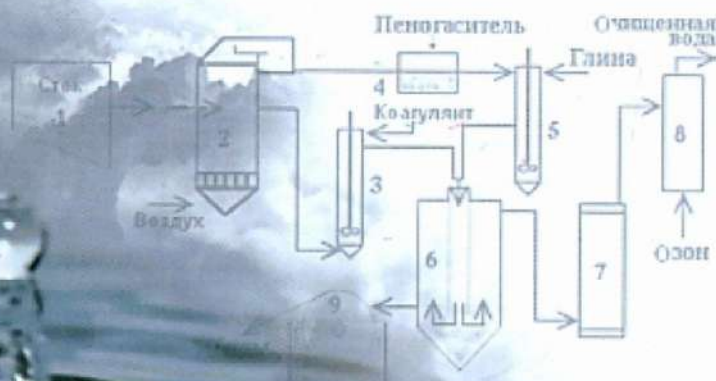


В. А. Волков

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ





• САНКТ-ПЕТЕРБУРГ •
• МОСКВА •
• КРАСНОДАР •
2021

В. А. ВОЛКОВ

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

ДОПУЩЕНО

*УМО по образованию в области технологии,
конструирования изделий легкой промышленности
(УМО Легпром) в качестве учебного пособия
для бакалавров и магистров по направлениям
«Технология и проектирование текстильных изделий»*



• САНКТ-ПЕТЕРБУРГ •
• МОСКВА • КРАСНОДАР •
2021

ББК 20.18я73
В 67

Волков В. А.

В 67 Теоретические основы охраны окружающей среды: Учебное пособие. — СПб.: Издательство «Лань», 2021. — 256 с. — (Учебники для вузов. Специальная литература).

ISBN 978-5-8114-1830-5

В учебном пособии приведены теоретические основы наиболее распространенных при очистке сточных вод и воздуха технологических процессов — адсорбции газов на твердых адсорбентах, фазовых превращений, пенной сепарации и флотации, адсорбции из растворов и флокуляции, осаждения и фильтрации, ионного обмена, обратного осмоса и т. д.

Пособие предназначено для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлениям «Экология и природопользование», «Техносферная безопасность».

ББК 20.18я73

Рецензенты:

Н. П. НОВОСЕЛОВ — доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой теоретической и прикладной химии Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна;
В. И. НЕДЕЛЬКИН — доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой теоретической химии Московского государственного университета технологий и управления им. К. Г. Разумовского.

Обложка
Е. А. ВЛАСОВА

*Охраняется законом РФ об авторском праве.
Воспроизведение всей книги или любой ее части
запрещается без письменного разрешения издателя.
Любые попытки нарушения закона
будут преследоваться в судебном порядке.*

© Издательство «Лань», 2021
© В. А. Волков, 2021
© Издательство «Лань»,
художественное оформление, 2021



ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время разработано много методов очистки сточных вод, различающихся как природой процессов, которые положены в их основу, так и технологическими параметрами.

Механическая очистка

Методы очистки сточных вод (стоков) можно разделить на механические, физико-химические и биологические. К механическим относятся осаждение, флотация и фильтрование.

Осаждение предназначено для удаления из воды крупнодисперсных примесей (песка и взвесей) и может быть организовано двумя способами: под действием силы тяжести (отстойники) или под воздействием центробежной силы. Такие установки способны удалять песок, размеры частиц которых не менее 0,15–0,20 мм. Часто для очистки стоков прибегают к организации многокаскадных отстойников, когда частично осветленная на первых стадиях отстаивания вода по напорным коллекторам подается на следующие стадии.

Флотация также является методом очистки от грубодисперсных примесей. Сущность данного метода заключается в переносе загрязняющих веществ на поверхность воды с помощью пузырьков воздуха. Затем всплывшие в виде пенных образований примеси удаляются специальными

скребками. Воздушные пузырьки для организации флотации могут быть получены посредством механического дробления воздуха с помощью турбин, форсунок и пористых пластин, перенасыщением воды воздухом, а также ее электролизом (электрофлотация).

Наиболее распространенным методом очистки воды от грубодисперсных примесей является *фильтрование* через слой пористого материала или сетки с подходящим размером отверстий. Очистка фильтрованием особенно актуальна в технологических процессах, использующих оборотную воду.

Физико-химическая очистка

Физико-химические методы применяются для очистки сточных вод от мелкодисперсных (0,1–10 мкм) и коллоидных (0,001–0,1 мкм) примесей, а также кислот, оснований и некоторых ионов.

Одним из методов физико-химической очистки является *нейтрализация* — процесс, основанный на реакции между кислотой и основанием. Как правило, нейтрализации подлежат кислые стоки. В качестве нейтрализующих агентов в данном случае применяют соду, аммиак, известь, мраморную крошку, щелочную золу, шлаки и другие щелочные реагенты.

Схожими между собой методами очистки сточных вод являются *коагуляция* и *флокуляция*. Сущность их заключается во взаимодействии загрязняющих веществ (коллоидных и мелкодисперсных частиц) либо с минеральными соединениями (коагуляция), либо с высокомолекулярными веществами (флокуляция). В качестве коагулянтов используются в основном соли алюминия (III) и железа (III), которые в результате гидролиза переходят в малорастворимые формы в виде гидроксидов этих металлов: $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$. В процессе образования гидроксиды могут захватывать органические и неорганические примеси, образуя хлопья с рыхлой сетчатой структурой, которые легко удаляются из очищаемой воды. Недостаток очистки коагуляцией заключается в том, что она сопровождается об-

разованием достаточно объемных осадков с высокой (до 99%) влажностью, которые необходимо утилизировать.

Флокуляцию применяют в основном в сочетании с добавлением минеральных коагулянтов. Сущность метода в том, что функциональные группы флокулянта адсорбируются на поверхности сразу нескольких твердых частиц (загрязнителей) с образованием хлопьев. Наиболее эффективными флокулянтами являются активированная кремниевая кислота и органические полимеры (крахмал, производные целлюлозы, полиакриламид, полиэтиленимин и др.). Недостаток метода — отсутствие универсального флокулянта для выделения широкого спектра загрязняющих веществ. Однако при правильной организации флокуляция позволяет достаточно полно выделять определенные компоненты с целью их повторного использования.

Для глубокой очистки загрязненных сточных вод используется *метод обратного осмоса* (гиперфильтрации), основанный на разделении растворов под давлением (от 3 до 8 МПа) на полупроницаемой мембране, пропускающей воду и задерживающей молекулы или ионы загрязняющих веществ (ЗВ). Эффективность данного процесса определяется как селективностью мембраны по отношению к загрязнениям, так и ее проницаемостью. Этим методом можно выделять из сточных вод и утилизировать низкомолекулярные растворенные вещества (сахара, соли, кислоты). Использование мембранных методов для очистки сточных вод целесообразно после проведения предварительной (более грубой) очистки.

Сущность *ионообменного метода* очистки заключается в фильтрации очищаемых сточных вод через ионообменные смолы (иониты). Среди ионитов различают сильно- и слабокислотные катиониты и сильно- и слабоосновные аниониты, а также аниониты, содержащие специфические комплексообразующие группы. Проходя через ионит, загрязнение, включающее катионную группу, вступает в реакцию обмена с катионитом и оседает на нем. И наоборот, загрязнение, в составе которого есть специфические анионные группы, связывается с анионитами. Преимущество

метода состоит в том, что он позволяет целенаправленно выделять определенные вещества из раствора и проводить регенерацию ионообменных смол.

В случаях, когда загрязняющее вещество невозможно извлечь из сточных вод или другие способы неприменимы, используют *деструктивные методы* очистки, сущность которых сводится к разложению загрязнений до компонентов, безвредных для окружающей среды. Различают термоокислительные и электрохимические способы деструкции, а также методы с применением сильных окислителей.

Биологическая очистка

Вышеперечисленные методы не могут обеспечить эффективной очистки воды от разнообразных простых и сложных органических веществ, поэтому в настоящее время практически все типы сточных вод перед сбросом в водоемы проходят стадию биологической очистки, сущность которой сводится к тому, что в определенных условиях микроорганизмы (МО) могут расщеплять органические вещества до конечных продуктов — воды, углекислого газа, нитрит-, сульфат-ионов и т. д.

По типу микроорганизмов, участвующих в разложении органических веществ, все биологические методы могут быть разделены на аэробные (для их жизнедеятельности необходим кислород) и анаэробные (живут в отсутствии кислорода). Кроме того, существуют отдельные штаммы МО, для жизнедеятельности которых необходимо наличие в питательной среде азота. Аэробный процесс усвоения азотистых веществ называется нитрификацией, а анаэробный — денитрификацией.

Все аэробные биологические методы очистки могут быть разделены по типу резервуара, в котором происходит окисление загрязнений («резервуарами» в данном случае могут являться поля фильтрации, биологические пруды, аэротенки и биофильтры). При этом сущность самого метода очистки (минерализация органических веществ) остается неизменной. В естественных условиях биологи-

ческая очистка происходит на полях фильтрации (орошения) и в биологических прудах.

Поля фильтрации представляют собой специализированные земельные участки, выделенные для сброса на них загрязненных сточных вод и населенные почвенными аэробными МО. Попадая в почву, вредные органические вещества подвергаются окислительному действию МО, в результате чего образуется CO_2 и H_2O (здесь же могут проходить и процессы нитрификации). При этом, параллельно с окислением органического вещества, происходит синтез биомассы микроорганизмов.

Аэробное окисление в *биологических прудах* представляет собой процесс минерализации органических веществ под действием МО, обитающих в воде. Биологические пруды представляют собой водоемы, в которых создаются наиболее благоприятные для жизнедеятельности МО условия (небольшая глубина, отсутствие течений, большое количество микроводорослей, насыщающих воду кислородом, обилие простейших, питающихся бактериями и т. п.). Строительство биологических прудов целесообразно как для доочистки сточных вод, так и для очистки воды рек, впадающих в водохранилища.

Масштабное использование биологических прудов и полей фильтрации ограничивают сезонный характер их работы, малая пропускная способность, а также необходимость в отводе больших участков земли и постоянном контроле уровня грунтовых вод.

При очистке сточных вод в *аэротенках* и *биофильтрах* разложение ЗВ микроорганизмами проходит в искусственных сооружениях. Здесь удается подобрать и поддерживать в течение длительных промежутков времени оптимальные условия для жизнедеятельности МО (температура, pH, степень насыщения кислородом и др.), активизируя процесс минерализации. Очистка на биофильтрах имитирует почвенные условия, а очистка в аэротенках — условия водоемов.

Аэротенки представляют собой достаточно глубокие (от 3 до 6 м) резервуары, снабженные устройствами для

аэрации. Здесь обитают колонии МО (на хлопьевидных структурах активного ила), расщепляющие органические вещества. После аэротенков очищенная вода попадает в отстойники, где происходит осаждение активного ила для последующего частичного возвращения его в аэротенк. Кроме того, на подобных сооружениях устраиваются специальные емкости, в которых ил «отдыхает» (регенерируется).

В простейшем исполнении *биофильтр* представляет собой резервуар, заполненный крупнозернистым материалом, на частицах которого закрепляются МО, т. е. в отличие от аэротенка, аэробные бактерии расположены здесь на стационарно размещенных носителях. Биофильтры проще аэротенков в эксплуатации, более надежны и способны переносить периодические перегрузки по загрязнению и объему сточных вод. Главное направление в совершенствовании биофильтров в настоящее время состоит в увеличении поверхности загрузки. Как и для любых живых систем, для систем биологической очистки существует концентрация загрязняющих веществ, превышение которой может привести к гибели всей колонии МО. Предельные концентрации ЗВ, до которых следует очищать сточные воды перед подачей на биологическую очистку, приведены в таблице 1.1.

При очистке сточных вод с высокой концентрацией органических веществ, при которой биологическое потребление кислорода (БПК) более 1000 мг/л, а также при очистке бытовых стоков (БПК от 30 до 50 мг/л) как один из наиболее перспективных может рассматриваться анаэробный метод очистки. Его преимущество перед аэробными заключается в резком снижении эксплуатационных расходов (для анаэробных МО не требуется дополнительной аэрации воды) и отсутствии проблем, связанных с утилизацией избыточной биомассы.

Анаэробные реакторы обычно представляют собой железобетонные или металлические емкости, содержащие минимум, по сравнению с реакторами аэробной очистки, нестандартного оборудования. Этот факт также является

немаловажным при эксплуатации сооружений подобного типа. Однако процесс жизнедеятельности анаэробных бактерий связан с выделением метана, что зачастую требует организации специальной системы наблюдений за его концентрацией в воздухе.

Все вышеперечисленные методы применимы, если концентрации ЗВ не являются лимитирующими факторами для МО. В большинстве случаев необходимо проводить 3–4 ступени предочистки сточных вод, чтобы добиться необходимого содержания ЗВ, отравляющих МО или угнетающих их жизнедеятельность. Кроме того, чтобы сбросить уже очищенные сточные воды в водоем после сооружений биологической очистки, часто необходима их доочистка, например озонированием или УФ-облучением.

Существуют и так называемые некондиционные стоки — сточные воды, которые не могут быть очищены при помощи современных технологий, так как их очистка представляется экономически нецелесообразной. Они подвергаются утилизации — закачке в естественные подземные резервуары. Как подземные резервуары можно использовать области с пониженным пластовым давлением, образующиеся в результате промышленной откачки углеводородов. Однако утилизация сточных вод подобным образом возможна лишь в том случае, если принимающий подземный горизонт полностью изолирован от горизонтов, используемых для хозяйственно-питьевого водоснабжения, бальнеологических и промышленных целей.

Автор выражает благодарность Г. Н. Лукашовой за прочтение рукописи и ряд ценных замечаний, позволивших улучшить изложение материала, а также за участие в написании глав 2 и 3.

Автор выражает благодарность Н. И. Миташовой за привлечение внимания к проблеме токсикологической и экологической безопасности поверхностно-активных веществ и сточных вод, их содержащих.

За прочтение рукописи и ряд ценных замечаний автор также выражает благодарность В. Н. Вережникову, С. Р. Деркач, Я. В. Зачиняеву, Д. Г. СарIBEКОВОЙ.



ГЛАВА ПЕРВАЯ

ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ (ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА) СТОЧНЫХ ВОД

В работе В. В. Бочарова [1] рассмотрены оценка и прогноз эколого-гигиенических свойств ПАВ с позиций физической и коллоидной химии. В частности, В. В. Бочаров указал, что проектом технического Регламента РФ «О безопасности СМС и ТБХ» показатель «биоразлагаемость» выбран ведущим среди 10 показателей опасности ПАВ.

Рекомендуемые директивой ЕС методы определения биоразлагаемости не моделируют разложение ПАВ в реальных условиях. А показатель биоразлагаемости, выражаемый в процентах, скорее качественная характеристика ПАВ, чем количественная, потому что он не связан ни со структурой молекул ПАВ, ни с кинетикой их биораспада.

Химическое потребление кислорода (ХПК) характеризуется количеством кислорода, выраженным в миллиграммах, пошедшим на окисление органических и неорганических загрязнений, содержащихся в 1 л сточной воды ($\text{мг O}_2/\text{л}$, г/м^3).

Биохимическое потребление кислорода (БПК) оценивают количеством кислорода, израсходованного в определенный промежуток времени микроорганизмами для окисления органических веществ, содержащихся в сточной воде. Выражается в $\text{мг O}_2/\text{л}$ или $\text{г O}_2/\text{м}^3$.

Одним из важнейших показателей, характеризующих органические загрязнения в сточной воде, является БПК_{полн}, т. е. максимальное количество кислорода, не-

обходимое для полного биохимического окисления органических примесей (при температуре 20°C, без доступа света) в течение 21 или 28 сут. Этот показатель позволяет осуществлять технологический контроль за работой очистных сооружений и определять принципиальную возможность биохимического окисления.

На практике чаще всего определяют БПК по разности между содержанием кислорода до и после биохимического окисления в стандартных условиях: продолжительность инкубации 124 ч (5 сут), температура 20°C, без доступа воздуха. Показатель БПК₅ является частью БПК_{полн}.

Биологическая разлагаемость (БР) определяется степенью биораспада веществ в аэротенке-отстойнике с активным илом, предварительно адаптированным к загрязнениям путем шестичасовой аэрации. Исходная концентрация органического вещества (ПАВ, ТВВ и др.) в сточной воде — 20 г/м. Биологически мягкие органические вещества удаляются в аэротенках-отстойниках более чем на 80%, биологически жесткие — не более чем на 40%. Вещества, имеющие БР в пределах 40–80%, относят к промежуточной группе.

Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в воде устанавливают по органолептическим показателям вредности (вкусу, запаху, цвету, способности к пено- и пленкообразованию) и по оценке их токсикологического влияния на организм. Как правило, ПДК определяется путем опроса группы добровольцев, проводящих органолептическое исследование.

Исследования влияния вредного вещества на санитарный режим водоема включают в себя изучение динамики изменения содержания растворимого в воде кислорода (ХПК, БПК) в процессе минерализации данного органического загрязняющего вещества. Стабильность растворенного вещества обуславливается комплексом физико-химических и биохимических факторов (гидролиза, фотодеструкции, окислительной деструкции, биоразложения и т. д.).

Например, наиболее интенсивное физиологическое действие молекул ПАВ соответствует насыщению адсорб-

ционных слоев на поверхности клеток живых организмов. Этот факт позволяет определять ПДК (пороговую концентрацию) ПАВ как концентрацию насыщения адсорбционного слоя по изотерме поверхностного натяжения.

Цветность сточных вод текстильных предприятий определяют только качественно, причем указывают оттенок цвета и его интенсивность (темно-серый, светло-коричневый, зеленый, светло-зеленый и т. д.).

По правилам сброса слой воды в водоеме толщиной 10 см после смешения ее со стоками не должен иметь видимой окраски. Поэтому определяют степень разбавления сточных вод, при которой цвет слоя воды толщиной 10 см перестает различаться. Для этого на лист белой бумаги помещают три цилиндра (диаметром d 20–25 мм) из бесцветного стекла. В первый цилиндр наливают дистиллированную воду (высота столба 10 см), во второй такое же количество разбавленной сточной воды, в третий — сточ-

Таблица 1.1

**Показатели качества сточной воды [3]
от различных стадий текстильного производства**

Показатель	Производство		Усредненные** стоки текстильных предприятий
	ПОШ	красильно-отделочное х/б*	
Температура, °С	40	—	—
ХПК, г/м ³	38 500	800	500–4000
БПК _{полн} , г/м ³	19 500	290	300–3000
рН	9	9	6,5–11
Содержание, кг/м ³ : сухого остатка; шерстяного жира; красителей; СПАВ, г/м ³	23,5 13,6 — 2200	2,1 — 70 50	0,9–2,7 — — —
Содержание взвешенных веществ, г/м ³	27 700	250	150–200
Зольность взвешенных веществ, %	50	—	—
Интенсивность окраски по разбавлению	—	1:220	1:100–1:800

Примечания. * После отстаивания. ** Часовой коэффициент неравномерности 3,9.

