трансформации метаболитов внутри клетки катализируются внутриклеточными ферментами- эндоферментами.

## 9.4 Ферменты. Свойства ферментов

Все живые организмы используют катализаторы белковой природы. Название "ферменты" происходит от латинского "fermentum" - закваска. Ферменты представляют собой белки. Катализируемая ферментом реакция начинается со связывания метаболита, (т.е. субстрата) с ферментным белком. В связывании и последующей передачи отдельных фрагментов субстрата - метильных групп, аминогрупп, водорода и т.п. - участвуют наряду с ферментами некоторые низкомолекулярные органические соединения, так называемые коферменты и простетические группы. Вещества, которые на белке присоединяют фрагмент субстрата, а затем отделяются, чтобы передать этот фрагмент на другом ферментном белке второму соединению, называются коферментами (переносчиками) Низкомолекулярные соединения прочно связанные с ферментом и не отделяющиеся от него во время присоединения и передачи фрагментов субстрата, называются простетическими группами ферментов.

Ферменты обладают специфическими (относительно неорганических катализаторов) свойствами:

1. Ферменты ускоряют химические реакции, действуя в десятки и сотни тысяч раз быстрее, чем неорганические катализаторы. Например, константа скорости разложения пероксида водорода ( $H_2O_2$ ) катализируемая ионами двухвалентного железа, равна 56, константа скорости этой же реакции катализируемой ферментом составляет  $3.5 \cdot 10^7$ ; константа скорости разложения мочевины под действием кислоты составляет  $7.6 \cdot 10^{-6}$ , а константа скорости ферментативного разложения -  $5 \cdot 10^7$ . Действие ферментов связано с интенсивным понижением энергии активации. Так при разложении пероксида водорода ионов железа энергия активации составляет 46 кДж/моль, а при ферментативном разложении катализаторе - 7 кДж/моль.

Химическое превращение метаболита на ферменте происходит при обычной температуре. Таким образом ферменты обеспечивают протекание тех реакций, которые без них могли бы происходить только при очень высоких температурах, невозможных для живых организмов. Например химическое окисление азота аммиака до свободного азота протекает при температуре 600 - 700 °С.

2. Ферменты характеризуются определенной субстратной специфичностью (взаимодействуют только с одним метаболитом и продуктом его превращения) и определенной специфичностью действия (катализируют лишь одно из многих различных превращений, которым может подвергаться данный метаболит). Распознавание субстрата ферментом происходит в процессе связывания. Связывание осуществляется в совершенно определенном участке молекулы фермента, так называемом каталитическом центре. Стерические свойства субстрата (конфигурация) и распределение зарядов в его молекуле служат теми признаками, по которым субстрат распознаётся ферментом. Субстрат и фермент подходят друг к другу как части мозаичной фигуры или как ключ к замку (рис. 34).



Рис.34. Связывание субстрата ферментом (гипотеза “ключа и замка”)

Крайне важным свойством некоторых ферментов является изменчивость их каталитической активности, способная подчиняться регуляции. Эта регуляция - одно из возможных объяснений полной согласованности всех метаболических превращений.

Такие ферменты распознают не только субстратный метаболит (при помощи каталитического центра), но и (при помощи другого центра) конечный продукт данного пути биосинтеза. У этих ферментов имеется второй центр связывания - регуляторный центр. Каталитическая активность фермента регулируется эффекторами. Повышается - положительными эффекторами, понижается - отрицательными. К положительным можно отнести метаболиты, с которыми вступают во взаимодействие конечные продукты данной реакции, к отрицательным - конечные продукты ферментативного превращения. Таким образом концентрация метаболитов, действующих как эффекторы, определяет активность ферментов, а тем самым и скорость превращений. Эффекторы по своей сути не имеют ничего общего с субстратами ферментов. Они стерически отличны от субстратов. Поэтому говорят об аллостерических эффекторах, и центр, ответственный за регуляцию, называют аллостерическим центром фермента (рис.35).



Рис. 35. Связывание эффектора аллостерическим ферментом

## 9.5 Рост популяции в статической питательной среде

Рост микроорганизмов в статической среде выражается кинетическими кривыми роста (рис. 36). В общем случае наблюдают популяцию - не отдельный вид, а сообщество микроорганизмов.

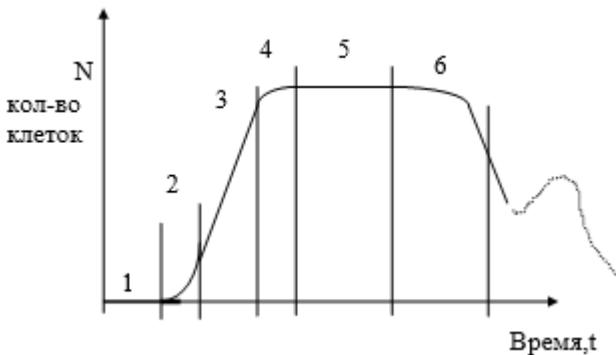


Рис. 36. Кинетическая кривая роста микроорганизмов в статической среде.

1. Начальная фаза (лаг-фаза) охватывает промежуток времени между инокуляцией и достижением максимальной скорости роста. Продолжительность этой фазы зависит от того насколько пригодна питательная среда для данной популяции микроорганизмов, а также от возраста инокулята.

2. Экспоненциальная фаза роста - характеризуется достаточностью питательных веществ в среде и малой концентрацией продуктов метаболизма. Эта фаза характеризуется постоянной максимальной скоростью деления клеток.

3. В замкнутой системе экспоненциальная фаза не может развиваться неограниченно и она переходит в фазу линейного роста или логарифмическую фазу, характеризующуюся линейным - равномерным во времени ростом культуры.. В логарифмической

фазе происходит постепенное накопление продуктов метаболизма (шлаков).

4. Фаза линейного роста сменяется непродолжительным периодом, в течении которого скорость роста культуры снижается. Это фаза замедления роста. в этой фазе сказываются влияние накопления шлаков, которые ингибируют рост клеток.

5. Рост культуры переходит в продолжительную устойчивую, так называемую стационарную фазу. Субстрат постепенно истощается, продукты метаболизма накапливаются, что еще больше усиливает ингибирование роста клеток и количество вновь появившихся клеток становится равным количеству отмирающих. На этой фазе начинается лизис клеток (лизис - это ферментативный гидролиз отмирающих клеток).

6. Если система полностью истощается по субстрату или накопление шлаков становится значительным и лимитирующим рост клеток, то рост прекращается и начинает преобладать процесс отмирания, сопровождающийся, как правило полным лизисом. Эту фазу называют фазой отмирания. При лизисе клеток в системе появляется некоторое количество питательных веществ и более устойчивые организмы их используют, поэтому даже в фазе отмирания бактериальной культуры возможен некоторый рост клеток, показанный на рис. 3б пунктиром, далее накопление продуктов метаболизма окончательно подавляет рост клеток и наступает полный лизис, что возможно так как экзоферменты погибших клеток, являясь химическими веществами продолжают свое действие ( в некоторой зарубежной литературе этот эффект получил название посмертной активности клеток).