Таблица 1.2

Показатели качества сточных вод, которые можно сбрасывать в городскую канализацию (г. Москва) и в открытые водоемы [4]

Наименование показателя	Сброс воды	
	в канализацию	в водоем
Температура, °С	Не более 40	—
ХПК, г О ₂ /м ³	До 800	—
БПК _{полн} , г О ₂ /м ³	До 500	БПК ₅ = 3–5
pH	6,5–8,5	—
Прозрачность	> 20	—
Порог цветности по разбавлению	1:16	—
Содержание г/м ³ :		
сульфатов	500	
хлоридов	350	
фосфатов	3,5	
эфироизвлекаемых веществ	20	
взвешенных веществ	До 1000	10–15
биологически мягких ПАВ (анионоактивных, неионогенных), г/м ³	2,5	
Содержание осадка (плотного), кг/м ³	2	1
Зольность взвешенных веществ, %	30	—

ную воду. Сточную воду разбавляют дистиллированной (в соотношении 1:1, 1:2 и т. д.) до тех пор, пока при рассмотривании столба сверху вода во втором и первом цилиндрах не будет одинаково белой.

Для определения состава сточных вод и их физико-химических характеристик используют методики, описанные в [2].

В таблице 1.1 приведены максимально допустимые показатели качества сточных вод различных производств текстильных предприятий, а в таблице 1.2 — показатели качества воды, которую можно сбрасывать в городскую канализацию г. Москвы и в открытые водоемы. В сточных водах *не допускается* содержание биологически жестких ПАВ (БР < 80%): ОП-10, сульфонол НП-1, смачиватель НБ и др.

При сопоставлении данных этих таблиц становится очевидным, что сточные воды текстильных предприятий нельзя без очистки сбрасывать не только в открытые водоемы, но и в городскую канализацию, так как ее качество по ряду показателей на 2–3 порядка хуже качества воды, принимаемой для очистки городскими очистными сооружениями.

Пример расчета необходимой степени очистки сточной воды, используемой для первичной обработки шерсти (ПОШ), при сбросе ее в открытый водоем приведен в [4, с. 54–56].

1.1.

ВЗАИМОСВЯЗЬ САНИТАРНО-ГИГИЕНИЧЕСКИХ И КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПАВ

1.1.1.

ПРЕДЕЛЬНО ДОПУСТИМАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ. ТОКСИЧНОСТЬ

Попадая в водоем, который используется для снабжения населенных пунктов питьевой водой, сточные воды ухудшают ее запах и вкус. Одним из признаков загрязнения воды является образование пены. Присутствие пены на поверхности водоемов нарушает кислородный режим, угнетающе действует на рост микроорганизмов и планктона. При определенной концентрации ПАВ, называемой пороговой, в воде появляются признаки отравления рыб. Эта концентрация составляет примерно 10 г/м^3 .

Токсичность ПАВ зависит от строения молекул, например от степени разветвленности углеводородного радикала, природы полярной группы ионогенных ПАВ, степени оксиэтилирования неионогенных веществ.

По мере увеличения числа метиленовых групп в гидрофобной части ПАВ токсичность проходит через максимум. Повышение степени оксиэтилирования увеличивает токсичность неионогенных ПАВ.

ПАВ способны проникать в грунтовые воды на глубину до 30 м и загрязнять мелководные колодцы, вызывая в них вспенивание воды. Соли высокомолекулярных алкил-

и ариламинов, оксиэтилированных аминов, четвертичных алкиламмониевых соединений обладают бактерицидным действием по отношению к аэробным и анаэробным бактериям и поэтому их присутствие в установках биохимической очистки сточных вод нежелательно.

Токсичное действие загрязнений на рыб в водоемах определяется снижением поверхностного натяжения воды и адсорбцией ПАВ на дыхательных органах рыб. Если не принять своевременных мер к разбавлению воды в открытых рыбохозяйственных водоемах при залповых выбросах в них сточных вод, содержащих ПАВ, то концентрация загрязняющих веществ достигнет величины, опасной для жизни рыб.

При органолептическом исследовании влияния ПАВ на свойства воды установлено, что изменение запаха начинается одновременно с появлением пенообразования.

Токсичность для животных. Для характеристики токсичности ПАВ используется летальная доза (ЛД) для определенного процента (например, 50%) подопытных животных (белых крыс): ЛД₅₀, выраженная в ммоль/кг или г/кг, при внутрижелудочном введении.

Для большинства анионоактивных и неионогенных ПАВ ЛД₅₀ составляет 3–10 г/кг (умеренно и малоопасные вещества). При расчете в мольных величинах [1] независимо от природы анионных и неионогенных веществ $ЛД_{50} = 6 \pm 1,5$ ммоль/кг.

Этот факт свидетельствует о неспецифичном взаимодействии ПАВ с ферментными системами организма и одинаковым токсичным действием этих ПАВ на желудочно-кишечный тракт при попадании в него.

В. В. Бочаров [1] установил корреляционные зависимости между токсичностью и некоторыми коллоидно-химическими свойствами неионогенных ПАВ, например с гидрофильно-липофильным балансом (ГЛБ) и температурой помутнения $T_{п}$.

Для прогноза токсичности ПАВ в гомологических рядах более обоснованно использование показателей, характеризующих энергетику взаимодействия молекул ПАВ

с водой, которые могут быть рассчитаны или определены экспериментально.

Сопоставление коллоидно-химических и гигиенических характеристик в гомологическом ряду оксиэтилированных пара-изононилфенолов показывает, что характер зависимостей изменений концентрации насыщения адсорбционного слоя (c_a), пороговой концентрации пенообразования ($\text{ПК}_{\text{пен}}$), гидрофильно-липофильным балансом (ГЛБ), ЛД_{50} и МНД от степени оксиэтилирования (m) симбатен, напротив, функция ККМ антибатна.

Было установлено, что для оксиэтилированных спиртов и алкилфенолов (было исследовано более 300 соединений из 10 гомологических рядов) параметры токсичности составляют: летальная (среднесмертельная) доза — ЛД_{50} и максимальная недействующая доза — МНД, могут быть аппроксимированы уравнениями:

$$\text{ЛД}_{50} = 1,88 \cdot 10^{-4} \exp\left(3,54 \frac{T_p}{T_n}\right); \quad (1.1)$$

$$\text{ЛД}_{50} = 0,13 \exp(-0,24 \text{ГЛБ}); \quad (1.2)$$

$$\text{МНД} = 1,73 \cdot 10^{-5} \exp(-0,25 \text{ГЛБ}), \quad (1.3)$$

где T_n — температура помутнения раствора неионогенного ПАВ; T_p — температура тела лабораторных животных (обычно составляет 38°C); МНД — максимальная недействующая доза (ммоль/кг).

Эти выражения показывают, что токсичность ПАВ определяется энергетическими характеристиками межмолекулярного взаимодействия молекул ПАВ в адсорбционных слоях на межфазовых границах. Так как между различными коллоидно-химическими свойствами ПАВ в растворах наблюдаются четкие корреляционные зависимости, то вместо органолептического определения пороговых концентраций растворов ПАВ в сточных водах и в водоемах по признакам вредности можно определять пороговую концентрацию (c_a) насыщения адсорбционного слоя на границе раздела вода — воздух, как это показано на рисунке 1.1.

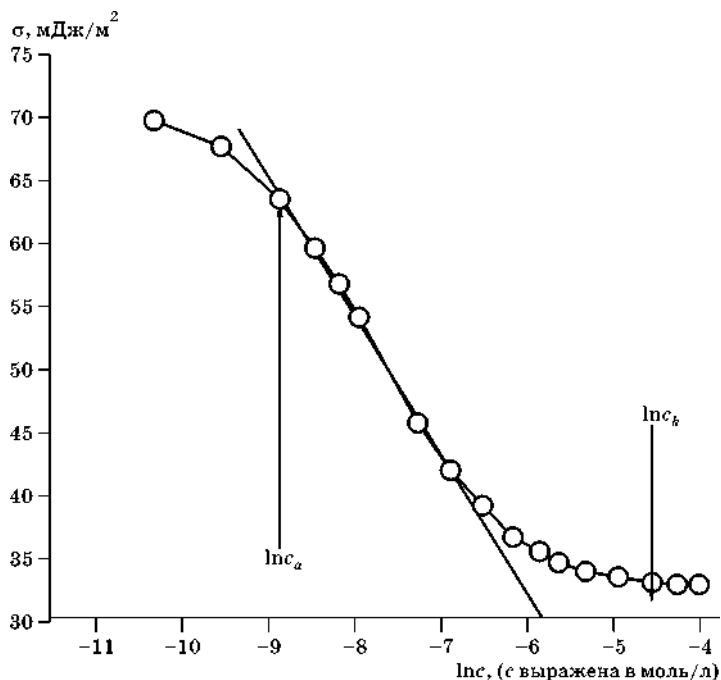


Рис. 1.1

Изотерма поверхностного натяжения σ водного раствора ПАВ (додецилсульфата натрия):

c_a — концентрация насыщения адсорбционного слоя; c_k — критическая концентрация мицеллообразования.

Токсичность для гидробионтов. Наиболее опасны ПАВ для гидробионтов. По степени опасности ПАВ относятся к высокотоксичным ($ЛД_{50} < 1$ мг/л) и токсичным ($ЛД_{50} = 10-100$ мг/л) продуктам. Исследования биологической активности водных растворов оксиэтилированного неионогенного ПАВ на объектах *Dafnia magna* и *Infusoria tetrachimena* показали, что зависимость биологической активности от концентрации описывается кривыми, симбатными изотерме поверхностного натяжения, а минимальная недействующая концентрация (EC_{50}) для тестированных объектов примерно равна c_a . Аналогичные результаты получены при изучении влияния ПАВ на длину

проростков у семян гречихи и кресс-салата. Ингибирование роста наблюдается в интервале концентраций $c_a - c_k$ (ККМ), и $EC_0 \approx c_a$.

Пороговые концентрации пенообразования. Предложенный гигиенистами более 50 лет назад способ нормирования предельного содержания ПАВ в водоемах по порогу пенообразования, из-за высокой чувствительности и простоты, использован для более 80% ПАВ.

Установленные по этому признаку ПДК для АПАВ равны $0,5 \pm 0,1$ мг/л, НПАВ — $0,10 \pm 0,02$ мг/л, что в 20–80 раз ниже МНК этих названных ПАВ, нормированных по санитарно-токсикологическому признаку вредности. Последующими исследованиями показано, что пороги пенообразования ПАВ в водных системах обусловлены достиже-

Таблица 1.3

**ПДК некоторых ПАВ в воде
рыбохозяйственных водоемов (ПДК_{водн}) и в очистных
сооружениях станций биологической очистки (ПДК_а)**

ПАВ	ПДК _{водн} , г/м ³	ПАВ	ПДК _а , г/м ³
Сульфанол: НП-1; НП-3; хлорный	0,2	Катамин	0,1
	0,1	Додецилсульфат натрия	20
	0,1		
Алкилсульфаты: первичный; вторичный; из <i>n</i> -парафинов	0,2	C ₁₆ –C ₁₈	20
		C ₁₀ –C ₁₃	20
		C ₁₀ –C ₁₈	40
	0,1	«Прогресс»	20
	1	Неонол П1013-3НС	40
Стеорокс-6	1	Синтанол ДТ-7	50
ОП-7	0,3	ДС-10	20
ОП-10	0,5	Синтаמיד-5	20
ОС-20	0,1	Оксанол-АЗС	40
Моноалкиламины	0,3	Гидролизат белковый	10

нием концентрации предельной адсорбции на границе «вода — воздух».

В таблице 1.3 приведены значения ПДК для ряда ПАВ.

Поскольку все используемые в быту и технике ПАВ представляют собой смеси гомологов (обычно фракции C_{10} – C_{18}), у которых величину ККМ (c_k) определяет высший гомолог, то становится очевидным равенство ПДК, установленных по пороговой концентрации пенообразования, для большинства промышленных АПАВ, НПАВ и КПАВ.

Аппаратурное определение пороговой концентрации растворов ПАВ в сточных водах позволяет существенно упростить экспериментальное исследование, исключить привлечение волонтеров для органолептического определения ПДК.

1.1.2.

БИОЛОГИЧЕСКАЯ РАЗЛАГАЕМОСТЬ ПАВ И ТЕКСТИЛЬНО-ВСПОМОГАТЕЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ (ТВВ)

Когда мы говорим о «биологически мягких» или «биологически жестких» веществах, то должны помнить, что эта градация основана на их биохимическом разложении за определенный промежуток времени. Это совершенно не означает, что многие биологически жесткие вещества не способны разлагаться полностью. Просто для их полного разложения требуется больше времени, чем по стандартизированной методике [4].

При биохимической очистке применяются различные бактерии. Многие микроорганизмы и растения используют ТВВ, ПАВ и красители для своей жизнедеятельности. Так, в начале биохимической очистки работают бактерии, уничтожающие углеводы и углеводороды.

Прежде всего уничтожаются органические кислоты, у которых сначала разрушаются карбоксильные группы, затем окисляются метиленовые группы и, наконец, ароматическое ядро. Биологически разлагаемым считается вещество, способное разрушаться бактериями до нетоксичных продуктов, не причиняющих вреда воздуху, почве и воде.

Разложение должно завершиться полностью в водоочистных установках.

Степень биохимического разложения ПАВ зависит от длины и строения углеводородного радикала, природы полярной группы, степени оксиэтилирования.

На рисунке 1.2 приведены зависимости биологической разлагаемости и некоторых коллоидно-химических свойств молекул ПАВ от числа метиленовых групп в углеводородном радикале алкилбензолсульфонатов (АБС) с линейной алкильной цепью [5], [6].

Увеличение степени оксиэтилирования неионогенных ПАВ вызывает снижение их биологического разрушения. При степени оксиэтилирования $n_e > 25$ биологического разрушения ни одного из неионогенных ПАВ практически не происходит (рис. 1.3).

Не разрушаются биологически и полиэтиленгликоли, имеющие молекулярную массу 600 и выше [7].

Можно отметить, что как биоразлагаемость, так и коллоидные свойства этих ПАВ имеют экстремальную зависимость от длины алкильного радикала. Оптимальные свойства и максимум биохимического разложения соответствуют алкилбензолсульфонатам с радикалами $C_{12}-C_{14}$.

Наиболее легко разрушаются ПАВ с линейным углеводородным радикалом (рис. 1.3). Степень их биологического разрушения достигает 97–98% за 2 сут, в то время как у олефинсульфонатов этот показатель равен 90–95% (рис. 1.4). Разветвленный углеводородный радикал резко снижает биологическую разрушаемость, например, АБС на основе тетрапропилена имеет БР < 20%.

Все неионогенные ПАВ можно разделить на три группы:

- 1) легкоразлагаемые вещества, имеющие БР выше 80%. Это оксиэтилированные жирные кислоты с $n_e < 5$ и полиэтиленгликоль (ПЭГ) с молекулярной массой менее 300;
- 2) умеренно разлагаемые вещества, имеющие БР от 40 до 60%. Это оксиэтилированные жирные спирты со степенью оксиэтилирования (n_e) от 5 до 10 и ПЭГ с молекулярной массой менее 600;

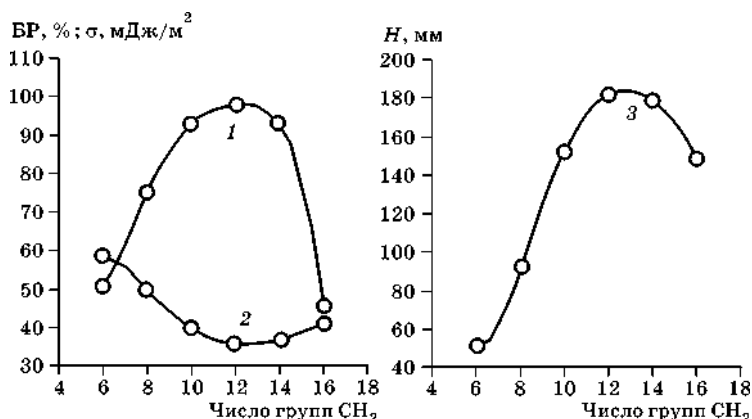


Рис. 1.2

Влияние числа метиленовых групп в углеводородном радикале алкилбензолсульфонатов натрия на биоразрушаемость (БР) (1), поверхностное натяжение при концентрации раствора $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л (2) и пенообразование (3)

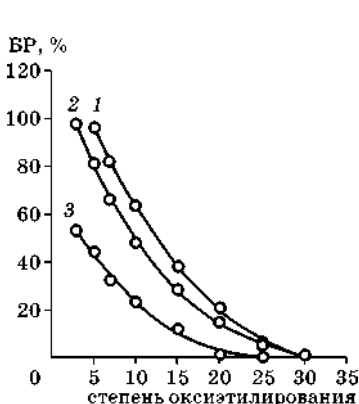


Рис. 1.3

Влияние степени оксигенирования на биоразрушаемость неионогенных ПАВ [7]:

углеводородный радикал ПАВ: 1 — C_{16} - C_{18} ; 2 — C_{10} - C_{16} ; 3 — нонилфенол.

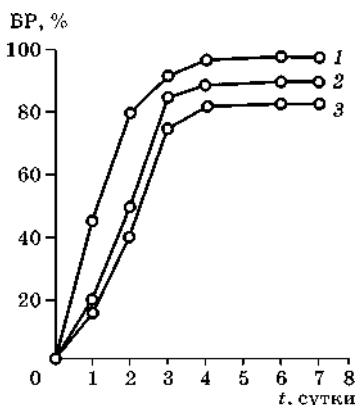


Рис. 1.4

Биоразрушаемость алкилбензолсульфонатов натрия:

1 — додеканбензолсульфонат; 2 — АВС на основе α -олефинов; 3 — АВС на основе хлорпарафинов [6].

3) трудноразлагаемые вещества, имеющие БР до 40% . Это оксиэтилированные спирты с $n_e > 15$ и ПЭГ с молекулярной массой 600 и более.

Часто для полного биохимического окисления биологически жестких ПАВ требуется несколько недель или даже несколько месяцев. Низкая скорость биохимического окисления и, соответственно, незначительное, но длительное биологическое потребление кислорода при окислении таких ПАВ могут привести к неправильным выводам о том, что биологически жесткие ПАВ, потребляющие мало кислорода на свое окисление, могут сбрасываться в больших количествах, чем биологически мягкие, способные вызывать значительное изменение кислородного режима водоемов.


Прежде чем бактерии начнут потреблять какое-либо ПАВ в качестве питательного продукта, они должны адаптироваться к новому для них веществу. Обычно адаптация происходит после разложения первых порций ПАВ, поэтому дробное сбрасывание сточных вод способствует постепенному привыканию бактерий и ускорению биохимического окисления каждой последующей порции. Так, было установлено, что при сбрасывании в водоем оксиэтилированного *n*-третоктилфенола первая порция была разрушена (до отсутствия пенообразования) за 21–22 сут, вторая такая же порция — за 7 сут, третья — за 4 сут [7]. Для разложения последующих порций требуется одинаковое время — ~4 сут.

Высокая степень биохимического разложения неионогенных ПАВ наблюдается, если их концентрация в сточной воде не превышает 20 г/м³.