## 9.6 Параметры кривой роста

Технологов при выборе схемы очистки прежде всего интересуют 4 показателя:

1. Скорость роста микроорганизмов, т.е. увеличение (удвоение) клеток за определенный промежуток времени, обозначается :  $\mu$  ,  $1/t$ ;

2. Прирост биомассы или экономический коэффициент ( количество биомассы полученной с одного грамма субстрата) -  $y$  , г биомассы/г субстрата;

3. Скорость окисления (биodeградации) субстрата -  $\rho$ , размерность,  $\text{мг}_{\text{субстр}}/\text{г}_{\text{ила}} \cdot \text{ч}$

4. Продолжительность индукционного периода или продолжительность лагфазы.

Рассмотрим подробнее каждый показатель.

Скорость роста микроорганизмов

На основании экспериментальных данных установлено, что изменение числа клеток  $N$  во времени связано с исходным количеством этих клеток,

$$-\frac{dN}{dt} = \mu N,$$

где  $\mu$  - коэффициент пропорциональности, названный удельной скоростью роста микроорганизмов.

$$\mu = \frac{dN}{Ndt},$$

если вместо числа клеток использовать величину

концентрации биомассы (биомасса по сухому веществу, в г на литр бактериальной культуры), то можно записать

$$\mu = \frac{x_1 - x_0}{x_1(t_1 - t_0)}, \text{ 1/ t}$$

где :  $x_0$  и  $x_1$ - концентрация микроорганизмов в начале эксперимента и в конце соответственно, г/дм<sup>3</sup>;  $t_0$  ,  $t_1$  - время начала и окончания эксперимента

Величина обратная удельной скорости роста, носит название возраста биомассы  $\theta$ ,

$\theta = 1/\mu$  и имеет размерность времени, например сут., час и т.д.

Скорость роста микроорганизмов в реальных условиях практически не бывает максимальной, поскольку на процесс и скорость роста бактериальных клеток оказывают влияние условия внешней среды: температура, рН, концентрация субстрата и т.д. Скорость роста микроорганизмов в каждом конкретном случае определяется согласно уравнению:

$$\mu = \frac{\mu_{\max} S_1}{S_1 + K_s}, \text{ 1/ t,}$$

где :  $\mu_{\max}$  - максимальная скорость роста микроорганизмов, 1/ t ;  $S_1$  - концентрация субстрата в ферментере (аппарате для культивирования микроорганизмов), мг/ дм<sup>3</sup>;  $K_s$  - константа средства к субстрату, принимается равной концентрации субстрата при которой скорость роста  $\mu = 0.5\mu_{\max}$  .( определяется экспериментально или по данным справочной литературы).

Экономический коэффициент выхода биомассы по субстрату Экономический коэффициент , $y$  определяет какое количество биомассы образовалось при снижении концентрации субстрата ( по БПК) от начальной величины до конечной:

$y = \Delta x / \Delta S = (x_1 - x_0) / (S_0 - S_1)$ , выражается в г биомассы отнесенных к г окисленного субстрата, г/г.

Скорость потребления субстрата

Скорость потребления субстрата  $\rho$  - это изменение концентрации субстрата в единицу времени, отнесенное к концентрации

биомассы: 
$$\rho = \frac{S_1 - S_0}{x_1 \cdot \Delta t} = \frac{\Delta S}{x_1 \cdot \Delta t} = \frac{\Delta x}{y x_1 \Delta t} = \frac{\mu}{y}, \text{ г/г}\cdot\text{ч}.$$

Продолжительность индукционного периода

Ляг-фаза позволяет судить о свойствах микроорганизмов (скорости синтеза новых ферментов и пр.) или о пригодности донной питательной среды данному сообществу (или виду) микроорганизмов, определяется как промежуток между моментом времени в который популяция достигает определенной плотности  $N$  и моментом времени в который она могла бы достигнуть той же плотности, если бы сразу после внесения культуры в питательную среду начался бы экспоненциальный или логарифмический рост культуры (рис 37).

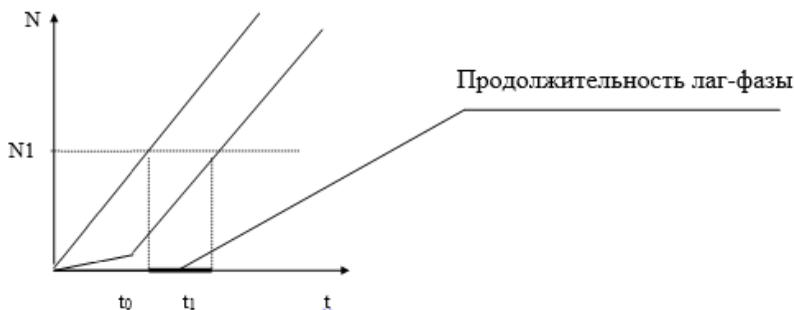


Рис. 37. Графическое определение продолжительности ляг-фазы.

## 9.7 Проточное культивирование микроорганизмов

В стационарных условиях, как было отмечено, рост бактериальных клеток со временем понижается в результате его подавления продуктами обмена веществ и истощением питательного субстрата, поэтому этот метод не рационально применять в практике водоочистки. Его используют в предварительных лабораторных исследованиях для определения скорости окисления субстрата в разных фазах роста популяции, что позволит подобрать оптимальный режим очистки сточных вод. В практике водоочистки применяется проточное культивирование микроорганиз-

мов, то есть постоянно подается субстрат и отводятся продукты метаболизма. В общем случае проточное культивирование может осуществляться в процессе полного вытеснения ( биореакторы - вытеснители) и в процессе полного смешения ( биореакторы - смесители или хемостаты).

Идеальный вытеснитель - это биореактор в который питательный субстрат и бактериальную массу подают сосредоточенно в начало сооружения. При очистке сточных вод питательным субстратом для микроорганизмов служат исходные сточные воды, совокупность микроорганизмов, формирующих бактериальную массу в данном случае принято называть активным илом. В вытеснителе происходит распределение активного ила в объеме сточных вод, образуется иловая смесь, которая отводится также централизованно в конце сооружения. Движение иловой смеси вдоль сооружения осуществляется за счет вытеснения предыдущих порций иловой смеси вновь поступившей. В вытеснителях концентрация питательных веществ снижается по длине сооружения, в результате потребления их бактериальными клетками, при этом концентрация биомассы повышается за счет прироста бактериальных клеток. Скорость потребления субстрата (скорость окисления загрязняющих веществ) также изменяется - она понижается по длине сооружения, так как в его начале преобладают вещества легко окисляемые бактериями в результате биохимических реакций, катализируемых ферментами, по мере движения иловой смеси вдоль сооружения доминирующей компонентой загрязняющих веществ становятся трудноокисляемые органические вещества. Характер изменения концентрации субстрата, бактериальной массы и скорости окисления представлен на рис. 38.

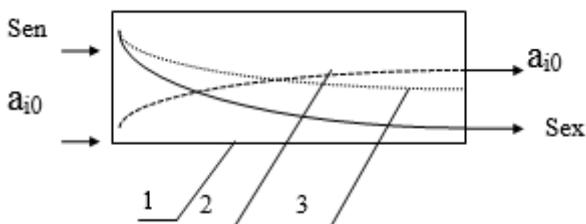


Рис 38. Характер изменения концентрации субстрата  $S$  (кривая 1), концентрации активного ила  $a$  (кривая 2), скорости окисления субстрата  $\rho$  (кривая 3).

В хемостате - реакторе идеального смешения ввод и выпуск субстрата и бактериальной массы производится равномерно по длине сооружения. Полное смешение в них сточных вод с ак-

тивным илом обеспечивает выравнивание концентраций активного ила и скорости процесса биохимического окисления. Характер изменения параметров процесса биоокисления приведен на рис. 39.

Расход воды  $Q$  ( $\text{м}^3/\text{сут}$ ), отнесенный к объему биореактора  $V$  ( $\text{м}^3$ ) называют скоростью разбавления или коэффициентом разбавления  $D$ :  $D = Q/V$ ,  $[1/t]$ . Величина обратная скорости разбавления представляет собой возраст ила -  $\Theta$ , имеет размерность времени, наиболее часто выражается в "сутках".

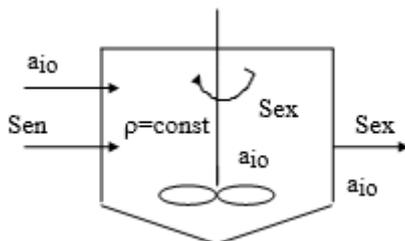


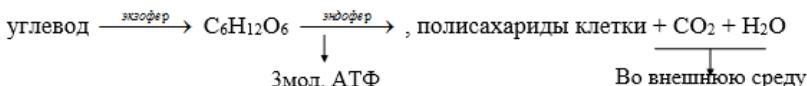
Рис. 39. Характер изменения параметров биоокисления в реакторе смесителе

Расход воды  $Q$  ( $\text{м}^3/\text{сут}$ ), отнесенный к объему биореактора  $V$  ( $\text{м}^3$ ) называют скоростью разбавления или коэффициентом разбавления  $D$ :  $D = Q/V$ ,  $[1/t]$ . Величина обратная скорости разбавления представляет собой возраст ила -  $\Theta$ , имеет размерность времени, наиболее часто выражается в "сутках". Скорость разбавления  $D$  определяет снижение концентрации ила в биореакторе за счет его удаления, т. е.  $-da_i/dt = D a_i$ , увеличение концентрации ила во времени за счет его прироста определяется скоростью его роста:  $da_i/dt = \mu a_i$ . Чтобы концентрация биомассы оставалась постоянной в сооружении должно выполняться условие: количество ила, удаленного из сооружения должно быть равно количеству прирастающего,  $D = \mu$ . Если  $D > \mu$  происходит вынос биомассы, если  $D < \mu$  происходит накопление биомассы, причем количество прирастающей биомассы:  $da_i/dt = (\mu - D) a_i$ . В установившихся условиях ( $\mu = D$ ), задаваясь скоростью протока биомассы, можно определить концентрацию субстрата (концентрацию остаточных загрязнений) в биореакторе.  $D = \mu_{\max} S_{ex}/(K_s + S_{ex}) \Rightarrow S_{ex} = DK_s/(\mu_{\max} - D)$ .

## 9.8 Роль микроорганизмов в трансформации органических веществ в процессе очистки сточных вод

### 9.8.1. Трансформация углеводов

Углеводы являются энергетическим и питательным субстратом для микроорганизмов и в аэробных и в анаэробных условиях. В аэробных условиях сложные углеводы (полисахариды) вне клетки подвергаются гидролизу, этот процесс катализируется специфическими экзоферментами. В процессе гидролиза полисахариды расщепляются до глюкозы, которая под действием ферментов - трансфераз ( или в результате пассивной диффузии) поступает в клетку, где подвергается дальнейшему окислению, в результате этого процесса выделяется энергия и запасается в форме АТФ, продуктами окисления являются углекислый газ и вода, которые выводятся из клетки во внешнюю среду. Кроме этого бактериальная клетка использует молекулы глюкозы в качестве "строительных блоков", молекул полисахаридов клетки. Процесс биодegradации углеводов в аэробных условиях можно представить в виде схемы:



Брожение ( биоокисление углеводов в анаэробных условиях)

К брожению в строгом смысле слова относят те процессы получения энергии, при которых отщепляемый от субстрата водород в конечном счете переносится на органические акцепторы. Кислород в процессах брожения не участвует, по словам Пастера брожение это жизнь без кислорода. Сбраживанию подвергаются в основном углеводы, но многие бактерии способны сбраживать различные органические кислоты, аминокислоты и др. Гидролиз полисахаридов до моносахаров осуществляется вне клетки, катализируемый экзоферментами, моносахара в клетке подвергаются трансформации, биохимические реакции ускоряются под действием эндоферментов. Брожение осуществляется микроорганизмами в анаэробных условиях, при этом биодegradация углеводов происходит не до продуктов полного биоокисления - углекислого газа и воды ( как в аэробных условиях), а до органических соединений, которые и выделяются во внешнюю среду, накапливаясь в ней. Причем каждый вид микроорганизмов, согласно своему ферментативному составу, окисляет углеводы до конкретных органических веществ. В зависимости от преобладающих или особенно характерных выделяемых продуктов разли-

чают: спиртовое, молочнокислое, пропионовокислое, муравьинокислое, маслянокислое и уксуснокислое брожения, а также брожение приводящее к образованию метана. Например в результате окисление углеводов дрожжами образуется спирт, поэтому этот вид брожения получил название спиртового:

Полисахариды  $\xrightarrow{\text{экзоферменты}}$   $\xrightarrow{\text{эндоферменты}}$   $C_6H_{12}O_6$   
 $2CH_3CH_2OH + 2CO_2$ . Спиртовое брожение осуществляется в кислой среде (  $pH \approx 6$  ), дрожжи устойчивы при высокой концентрации сахара (около 76 %), но концентрация спирта должна быть не больше 17%. Спиртовое брожение имеет место при очистке высококонцентрированных сточных вод (сточные воды сахарных заводов, дрожжевых, гидролизных, и т.д.). При окислении глюкозы, лактозы, яблочной кислоты пропионовокислыми бактериями образуется пропионовая кислота. Этот вид бактерий в природной воде не встречается, его используют при изготовлении твердых сортов сыров, встречается в рубце и кишечнике жвачных животных. Молочнокислое брожение осуществляется молочнокислыми микроорганизмами, которые присутствуют в молоке, в кишечнике человека и животных, на овощах. Молочнокислое брожение используется в молочной промышленности, при квашении капусты. В зависимости от того какие продукты получаются при сбраживании глюкозы молочнокислыми бактериями - только молочная кислота или также и другие продукты и  $CO_2$ , - молочнокислое брожение принято подразделять на гомоферментативное и гетероферментативное