Степень биологического разрушения в естественных водоемах и биохимических фильтрах резко снижается в зимнее и весеннее время. В этой связи ПАВ могут концентрироваться в воде, адсорбируясь на водорослях. В летнее время сорбция ПАВ синезелеными и зелеными водорослями способствует очистке воды и разложению ПАВ. Скорость биохимического расщепления увеличивается при повышении температуры вплоть до 35°C. Последую-

щее увеличение температуры может привести к гибели бактерий.

В процессе биохимического окисления ПАВ накапливается шлам. Поэтому очистку в биохимических осветлительных установках проводят в три стадии. На первой стадии происходит механическая очистка, при которой от сточной воды отделяются твердые примеси, волокна, эмульсии жиров, замасливателей и пр.; на второй — биохимическое окисление, во время которого аэробными бактериями окисляются растворенные в воде органические вещества; на третьей — седиментация, в процессе которой очищенные сточные воды освобождаются от шлама.



ГЛАВА ВТОРАЯ

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

На текстильных предприятиях для устойчивой работы общезаводских очистных сооружений необходимо использовать усреднители, позволяющие обеспечить равномерную подачу на эти сооружения сточных вод с усредненной концентрацией загрязняющих веществ. Наиболее часто в этих целях применяются емкости со временем усреднения 10–12 ч. Для интенсификации усреднения применяется перемешивание воды насосами, мешалками или барботирование. Последний способ используется ограниченно из-за возможного пенообразования.

На рисунке 2.1 приведена схема наиболее распространенного флотосорбционного способа очистки сточной воды на текстильном предприятии средней производительности, а на рисунке 2.2 — схема очистных сооружений малого текстильного предприятия.

Принципиальные технологические схемы очистки сточных вод на текстильных предприятиях могут различаться по набору и количеству оборудования, способу формирования адсорбента на стадии коагуляции, но основные физико-химические процессы присутствуют практически в каждом конкретном воплощении очистных сооружений. Это можно увидеть, сравнивая схемы, приведенные на рисунках 2.1 и 2.2.

На рисунке 2.1 приведены основные данные по режиму очистки и концентрации ПАВ на различных стадиях технологического процесса.

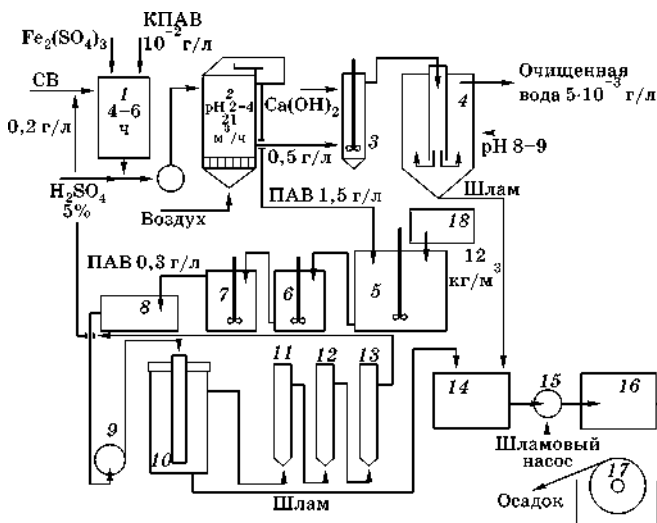


Рис. 2.1

Схема флотосорбционной очистки сточной воды текстильного предприятия средней производительности:

1 — коагулятор; 2 — пенный флотатор; 3 — адсорбер с гидроксидом кальция; 4, 10 — отстойники; 5-7 — адсорберы с глиной; 8 — емкость; 9, 15 — насосы; 11-13 — адсорберы с углем (угольные фильтры); 14 — сборник шлама; 16 — напорный бак; 17 — фильтр; 18 — емкость с глиной.

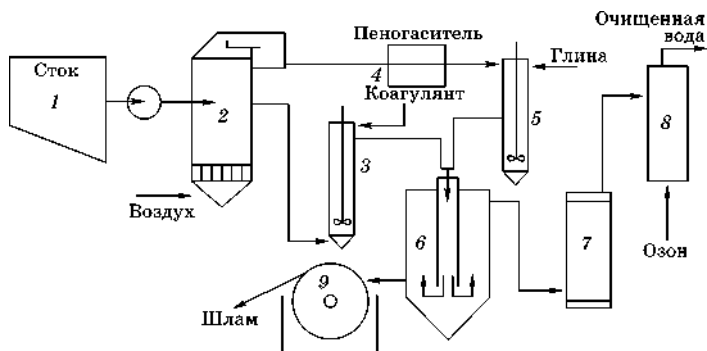


Рис. 2.2

Принципиальная схема флотосорбционной очистки сточной воды на малом текстильном предприятии:

1 — усреднитель со сточной водой; 2 — пенный флотатор; 3 — коагулятор; 4 — пеногаситель; 5 — адсорбер с глиной; 6 — отстойник; 7 — адсорбер с углем; 8 — озонатор; 9 — фильтр.

Сточная вода (СВ) из усреднителя поступает в реактор, в который направляются коагулянт $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 1, флокулянт (катионактивное ПАВ), вода в реакторе выдерживается в течение 4–6 ч для формирования частиц гидроксида железа, на котором происходит адсорбция ПАВ и красителей. Затем сточная вода с хлопьями гидроксида подкисляется и подается во флотатор 2, где происходит коагуляция частиц с адсорбированными веществами и их флотация. Пенный конденсат подается в адсорберы с глиной 5–7, а сточная вода с остаточным количеством ПАВ и красителей направляется в адсорбер с известковым молоком 3, откуда дисперсия гидроксида кальция поступает в отстойник 4 или 10, шлам отделяется и подается на фильтр 17 через промежуточную емкость — сборник шлама 14. Очищенная от шлама сточная вода с остатками ПАВ и красителей пропускается через кварцево-угольные фильтры — адсорберы 11–13 и направляется на разбавление сточной воды перед реактором хлопьеобразования.

На рисунке 2.2 приведена схема очистных сооружений малого текстильного предприятия.

Сточная вода поступает в усреднитель 1 для поддержания постоянства состава или, по крайней мере, слабого изменения состава стока во времени. Из усреднителя сточная вода направляется в пенный флотатор 2, где значительная часть растворенных ПАВ будет удалена с пеной. Пена направляется в подогреваемый пеногаситель 4, откуда пенный концентрат поступает в адсорбер с глиной 5. Адсорбция на глине протекает в течение 10–15 мин, после чего суспензия глины с адсорбированным ПАВ поступает в отстойник 6.

Очищенная пенной сепарацией сточная вода поступает в коагулятор 3, куда направляются коагулянт (соли железа или алюминия) и известковое молоко. В реакторе 3 образуется гидроксидный адсорбент, который поглощает оставшиеся в сточной воде ПАВ, а образовавшиеся в результате адсорбции ПАВ и нарушения устойчивости хлопья гидроксидов направляются в отстойник 6. Шлам поступает на фильтр, а очищенная вода направляется на

Таблица 2.1

Основные физико-химические процессы при очистке сточных вод на предприятиях текстильной промышленности

Технологическая операция	Физико-химический процесс
Удаление взвесей	Отстаивание, фильтрация, флотация
Удаление растворенных и тонкодиспергированных веществ	Фазовые превращения, пенное разделение, химическая и электрохимическая коагуляция, флокуляция, адсорбция из растворов на твердых адсорбентах
Доочистка воды	Ионообменная адсорбция, обратный осмос, ультрафильтрация, окисление
Удаление и сгущение осадка	Флокуляция, фильтрация, центрифугирование

кварцево-угольный фильтр-адсорбер 7. После обеззараживания озоном очищенная сточная вода может использоваться в технологическом процессе текстильного производства. Такая схема очистки сточной воды позволит снижать содержание ПАВ до $0,5\text{--}1\text{ г/м}^3$; степень обесцвечивания после пенной сепарации и обработки коагулянтом (при расходе коагулянта $60\text{--}65\text{ г/м}^3$) достигает 90%.

Классификация таких физико-химических процессов приведена в таблице 2.1.

2.1.**МЕХАНИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА. ФИЛЬТРАЦИЯ**

Первый этап очистки сточных вод — механическая очистка от взвешенных веществ. Иногда для удаления грубодисперсных взвешенных веществ достаточно отстаивания. Однако в большинстве случаев оно оказывается неэффективным, особенно если сточные воды загрязнены жирами, маслами и нефтепродуктами. Для очистки сточных вод от эмульсий используются жироловки, нефте- и маслотовушки, действие которых основано на пропускании через специальные фильтры и разрушении эмульсий на них в результате различного смачивания фильтра водой и дисперсной фазой эмульсий. Если сточная вода проходит стадию биохимической очистки, то масла и жиры

должны быть удалены из нее полностью, иначе может произойти нарушение работы аэротенков.

Механическая очистка сточных вод от масел и нефтепродуктов с помощью масло- и нефтеловушек эффективна, если исходная концентрация эмульсии в сточных водах не менее $0,1 \text{ кг/м}^3$. Поэтому для очистки стоков от замасливателей и веретенного масла используют метод флокуляции, который будет рассмотрен дальше.

Волокна из сточных вод улавливаются с помощью решеток или сеток, а осевшие на них волокна удаляются с помощью специальных механизированных устройств — вертикальных цепных конвейеров со скребками.

Грубодисперсные загрязнения улавливаются пескололками, в основе работы которых лежит изменение скорости потока сточных вод. Резкое увеличение поперечного сечения канала потока вызывает снижение скорости течения и выпадение частиц загрязнений. Существуют многочисленные конструкции пескололок, различающиеся характером движения воды.

Основным сооружением блока механической очистки является первичный отстойник, в котором удаляются как грубодисперсные, так и значительная часть тонкодисперсных примесей. Эффективность осветления сточной воды в отстойниках существенно зависит от конструкции впускного и выпускного устройств.

Для ускорения осветления используется агломерация (укрупнение) частиц путем введения специальных веществ — флокулянтов. Полидисперсность по размеру и по плотности взвешенных веществ затрудняет процесс осветления. Образование агрегатов мелких частиц в результате их флокуляции или коагуляции способствует осветлению сточной воды. Удалять из сточной воды эмульгированные масла (веретенное, замасливатели, нефтепродукты и т. д.) можно также механическими способами, однако эмульгированные вещества могут быть выделены только после полного разрушения эмульсий. Разрушить эмульсию можно при коагуляции, флокуляции или ультрафильтрации.

Эмульсии веретенного масла, замасливателей и других жидких углеводородных загрязнений обычно имеют малую концентрацию ($5\text{--}20\text{ г/м}^3$), поэтому их можно отнести к предельно разбавленным системам. Дисперсность этих эмульсий зависит от многих факторов — условий образования, исходной концентрации масел, наличия эмульгаторов — ПАВ, природы масел и т. д.

В связи с тем, что эмульсии представляют собой термодинамически принципиально неустойчивые системы, а их свойства зависят от множества факторов, наблюдается плохая воспроизводимость результатов очистки сточных вод от эмульгированных масел в одних и тех же сооружениях. Реагентная (химическая) коагуляция с последующим отстаиванием позволяет удалить от 30 до 70% эмульгированного масла.

Применение фильтров увеличивает эффективность очистки от коагулюма, сформировавшегося в результате разрушения эмульсии и адсорбции масел на поверхности гидроксидов железа или алюминия, образовавшихся при гидролизе химических реагентов. Использование ультрафильтров для глубокой очистки сточных вод от масляной фазы, оказывается малоэффективным вследствие быстрого засорения мембран. Поэтому ультрафильтрацию можно применять лишь после предварительной фильтрации на фильтрах тонкой очистки. Кроме того, производительность ультрафильтров очень низкая.

Для очистки сточных вод от масел можно применять также процессы электрокоагуляции, электрофлотации и электроокисления. Механизмы этих процессов будут рассмотрены дальше.

Хорошие результаты очистки сточных вод от разбавленных эмульсий получаются при флокуляции капель высокомолекулярным полиэлектролитом с последующим фильтрованием через слой углеродсодержащих природных сорбентов (шунгита, антрацита, бурого угля). Такой способ позволяет очистить сточную воду от масел на 95–97%. Ее можно затем направлять на биохимическую очистку.

2.1.1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ФИЛЬТРАЦИИ

Фильтрация основана на использовании пористого материала, пропускающего воду и задерживающего твердые частицы размером больше диаметра пор. Чаще всего размер пор фильтровального материала $\sim 10^{-6}$ м. Поэтому задерживаться будут только частицы размера больше чем 10^{-6} м. В результате формирования на поверхности фильтра слоя осадка из частиц твердой фазы со своей пористой структурой параметры процесса фильтрования будут изменяться в процессе очистки.

Удельная производительность V_s процесса фильтрации суспензий описывается уравнением

$$V_s = \frac{dV}{Sdt} = K \frac{\Delta P}{\eta h}, \quad (2.1)$$

где V — объем фильтрата; S — площадь фильтра; t — время фильтрации; η — вязкость жидкости; h — толщина слоя осадка на фильтре; K — коэффициент проницаемости фильтра и осадка; ΔP — падение давления на фильтре (разность давлений до и после фильтра).

Если $\Delta P = \text{const}$; $h = \text{const}$; $\Delta P/h = \text{const}$; $\frac{dV}{dt} = \text{const}$, то процесс фильтрации протекает в стационарном режиме.

При $\frac{dV}{dt} > 0$ (толщина слоя осадка растет) режим фильтрации нестационарный. Тогда $m = cV$, где c — концентрация суспензии; m — масса осадка, а

$$dh = dm = \alpha c dV, \quad (2.2)$$

где α — коэффициент рыхлости осадка.

С учетом (2.2) из (2.1)

$$V = \sqrt{2 \frac{KS \Delta P}{\alpha \eta c}} \quad (2.3)$$

или

$$\lg V = a + 0,5 \lg t, \quad (2.4)$$

где a — константа.

2.1.2. МЕМБРАННЫЕ МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ

В различных отраслях промышленности все большее значение приобретают мембранные процессы разделения и очистки: обратный осмос, микро- и ультрафильтрация, электродиализ. Эти процессы позволяют создавать замкнутые производственные циклы потребления воды.

Разделение и очистка веществ способствуют решению задач, связанных с необходимостью улучшения качества продуктов химической промышленности (снижение содержания примесей), с использованием сырья с низким содержанием ценных соединений, с необходимостью охраны окружающей среды (уменьшение сброса промышленных стоков, очистка сточных вод).

Возвращение ценных компонентов промышленных сточных вод в производственный цикл позволяет не только оградить среду обитания от загрязнения, но и поднять эффективность различных стадий промышленного производства, снизить объем потребляемого сырья. Утилизация ценных компонентов сточных вод предприятий пищевой и микробиологической промышленности представляет собой дополнительный источник получения сырья для производства продуктов питания и кормов.

В настоящее время качество природных вод ухудшается из-за роста в них солесодержания. Чтобы избежать деградации природных вод, необходимы замкнутые водоборотные системы на предприятиях. Сложившееся экологическое положение таково, что без мембранных процессов невозможно сохранение жизненно важных качеств воды. Однако для некоторых технологических стадий производства мембранные процессы еще не дают высокого эффекта, поэтому требуется их сочетание с традиционными методами очистки и разделения с учетом технико-экономических показателей водопотребления.

Экономическая эффективность и конкурентоспособность мембранных процессов могут быть значительно повышены, при комплексном подходе к переработке технологических и минерализованных вод, предусматривающем

возвращение в производственный цикл не только основного компонента — воды, но и других ценных веществ. Для этого должно проводиться не только отделение примесей, но и их разделение, т. е. необходимо повышать селективность мембран и мембранных процессов. Во многих процессах химической технологии при использовании кислоты и щелочи происходит нейтрализация, т. е. деградация громадных количеств этих соединений, в конечном счете приводящая к загрязнению природных источников воды.

Мембранные процессы очистки и разделения могут быть основными при синтезе химических соединений, выводе веществ из реакционной смеси, регулировании условий проведения процесса: рН, концентрации реагента и т. п. Поверхность мембран может иметь каталитическую активность или окислительно-восстановительные свойства.

Исследования мембранных процессов развиваются в нескольких направлениях: разработка новых мембранных материалов, моделей явлений переноса, методов расчета мембранных модулей, проведение оптимизационных расчетов для различных объектов и производственных стадий. Наибольший эффект предполагается получить от исследований в области гидродинамики и химии поверхности.

Мембранные процессы успешно применяются для разделения смесей органических и неорганических веществ. Эти процессы различаются прежде всего движущими силами. Разность гидростатических давлений — ультрафильтрация и обратный осмос (баромембранные процессы); разность электрических потенциалов — электродиализ, разность концентраций — диализ. Существуют и «перекрестные» мембранные процессы, использующие две движущие силы или более: пьезодиализ, электроосмос и др. Такое деление мембранных процессов находит отражение и в материале используемых мембран: полупроницаемые — для обратного осмоса, ультрафильтрационные — для ультрафильтрации, ионообменные — для электродиализа и т. д.

В основе этой традиционно сложившейся классификации мембранных процессов лежит их деление на группы по признаку физико-химических свойств, используемых для разделения смесей на компоненты. Однако эта натуральная, или естественная, классификация до некоторой степени сдерживает развитие мембранных процессов в целом из-за проведения резких граней между отдельными процессами.

Определение мембраны. В настоящее время большинство исследователей, работающих в области мембранной технологии, под мембраной понимают область, разграничивающую две фазы. В этой связи мембраны могут быть газообразными, жидкими, твердыми или представлять собой комбинацию этих трех состояний. Понятие «область» в данном определении используется вместо обычного понятия «граница поверхностей». В то же время межфазные границы двух несмешивающихся жидкостей, газа и жидкости, газа и твердого тела не должны считаться мембранами. Каждый исследователь, как правило, имеет свое представление о мембране. В данном контексте трудно дать точное и полное определение мембраны, охватывающее все ее аспекты. Однако дать такое определение станет проще, если ограничиться только синтетическими структурами. В наиболее общем смысле синтетическая мембрана служит границей, которая разделяет две фазы и ограничивает перенос различных веществ из одной фазы в другую определенным способом.

Мембраны могут состоять из разнообразных материалов и иметь разные структуры. Мембраны могут быть гомогенными или гетерогенными, симметричными или асимметричными по своей структуре, могут быть «нейтральными», проводить только отрицательные или только положительные заряды, или же и те и другие вместе. Массообмен через мембрану может быть вызван диффузией или конвективным потоком, которые обусловлены градиентами гидростатического давления, температуры, химического или электрохимического потенциала. Многие материалы фактически являются мембранными, это защитные

покрытия и упаковочные средства. Все материалы, действующие как мембраны, имеют одно общее свойство: они ограничивают прохождение различных химических веществ через мембрану строго определенным способом.

2.1.2.1.

БАРОМЕМБРАННЫЕ ПРОЦЕССЫ

Ультрафильтрация и обратный осмос идентичны тем, что в этих процессах, используется разность гидравлических давлений в качестве движущей силы, а различны по размерам разделяемых частиц и используемым мембранам. Выделяют также процесс микрофильтрации, при котором размер задерживаемых частиц может составлять от 0,1 до 10 мкм, тогда как при ультрафильтрации размер частиц не может превышать 0,3 мкм. Осмотическое давление в этих процессах мало: при микрофильтрации используется гидростатическое давление от 0,01 до 0,2 МПа, а при ультрафильтрации — от 0,1 до 0,5 МПа. При обратном осмосе в связи с разделением низкомолекулярных компонентов (молекулярная масса менее 2000) осмотическое давление растворов велико, соответственно и достигает 2–10 МПа.

Поскольку при ультрафильтрации происходит отделение достаточно больших частиц, выбор материала полимера для мембраны имеет не столь существенное значение, как для обратного осмоса. Обратноосмотические полупроницаемые мембраны имеют активный слой толщиной 40–60 нм, расположенный на крупнопористой губчатой основе. В этом случае материал полимера активного слоя играет первостепенную роль, так как ответственен за межмолекулярные взаимодействия вещества мембраны с растворителем и с растворенным веществом, которые и определяют селективные (задерживающие) свойства мембран.

Процессы обратного осмоса и ультрафильтрации частично перекрывают друг друга. Понятие «обратный осмос» предлагается использовать тогда, когда размеры молекул растворенного вещества того же порядка, что и молекулы

растворителя, понятие «ультрафильтрация» — когда размеры молекул растворенного вещества более чем на порядок превышают размеры молекул растворителя. Нижний предел определяется разрешающей способностью оптического микроскопа (300 нм).

2.1.2.2. УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИЯ

Поры ультрафильтров очень малы ($\sim 10^{-9}$ м). Поэтому производительность ультрафильтров низкая. Чаще всего к ультрафильтрации прибегают, если необходимо выделить твердую фазу тонкодиспергированных веществ для их последующего использования.

При ультрафильтрации исходный раствор подается к мембране под действием гидростатического давления. Растворитель и низкомолекулярные вещества проходят через мембрану в виде фильтрата, а крупные частицы задерживаются мембраной. Скорость ультрафильтрации, или скорость потока J , определяется выражением

$$J = \frac{\Delta P}{R_t}, \quad (2.5)$$

где ΔP — градиент гидростатического давления; R_t — гидродинамическое сопротивление мембраны.

Микрофильтрация используется для удаления твердых частиц, вирусов, бактерий и т. д., ультрафильтрация — для задерживания ферментов, белков, пигментов, полимеров и т. д. В каждом конкретном случае ценным продуктом может быть либо фильтрат, либо концентрируемый раствор, или тот и другой (при фракционировании). Фильтрация через мембрану имеет преимущества перед другими способами разделения, особенно при разделении компонентов биологических жидкостей, при очистке ферментов, белков и т. п., так как она не связана с нагреванием. Часто мембранное фракционирование оказывается дешевле других процессов разделения и позволяет перерабатывать значительно большие объемы растворов.

2.1.2.3.
ОБРАТНЫЙ ОСМОС

Обратный осмос — это процесс отделения растворителя от раствора, содержащего низкомолекулярные вещества. Растворы этих веществ имеют довольно высокое осмотическое давление, которое должно быть преодолено. Когда гидравлическое давление превышает осмотическое, начинается фильтрация растворителя через мембрану. Осмотическое давление раствора π пропорционально его концентрации:

$$\pi = gRT \sum c_i, \quad (2.6)$$

где g — осмотический коэффициент, который дает поправку на неидеальность реального раствора; T — абсолютная температура; R — универсальная газовая постоянная; $\sum c_i$ — суммарная концентрация всех растворенных веществ.

Скорость потока растворителя J_v определяется выражением

$$J_v = L_p(\Delta P - \delta \Delta \pi), \quad (2.7)$$

где L_p — коэффициент проницаемости; ΔP и $\Delta \pi$ — разность гидростатических и осмотических давлений по обе стороны от мембраны соответственно; δ — коэффициент отражения Ставермена, учитывающий неидеальную полупроницаемость реальных мембран и перенос некоторого количества растворенного вещества.

Осмотическое давление растворов низкомолекулярных веществ очень высоко. Так, при концентрации солей в растворе от 2 до 5 г/л гидростатическое давление, которое необходимо приложить к раствору, должно быть 3–4 МПа; при концентрации солей 35 г/л (морская соль) — 6–10 МПа. Верхний предел применяемого давления ограничен механическими свойствами материала мембраны и экономическими соображениями.

Селективность процесса разделения. Степень разделения веществ определяется максимальной и минимальной

концентрациями, которых можно достичь в фильтрате и концентрате. Селективность процесса разделения

$$\varphi = 1 - c_2/c_1, \quad (2.8)$$

где c_1 и c_2 — концентрация растворенного вещества в исходной системе и в фильтрате соответственно.

Селективность во многом зависит от полупроницаемых свойств мембраны и параметров ведения процесса. Так, селективность снижается вследствие концентрационной поляризации, развивающейся у принимающей стороны мембраны:

$$\varphi = 1 - c_3/c_1, \quad (2.9)$$

где c_3 — концентрация растворенного вещества у поверхности мембраны со стороны исходного раствора.

Минимальная концентрация, которой можно достичь в фильтрате, определяется разделительными свойствами мембраны и составом исходного раствора. Максимальная концентрация, которой может достигать раствор, обуславливается осмотическим давлением концентрата.

Для каждого раствора максимальная концентрация определяет объем фильтрата, который может быть получен, как доля исходного раствора. Отношение объема полученного фильтрата к объему исходного раствора называется степенью выделения f :

$$f = \frac{V_{\text{ф}}}{V_{\text{исх}}}, \quad (2.10)$$

где $V_{\text{ф}}$ и $V_{\text{исх}}$ — объем фильтрата и исходного раствора соответственно.

Концентрацию фильтрата и концентрата (пермеата) в зависимости от степени выделения, селективности и концентрации исходного раствора находят следующим образом:

$$c_{\text{к}} = c_0(1 - f)^{-\varphi}; \quad (2.11)$$

$$c_{\text{ф}} = c_0(1 - \varphi)(1 - f)^{-\varphi}, \quad (2.12)$$

где c_0 , $c_{\text{к}}$, $c_{\text{ф}}$ — концентрация исходного раствора, концентрата и фильтрата соответственно.

Поскольку мембраны могут пропускать не только растворитель, но и растворенное вещество, т. е. не строго полупроницаемы, то и селективность их ϕ не равна 1. Растворенное вещество проникает в фильтрат, и эти потери можно определить как:

$$\delta = (1 - f)^{1-\phi}, \quad (2.13)$$

где δ — доля растворенного вещества, приходящаяся на потери.

При разделении смеси низкомолекулярных и высокомолекулярных веществ используется мембранный процесс, именуемый **диафильтрацией**. Этот процесс заключается в том, что удаляемый из аппарата фильтрат заменяется чистым растворителем и низкомолекулярные компоненты постепенно вымываются из смеси. Концентрация компонентов в аппарате рассчитывается по массовому балансу. Если объем исходного раствора поддерживается постоянным, то концентрацию любого компонента можно вычислить как:

$$c_i = c_i^0 \exp \left[-\frac{V_p}{V_{an}} (1 - \phi) \right], \quad (2.14)$$

где c_i — концентрация любого компонента в некоторый момент времени в аппарате для диафильтрации; c_i^0 — исходная концентрация; V_p — объем растворителя, добавленного за время t ; V_{an} — объем аппарата; ϕ — селективность мембраны по i -му компоненту.

Диафильтрация находит применение при фракционировании и отделении минеральных солей от высокомолекулярных веществ.

Электродиализ. В этом процессе используются ионообменные мембраны (катионитовые и анионитовые), а в качестве движущей силы применяется разность электрических потенциалов. Катионообменные мембраны имеют в своей структуре отрицательно заряженные фиксированные заряды — ионогенные группы, анионообменные — положительные.

Катионы легко проходят через катионообменные мембраны, анионы — через анионообменные при миграции катионов к катоду, а анионов — к аноду. В результате этого процесса в одних камерах электродиализного аппарата происходит уменьшение концентрации ионов, в других — увеличение. В камерах обессоливания образуется диализат (дилуат) — раствор с невысокой концентрацией солей, в камерах концентрирования — концентрат (рассол). Электродиализный аппарат обычно содержит более 100 таких емкостей-камер. На электродах происходят процессы электролиза воды (при содержании в воде хлорид-иона вместе с кислородом образуется хлор).

Минимальное количество энергии, необходимое для обессоливания единицы объема жидкости, можно определить по формуле:

$$W = 2RT(c_0 - c_d) \left(\frac{\ln(c_0 / c_d)}{1 - \ln(c_0 / c_d)} \right) - \frac{\ln(c_0 / c_k)}{1 - \ln(c_0 / c_k)}, \quad (2.15)$$

где c_0 , c_d , c_k — концентрация исходного раствора, диализата и концентрата соответственно.

Потребление энергии W при практическом использовании электродиализа подсчитывается по формуле:

$$W = I^2 R t, \quad (2.16)$$

где I — ток, проходящий через аппарат; R — сопротивление аппарата; t — время электродиализа.

Электрический ток, потребляемый для обессоливания, пропорционален количеству ионов, прошедших через мембраны:

$$I = \frac{z F Q \Delta c}{\eta}, \quad (2.17)$$

где z — заряд иона; F — число Фарадея; Q — расход исходного раствора; Δc — разность концентраций в исходной воде и диализате; η — выход по току.

Эффективность использования тока (выход по току) ниже 100% из-за *неполной селективности мембран*,

переноса воды сольватированными ионами и токов утечки через коллекторы мембранного пакета:

$$\eta = n \cdot \eta_s \cdot \eta_w \cdot \eta_m, \quad (2.18)$$

где η — выход по току; n — число ячеек; η_s, η_w, η_m — коэффициенты, отражающие перечисленные выше факторы.

Потребление электроэнергии пропорционально массе солей, которую необходимо удалить из потока для получения продукта с заданным содержанием примесей. Перенос растворенного вещества ограничен рядом физико-химических и гидродинамических факторов, что интегрально выражается силой тока, который можно пропустить через аппарат, т. е. предельным током $i_{\text{пр}}$:

$$i_{\text{пр}} = \frac{zFc}{tg - tg} \left(\frac{D}{\delta} + \frac{4\bar{D}c}{c_x d} \right), \quad (2.19)$$

где z — заряд ионов; F — число Фарадея; c — концентрация солей в воде; δ — толщина диффузионного слоя; $tg, \bar{t}g$ — числа переноса ионов в мембране и растворе соответственно; c_x — концентрация фиксированных ионов в мембране; D и \bar{D} — коэффициенты диффузии в мембране и растворе.

Площадь мембран зависит от концентрации исходного раствора, заданной концентрации диализата и рассола, гидродинамического режима потока в аппарате и от физико-химической характеристики мембран.

Технико-экономическая эффективность электродиализа ограничена максимальной концентрацией соли в исходной воде и концентрате, а также минимальной концентрацией соли в диализате. Однако, например, получение глубокообессоленной воды электродиализом с предварительным удалением коллоидных частиц может быть рентабельно, так как процесс ионного обмена, позволяющий получать глубокообессоленную воду, сопровождается загрязнением ее коллоидно-дисперсными веществами. В ряде случаев это недопустимо, например, для воды, потребляемой на предприятиях радиоэлектроники.

2.1.3. МОДЕЛИ СЕЛЕКТИВНОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ МЕМБРАН

Мембрана благодаря присущим ей свойствам селективной проницаемости обуславливает изменение состава смеси в каждом из потоков. Разделение веществ происходит без фазовых переходов.

Модель «пористого тела» применяется обычно для описания процессов разделения на пористых диафрагмах (процесс ультрафильтрации), когда имеются значительные затруднения для переноса молекул одного из компонентов. Однако эта модель не позволяет объяснить разделение таких жидких смесей, как циклогексан — этанол, бензол — этанол, растворов неорганических солей на пористых стеклах, размер пор которых значительно превышает размер как проходящих, так и задерживаемых мембраной молекул. В этой модели учитываются различные структурные факторы: средний размер пор, пористость, эквивалентный гидродинамический радиус, средняя длина капилляра, диаметр частиц, распределение пор по радиусам, извилистость пор и их удельная поверхность.

Поток жидкости через пористую среду описывается законом Дарси:

$$q = \frac{V}{St} = \frac{k}{\eta} \cdot \frac{\Delta P}{h}, \quad (2.20)$$

где $q = \frac{V}{St}$ — удельный объемный расход жидкости — скорость фильтрации (V — объем жидкости, прошедшей через мембрану площади S за время t); η — вязкость жидкости; h — толщина мембраны; k — коэффициент проницаемости, который интегрально характеризует свойства пористой мембраны (пористость, извилистость пор и другие факторы); ΔP — разность гидростатических давлений.

Скорость потока q определяется по идеализированному уравнению Хагена — Пуазейля, если мембрана имеет прямые цилиндрические поры одного размера:

$$q = \frac{V}{St} = \frac{n\pi r^4}{8\eta} \cdot \frac{\Delta P}{h}, \quad (2.21)$$

где n — число капилляров на единицу поверхности; r — радиус капилляра.

Для описания потока, проходящего через мембрану с порами произвольной формы, используется уравнение Козени — Кармана:

$$q = \frac{\varepsilon^3}{k'(1-\varepsilon)^2 S_0^2 \eta} \cdot \frac{\Delta P}{h}, \quad (2.22)$$

где ε — пористость (отношение суммарного объема пор в образце пористого тела к общему объему образца); k' — безразмерная константа, зависящая от структуры пористости (геометрии сечения каналов пор и их извилистости); S_0 — площадь мембраны (площадь поверхности фильтрации).

Селективность мембраны по соли φ_c в данной модели определяется по выражению:

$$\varphi_c = 1 - \frac{c_\Phi}{c_0} = \frac{\left(1 - \sum_{r_{\min}}^{\infty} n_i r_i^4\right)}{\sum_{r_{\min}}^{\infty} n_i r_i^4}, \quad (2.23)$$

где c_0 , c_Φ — концентрация растворенного вещества в исходном растворе и фильтрате соответственно; r_i — радиус i -й поры; r_{\min} — минимальный радиус частиц растворенного вещества; n_i — число пор радиуса r_i .

В основу **сорбционных моделей**, применяемых для описания разделения методом обратного осмоса и ультрафильтрации, положено предположение, что на гидрофильной поверхности мембраны и в ее порах адсорбируется слой связанной воды. Вследствие своей структурированности эта вода обладает пониженной растворяющей способностью и, как результат, наблюдается затруднение в проникновении растворенного вещества через мембрану.

Согласно модели **отрицательной адсорбции** на гидрофильной поверхности мембраны, погруженной в водный

раствор электролита, возникает слой чистого растворителя в результате отрицательной адсорбции растворенного вещества. Принципиальная возможность существования поверхности с преимущественной сорбционной способностью к воде следует из уравнения Гиббса:

$$\Gamma = -\frac{d\sigma}{da} \frac{a}{RT} \approx -\frac{d\sigma}{dc} \frac{c}{RT}, \quad (2.24)$$

где Γ — поверхностный гиббсовский избыток — адсорбция; σ — поверхностное натяжение раствора; a — активность растворенного вещества; $-d\sigma/da \approx -d\sigma/dc = G$ — поверхностная активность растворенного вещества, обозначаемая первой буквой фамилии Гиббса.

Для растворов, поверхностное натяжение которых увеличивается с повышением концентрации (например, водных растворов поверхностно-инактивных веществ — электролитов), характерна отрицательная адсорбция на межфазной поверхности, т. е. образование слоя практически чистого растворителя.

Толщина этого слоя зависит от контактируемых сред и концентрации раствора. Для системы «ацетатцеллюлозная мембрана — водный раствор» она может достигать нескольких нанометров. Если мембрана имеет поры, диаметр которых не превышает удвоенной толщины сорбированного слоя, то под действием давления через мембрану проникает преимущественно вода. С увеличением давления активность растворенного вещества растет и, следовательно, увеличиваются отрицательная адсорбция, проницаемость и селективность мембраны.

Увеличение концентрации растворенного вещества приводит к уменьшению поверхностной активности; это уменьшение превалирует над увеличением концентрации, вследствие чего отрицательная адсорбция убывает. Для мембран с меньшими размерами пор влияние изменения давления оказывается резче.

Проницаемость мембраны для ионов при обратном осмосе зависит от разности свободных энергий гидратации иона в растворе и в фазе мембраны. Свободную энергию

гидратации иона ΔG_h рассчитывают по модифицированному уравнению Борна:

$$\Delta G_h = \frac{E}{r_i + b}, \quad (2.25)$$

где r_i — кристаллографический радиус иона; E и b — подгоночные параметры, постоянные для ионов с одинаковым зарядом, которые подбираются методом наименьших квадратов по известным значениям энергий гидратации ионов.

Солепроницаемость мембраны (D/kh) определяется из экспериментальных данных:

$$\frac{D}{kh} = G \frac{1 - \varphi_c}{\varphi_c} \exp\left(\frac{G}{\beta}\right), \quad (2.26)$$

где D — коэффициент диффузии соли в растворе; h — толщина мембраны; k — коэффициент распределения соли между раствором и мембраной; G — проницаемость мембраны; β — коэффициент массоотдачи из раствора в мембрану; φ_c — селективность мембраны по соли.

Солепроницаемость (2.26) и селективность (2.28) определяются как функция разности энергий гидратации иона в растворе и в мембране (ΔG_i):

$$\ln\left(\frac{D}{Kh}\right) = \ln C^* + \sum_i \left(-\frac{\Delta G_i}{RT}\right); \quad (2.27)$$

$$\varphi = \frac{1}{1 + \frac{C^*}{G} \exp\left[\sum_i \left(-\frac{\Delta G_i}{RT}\right)\right]}, \quad (2.28)$$

где C^* — постоянная мембран, а ΔG_i определяется по уравнению:

$$\Delta G_i = \frac{E}{r_i + b} - \overline{\frac{E}{r_i + b}}, \quad (2.29)$$

где величины с « $\overline{}$ » относятся к фазе мембраны.

Определение значений ΔG_i для ряда ионов позволило заключить, что мембраны имеют отрицательные фиксированные заряды.

В соответствии с капиллярно-фильтрационной моделью различия в проницаемости и селективности мембран по отношению к разным растворам, содержащим смеси веществ, при разделении их компонентов обусловлены термодинамическими свойствами и строением растворов, а также стерическими факторами, определяющими взаимодействие «мембрана — раствор». При построении модели используются современные представления теории строения растворов. Селективность и проницаемость мембран является функцией способности ионов к гидратации в растворе и в фазе мембраны. Основные положения этой модели следующие.

1. Слой связанной воды вследствие структурированности на гидрофильной поверхности материала мембраны обладает меньшей растворяющей способностью: фаза связанной воды характеризуется эффективной толщиной h_c .

2. Размер (диаметр) гидратированного иона d_{r_h} , который определяется кристаллографическим радиусом иона и размером (толщиной) гидратной оболочки, пропорционален энергии гидратации иона.

3. Через мембрану фильтруется преимущественно вода, если диаметр поры меньше $d \leq 2h_c + d_{r_h}$.