При маслянокислом брожении конечный продукт биодegradации углеводов - масляная кислота. Бактерии осуществляющие этот вид брожения обитают в сточных водах, водоемах, навозе, почве. Возбудители маслянокислого брожения - строгие анаэробы, маслянокислое брожение подразделяют на истинно маслянокислое, ацетонобутиловое, брожение пектиновых веществ. Маслянокислое брожение осуществляется по уравнению:

полисахариды  $\xrightarrow{\text{экзоферменты}}$   $\xrightarrow{\text{эндоферменты}}$   $4C_6H_{12}O_6$   
 $3CH_3CH_2CH_2COOH + CH_3COOH + 8CO_2 + 8H_2O$ . При истинно маслянокислом брожении кроме масляной кислоты образуется уксусная, при значении  $pH$  менее 5,5, вместо уксусной кислоты образуются бутиловый спирт и ацетон. Пектиновые вещества ( меж-

клеточные, содержатся в любом растительном материале, не растворимые в воде, способные к набуханию) сбраживаются по уравнению:



Метановое брожение, осуществляют метанобразующие бактерии, облигатные анаэробы. Метанобразующие бактерии обитают в болотах, осадках, образующихся в процессе очистки сточных вод. В качестве источника углерода метанобразующие микроорганизмы используют спирты, различные органические кислоты: уксусную, молочную, масляную и пр., разлагать сложные органические соединения они не могут, то есть метановое брожение является заключительным этапом предшествующих видов брожения: сначала другие бродящие организмы сбраживают углеводы до жирных кислот, спиртов,  $\text{CO}_2$  и молекулярного водорода (эта фаза брожения осуществляется при  $\text{pH} < 6$ , ее называют фазой кислого брожения или первой фазой), а уже затем эти продукты брожения перерабатываются метанобразующими бактериями, метановое брожение осуществляется при  $\text{pH} > 7$ , называется щелочной или второй фазой брожения. Метанобразующие бактерии разлагают органические кислоты и спирт до метана и  $\text{CO}_2$ :  $\text{CH}_3\text{COOH} \xrightarrow{E} \text{CH}_4 + \text{CO}_2$ . Время генерации кислой фазы брожения 5 - 12 часов, метанобразующей - щелочной - 7-10 суток. Метанобразующие микроорганизмы могут сбраживать кислоты и спирты в мезофильных условиях (температура брожения -  $+38^\circ\text{C}$ ) и термофильных условиях (температура брожения более  $+50^\circ\text{C}$ ). При термофильном сбраживании погибают патогенные микроорганизмы, поэтому метановое брожение наиболее часто используют для разложения осадка сточных вод. На очистных сооружениях осуществляют либо только кислую фазу брожения, при очистке высококонцентрированных сточных вод, перед подачей в сооружения аэробной биодегградации загрязняющих веществ, либо обе фазы, при сбраживании осадка в анаэробном реакторе, называемом "метантенк".

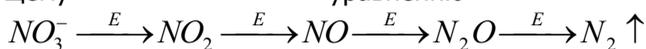
### 9.8.2. Трансформация органических и неорганических соединений азота

К органическим соединениям азота относят белки, аминокислоты, мочевины. В сточных водах белки содержатся в значительных концентрациях. Белки разлагаются хемоорганогетеротрофами и служат для этих микроорганизмов источником азота и углерода для биосинтеза клеточного вещества, а также источником энергии. Расщепление белков может происходить в аэробных и в анаэробных условиях. Разложение белков начинается вне

клетки, с гидролиза белка (продукт гидролиза - пептон). Процесс гидролиза ускоряется под действием экзоферментов. Пептон при помощи экзоферментов трансфераз проникает в клетку где окисляется до фрагментов аминокислот, используемых клеткой в качестве "строительных блоков", до аммиака, углекислого газа и воды, внутриклеточные процессы катализируются эндоферментами. Биоразложение аминокислот до аммиака, выводимого во внешнюю среду называется аммонификацией (полезно помнить, что при значении pH менее 9 в воде преобладает азот в форме аммония, а не аммиака). Таким образом при разложении белков в системе наблюдается повышение концентрации азота аммонийного. Азот аммонийный накапливается так же в очищаемой воде в результате разложения микроорганизмами мочевины,  $CO(NH_2)_2$  (продукта разложения белка в организме человека и животных)

$CO(NH_2)_2 \longrightarrow NH_4^+$ . Азот аммонийный, в свою очередь является субстратным компонентом для аэробных микроорганизмов-хемолитоавтотрофов, которые в качестве донора протонов используют азот аммонийных солей. Процесс трансформации азота аммонийного осуществляется микроорганизмами нитрификаторами, а сам процесс трансформации называют нитрификацией. Микроорганизмы нитрификаторы подразделяют на nitrosomonas и nitrobacter, первые трансформируют азот аммонийный в азот нитритный:  $NH_4^+ \xrightarrow{E} NO_2^-$ , а вторые в процессе своего метаболизма переводят азот нитритов в азот нитратов:

$NH_2 \xrightarrow{E} NO_3^-$ . Для осуществления процесса нитрификации необходимы следующие условия: наличие азота аммонийного; наличие растворенного кислорода (не менее  $1\text{мг/дм}^3$ ); наличие  $CO_2$ . Нитрификация осуществляется после процесса аммонификации, так как в результате этого процесса в среде накапливаются  $NH_4^+$  и  $CO_2$ . Оптимальные условия для нитрификации: значение pH в интервале 7.5 - 8.5; температура - 20-25 °C; нагрузка на ил в системе по органическому веществу не должна превышать 0.05-0.2 кг БПК/кг ила ( при первом значении протекает полная нитрификация, при втором частичная). Азот нитратов в процессе своего метаболизма используют факультативные анаэробы хемоорганогетеротрофы - денитрификаторы. Процесс трансформации азота нитратов в газообразные формы азота называется денитрификацией. Денитрификация осуществляется согласно следующему уравнению реакции:



Денитрификаторы в качестве доноров электронов, протонов используют органические вещества, а в качестве акцепторов связанный кислород, то есть кислород входящий в состав нитратов, при этом кислород связывается водородом с образованием воды, а азот переходит в газообразные формы и перераспределяется между водой и атмосферой в соответствии с парциальным давлением азота. Осуществление процесса денитрификации возможно только при дефиците кислорода, так как денитрификаторы, являясь факультативными анаэробами, в присутствии достаточного количества растворенного кислорода, используют его в качестве акцептора протонов, то есть переключаются на дыхание. Для осуществления процесса денитрификации необходимы следующие условия : концентрация кислорода не более 0.5 - 2 мг/л; в системе должны присутствовать нитраты; наличие легко разлагаемой органики.