В процессе обратного осмоса, таким образом, происходит частичная дегидратация ионов — удаление и фильтрация наименее связанной с ионом воды, т. е. воды, не входящей в первую гидратную сферу иона. Граница полной гидратации (точка Мищенко) определяет проницаемость мембраны и является пределом обратноосмотического концентрирования солей. Работа ацетатцеллюлозных мембран при концентрациях солей, близких к границе полной гидратации, недопустима еще и из-за развития процесса обезвоживания и необратимого ухудшения свойств мембран.

Селективность мембраны в этой модели может быть рассчитана по уравнению:

$$\lg(1 - \varphi_c) = A - B \lg(\Delta H_1 \cdot \Delta H_2^m), \quad (2.30)$$

где φ_c — селективность мембраны по данной соли; A и B — постоянные, характеризующие мембрану; ΔH_1 и ΔH_2 —

меньшее и большее значение энтальпий гидратации ионов электролита соответственно; m — коэффициент, зависящий от типа электролита.

Значения m определены экспериментально для электролитов:

- 1:1-валентных $m = 0,51$;
- 1:2 и 2:1-валентных $m = 0,47$;
- 2:2 и 3:2-валентных $m = 0,33$.

Истинная селективность мембраны, которая определяется концентрационной поляризацией, развивающейся при проведении процесса, описывается уравнением:

$$\ln \frac{1 - \varphi_c}{\varphi_c} = \frac{G}{\beta} + \ln \frac{1 - \varphi_{и}}{\varphi_{и}}, \quad (2.31)$$

где $\varphi_{и}$ — истинная селективность в конкретном процессе; G — проницаемость мембраны; β — коэффициент массотдачи от раствора к мембране.

Для развития этой модели некоторые авторы при описании слоя связанной воды в поре использовали кластерные модели структуры воды.

Для описания процесса разделения на непористых полимерных мембранах применяется *диффузионная модель* — «*модель растворения компонентов смеси и их последующей диффузией в теле мембраны*». Модель состоит из ряда последовательных стадий переноса компонента через мембрану:

- 1) сорбции на одной стороне мембраны;
- 2) растворения и диффузии в фазе мембраны;
- 3) десорбции с другой стороны мембраны.

Стадия диффузии обычно является наиболее медленной. В этой модели принимается, что процесс разделения смеси веществ определяется различием коэффициентов диффузии и растворимости компонентов смеси.

Диффузионный поток вещества J_i пропорционален движущей силе диффузии — градиентам химического или электрохимического потенциала и концентрации c_i компонентов смесей разделяемых веществ в фазе мембраны:

$$J_i = -\frac{\overline{D_i c_i}}{RT} \nabla \mu_i, \quad (2.32)$$

где $\nabla \mu_i$ — градиент химического или электрохимического потенциала; $\overline{D_i}$, $\overline{c_i}$ — коэффициент диффузии и концентрации в фазе мембраны соответственно.

Электрохимический потенциал иона:

$$\overline{\mu_i^{\text{эл}}} = \overline{\mu_{i0}} + RT \ln \overline{a_i} + z_i F \zeta + \overline{V_i} P, \quad (2.33)$$

где $\overline{\mu_{i0}}$ — стандартный химический потенциал иона; $\overline{a_i}$ — активность иона в мембране; z_i — заряд иона; $\overline{V_i}$ — парциальный молярный объем иона в мембране; P — давление; ζ — электрокинетический потенциал мембраны; F — число Фарадея.

Стационарный диффузионный поток определяется выражением:

$$J_i = -\overline{D_i} \left(\nabla \overline{c_i} + \overline{c_i} \nabla \ln \overline{\gamma_i} + \frac{z_i \overline{c_i} F}{RT} \nabla \zeta + \frac{\overline{V_i} \overline{c_i}}{RT} \nabla P \right), \quad (2.34)$$

где ∇ — оператор градиента; $\overline{\gamma_i}$ — коэффициент активности в мембране; $\overline{D_i}$ — коэффициент диффузии.

В приближении разбавленных растворов $\overline{a_i} = \overline{c_i}$ — пользуются уравнением Нернста — Планка:

$$J_i = -\overline{D_i} \left(\nabla \overline{c_i} + \frac{z_i \overline{c_i} F}{RT} \nabla \zeta \right) \quad (2.35)$$

с дополнительным условием, что раствор в мембране электронейтрален:

$$\sum z_i \overline{c_i} + \omega \overline{c_R} = 0, \quad (2.36)$$

где ω — связанный заряд в мембране; $\overline{c_R}$ — объемная плотность концентрации связанных зарядов.

При несоблюдении условия электронейтральности (наличия двойного электрического слоя, объемного заряда) дополнительным уравнением служит уравнение Пуассона:

$$\nabla^2 \zeta = -\frac{4\pi e}{\varepsilon_m} \left(\sum z_i \overline{c_i} + \omega \overline{c_R} \right), \quad (2.37)$$

где ∇^2 — оператор Лапласа; e — элементарный заряд; ϵ_m — диэлектрическая проницаемость в фазе мембраны.

При наличии взаимодействия диффундирующих частиц между собой или со средой наблюдается отклонение от линейной зависимости между потоком вещества и градиентом его химического или электрохимического потенциала, а коэффициент диффузии является функцией пространственной координаты, концентрации и градиента концентрации.

Некоторые авторы подразделяют ионы на группы по граничному радиусу пор, через которые они проходят (это сближает их модели с моделью «пористого тела» или «просеивания»), но в то же время полагают, что механизм переноса растворенных веществ является трансляционным. Коэффициент диффузии компонента в мембране \overline{D}_i равен:

$$\overline{D}_i = D_{i(\text{H}_2\text{O})} \exp\left(-\frac{E_{a(m)} - E_{a(\text{H}_2\text{O})}}{RT}\right), \quad (2.38)$$

где $D_{i(\text{H}_2\text{O})}$ — коэффициент диффузии в воде; $E_{a(m)}$, $E_{a(\text{H}_2\text{O})}$ — энергия активации переноса растворенного вещества в мембране и в водном растворе соответственно.

Как результат развития капиллярно-диффузионной модели была предложена поточно-диффузионная модель, в рамках которой принимается, что перенос примеси по капиллярам обратноосмотической мембраны обусловлен двумя факторами: движением примеси с потоком воды и диффузией ее под действием градиента концентрации вдоль стенок капилляра. Плотность m потока примеси через отдельный капилляр определяется по уравнению:

$$m = cv - D \frac{dc}{dx}, \quad (2.39)$$

где c — концентрация примеси в капиллярном растворе; v — средняя по площади поперечного сечения капилляра скорость течения воды, $v = \frac{G}{\Pi}$ (G — проницаемость, Π — пористость мембраны); x — координата вдоль капилляра по направлению течения фильтра.

Зависимость степени переноса примеси через мембрану ($\varepsilon = (1 - \phi)$, где ϕ — селективность мембраны) имеет вид:

$$\varepsilon = \frac{K \exp(BG)}{K \exp(BG) - 1}, \quad (2.40)$$

где $K = \lim_{G \rightarrow \infty} \varepsilon$ — константа; $B = \frac{h}{\alpha D}$ (h — толщина мембраны, D — коэффициент диффузии примеси в капиллярном растворе).

Эта зависимость дает результат, качественно совпадающий при малых проницаемостях с результатом капиллярно-диффузионной модели, а при больших проницаемостях — с результатом капиллярно-фильтрационной модели.

В основу упрощенной модели **«рыхлого квазикристалла»** ионообменной мембраны положено представление о мембране как об электролите, который находится под давлением упругих сил растяжения инертного полимерного каркаса. В ионообменных мембранах противоионы совместно с коионами образуют в структуре каркаса вакансии и внедренные ионы — подобные дефектам в ионных кристаллах. Предполагается, что перемещение противоионов осуществляется скачками.

Развитие этой модели — перемещения ионов примесей по вакансиям. В соответствии с этой моделью вода в порах активного слоя (субмикрорах) обратноосмотических мембран в значительной степени структурирована вследствие малого радиуса пор, а следовательно, и сильного взаимодействия со стенками поры. В связи с этим отсутствует вязкое течение в порах и перенос воды происходит посредством перемещения по вакансиям под действием градиента давления. Эти представления позволяют отказаться от коэффициента вязкости при расчетах и ввести в них вероятность перескоков молекул воды в поре. Для характеристики переноса ионов используется не коэффициент диффузии, а скорость увлечения ионов потоком воды U_k и скорость перескоков ионов под действием градиента электрического потенциала $\Delta U_k^{\text{эл}}$.

Поток ионов в этом случае определяется выражением

$$J_i = c_i^n \left(U_k J_{\text{H}_2\text{O}} - z_i \Delta U_k^{\text{эл}} \frac{d\varphi}{dx} \right), \quad (2.41)$$

где c_i^n — концентрация i -го иона в поре. Предполагается, что концентрация ионов в порах не зависит от координаты течения в мембране, а кинетика прохождения молекул воды и ионов во многом определяется условиями массопереноса через межфазные поверхности на границах «раствор — субмикрпористая мембрана».

В модели **активированной диффузии** предполагается, что ацетатцеллюлозные мембраны состоят из перемежающихся кристаллических и аморфных областей. Молекулы воды внедряются в структуру аморфных областей полимера благодаря ассоциации с кислородом карбонильных групп ацетатцеллюлозы путем образования водородных связей. В результате образования этих связей гидратационная способность воды утрачивается, и ионы вытесняются из фазы мембраны (процесс высаливания). Действие давления приводит к тому, что молекулы воды диффундируют в фазе мембраны по механизму «дырчатого» типа, т. е. происходит разрыв и образование водородных связей — «дырок». При низкой степени кристалличности полимера (низком содержании связанной уксусной кислоты) аморфные области образуют крупные поры, в которых присутствует вода, не связанная водородными связями с гидрофильной поверхностью. В этом случае вода не утрачивает свою гидратационную способность, и растворенное вещество проникает через мембрану.

Стенка поры мембраны в **электростатической модели** рассматривается как граница раздела фаз. Электростатическая энергия иона вблизи этой границы в соответствии с теорией Дебая — Хюккеля равна

$$W_{\text{эл}} = \frac{N_A e^2 z_i^2}{2\varepsilon} \left(\frac{1}{r_i} - \frac{\kappa}{1 + \kappa a} + \frac{1 - \rho}{1 + \rho} \cdot \frac{\exp(\kappa a)}{1 + \kappa a} \cdot \frac{\exp(-2\kappa h)}{2h} \right), \quad (2.42)$$

где N_A — число Авогадро; e — элементарный заряд (заряд электрона); r_i , z_i — кристаллографический радиус и

заряд иона; a — минимальное расстояние между двумя ионами («средний диаметр» ионов); h — расстояние по нормали до границы раздела фаз; κ — параметр Дебая; $1/\kappa$ — радиус ионной атмосферы; ε — диэлектрическая проницаемость растворителя; ρ — объемная плотность зарядов.

Установлено, что на расстоянии 0,3–0,4 нм от стенки концентрация ионов начинает снижаться и достигает минимума непосредственно у стенки. Поэтому в порах малого диаметра (менее 1 нм) концентрация значительно ниже, чем в объеме раствора.

Развитие этих представлений позволило получить выражение для коэффициента распределения ионов $K_i = \frac{c_i^{(m)}}{c_i}$ между раствором в объеме и раствором в поре:

$$\ln K_i = \ln \frac{c_i^{(m)}}{c_i} = \frac{N_A \bar{e}^2 z_i^2}{2\varepsilon} \frac{(1-\alpha) \left(1 - \frac{\varepsilon_m}{\varepsilon}\right)}{r + r_i \alpha \left(1 - \frac{\varepsilon_m}{\varepsilon}\right)}, \quad (2.43)$$

где $c_i^{(m)}$ — концентрация ионов в поре; $\varepsilon_m, \varepsilon$ — диэлектрическая проницаемость материала мембраны и вакуума; r — средний радиус пор; коэффициент α равен

$$\alpha = 1 - \frac{1}{\sqrt{1 + \kappa^2 r^2}}. \quad (2.44)$$

Предполагается, что из общего количества проникающей через мембрану соли половина переносится диффузией в сплошной среде, а половина увлекается потоком воды в порах, где концентрация ионов значительно меньше, чем в объеме раствора из-за электрических сил сопротивления двойного электрического слоя на поверхности капилляров мембраны.

Эффекты, возникающие при транспортировке ионов через мембрану с пониженной по сравнению с водным раствором диэлектрической проницаемостью, позволяют сделать вывод, что заряд в мембране с пониженной диэлектрической проницаемостью локализуется на границе

«твердая полимерная фаза — раствор». Такая модель справедлива в случае размера пор не более 1 нм.

Энергетический барьер при переходе ионов из фазы раствора в фазу мембраны пропорционален электрической энергии ионов на поверхности мембраны. На гидрофильной поверхности пор мембраны образуется слой ориентированных диполей адсорбированной воды. Поэтому электрическая энергия ионов на поверхности пор мембраны складывается из электрической энергии ионов в мембране и электрической энергии вытесненных ими диполей воды, число которых равно гидратному числу ионов. В этом случае уравнение для потока иона через мембрану

$$J_i = c_i G \exp\left(-\frac{K\omega + z_i \zeta_0}{kT}\right), \quad (2.45)$$

где c_i — концентрация иона в объеме раствора; G — проницаемость мембраны; ω — гидратное число иона; ζ_0 — электрокинетический потенциал поля вблизи поверхности пор мембраны; k — постоянная Больцмана.

Решение уравнений для потока катиона и аниона при условии электронейтральности раствора в мембране дает возможность рассчитать интенсивность прохождения соли через мембрану.

Анализ процесса **обратного осмоса** с учетом потенциала взаимодействия молекул растворенного вещества со стенками пор мембраны Φ_0 , который принимается средним по их сечению, показал, что локальное значение потенциала $\Phi_{(x,y,z)}$ определяет в соответствии с уравнением Больцмана локальную концентрацию раствора $c_{(x,y,z)}$ в поре. В данной модели учитывается распределение по сечению поры не только концентрации $c_{(r)}$, но и распределение скоростей течения $V_{(r)}$. Значения диэлектрической проницаемости в мембране, поре и вблизи иона (эффект гидратации) и их распределение неизвестны. Однако модель позволяет провести приблизительные расчеты для параллельных щелевых пор одинаковой ширины и объяснить зависимость свойств мембраны от концентрации раствора электролита, температуры, гидрофильности материала мембраны,

пористости и т. п. В этой модели находят отражение структурирование граничных слоев воды и уменьшение ее гидратационной способности, изменение собственной энергии ионов в концентрированных растворах электролитов, ассоциация ионов и изменение энергии гидратации.

В работах В. М. Саенко было показано, что при обратноосмотической и ультрафильтрационной очистке воды от ПАВ возникают затруднения, связанные с образованием мицелл и формированием адсорбционных слоев на поверхности мембран и особенно в порах мембран.

Через определенный промежуток времени, необходимый для адсорбции ПАВ на стенках пор мембран, происходит снижение проницаемости и селективности, как это видно из данных рисунка 2.3. Возникновение мицелл

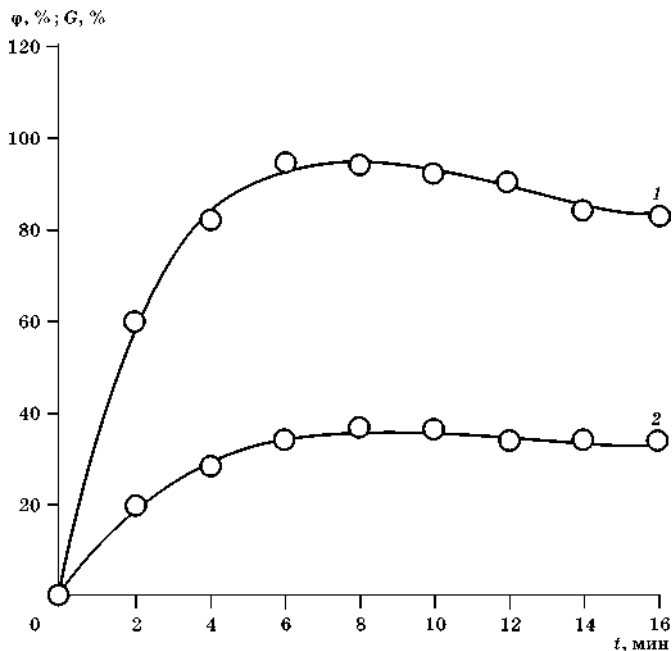


Рис. 2.3
Зависимость характеристик эффективности
обратноосмотической очистки воды от додецилсульфата натрия:
1 — проницаемость; 2 — селективность мембраны.

приводит к изменению равновесного распределения молекул в растворе ПАВ, что также сказывается на эффективности разделения растворов мембранным методом. При удалении красителей из воды обратноосмотическим методом такого явления не наблюдали, хотя известно, что в растворах красителей также возможно образование ассоциатов при достижении определенной концентрации. Из полученных данных следует вывод, что обратноосмотический метод наиболее эффективен при концентрации растворов ниже критической концентрации мицеллообразования (ККМ).

Таким образом, в различных моделях так или иначе учитываются межмолекулярные взаимодействия в фазе раствора и в фазе мембраны: «растворенное вещество — растворитель», «растворенное вещество — полимерный материал мембраны», «растворитель — полимерный материал мембраны», а также особенности строения межфазной поверхности.

2.2. МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ОЧИСТКЕ СТОЧНЫХ ВОД

2.2.1. ПРОЦЕССЫ МЕТАБОЛИЗМА

Вода и биология. Вода является важнейшей составной частью живого организма. Меньше всего (от 22 до 34%) ее содержится в костной ткани, в жировой ткани эта доля достигает 70–80%; больше всего воды содержится в нервных волокнах — 82–94%. Вода в протоплазме — среда для коллоидного раствора белковых молекул, функциональные группы которых гидратированы.

Продукты питания также содержат большое количество воды: в растительных продуктах ее доля составляет 78–97, в рыбе — 80, а в мясе — около 72%.

Вода — активный участник биологического круговорота, происходящего в биосфере. Она является растворителем и в чистом виде в природе практически не встреча-

ется. В воде содержатся минеральные и органические вещества. Одни являются полезными и используются живыми организмами в качестве элементов питания (как вне живого организма, так и внутри его), другие — вредными и представляют собой загрязнения. Эти загрязнения попадают в воду бытовых и промышленных сточных вод, если водоем используется в качестве водоема водоприемника.

Вода как жидкость отличается от многих других жидкостей по своей структуре и термодинамическим свойствам, поэтому ее называют аномальной жидкостью. Для биосферы Земли очень существенно то, что вода имеет очень высокую удельную теплоемкость. Вода океанов представляет собой «тепловой резервуар», который обеспечивает относительно стабильные условия существования живых организмов.

2.2.2. ВОДА И КЛЕТОЧНЫЙ МЕТАБОЛИЗМ

Метаболизм живых организмов включает всю совокупность биохимических реакций, которыми сопровождается их жизнедеятельность, начиная с питания и дыхания и заканчивая выделением. Метаболизм имеет два пути: анаболизм и катаболизм, которые связаны между собой. К анаболизму относят биохимические реакции синтеза биологических веществ, составляющих тело данного организма. В большинстве своем это эндотермические реакции, с помощью которых организм запасает химическую энергию. К катаболизму относят биохимические реакции, в которых организм расходует химическую энергию, запасенную в питательных веществах, на собственные энергетические нужды. Это — экзотермические реакции, в ходе которых выделяющаяся энергия расходуется, например, на движение, но в основном на процессы синтеза биологических веществ. Многие биохимические реакции анаболизма и катаболизма поэтому называют сопряженными: энергия одних затрачивается на протекание других.