Часть круговорота азота в природе, охватывающую гидросферу и атмосферу можно представить схемой ( рис. 40):



Рис. 40. Схема трансформации азота в гидросфере

### 9.8.3. Трансформация соединений серы

При анаэробном разложении органических соединений содержащих серу, в окружающую среду поступает сероводород. Этот процесс носит название десульфурация. Большие количества сероводорода образуются десульфатирующими бактериями ( *Desulfobivrio*, *Desulfotomaculum*) в процессе сульфатного дыхания ( использование сульфата как конечного акцептора водорода при анаэробном дыхании):

$8 H^+ + SO_4^{2-} \rightarrow H_2S + 2H_2O + 2OH^-$ . Эти бактерии являются строгими анаэробами. В качестве доноров электронов (протонов) они используют главным образом органические кислоты, спирты и

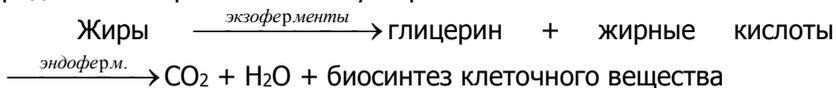
молекулярный водород. Органические субстраты окисляются ими не до конца, чаще всего конечным продуктом является уксусная кислота.. Сероводород в аэробных условиях неустойчив и либо превращается небиологическим путем в элементарную серу, либо окисляется сероокисляющими тиобактериями в сульфат:  $S^{2-} \xrightarrow{F} S^0$ ;  $SO_4^{2-}$ . Серу, необходимую для синтеза серосодержащих аминокислот, микроорганизмы получают в результате ассимиляционного восстановления сульфатов. Таким образом в природе осуществляется круговорот серы (рис. 41).



Рис. 41. Трансформация серы

#### 9.8.4. Трансформация жиров

Гидролиз жиров протекает в аэробных условиях до глицерина и жирных кислот, осуществляется вне клетки и ускоряется под действием специфических экзоферментов. Поступление продуктов гидролиза в клетку возможно при помощи ферментов трансфераз. Микроорганизмы используют жиры в качестве углеродного и энергетического субстрата.



В аэробных условиях окисление жиров микроорганизмами возможно на 98%. В анаэробных условиях кроме  $CO_2$  и  $H_2O$  во внешнюю среду поступают перегнойные кислоты. Кроме бактерий жиры активно разлагают актиномецеты и плесневые грибы.

### **9.8.5. трансформация углеводов**

Микроорганизмы окисляют такие сложные вещества как парафин, каучук, нефтепродукты и пр. Биодеструкции нефтепродукты подвергают в аэробных условиях, разложение идет до  $\text{CO}_2$ ;  $\text{H}_2\text{O}$ , а также в среде накапливаются органические кислоты продукты - неполного разложения, валерьяновая, уксусная, лимонная и прочее. Синтетические углеводороды очень трудно поддаются биодеструкции и накапливаются, загрязняя окружающую среду.

## 10. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МИКРООРГАНИЗМОВ В ПРОЦЕССЕ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

В широком наборе сооружений биологической очистки сточных вод от загрязняющих веществ используют по существу все известные особенности микроорганизмов. Существуют сооружения (или секции) в которых биоценозы развиваются в аэробных или анаэробных условиях, при термофильном или мезофильном режимах. Биоценозы могут быть представлены преимущественно гетеротрофными или автотрофными микроорганизмами. Таким образом любое сооружение для биологической очистки является своеобразной экологической системой со сложившимся биоценозом. В искусственных условиях есть возможность поддерживать оптимальные условия для жизнедеятельности микроорганизмов. Очистные сооружения делят на две большие группы - сооружения аэробной и анаэробной биодеструкции. Полезно помнить, что целесообразно использовать методы биологической очистки при соотношении БПК<sub>п</sub> : ХПК > 0,5.

### 10.1 Биологические процессы в аэробных очистных сооружениях

В аэробных очистных сооружениях биологическую очистку сточных вод осуществляют в присутствии кислорода - конечного акцептора протонов. Основными типами сооружений аэробной очистки являются биофильтры и аэротенки.

Биофильтры - это прямоугольные или круглые в плане сооружения, имеющие сплошные стены и два дна. Нижнее - сплошное, а верхнее решетчатое. Верхнее дно служит поддерживающим слоем для загрузочного материала, который может быть объемным - щебень, гравий (диаметр загрузочного материала до 5 см), либо плоскостным (например листы шифера). Различают биофильтры с естественной и искусственной аэрацией.

Сточные воды фильтруют через загрузочный материал, на нем постепенно адсорбируются органические вещества (загрязняющие) и микроорганизмы находящиеся в сточной воде. Образуется биоорганиноминеральный комплекс, в технологии биоочистки получивший название - биопленка. Один кг биомассы имеет поверхность около 4000 м<sup>2</sup>. Имобилизованные (прикрепленные) микроорганизмы адсорбируют субстрат из сточной воды, омывающей загрузочный материал и в процессе своего метаболизма окисляют загрязняющие вещества (субстрат). Продукты метаболизма поступают в очищаемую воду. В процессе метаболизма

микроорганизмов толщина биоорганоминерального комплекса увеличивается, часть микроорганизмов отмирает и утрачивает адсорбционные свойства, отмершие микроорганизмы, а также живые, смываемые потоком жидкости из тела биофильтра (при превышении некоторой критической толщины - 3 - 7 мм), поступают в очищаемую воду, в последствии в специальных сооружениях - отстойниках, биопленку декантируют и направляют частично на обезвоживание и утилизацию (или захоронение), а частично возвращается в биофильтр. При толщине пленки более 2-3 мм, в биофильтре существуют аэробные и анаэробные зоны (рис. 42).

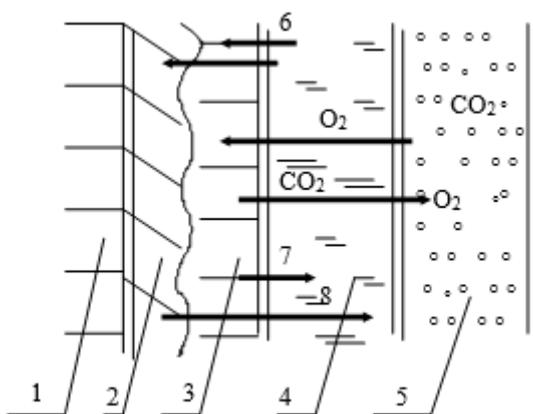


Рис. 42. Схема биодиструкции загрязняющих веществ биопленкой: 1 - загрузка; 2 - анаэробный слой биопленки; 3- аэробный слой биопленки; 4 - сточная жидкость; 5- воздушный слой; 6 - загрязняющие вещества (субстрат); 7- продукты метаболизма микроорганизмов аэробного слоя; 8 - продукты метаболизма микроорганизмов анаэробного слоя биопленки.