Живые организмы являются либо одноклеточными, либо многоклеточными (за исключением вирусов; вирусы —

Таблица 2.2

**Классификация микроорганизмов
(по способам питания и дыхания)**

Автотрофы		Гетеротрофы (вирусы, бактерии, грибы, животные)
Фототрофы (хлорофильные организмы)	Хемотротрофы (нехлорофильные различные бактерий)	
Фотосинтез	Окисление — восстановление	

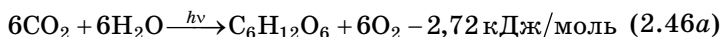
внечелочные формы жизни). Активная жизнедеятельность клеток связана с поглощением из окружающей среды веществ, которые называют основными метаболитами. Некоторые клетки способны синтезировать основные метаболиты из минеральных компонентов. Они в биохимических реакциях синтеза превращают воду, диоксид углерода и минеральные соли в биологические вещества, молекулярная структура которых весьма сложна. Классификация микроорганизмов представлена в таблице 2.2.

Автотрофные организмы получают необходимую энергию из внешней среды. Это — либо энергия света, либо химическая энергия, выделяемая в реакциях окисления или восстановления неорганических соединений. Часть этой энергии они могут запасать в виде химической энергии различных соединений: макроэргических соединений и запасных веществ, которые используются в нужное время.

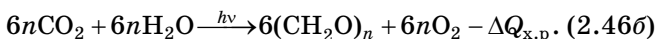
Гетеротрофные организмы не способны синтезировать вещества, требующиеся для их роста, из неорганических. Им нужны готовые органические вещества, которые расщепляются на простые и затем используются в биохимических реакциях анаболизма и катаболизма. Выделяемая в биохимических реакциях окисления органических веществ энергия используется клетками гетеротрофных организмов для роста, передвижения, размножения.

Энергия света при фотосинтезе или энергия биохимических реакций окисления поглощается, а затем запасается благодаря наличию системы ферментативных процессов.

Анаболизм. Фотосинтез. Примером фотосинтеза служит синтез глюкозы (углеводов) растениями из углекислого газа атмосферы и воды с помощью солнечной энергии и в присутствии хлорофилла. Фотосинтез может быть описан уравнением



или в общем виде:



Приведенная реакция фотосинтеза (2.46б) является упрощенной формой записи, а мономерное звено ($-\text{CH}_2\text{O}-$) не является формальдегидом и первичным продуктом. Полимеризация с образованием молекулы полисахарида является сложным и многостадийным процессом. Этот процесс включает сложные биохимические реакции, которые называют темновыми. Первичный продукт — фосфоглицериновая кислота (ФГК) превращается в фосфоглицериновый альдегид (ФГА) в реакции карбоксилирования, при присоединении молекулы CO_2 к рибулезодифосфату, который условно записывают в виде $\text{CH}_3\text{O}(\text{P})$. Затем в результате сложных биохимических процессов образуется глюкоза (фруктоза), являющаяся исходным материалом для синтеза других углеводов. Этот биологический процесс один из самых важных в природе.

Окисление минеральных веществ. Существуют автотрофные организмы, которые не используют солнечную энергию. Это — хемоавтотрофы, им не нужны пигменты, которые необходимы фотоавтотрофам, поскольку они получают энергию при окислении минеральных веществ. Источником углерода для них является углекислый газ (CO_2). Диоксид углерода восстанавливается при этом молекулярным водородом или водородом, входящим в состав сероводорода (H_2S) или другого неорганического вещества. Бактерии, использующие для образования органического вещества энергию экзотермических реакций окисления неорганических соединений, еще называют хемосинтетиками.

Так, *Nitrosomonas* окисляют аммиак в нитриты; *Nitrobacter* — нитриты в нитраты; железобактерии и марганцовистые бактерии — железо (II) и гидрокарбонат марганца (II), соответственно, в железо (III) и гидроксид марганца (IV); серобактерии — сероводород в коллоидную серу; тиобациллы — сероводород в серную кислоту. Сульфатредуцирующие бактерии получают энергию за счет восстановления сульфата до сероводорода.

Катаболизм. Ферментативные процессы. Катаболизм, или процесс внутриклеточного разрушения питательных веществ, включает образование воды или участие молекул воды в окислении органических веществ, и восстановительные реакции, обеспечивающие использование химической энергии, содержащейся во всех питательных веществах.

Различают «анаэробный» и «аэробный» типы расщепления, которые фактически являются реакцией дегидрогенизации, протекающей внутри гетеротрофных клеток. Если водород соединяется с молекулярным кислородом, процесс называют аэробным. Если же процесс включает перенос водорода от дегидрируемого соединения к другому акцептору водорода (не к молекулярному кислороду), то его называют анаэробным. Бактерии разделяют на строго аэробные, строго анаэробные, или облигатные, и не строгие, или факультативные, аэробы и анаэробы.

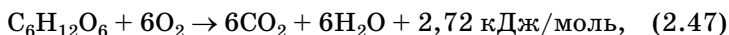
Биохимические реакции (аэробного или анаэробного типов) разложения и синтеза органических веществ обеспечиваются участием ферментов (энзимов) организмов. Ферменты, как правило, представляют собой сложные белки с точной пространственной ориентацией определенных функциональных групп. На этих группах фиксируются определенные органические молекулы. Органические вещества, участвующие в биохимических реакциях, еще называют субстратами.

Различают внеклеточные и внутриклеточные ферменты. Внеклеточные ферменты расщепляют сложные вещества во внешней среде, чтобы обеспечить проникновение продуктов этих реакций в клетку. Внутриклеточные ферменты участвуют в процессе ассимиляции и таким обра-

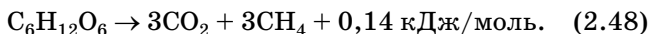
зом являются основой процессов жизнедеятельности, ведущих к размножению клеток. Ферменты, или энзимы, — биологические катализаторы, которые во время процесса биологического окисления трансформируются и затем регенерируются.

Важнейшие свойства ферментов обусловлены их структурой. В зависимости от того, в каких условиях идет процесс биологического окисления — аэробных или анаэробных, образуются различные конечные продукты распада. Например, при окислении глюкозы:

в аэробных условиях — диоксид углерода и вода



в анаэробных условиях — в основном диоксид углерода и метан



Выход энергии в анаэробных условиях составляет всего 5,3% от количества энергии, высвобождаемой в аэробных условиях. Поскольку количество энергии, необходимое для репродукции новых клеток, приблизительно одинаково в обоих случаях, в аэробных условиях процесс получения энергии более экономичен, чем в анаэробных. Другими словами, клеточное деление более интенсивно в первом случае, и процессы разрушения веществ до конечного состояния в аэробных условиях проходят быстрее.

2.2.3. ВОДА — СРЕДА ДЛЯ ЖИЗНИ МИКРООРГАНИЗМОВ

Микроорганизмы — это группа живых существ, которые невидимы невооруженным глазом. Их трудно отнести к животному или растительному царству и поэтому они были выделены в отдельное царство микроорганизмов. Считается, что эволюционно они предшествуют животным и растениям. Микроорганизмы, или микробы, — преимущественно одноклеточные организмы, постоянная деятельность которых играет важную роль в круговороте

веществ в природе и без участия которых в процессах разложения и синтеза жизнь в биосфере в целом не могла бы продолжаться. Они имеют большое значение для поддержания биологической активности всех живых организмов.

Непрерывно возрастающая потребность в воде для человека приводит ко все большему ее загрязнению. Медицина и биология изучили роль воды в возникновении и передаче некоторых болезней. В связи с этим появилась необходимость идентифицировать ряд организмов и вести борьбу со многими из тех, которые содержатся в воде. Эти организмы называют патогенными. Численность патогенных организмов значительно меньше, чем численность полезных.

Современная микробиология позволяет приостановить развитие нежелательных микробиологических процессов, позволяет управлять жизнедеятельностью микроорганизмов, усилить их физиологическую активность и разработать процессы воспроизводства полезных микроорганизмов.

Среди наиболее важных микроорганизмов водной среды можно назвать бактерии. Подобно всем живым клеткам, бактериальная клетка имеет ядро, включающее главным образом хромосомы, сосредоточенные в хроматине и состоящие из дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК). Ядро контролирует воспроизводство, сохраняет родословную клетки в генетическом коде и управляет с помощью РНК (рибонуклеиновой кислоты) синтезом белков и особенно ферментов в цитоплазме. Цитоплазма содержит рибосомы, богатые РНК, а также различные органеллы — митохондрии, лизосомы и т. п., каждая из которых играет определенную роль. Бактериальная клетка окружена внешней ригидной оболочкой, придающей бактерии ее форму. Для движения некоторые микроорганизмы используют ворсинки, или жгутики.

Отношение площади поверхности к объему у микробов больше, чем у других организмов. Скорость метаболизма определяется этим отношением, поэтому бактерии в метаболическом отношении являются очень активными организмами.

Скорость деления клеток зависит от концентрации питательных веществ в среде. В наиболее благоприятных случаях деление клеток происходит через 15–30 мин от начала процесса, иногда на деление клеток затрачивается несколько суток.

Бактерии живут в среде, удовлетворяющей определенным параметрам по влажности, активной реакции среды (рН), солесодержанию, окислительно-восстановительному потенциалу и температуре. Величина окислительно-восстановительного потенциала зависит от того, развиваются ли организмы в аэробных или анаэробных условиях. Эти условия тесно связаны с механизмом действия ферментов бактерий. Огромное разнообразие факторов среды обитания способствовало селекции видов. Вследствие мутаций в генах хромосом происходят изменения в системах ферментов.

По оптимальной температуре для их существования бактерии делят на термофильные ($t > 40^{\circ}\text{C}$), мезофильные ($t \approx 30^{\circ}\text{C}$), психрофильные ($t = 0\text{--}15^{\circ}\text{C}$) и криофильные ($t = -5\text{...}0^{\circ}\text{C}$).

Некоторые виды бактерий обладают способностью к спорообразованию. Образующиеся споры являются клетками с таким состоянием вещества, которое наиболее устойчиво, например, к нагреванию и обезвоживанию. Когда условия возвращаются к нормальным, споры прорастают и превращаются в активные бактерии. Поэтому комплекс бактериальной культуры может адаптироваться посредством селекции и мутаций к небольшим изменениям в составе субстрата, на котором он развивается.

Для гетеротрофных организмов главными элементами питания являются белки, углеводы и жиры.

2.2.4. ПИТАТЕЛЬНЫЕ ВЕЩЕСТВА

Белки — один из наиболее важных классов биологических веществ. Они составляют основу протоплазматического и цитоплазматического комплекса биологических веществ. Белки как полимеры построены из простых веществ —

аминокислот, в молекуле которых содержится одна или более кислотных групп $-\text{COOH}$ и одна или более аминогруппы $-\text{NH}_2$, соединенных через углеродный атом (α -аминокислоты).

Белки ведут себя подобно кислотам или подобно щелочам в зависимости от pH среды, в которой они находятся.

Кислотные и аминные функциональные группы могут соединяться друг с другом и образовывать длинноцепочечные макромолекулы с очень большой молекулярной массой (50 тыс. углеродных единиц и больше). Различают пептиды, простые белки и сложные белки.

Углеводы называют сахарами, или карбогидратами, так как их состав соответствует общей формуле $\text{C}_m(\text{H}_2\text{O})_n$. Они находятся в растительной ткани и служат пищей для гетеротрофных организмов. Углеводы могут быть негидролизруемыми (простые сахара, например глюкоза) и гидролизруемыми (олигомеры, например, крахмал, целлюлоза и гликоген).

Простые или сложные жиры представляют собой эфиры жирных кислот и спиртов. Они, как правило, не растворимы в воде и образуют эмульсии. Жиры входят в состав растительных и животных тканей в качестве важнейшего резервного материала для удовлетворения энергетических потребностей организма.

В определенных условиях гетеротрофные микроорганизмы могут приспособиться к использованию в качестве пищи и других органических веществ, таких как фенолы, альдегиды, углеводороды и т. п.

Автотрофные организмы в состоянии синтезировать тело клетки, используя субстраты, содержащие минеральные соли, включающие азот и фосфор. Источником углерода для этого процесса могут быть углекислота, метан и др.

Биологические очистные сооружения используются в основном для очистки бытовых сточных вод, органические загрязнения которых, как правило, имеют естественное происхождение и охотно используются микроорганизмами в качестве источников питания.

Если сбрасываемые сточные воды текстильных предприятий, содержащие органические синтетические вещества (ТВВ, красители, ПАВ и др.), смешивать с бытовыми стоками, то бактерии постепенно адаптируются к загрязнениям промышленных сточных вод и начинают использовать их в качестве источника пищи. Однако для этого требуется определенный период адаптации бактерий к новым источникам питания.

При исследованиях адаптации микроорганизмов к источникам пищи, система «активный ил — сточная жидкость — ПАВ» помещается в аэротенки, функционирующие в непрерывном режиме. Параметры процесса моделируют биологическое окисление загрязнений. Сточная вода с испытуемыми ПАВ подается в аэротенки непрерывно, а из них выводится очищенная вода. Исследуемая система относится к дисперсным. Молекулы ПАВ, адсорбируясь на частицах активного ила — хлопках, стабилизируют или разрушают эту дисперсную систему. Активный ил (реакционная среда проточного реактора полного перемешивания) выполняет функцию самоактивирующегося и самовоспроизводящегося катализатора разложения молекул ПАВ. Это неравновесная, необратимая с термодинамической точки зрения биологическая система характеризуется стационарным состоянием. Адаптация активного ила к ПАВ есть переход из исходного стационарного состояния функционирования в новое.

Кинетика перехода такой системы из неадаптированного состояния в адаптированное описывается с учетом двух взаимодействующих элементов системы: активного ила и ПАВ. Процессы *адаптации* активного ила характеризуются *продолжительностью индукционного периода, а разложение* молекул ПАВ адаптированным илом — *константами скоростей биоразложения молекул ПАВ*.

Такой подход позволяет не только описать процессы биоразложения ПАВ через кинетические константы и управлять этим процессом, но и прогнозировать поведение ПАВ в реальных водных объектах. Кроме того, становится очевидной роль физико-химических свойств молекул

ПАВ в поведении биологических систем очистки сточных вод, водоемов и водотков.

На рисунке 2.4 приведены кинетические кривые процесса биоразложения ПАВ в аэротенках в форме $C_{\text{вых}} = f(t)$ для гомологического ряда линейных алкилбензолсульфонатов (ЛАБС) ($C_mH_{2m+1}C_6H_4OSO_3Na$), синтезированных на основе α -олефинов (катализатор $AlCl_3$).

Экстремумы на кинетических кривых биоразложения обусловлены достижением равенства скоростей адсорбции и разложения молекул ПАВ неадаптированным активным илом.

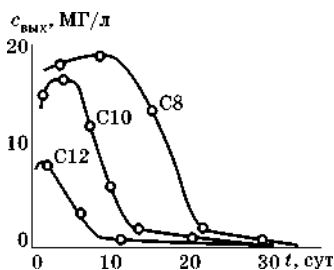


Рис. 2.4
Кинетические зависимости
биоразложения АБС
в аэротенке

Относительные коэффициенты распределения ПАВ между объемом раствора и активным илом в области экстремума $K_p = (C_{\text{вх}} - C_{\text{вых}})/C_{\text{вых}}$ зависят от размера алкильной части ЛАБС и подчиняются зависимости:

$$\ln K_p = -A + m, \quad (2.49)$$

где A — константа; m — количество атомов углерода в углеводородной цепи ЛАБС.

2.3. ЗАГРЯЗНЕНИЕ ВОДЫ

2.3.1. БИОЛОГИЧЕСКОЕ ЗАГРЯЗНЕНИЕ ВОДЫ

Биологические загрязнения воды связаны с присутствием микроорганизмов и вирусов в различных отходах. Они могут воздействовать на поверхностные и подземные источники воды.

Многие организмы (водоросли и актиномицеты в особенности) могут развиваться в речной воде, особенно если она загрязнена органическими веществами или веществами, вызывающими эвтрофикацию, а также в резервуарах

и распределительных системах. Их метаболиты, попадающие в природную среду в течение их жизни или после отмирания, вызывают ряд экологических и технологических проблем.

Привкус и запах. Наиболее распространенный привкус (ила, земли и плесени) вызван присутствием в ней актиномицетов и некоторых сине-зеленых водорослей, которые выделяют в воду различные вещества, главным образом геосмин. Весьма неприятный привкус могут придавать водоросли основных категорий: *Chlorophyta*, *Chrysophita (chrysophyceae, diatoms)*, *Cyanophyta*. Запах воды может меняться в широких пределах в зависимости от вида и концентрации веществ, присутствующих в ней, от ароматных (запахи фруктов, цветов, овощей) до запахов рыбы, травы, гнили, тины, винной пробки и т. д.

Некоторые из сине-зеленых водорослей продуцируют вещества, которые токсичны для высших животных. Эти внутриклеточные вещества не представляют непосредственной опасности для человека (при условии, что водоросли удаляются в процессе очистки питьевой воды). Однако очень немного известно о последствиях длительного воздействия этих веществ, о накоплении их в организме, если они остаются в воде в небольших концентрациях (в форме следов) после отмирания и разложения водорослей.

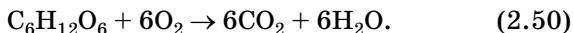
Цветность или мутность воды вызваны жизнедеятельностью микрофлоры и микрофауны.

2.3.2. ОЦЕНКА СТЕПЕНИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ВОДЫ ОРГАНИЧЕСКИМИ ВЕЩЕСТВАМИ

Учитывая разнообразие органических веществ, содержащихся в стоках, нецелесообразно рассматривать каждое из этих веществ при описании биологических процессов очистки. Количество органических и летучих веществ, содержащихся в осадках, определяют в целом после прокаливания осадка при температуре 600°C.

Окисление органических соединений, имеющих биологическое происхождение и содержащихся в сточной

воде, можно приближенно представить как окисление глюкозы



Для этой реакции можно рассчитать количество кислорода, потребляемое при окислении, и количество образующегося диоксида углерода. Например, если добавить $6 \times 32 = 192$ г кислорода к 180 г (молярная масса) глюкозы, то образуется 264 г углекислого газа и 108 г воды. По известному количеству кислорода можно рассчитать потребляемое количество химического окислителя или растворенного кислорода, действующего в присутствии ферментов — катаболических агентов, продуцируемых микроорганизмами.

Химическое потребление кислорода (ХПК) зависит от типа окислителя и температуры, при которой проводится реакция (в этом термине под кислородом понимается обобщенный окислитель). Например, при использовании перманганата калия в качестве окислителя, процесс на холоду протекает 4 ч, а при нагревании — 10 мин. Поэтому пригодность источников водоснабжения определяется при температуре кипения. В значениях ХПК, например для воды конкретного источника водоснабжения, характеризуют загрязненность органическими соединениями. Кроме того, значение ХПК дает возможность судить о способности загрязнений к окислению.

Стандартный метод определения ХПК в сточных водах предполагает применение бихромата калия в серно-кислой среде. Точность измерения составляет около 5%. Определение занимает 2 ч. ХПК по бихромату калия характеризует все соединения, способные к окислению, в частности, окисляемые минеральные соли (сульфиды, соли металлов с низшей валентностью) и большинство органических веществ, способных или неспособных к окислению биологическим способом.

Биохимическое потребление кислорода (БПК) — это количество кислорода, выраженное в миллиграммах на литр, потребляемое в условиях проведения теста (инкуба-

ция при 20°C, без доступа света) за определенный период времени при окислении биологическим путем биоразлагаемого органического вещества, содержащегося в сточных водах. Полное биологическое окисление происходит в течение 21–28 сут. За такой период получают значения БПК_{полн} (БПК₂₁ или БПК₂₈). Первыми окисляются углеродсодержащие соединения, а затем азотсодержащие.

Определение БПК₂₁ требует слишком много времени, поэтому на практике чаще измеряют БПК₅, т. е. измеряют количество кислорода, потребляемое за 5 сут инкубации. Значение БПК₅ обычно обусловлено присутствием только углеродсодержащих биоразлагаемых органических загрязнений.

Соотношение между БПК₅, БПК₂₁ и ХПК. Если все органические вещества в воде биоразлагаемы, то $\text{ХПК} \approx \text{БПК}_{21}$, но значения БПК₂₁ и БПК₅ различаются. Например для глюкозы

$$\text{БПК}_{21}/\text{БПК}_5 \approx \text{ХПК}/\text{БПК}_5 = 1,46. \quad (2.51)$$

Если же присутствуют вещества биохимически неразлагаемые, то для бытовых и многих производственных сточных вод $\text{ХПК} > \text{БПК}_{21}$. Типичными примерами бионеразлагаемых веществ являются целлюлоза, угольная пыль, лигнин, тонин, опилки. На практике соотношение $\text{ХПК}/\text{БПК}_5$ изменяется в широких пределах и не может быть предсказано для каждой сточной воды.

Определение органического углерода. Определение количества потребляемого кислорода можно заменить измерением количества диоксида углерода, образующегося при сжигании микрообразца. Таким способом измеряется количество общего органического углерода (ООУ), присутствующего в форме органических соединений в загрязненной воде. Перед измерением требуется удалить из образца все взвешенные вещества. Поэтому в большинстве случаев результат характеризует только часть общего количества загрязнений.



ГЛАВА ТРЕТЬЯ

МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

3.1. ФЕРМЕНТЫ

Ферменты (энзимы) — биокатализаторы, выделяемые микроорганизмами. Ферменты специфичны, т. е. участвуют в превращениях только определенных веществ и катализируют только определенные биохимические реакции. Ферменты состоят из специфической группы (кофермента) и специфического белка (апофермента). В зависимости от типа сочетаний кофермента и апофермента ферменты могут быть индуктивными или конструктивными.

Ферменты подразделяются на:

1) оксидоредуктазы — переносчики водорода или электрона (цитохромы, флавины);

2) трансферазы — переносчики химических групп. Среди них выделяют гидролазы, катализирующие гидролитическое расщепление определенных химических связей в присутствии воды (мальтаза, амилаза); лиазы — катализирующие отщепление атомных групп; изомеразы — катализирующие изменения во внутренней структуре;

3) лигазы образуют новые связи в отсутствии воды. К ним относятся оксидоредуктазы, в присутствии которых протекают экзотермические реакции, и бактерии получают энергию необходимую для их жизнедеятельности. Это реакции окисления иона аммония или нитрит-иона (нитрификации), сульфидов или серы, железа и марганца (обезжелезивание воды, удаление марганца, коррозия).

Ферменты управляют всеми биохимическими процессами (действуют в основном гидролазы и лиазы) и участвуют в биотических круговоротах веществ и процессах бактериальной коррозии.

В текстильных технологиях на сегодняшний день перспективным является использование каталитических процессов и полиферментных систем. При очистке шерсти от растительных примесей, упорядочении структуры хлопкового волокна ферменты используются как эффективные отделочные препараты, регулирующие процессы крашения, подготовки льна и льняного котонита к прядению, увеличивающие селективность и скорость расшлихтовки текстильных материалов. Особенно актуально использование полиферментных систем, эффективно работающих в различных технологических процессах, при различных температурах и pH среды.

В настоящее время считаются перспективными (при применении в текстильной промышленности) препараты на основе некоторых основных ферментов.

Амилазы — ферменты гидролитического действия. Амилазы расщепляют крахмал до низкомолекулярных сахаров и используются при расшлихтовке текстильного материала. Различают три вида амилаз: α , β , γ . Препараты амилазы выдерживают температуру до 100°C и щелочность до pH = 12. Предполагается, что использование технических форм амилаз в подготовке текстильных материалов позволит совместить расшлихтовку с отваркой в непрерывных методах беления.

Амилазы можно использовать в процессах приготовления крахмальной загустки печатных красок, при модифицировании печатных красок с крахмальным загустителем для повышения степени фиксации красителей и облегчения промывки, при приготовлении стабилизатора для ронгалитно-поташного способа печати кубовыми красителями. Они также интенсифицируют крашение хлопка активными красителями, биомодифицируют крахмальную шлихту, расшлихтовку тканей в ямах в мокроотжатом состоянии, расшлихтовку тканей при

среднетемпературных режимах, высокотемпературную расшлихтовку, включая ткани, подвергаемые опаливанию.

Целлюлазы — ферменты, расщепляющие целлюлозу и ее производные. В настоящее время широко распространены дорогие, пожароопасные, энергоемкие, экологически грязные, классические операции опаливания и карбонизации загрязнений шерсти пропиткой серной кислотой, сушкой и термообработкой и окислительно-абразивная обработка материала шариками пемзы, насыщенными окислителем (обычно перманганатом калия) для достижения эффекта «варенки». Эффект «варенки» — локальная десорбция красителей с поверхности окрашенной хлопчатобумажной джинсовой ткани. При окислительно-абразивной обработке ткани теряют прочность, и срок службы изделия сокращается.

Биотехнологии с использованием целлюлазы в перспективе могут заменить их. В текстильной промышленности целлюлазы используются при отварке хлопчатобумажных тканей и трикотажа для достижения эффекта «варенки» джинсовых изделий, для опаливания тканей из целлюлозных волокон, для карбонизации (удаления растительных загрязнений) шерсти.

Целлюлазы могут использоваться для полировки и смягчения джинсовых тканей и трикотажа — при этом удаляются выступающие над поверхностью текстильного материала целлюлозные волокна.

Целлюлазы применяются при дефибрилизации и устранении дефекта пиллинга текстильных материалов из гидратцеллюлозных, хлопкоподобных волокон типа лиоцелл, получаемых из растворителя N-метилморфолина и склонных к фибрилизации при эксплуатации.

По механизму гидролиза целлюлозы в целлюлазном ферментном комплексе выделяют три индивидуальных фермента: Ц1 — отщепляет димер (целлобиозу) с конца молекулы целлюлозы; Ц2 — расщепляет макромолекулы целлюлозы в срединных участках; Ц3 — гидролизует короткие цепи (олигомеры) целлюлозы до глюкозы.

Протеазы — группа ферментов, гидролизующих белки до низкомолекулярных соединений: пептидов или аминокислот. Протеазы специализируются по способности гидролизовать белки разных классов: кератины, фиброины, альбумины, коллагены, имеющие различную первичную, вторичную и третичную структуры. Считается, что перспективно использование ферментативных препаратов на основе протеазы в составе моющих средств. Они могут использоваться в отделочном производстве на текстильных предприятиях и при отварке материалов из хлопка и волокон, содержащих остатки протоплазмы, в состав которой входят белковые соединения. В этой технологической операции удаляется шелковый белковый клей (серицин), частично удаляется чешуйчатый слой шерсти (протеазы кератинолитического характера). Использование целлюлаз позволит избежать традиционного использования хлорсодержащих окислителей, делающих процесс экологически грязным и уменьшающих механическую прочность шерсти.

С помощью протеаз кератино- и фиброинолитического характера можно модифицировать внешнюю поверхность шерстяных и шелковых волокон, придавать им новые потребительские свойства (эффект лунного света, мягкость, драпируемость). Грубая шерсть после такой обработки приобретает свойства тонкой мериносовой шерсти. Ферментативные препараты умягчают шерстяные ткани и одновременно удаляют некератиновые протеины, содержащиеся на поверхности волокна. Использование этих препаратов снижает жесткость текстильных материалов, уменьшает их склонность к образованию трудно расправляющихся заломов и заминов. Эти препараты позволяют компенсировать недостатки анионоактивных ПАВ, обладающих высокой степенью биоразложения, но склонных к образованию нерастворимых мыл с солями жесткости. Более эффективные неионогенные ПАВ имеют низкую степень биоразложения.

Липазы превращают животные и растительные жиры в водорастворимые соединения. В присутствии липаз

процессы эмульгирования жиров протекают при температуре до 60°C при pH = 7, а классическая отварка при 60–100°C в сильно щелочной среде.

Перспективно введение липазы в варочный раствор при отварке хлопка, в первичной стенке волокон которого расположены воскообразные трудно удаляемые вещества, и при очистке шерстяных текстильных материалов, содержащих жировые загрязнения. Введение липаз в варочный раствор позволяет снизить температуру процесса, сократить продолжительность цикла и более полно удалить воскообразные вещества и загрязнения. Текстильные материалы на стадии прядения замасливаются эмульсией жиров различной природы. Для эффективного удаления этих загрязнений также можно применять липазы на стадии расклихтовки или отварки.

Пектиназы — ферменты, гидролизующие пектиновые высокомолекулярные вещества до низкомолекулярной пектиновой кислоты. Особенно перспективны полиферментные биокаталитические системы, обладающие протео- и амилолитическими свойствами, разрушающие взаимопроникающие полимерные сетки пектин-лигнин-полисахаридного комплекса, если их использовать для подготовки тканей из отечественного льна, с повышенной засоренностью, к процессу специальной умягчающей отделки для получения поверхностных замшевоподобных эффектов.

Лигниназы — комплекс ферментов, способных гидролизовать лигнин. В настоящее время для удаления лигнина и обесцвечивания лигниновых «галочек» на поверхности волокон тканей используют химические методы отбеливания (хлорная отбелка), при которых волокнистые материалы деструктурируются и повреждаются. Эффективны лиггиназные комплексы для делигнификации суrowого льна. Эта операция в настоящее время проводится химическими окислительными методами в жестких условиях.

Пероксидазы (каталазы) — ферменты, катализирующие распад пероксида водорода на воду и кислород. Эти

ферменты можно использовать, для ускоренного удаления остатков пероксида водорода после беления, перед операциями крашения или печатания. Замена пероксидазой традиционно используемых для этой операции восстановителей ускоряет процесс в десятки раз и решает экологические проблемы загрязнения сточных вод.

Штамы-продуценты ферментов: *Cerrena maxima* Murr, синтезирующие пероксидазу, *Coriolius Poliporizae* — комплексный препарат пероксидазы и лактазы, могут быть использованы для эффективной биодеструкции лигнино-содержащих примесей хлопка и льна. Эти ферментативные препараты обеспечивают удаление до 45% лигнина хлопка.

Окислительно-восстановительная ферментная композиция из пероксидазы, липазы, оксидоредуктазы повышает эффективность отбеливания по сравнению с традиционными отбеливающими препаратами на 10%. Использование окислительно-восстановительных ферментных композиций позволяет усовершенствовать производственные способы беления ровницы (хлоритно-перекисный, щелочно-перекисный, щелочной и окислительной отварки, осуществляемые на аппаратах типа АКД-У-6), и произвести замену подкисляющих, щелочных и нейтральных обработок при подготовке льняной ровницы, биообработкой полиферментной композицией. В результате снижаются токсичность отходов, коррозия оборудования, агрессивность растворов, теплотребление и тепловыделение.

Использование биотехнологий для очистки сточных вод отделочных производств с использованием ферментных препаратов или биологических сред (биологически активного ила), выделяющих ферменты определенной природы, позволяет решить проблемы очистки сточных вод текстильных предприятий от красителей и текстильно-вспомогательных веществ.

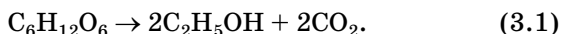
Преимуществами ферментных технологий перед химическими технологиями переработки текстильного сырья являются: экологическая безопасность, так как сами ферменты и продукты разложения полностью усваиваются

в биосфере. Процессы проводятся при низких температурах до 70°C, при которых не происходит термодеструкция текстильных материалов. Управляемость ферментных технологий, не вызывающих нежелательных побочных эффектов, а также возможность применения их в комбинации с традиционными, повышает экономичность и экологическую безопасность процессов.

3.2. ФЕРМЕНТАТИВНЫЕ ПРОЦЕССЫ

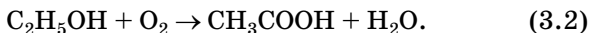
Ферментативные процессы являются химическими реакциями, которые связаны с определенными микроорганизмами. Эти микроорганизмы действуют, секретируя специфические ферменты. Существует несколько основных типов ферментативных превращений.

Спиртовое брожение заключается в аэробном превращении сахара в спирт и диоксид углерода. Осуществляют этот процесс грибы: дрожжи *Saccharomyces* и плесени *Aspergillus*, *Penicillium*, *Mucor*:

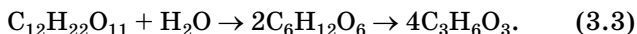


В качестве побочных продуктов образуются в небольшом количестве глицерин и янтарная кислота.

Уксуснокислая ферментация — превращение спирта в уксусную кислоту под действием *Mycoderma aceti* (*Acetobacter aceti*) в аэрируемой среде:



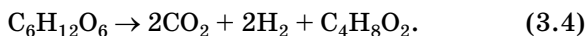
Молочнокислая ферментация — превращение некоторых сахаров (например, лактозы) в молочную кислоту под действием бактерий *Bacillus lacticus* в аэробной среде:



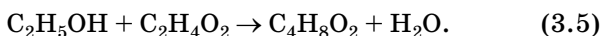
Избыточная кислотность (1% молочной кислоты) тормозит процесс.

Маслянокислое брожение: при котором некоторые бактерии, такие как *Clostridium pasterianum*, разлагают три вида органических соединений: целлюлозу, сахара и крах-

малистые вещества с образованием масляной кислоты $C_4H_8O_2$. Это анаэробный процесс, сопровождающийся одновременным выделением водорода и диоксида углерода:



Спирт также окисляется до масляной кислоты под действием *Terminosporum kluveri*:



Метановое брожение — анаэробный процесс, сопутствующий маслянокислому брожению. Осуществляется некоторыми видами клостридий и приводит к образованию метана — одного из компонентов болотного газа:



Разложение целлюлозы — процесс очень медленный, но чрезвычайно важный для биосферы, так как он приводит к образованию гумуса в почве. Он осуществляется аэробными (*Cellvibrio*, *Cytophaga*, *Cellfalcicula cellulomanos*) или анаэробными (например, *Clostridium cellulosolvens*) микроорганизмами. Первые более активны. Они способны разлагать большинство сахаров. Анаэробный процесс протекает в основном при высокой температуре ($65^\circ C$).

Эти бактерии могут быть причиной нарушений в процессе производства бумаги, вызывая деградацию древесной массы вследствие локального лизиса волокон. Это хорошо известное явление «ослизнения» вызывается не только бактериями, упомянутыми выше, но и микроорганизмами, обитающими в воде, а именно *Aerobacter*, *Pseudomonas*, *Achromobacter*, *Escherichia coli*, *Sphaerotilus*, *Desulfovibrio* и некоторыми сине-зелеными водорослями.

Гниlostная ферментация включает в себя ряд ферментативных процессов, каждый из которых приводит к превращению азотсодержащих органических веществ в более простые соединения. Эти процессы протекают в анаэробных условиях и сопровождают ферментативную аммонификацию. Продуктами гниlostных процессов являются: летучие кислоты ряда $C_nH_{2n+1}O_2$ (муравьиная, уксусная,

масляная и т. д.); аммонийные соединения; газы: метан (CH_4), углекислый газ (CO_2), водород (H_2), азот (N_2); птомаины, органическая основа которых чрезвычайно токсична, но разрушается при нагревании.

К гнилостным процессам относят также ферментативные процессы превращения серосодержащих веществ с образованием сероводорода (H_2S). Аммонийные соединения и сероводород подвергаются дальнейшей биохимической трансформации до тех пор, пока снова не начнут усваиваться живыми организмами. Эти процессы являются примерами тех, которые входят в комплекс биосферных процессов круговорота азота и серы.

3.3. КРУГОВОРОТ АЗОТА

Сточные воды населенных пунктов и ряда промышленных предприятий (за исключением предприятий по производству удобрений) содержат восстановленный азот в форме органических и аммонийных соединений. Бактериальная аммонификация загрязнений в воде протекает очень быстро, и количество аммонийного азота хорошо коррелирует с органическими загрязнениями от сброса сточной воды.

Существует опасность нарушения состояния равновесия вследствие введения в природный круговорот дополнительного азота.

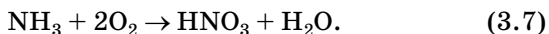
В аэробных условиях, в речной воде, содержащей растворенный кислород, органические соединения и аммонийные соли превращаются в нитриты, а затем в нитраты. На это расходуется растворенный кислород. Такой процесс называется нитрификацией и протекает он в две последовательные стадии.

Первая стадия нитрификации — образование нитритов бактериями *Nitrosomonas*, *Nitrosocystis*, *Nitrosospira*, *Nitrosoglea* и др. Вторую стадию — образование нитратов — осуществляют бактерии родов *Nitrobacter*, *Nitrocystis*, *Bactoderma*, *Microderma* и др.

Все эти бактерии — автотрофы и строгие аэробы. Они используют энергию окисления аммонийного азота и нит-

ритов для восстановления неорганического углерода, источником которого являются диоксид углерода и карбонаты.

В поверхностных водоемах часто возникают благоприятные условия для биохимического разрушения примесей, находящихся в воде. Этому способствует высокий уровень концентрации растворенного кислорода, небольшая концентрация органических веществ вследствие разбавления, что устраняет опасность ингибирования жизнедеятельности автотрофных микроорганизмов. Азотсодержащие вещества сточных вод быстро превращаются в нитраты. Для полного окисления 1 мг азота аммиака необходимо 4,57 мг кислорода. В упрощенном виде реакция имеет вид



Таким образом, нитрификация также как ассимиляция органических загрязнений ведет к снижению растворенного кислорода в водоисточнике.

Нитраты в состоянии восполнить запас кислорода, который может быть выделен при денитрификации, если условия становятся анаэробными и восстановительными, однако в водоеме такие условия возникают редко. Процесс денитрификации может протекать двояко:

1) диссимилятивное восстановление нитратов или восстановление их в процессе дыхания — это процесс, в результате которого гетеротрофные бактерии восстанавливают нитраты и нитриты до газообразного азота, для бактериального синтеза при этом необходимы углеродсодержащие органические вещества и следы аммонийного азота;

2) ассимилятивное восстановление, которое, напротив, происходит при полном отсутствии аммонийного азота: нитраты и нитриты восстанавливаются при этом до аммиака, который используется в процессе синтеза новых клеток.