Видовой состав бактериальной биопленки включает бактерии, актиномецеты и простейшие, грибы, черви, низшие ракообразные присутствуют в незначительном количестве. Состав биопленки изменяется в зависимости от глубины биофильтров. В поверхностных слоях развиваются в основном грибы, нитчатые бактерии, молочнокислые, аммонифицирующие и жирорасщепляющие. В среднем слое - бактерии. Разрушающие органические кислоты, также аммонифицирующие, жирорасщепляющие. В нижних слоях преобладают нитрифицирующие микроорганизмы. В анаэробных слоях биопленки обнаруживаются денитрифицирующие микроорганизмы.

Эффективность работы биофильтров характеризуется их окислительной мощностью  $OM$  - количеством загрязнений  $\Gamma_{БПК}$  (г),

удаляемых одним граммом биопленки  $\Gamma_{\text{биопленки}}$  : 
$$OM = \frac{\Gamma_{БПК}}{\Gamma_{\text{биопленка}}},$$

г/г. Окислительная мощность может выражаться количеством загрязнений, удаляемых  $1\text{ м}^3$  загрузочного материала  $W$ , или  $1\text{ м}^2$  загрузочного материала (для плоскостной загрузки)  $S$ . Расчет биофильтров следует производить согласно СНиП 2.04.03-85 п.п 6.128 - 6.139.

Аэротенки - железобетонные резервуары с различными внутренними устройствами (перегородки), в аэротенках совокупность микроорганизмов - активный ил, находится во взвешенном состоянии - в объеме очищаемой сточной жидкости. Взвешенное состояние поддерживается за счет различных перемешивающих механических устройств или пузырьками воздуха, вводимого в аэротенк для создания аэробных (окислительных) условий. В последнем случае количество вводимого воздуха должно быть рассчитано с учетом необходимой интенсивности перемешивания активного ила. Процесс очистки сточных вод осуществляется комплексом живых организмов, относящихся к различным систематическим группам. В нем в основном принимают участие бактерии, актиномецеты и простейшие, водоросли и насекомые, как правило, не встречаются, а грибы, и низшие ракообразные присутствуют в незначительном количестве. Ведущая роль в процессах деструкции органических веществ сточных вод принадлежит бактериям. Постоянным обитателям - простейшим, отводится второстепенная роль, тем не менее их нельзя игнорировать, так как только бактериальный ил не способен обеспечить высокую степень очистки. Объясняют это главным образом тем, что в отсутствие простейших наблюдается интенсивное развитие бактерий. Плотность тела бактерий близка к единице, и поэтому при декантации активного ила во вторичных отстойниках, бактерии образуют не оседающую органическую взвесь, которая вместе с очищенной водой попадает в водоемы, вызывая вторичные загрязнения. Роль простейших двоякая: - обеспечение санитарного эффекта путем поедания бактериальной микрофлоры (а значит и обновления бактериальной биомассы и ускорения процессов трансформации веществ), - показательная функция. Простейшие более, чем бактерии чувствительны к неблагоприятным условиям окружающей среды, поэтому все изменения технологического режима сказываются прежде всего на составе и численности простейших: при

удовлетворительной очистке наблюдается разнообразие простейших при их относительно невысокой биомассе, при ухудшении условий существования (слабая токсичность, недостаток аэрации) сокращается число видов простейших, но при этом увеличивается их биомасса. В случае крайне неблагоприятных условий, простейшие исчезают (что приводит к росту числа бактерий). Таким образом увеличение численности бактерий может свидетельствовать не только об интенсивности очистки, но и быть показателем некоторой токсичности сточных вод (при отсутствии простейших). Гибель микрофлоры наблюдается вследствие высокой токсичности. Простейшие также участвуют и в процессе деструкции органических веществ, и они занимают свое особое место в трофической цепи трансформации органического субстрата в аэротенке. В природных условиях различают трофический уровень организмов, синтезирующих органическое вещество - продуцентов (1 трофический уровень), и трофический уровень организмов, использующих готовое органическое вещество - консументов, (2 трофический уровень- фитофаги, хищные организмы, питающиеся фитофагами - 3). При переходе от одного трофического уровня к другому, величина биомассы и энергии снижается, так как часть ее расходуется в процессах метаболизма. В аэротенке продуценты отсутствуют и за 1 трофический уровень можно принять органические вещества, содержащиеся в сточной воде. 2 трофический уровень составляют бактерии, грибы и жгутиковые, питающиеся сапрофитно (мертвой органикой). Простейшие, обладающие голозойным типом питания, относятся одновременно и ко второму уровню, так как потребляют взвешенные вещества, поступающие со сточной жидкостью и к 3 уровню, так как они питаются бактериями. Хищные инфузории, черви и членистоногие, иногда присутствующие в аэротенке можно отнести и к 3 и одновременно к 4 уровням, так как они питаются и бактериями и простейшими. Соотношение организмов трофических уровней определяется технологическим режимом: при высокой нагрузке на ил преобладают организмы второго трофического уровня, при низких нагрузках, доля организмов 3 и 4 уровней повышается.

Экономический коэффициент  $U$  изменяется в зависимости от вида субстрата, наличия биогенных элементов, абиотических факторов, в среднем гетеротрофные микроорганизмы при росте на глюкозе имеют экономический коэффициент 0,2 - 0,5. Например дрожжи *Candida tropicalis* на полноценной среде при температуре 36 °C показали экономический коэффициент - 0,67, а в от-

сутствие источника азота - 0,2. Очень низкий экономический коэффициент у литотрофных микроорганизмов - он составляет менее 0,1. В любом случае  $U$  всегда меньше 1, так как часть усвоенной пищи непременно расходуется в процессе метаболизма. Организмы последующих трофических уровней используют в качестве пищи биомассу организмов предыдущего трофического уровня. Количество органического вещества в системе удобно оценивать количеством заключенной в нем энергии, количество энергии может быть выражено в калориях, джоулях или мг кислорода, необходимого для полного окисления органических веществ до углекислого газа и воды. Эти величины взаимосвязаны: 1 мг  $O_2$  соответствует 3,4 калории или 17 джоулям. Специфика очистки сточных вод в аэротенках в отличие от подобного процесса в естественных условиях - водоемах связана со специфическими условиями культивирования микроорганизмов. В принципе стабильность в системе в целом зависит от видового разнообразия, так как в этом случае популяции способны дублировать функции друг друга. Видовой состав населения активного ила обычно во много раз беднее, чем состав природного водоема. Нередко вся микрофауна аэротенка представлена двумя - тремя видами, а количество трофических уровней не превышает 3. На очистных сооружениях активный ил из аэротенков попадает во вторичный отстойник, где аэрация отсутствует и происходит декантирование иловой массы. Таким образом условия существования активного ила изменяются не только во времени, но и в пространстве, в то время как в естественных водоемах они изменяются только во времени. Если очистка в аэротенке не полная и ил содержит сорбированные загрязнения, то вполне возможно, во вторичном отстойнике он будет испытывать недостаток кислорода. Таким образом, первая особенность экологической системы аэротенка - нестабильность условий. (в аэротенке-вытеснители нестабильность имеет место не только в отношении кислорода, но и в отношении питания).

Вторая особенность связана с искусственным поддержанием дозы ила в аэротенке. В естественных условиях величина биомассы определяется величиной естественного прироста, который в свою очередь зависит от концентрации лимитирующего фактора, в основном от содержания органического вещества в воде водоема, фосфора. В аэротенке концентрация активного ила повышается искусственно путем возвращения части активного ила из вторичного отстойника. При концентрации поступающих в аэротенк органических веществ -  $300 \text{ мг/дм}^3$ , максимальный прирост

биомассы при  $Y = 0,6$ , составит 180 мг/л, в то время как обычно доза ила в аэротенке при такой концентрации органического вещества поддерживается на уровне не менее 1,5 г/дм<sup>3</sup>, а обычно 2,5 - 3,5 г/дм<sup>3</sup>.

Нестабильность условий - неравномерное поступление сточных вод, различный газовый режим в аэротенке и во вторичном отстойнике приводят к тому, что в искусственных условиях в активном иле преобладают бактерии с широкой экологической валентностью, так называемые эврибионты. Наиболее приспособленными являются бактерии псевдомонады - именно они и преобладают среди бактериального населения активного ила, широкий набор ферментов позволяет им адаптироваться к различным питательным веществам. Наличие вторичного отстойника и принципа возврата активного ила в аэротенк играет селекционную роль в формировании сообщества бактерий, способных к агломерации и осаждению, поэтому среди бактерий активного ила преобладают формы со слизистой капсулой и другими приспособлениями, способствующими образованию хлопка. Повышенные дозы ила в аэротенке по сравнению с естественным приростом приводит к тому, что бактериальные клетки активного ила испытывают как правило голодание, это приводит к более полному усвоению поступающих питательных веществ. По данным Л.И. Гюнтер потребление загрязнений активным илом соответствует формуле:  $\rho = 795 \mu + 20,2 \text{ мг БПК}_5 \text{ г/ч}$ , если скорость роста = 0, то потребление загрязнений соответствует основному обмену веществ (поддержание жизненных функций), чем выше удельная скорость роста, чем больше прирост ила, тем интенсивнее деструкция органических загрязняющих веществ. При создании повышенной концентрации ила возрастает доля органических веществ, на поддержание основного обмена (так как при избытке биомассы снижается ее прирост), то есть падает на единицу бактериальной массы, однако увеличение биомассы в единице объема приводит к тому, что общее суммарное потребление загрязняющих веществ возрастает. Таким образом решаются две задачи - увеличение потребления загрязнений и снижение прироста ила. Однако при повышении дозы ила выше критической, условия его существования резко ухудшаются: снижается количество питательных веществ, ухудшаются условия массопередачи питательных веществ и кислорода, накапливаются продукты метаболизма, прирост ила все более сокращается, увеличивается время пребывания ила в системе - ил стареет, в нем растет число мертвых клеток, он теряет активность. В проточных системах, работающих на есте-

ственным приросте, снижение прироста биомассы будет идти до тех пор, пока удельная скорость роста культуры не станет равной скорости притока питательной среды, так осуществляется саморегуляция системы.. В аэротенке, саморегуляция также имеет место, она проявляется в изменении ферментативной активности клеток.

В процессе очистки сточных вод протекающем в аэротенке можно условно выделить четыре фазы. Первая фаза - фаза адсорбции органических загрязняющих веществ на поверхности хлопков активного ила. Эта фаза является наименее продолжительной и длится около 30 минут. Вторая фаза - фаза биодegradации легкоокисляемых органических соединений, например углеводов, на этой фазе микроорганизмы получают достаточное количество энергии, используемой в последствии в реакциях биосинтеза клеточного материалы. Процесс биоокисления органических веществ в период второй фазы может быть схематично представлен уравнением:

$$C_xH_yO_z + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O + \Delta H$$

( $\Delta H$  - выражение энергии, выделяемой в процессе окисления органических веществ). Продолжительность второй фазы составляет ориентировочно 1 час. В период второй фазы нитрификация как правило не наблюдается. На третьей фазе происходит биодegradация трудно окисляемой органики (белки, жиры и пр.). На этой стадии протекает активно биосинтез клеточного вещества, приводящий к увеличению общего количества биомассы (в технологии водоочистки этот процесс называют также процессом прироста активного ила). Вновь синтезируемое вещество определяется эмпирической формулой  $C_5H_7O_2N$ . Процесс биосинтеза схематично можно описать следующим уравнением:  $C_xH_yO_z + NH_3 + O_2 \longrightarrow C_5H_7O_2N + CO_2 + H_2O$ . Количество органического субстрата, переходящего в новые клетки составляет около 65%. Эта фаза является продолжительной и в зависимости от степени биоокисляемости органических загрязняющих веществ может продолжаться от 3 до 20 часов. Во время протекания этой фазы активно развивается и процесс нитрификации. Четвертая фаза - завершающая, фаза эндогенного дыхания ила. Эту фазу называют также фазой самоокисления клеточного вещества ила. Она наступает через 20 часов аэрации активного ила и заканчивается через 2 - 3 суток. Схематично процесс эндогенного дыхания можно выразить следующим уравнением:

$$C_5H_7O_2N + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O + NH_3 + \Delta H$$

Разделение процессов, протекающих в аэротенке на фазы носит доста-

точно условный характер, однако на их основе создаются различные системы и схемы очистки. Например контактно-стабилизационная, согласно которой активный ил сорбирует загрязняющие вещества, затем его отделяют и подают в стабилизатор активного ила, в котором протекают три остальные фазы. Первые две фазы используют в системах неполной биологической очистки (БПК очищенной воды составляет 15 - 20 мг  $O_2/дм^3$ ). Первые три фазы применяют в системах полной биологической очистки (БПК очищенной воды составляет 5 мг  $O_2/л дм^3$ ). Все четыре фазы характерны для систем продленной аэрации с полным окислением загрязняющих веществ и самоокислением клеточного вещества активного ила.

## 10.2 Биологические процессы в анаэробных очистных сооружениях

Анаэробные очистные сооружения применяют в технологиях очистки концентрированных сточных вод и обработки осадков. Аэробные сооружения не рационально использовать для очистки высококонцентрированных сточных вод, это во-первых связано с процессами ингибирования субстратом аэробных микроорганизмов, а во-вторых с высокими энергозатратами на аэрацию и поддержания активного ила во взвешенном состоянии. Градация концентрации загрязнений в сточных водах в анаэробной очистке совсем иная, чем в аэробной. В анаэробных реакторах могут обрабатываться без разбавления сточные воды и осадок с ХПК 70000 - 120000 мг/л. Сточные воды с ХПК менее 1 - 5 г/л относятся к категории относительно низкоконцентрированных, с ХПК 5 - 20 г/л - концентрированных, с ХПК более 20г/л - высококонцентрированных.

Исключить указанные недостатки аэробных технологий может предварительная анаэробная обработка сточных вод методом метанового брожения, которая, естественно, не требует затрат энергии на аэрацию и сопряжена с образованием ценного энергоносителя - метана. Кроме того прирост ила в анаэробных сооружениях не велик и составляет лишь 0,1 - 0,2 кг ила, в то время как в аэробных 0,5 - 0,8 кг на каждый кг органических загрязнений подвергшихся биодеструкции, и оцениваемых по величине БПК. Значительно более низкий прирост биомассы микроорганизмов в анаэробном процессе, обладающей хорошими водоотдающими свойствами, облегчает решение задачи ее обработки и утилизации.

Анаэробная очистка- процесс биодиструкции органических загрязнений сточных вод в отсутствии кислорода. Анаэробное брожение осуществляется тесно взаимодействующими функциональными группами микроорганизмов в бактериальной биомассе, по своим пищевым потребностям эти микроорганизмы разделяют на три обширные группы. Первая включает гидролитические бактерии, обычно называемые ацидогенными, так как они обеспечивают начальный гидролиз субстрата до низкомолекулярных органических кислот и других молекул малого размера. Вторая группа представляет собой гетероацидогенные, которые продуцируют уксусную кислоту и водород, а третья группа - метаногенные бактерии, которые продуцируют метан. Субстраты, содержащие серу и азот нитратов могут вызывать рост еще двух групп бактерий - сульфатредуцирующих и денитрификаторов. Гидролитические бактерии в процессе сбраживания продуцируют органические кислоты: уксусную, пропионовую, масляную, капроновую, муравьиную, молочную, янтарную; спирты и кетоны: метанол, этанол, изопропиловый спирт, бутанол, глицерин, ацетон; газы: водород, метан, диоксид углерода; витамины: рибофлавин, В<sub>12</sub>; ферменты: целлюлаза, алкогольгидрогеназа. Среднее время генерации 2 - 3 часа, на процесс неблагоприятно влияют низкие значения pH и E<sub>h</sub>.

Гетероацетогенные осуществляют конверсию жирных кислот - пропионовой, масляной и др. в уксусную кислоту:  $C_2H_5COOH + 2H_2O \rightarrow CH_3COOH + CO_2 + 3H_2$ ;

$C_3H_7COOH + 2H_2O \rightarrow 2CH_3COOH + 2H_2$ ; Для биоконверсии жирных кислот гетероацетогенными бактериями необходимо низкое давление водорода, это объясняет почему они успешно растут только при совместном культивировании с утилизирующими водород метаногенными бактериями. Метаногенные бактерии - это трофическая группа определяется на основе специфических субстратов, используемых для образования метана. Можно выделить хемолитотрофы, использующие в качестве донора электронов неорганические соединения:  $CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$ ; перерабатывающих уксусную и муравьиную кислоту:  $CH_3COOH \rightarrow CH_4 + C_2O$ . Теоретически вычисленный коэффициент прироста биомассы представлен в табл. 7.

Таблица 7  
Коэффициент прироста биомассы

Субстрат	Коэффициент выхода кг/кг для бактерий		
	ацидогенные	метаногенные	смешанная культура
Водород	-	1,04	1,04
Уксусная кислота	-	0,04	0,04
Пропионовая кислота	0,12	0,06	0,18
Масляная кислота	0,20	0,09	0,29
Выш. жирные кислоты	0,23	0,17	0,4
Углеводы	0,16	0,06	0,23
Жиры	0,24	0,18	0,42
Белки	0,06	0,07	0,13

Метановые бактерии отличаются очень низкой скоростью роста ( время удвоения некоторых видов - 200 - 300 ч) и чувствительностью к условиям окружающей среды, требуют прежде всего отсутствия в среде растворенного кислорода и других окислителей. Кислотогенные являются более быстрорастущими ( время удвоения 1 - 10 ч) и менее требовательны к условиям среды.

Различные группы метаногенного сообщества неодинаково чувствительны к значению рН. Кислотогенные бактерии успешно функционируют в широком диапазоне значений рН (оптимальные значения 5 - 6). Метановые бактерии гораздо более чувствительные к изменению значений рН, оптимальный диапазон их роста - рН 6,8 - 8,0. При рН менее 6 метанообразование практически прекращается. При рН более 9 метаногенез также прекращается. Однако, если нарушение окислительно-восстановительного режима наблюдается не более трех дней, при достижении оптимального значения рН, процесс возобновляется.

Процесс брожения ингибируется тяжелыми металлами, цианидами, хлорорганическими соединениями, синтетическими органическими веществами, при высоких концентрациях токсичны также ионы аммония (свыше 1500 мг/л), сульфат-ионы (свыше 1000 мг/л), ионы натрия, калия, кальция (свыше 2500 мг/л), нитрат-ион токсичен при концентрации свыше 50 мг/л.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Хмельницкий Р.А. Физическая и коллоидная химия.- М.: Высш. шк., 1988. - 400 с.
2. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. М: "Химия", 1976, 512 с.
3. Адсорбция органических веществ из воды/А.М. Когановский, Н.А. Клименко, Т.М. Левченко, И.Г. Рода. - Л.: Химия, 1990.- 256 с.
4. Аширов А. Ионообменная очистка сточных вод, растворов и газов. - Л.: Химия, 1983 г. - 295 с.
5. Технология очистки природных вод/Л.А. Кульский, П.П. Строкач. - К.: Вища шк. Головное изд - во, 1986.- 352 с.
6. Микробиология/ м.в. Гусев, Л.А. Минеева. - М.: Изд-во Московского ун-та, 1985, - 376 с.
7. Шлегель г. Общая микробиология. - м.: Изд - во "Мир", 1972, 476 с.
8. Микробиология очистки воды/ М.Н. Ротмистров, П.И. Гвоздяк, С.С. Ставская. - К.: "Наук. Думка", 1978, 298 с.
9. Очистка производственных сточных вод/С.В. Яковлев, Я.А. Карелин, Ю.М. Ласков, Ю.В. Воронов. - М.: Стройиздат, 1979. - 320 с.
10. Голубовская Э.К. Микроорганизмы очистных сооружений. - Л.: ЛИСИ, 1985, 74 с.