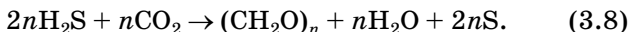
Диссимилятивное восстановление — реакция более распространенная. Именно этот процесс имеется в виду, когда говорят о денитрификации. Он особенно важен при обработке сточных вод.

3.4. КРУГОВОРОТ СЕРЫ

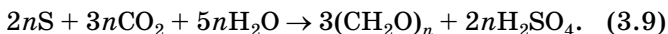
Анаэробная ферментация серы (гнилостная ферментация) приводит к превращению серосодержащих органических соединений в сероводород.

Другие (аэробные) бактерии могут окислять сероводород до серы, которую они иногда способны накапливать в виде рассеянных в их цитоплазме гранул, преломляющих свет. В конечном итоге сероводород окисляется до серной кислоты. Этот тип бактерий относится к хемосинтетикам. Биохимические процессы у них также как у фотосинтетиков имеют несколько стадий. Окисление сероводорода приводит к накоплению элементарной серы, которая поэтапно окисляется до серной кислоты. При окислении серы водород, входящий в состав промежуточных продуктов, окисляется кислородом. Эти процессы необходимы для накопления энергии, обеспечивающей протекание реакции образования органического вещества (3.8).

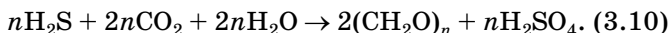
Реакции в клетках *Rhodothiobacterales* (пурпурных серобактерий), таких как *Chromatium*, *Thiospirillum* или *Thiopedia*, протекают так же, как в клетках *Chlorothiobacterales* (зеленых серобактерий), таких как *Chlorobium* или *Chlorobacterium*.



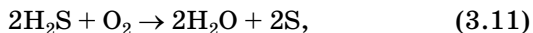
В этих реакциях $(\text{CH}_2\text{O})_n$ означает синтезированное органическое вещество. Образовавшаяся сера в зависимости от вида микроорганизмов либо накапливается в бактериальной клетке, либо выводится наружу. Возможно дальнейшее ее превращение в серную кислоту:



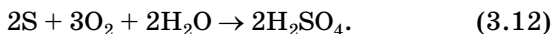
Суммарная реакция может быть записана следующим образом:



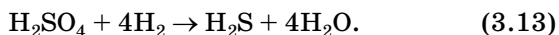
Простые окислительно-восстановительные реакции протекают в клетках *Leucothiobacteriales* или в клетках бесцветных серобактерий, таких как *Beggiatoa* или *Thiothrix*:



а также некоторых *Protobacteriaceae*, таких как *Thiobacillus thiooxidans*, которые окисляют серу до серной кислоты:



В аэробных условиях, таким образом, могут появиться сульфаты. В анаэробных условиях они могут восстанавливаться также другими бактериями (*Desulfovibrio* или *Sporovibrio desulfuricans*, некоторыми *Clostridium* и т. д.), которые секретируют сульфатредуктазы, способные катализировать реакцию



Существуют также сульфит-восстанавливающие бактерии (например, *Clostridium* и *Welchia*). Некоторые из этих бактерий принимают участие в процессе коррозии чугуновых, стальных или железобетонных трубопроводов.

3.5. БАКТЕРИАЛЬНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА

Метаболизм некоторых бактерий включает биохимическую экзотермическую реакцию окисления железа (II) в железо (III). Эта реакция катализируется окислительно-восстановительными ферментами (флавинами). Затем железо (III) переходит в нерастворимую форму гидроксида железа (III) и накапливается в слизиобразных выделениях (чехлы, ножки, капсулы) этих бактерий.

К таким микроорганизмам в основном относятся *Siderobacteriales*, в частности: *Chlamydobacteriales*: *Leptothrix* (*L. ochracea*, *L. crassa*, *L. discophora*); *Crenothricaceae*:

Crenothrix (*Cr. polyspora*), *Clonothrix* (*Cl. ferruginea*, *Cl. fusca*); *Siderocapsaceae*: *Siderocapsa*, *Ferrobacillus*, *Sideromonas*; *Gallionellaceae*: *Gallionella* (*G. ferruginea*, *G. major*).

Аналогичные свойства обнаруживаются также у *Protobacteriaceae* (*Thiobacillus ferrooxidans*).

Все эти организмы могут также окислять марганец (II), если его концентрация заметно превышает концентрацию железа; наряду с ними проявляют специфическую активность и другие бактерии, например истинные бактерии: *Pseudomonas* (*Ps. manganoxidans*), *Metallogenium* (*M. personatum*, *M. symbioticum*); *Siderobacteriales*: *Leptothrix* (*L. echinata*, *L. lopholes*); *Hypomicrobiales*: *Hypomicrobium* (*H. vulgare*).

Деятельность всех перечисленных микроорганизмов может быть очень важной для процесса выделения железа и марганца из сточных вод.

3.6. БАКТЕРИИ, ВЫЗЫВАЮЩИЕ КОРРОЗИЮ И ЗАКУПОРКУ ТРУБОПРОВОДОВ

Следов железа в воде всегда достаточно, чтобы вызвать развитие железобактерий. Деятельность этих бактерий приводит к образованию клубеньков, которые могут закупорить металлические трубы. Происхождение клубеньков можно определить после частичного растворения их в концентрированной кислоте и изучения остатка под микроскопом. При этом обнаруживаются нити бактерий с чехлом, содержащим оксиды железа. Участок, покрытый этими клубеньками, становится анаэробным, в нем создаются условия для развития сульфатредуцирующих бактерий (типичный представитель *Desulfovibrio desulfuricans*). Быстрое размножение бактерий активизирует коррозию.

Основными организмами, вызывающими коррозию железобетонных труб в анаэробных зонах являются *Desulfovibrio* (*Sporovibrio*), *Spirillum*, *Clostridium* (образование сероводорода), а в аэробных зонах — *Thiobacillus thiooxidans* (образование H_2SO_4).

3.7. БАКТЕРИИ, ОЧИЩАЮЩИЕ СТОЧНЫЕ ВОДЫ

3.7.1. МИКРОФЛОРА И МИКРОФАУНА АКТИВНОГО ИЛА

По типу микроорганизмов, участвующих в разложении органических веществ, все микробиологические процессы делятся на аэробные (протекающие в присутствии кислорода) и анаэробные (протекающие без кислорода). Кроме того, существуют отдельные штаммы микроорганизмов, для жизнедеятельности которых необходим азот неорганических соединений. Аэробный процесс усвоения азота называется нитрификацией, анаэробный — денитрификацией.

Все аэробные процессы биологической очистки могут классифицироваться по типу резервуара, в котором происходит окисление загрязнений. Резервуарами могут быть:

- 1) поля фильтрации;
- 2) биологические пруды;
- 3) аэротенки;
- 4) биофильтры.

При этом сущность биологической очистки (минерализация органических веществ) остается неизменной. Резервуар заполнен смесью активного ила и сточных вод. Активный ил, загрязнения и популяции живых организмов функционально связаны и обеспечивают процесс биохимической очистки.

Активный ил состоит из живых микроорганизмов и твердого субстрата. В резервуар поступают сточные воды, подлежащие очистке, и свежий активный ил. Из резервуара выводятся очищенные стоки и избыток активного ила, поскольку биомасса постоянно увеличивается. В состав активного ила входят главным образом бактерии и простейшие, время от времени появляются грибы, колончатки или черви.

Бактерии составляют самую большую группу организмов и являются главными агентами, с одной стороны,

очищают воду, потребляя органические соединения, а с другой — формируют хлопок ила.

В образовании активного ила может участвовать очень большое число бактериальных видов. Характер доминантного рода определяется классом органических соединений, входящих в состав сточной воды, и условиями окружающей среды: pH, температурой, количеством растворенного кислорода и т. д. Так сточные воды, богатые белками, стимулируют развитие родов: *Alcaligenes*, *Bacillus*, *Flavobacterium*. Для стоков, богатых углеводами или углеводородами, преобладающим родом окажется *Pseudomonas*. Присутствие серосодержащих восстановителей приведет к развитию родов *Thiothrix*, *Microthrix*.

Долгое время считали, что хлопок активного ила состоит из колоний особых бактерий — *Zoogloea ramigera*. Позднее было показано, что в хлопке активного ила может присутствовать много видов бактерий и, хотя *Zoogloea ramigera* играет определенную роль, роль эта ограничена.

Сухое вещество активного ила содержит 70–90% органических и 30–10% неорганических веществ. Субстрата сухого вещества в активном иле может быть до 40%, он представляет собой твердую отмершую часть остатков водорослей и различных водных организмов. Биомасса организмов активного ила составляет 80–90% от общей биомассы всего активного ила. Основной вид микроорганизмов и производит очистку сточных вод (окисление загрязнений). Остальные 20–10% составляют так называемые сопровождающие виды микроорганизмов, роль которых состоит в поддержании жизнедеятельности основной группы. Источником питания для основной группы являются загрязнения, находящиеся в сточных водах. Микроорганизмы сопровождающей группы могут питаться частью загрязнений, микроорганизмами основной группы, метаболитами основной группы или метаболитами организмов сопровождающей группы. Сопровождающие виды микроорганизмов делят на группы по источникам питания.

3.7.2. ВСПУХАНИЕ АКТИВНОГО ИЛА

В некоторых случаях, например при большом содержании углеводов в сточной воде, низком значении pH и дефиците азота и фосфора в образовании хлопка ила могут принимать участие некоторые виды грибов. Присутствие этих грибов в иле нежелательно, так как они вызывают образование волокнистого, не оседающего хлопка и являются одной из причин широко распространенной «болезни» активного ила — «вспухание».

Вспухание отражается на качестве активного ила, особенно на его седиментационных свойствах. Такой ил может накапливаться в осветлителях, приводя к необходимости снижения нагрузки на них.

Вспухание — сложный процесс, связанный с присутствием в иле нитчатых организмов: бактерий *Thiothrix sp.*, *Lactobacillus sp.*, *Pelonemas*, *Peloploca sp.*, грибов *Leptomitius sp.*, *Geotrichum candidum*.

Меры по устранению вспухания активного ила

Нитчатые бактерии развиваются при отклонении от обычных условий окружающей среды: температуры, солевого содержания, концентрации растворенного кислорода, состава субстрата (избыток углеводов, недостаток биогенных элементов). Также эти бактерии могут развиваться при изменении условий эксплуатации сооружений: резком повышении нагрузки по загрязнениям, неожиданной потере ила, значительных колебаниях скорости рециркуляции ила. Еще одной причиной вспухания может быть поступление извне, из водостоков или канализации, некоторых штаммов бактерий или грибов.

Борьба с вспуханием чрезвычайно трудна и продолжительна, и универсального рецепта не существует. Можно воспользоваться схемой, приведенной на рисунке 3.1. Если вспухание продолжается, необходимо вводить изменения в процессы обработки.

Хищники. Наряду с бактериями наиболее важной группой животных, осуществляющих очистку сточной





Рис. 3.1
Схема мер по устранению вспухания активного ила

воды от загрязнений, являются простейшие, которые не воздействуют на органические примеси воды непосредственно, а играют роль хищников по отношению к бактериальной флоре.

Вследствие особой чувствительности к изменениям, происходящим в окружающей среде, простейшие являются важными индикаторами, так как преобладание того или другого их вида дает информацию о степени адаптации активного ила к субстрату, эффективности окисления, наличии токсичных веществ. Например, присутствие коловраток является показателем устойчивой биологической системы.

3.8. БИОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ТЕКСТИЛЬНЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ

На текстильных предприятиях вода используется для удаления побочных продуктов химических реакций, для промывки и других целей. Сточные воды предприятий текстильной промышленности насыщены красителями и отделочными препаратами, применяемыми в химической технологии отделочных производств. Такие загрязнения являются стойкими соединениями с ограниченной способностью к распаду и могут необратимо ухудшать состояние природных водоемов.

Биохимический метод очистки промышленных сточных вод основан на способности некоторых микроорганизмов использовать для питания в процессе своей жизнедеятельности органические и некоторые неорганические вещества, растворенные в промышленных стоках. Контактруя с органическими веществами, микроорганизмы разрушают их, превращая в воду, диоксид углерода, нитриты, сульфаты и другие соединения. Эти реакции протекают в активном иле.

В биологических очистных сооружениях находится активный ил, популяции микроорганизмов, загрязнения, промежуточные и конечные продукты биохимической

активности микроорганизмов. Это открытая система, которая должна быть доступна управляющим воздействиям и удовлетворять определенным техническим требованиям (например, иметь заданную скорость и давать требуемую степень очистки). Целью моделирования динамики процесса биологической очистки является обоснованный выбор технических параметров очистных сооружений и поиск оптимальных решений комплексной задачи защиты окружающей среды.

3.8.1. РОСТ БАКТЕРИАЛЬНОЙ КУЛЬТУРЫ

Очистка сточных вод включает ферментацию, т. е. биохимические реакции, осуществляемые определенными микроорганизмами, в том числе бактериями, которые в этих процессах выполняют самую важную функцию. Бактерии воздействуют на примеси, служащие для них питательными веществами или субстратом. Все химические реакции катализируются ферментами, синтезирующимися бактериями и ускоряющими эти реакции. Процесс очистки сточных вод базируется на развитии бактериальной культуры, которая и обеспечивает эффект очистки.

Рост бактериальной культуры включает пять фаз, протекающих с различными скоростями. Первая — латентная (скрытая), во время которой микроорганизмы приспособляются к питательной среде путем модификации своей ферментативной системы. Эта фаза очень важна, особенно тогда, когда сточная вода не содержит бактерий, например в случае промышленных сточных вод. Вторая — фаза роста бактериальной культуры с постоянной скоростью, которую называют экспоненциальной. Третья — фаза, в которой скорость роста культуры постепенно снижается. Четвертая — фаза стационарного роста (число микроорганизмов остается фактически постоянным, коэффициент размножения равен единице). Пятая — фаза отмирания (здесь коэффициент размножения меньше единицы и численность микроорганизмов снижается во времени).

Одним из первых, кто попытался выразить рост одноклеточных организмов в форме уравнения, был Ж. Л. Моно. Это уравнение имеет вид

$$\frac{dS}{dt} = f(cS), \quad (3.14)$$

где S — масса клеток в расчете на единицу объема, т. е. массовая концентрация; c — концентрация субстрата.

Экспоненциальная фаза. Если питание присутствует в достаточной концентрации и ничто не ингибирует (не замедляет) рост культуры, тогда он происходит с постоянной удельной скоростью. Уравнение для скорости роста (3.14) записывают в форме

$$\frac{dS}{dt} = kS. \quad (3.15)$$

Удельную скорость роста — константу скорости μ связывают со временем удвоения биомассы t_d :

$$\mu = \frac{1}{S} \frac{dS}{dt} = \frac{d \ln S}{dt} = \frac{0,693}{t_d}, \quad (3.16)$$

где $0,693 = \ln 2$.

Предполагается, что постоянная часть питательного вещества превращается в живые клетки за время Δt . Тогда количество микроорганизмов увеличится на величину

$$\Delta S = a_m c_e, \quad (3.17)$$

где a_m — константа, которая выражается в мг клеток, продуцируемых в расчете на 1 мг удаленного субстрата c_e за определенный период времени

$$\ln \frac{S}{S_0} = \ln \frac{S_0 + \Delta S}{S_0} = \ln \frac{S_0 + a_m c_e}{S_0} = \ln \left(1 + \frac{a_m c_e}{S_0} \right) = kt, \quad (3.18)$$

где S_0 — концентрация клеток в начальный момент времени, т. е. при $t = 0$.

Величина $\ln \left(1 + \frac{a_m c_e}{S_0} \right)$ линейно зависит от t , что соответствует экспоненциальному росту биомассы согласно уравнению (3.18).

Фаза замедленного роста и прекращение роста. Когда условия становятся неблагоприятными: уменьшается концентрация загрязнений, используемых бактериями для питания, накапливаются токсичные продукты обмена, изменяются условия окружающей среды, скорость роста культуры снижается.

Если рост ограничен из-за недостатка питания, уравнение (3.14) переходит в другое уравнение:

$$\frac{dS}{dt} = k_1 S c. \quad (3.19)$$

При $k_2 = k_1/a_m$ уравнение (3.19) принимает вид:

$$\frac{c_t}{c_0} = \frac{1}{1 + k_2 S t}, \quad (3.20)$$

где c_t — концентрация субстрата (питания) в момент времени t ; c_0 — начальная концентрация.

Фаза отмирания. В течение этой фазы микроорганизмы не получают питания и некоторые из них отмирают. Скорость отмирания пропорциональна концентрации микроорганизмов S :

$$\frac{dS}{dt} = -bS, \quad (3.21)$$

где b — константа скорости отмирания бактерий.

Различные фазы биохимического процесса и уравнения применимы как к аэробной, так и к анаэробной среде. Только константы k_2 , a_m и b зависят от типа микроорганизмов, характера питательных веществ и температуры.

3.8.2. АЭРОБНАЯ ОБРАБОТКА

В аэробных условиях биоразлагаемые вещества с концентрацией c_e потребляются массой микроорганизмов S_a . При этом микроорганизмы поглощают кислород для удовлетворения своих энергетических потребностей на воспроизводство путем клеточного деления (синтез живой материи) и эндогенное дыхание (прогрессирующее самоокисление клеточной биомассы). Образуется избыток живой и инертной материи, называемый избыточным илом.

Экспериментально трудно определить массу активного вещества S_a . Однако массу беззольного (или органического) вещества S_v и общую массу (минеральную и органическую часть) S_t измерить не сложно.

Теоретическая потребность в кислороде может быть вычислена из уравнения

$$[\text{O}_2]_E = a'c_e + b'S_v, \quad (3.22)$$

здесь $[\text{O}_2]_E$ — концентрация потребленного кислорода. Коэффициенты a' и b' определяют эмпирическим путем.

В результате биомасса избыточного ила составит:

$$\Delta S_v = a_m c_e - b S_v, \quad (3.23)$$

где c_e — суточная масса загрязнений по БПК₅, кг/сут; S_v — масса органического вещества в ферментере (или биологическом реакторе), кг; ΔS_v — выражается в кг/сут.

$$\frac{\Delta S_v}{S_v} = a_m \frac{c_e}{S_v} - b. \quad (3.24)$$

Это уравнение первого порядка, из которого может быть определено значение b , как отрезок, отсекаемый на оси ординат при $c_e \rightarrow 0$.

Масса взвешенных веществ (инертная часть органических и минеральных веществ), присутствующих в воде, поступающей в реактор, должна быть просуммирована с массой избыточного ила, образующегося в результате бактериальной активности при разложении биоразлагаемого органического вещества.

Сведения, относящиеся к биологическому реактору. Нагрузка на ил C_m — это соотношение между массой питания (по БПК₅ или по массе органического вещества), поступающего в реактор за сутки, и массой ила S_t , находящегося в реакторе:

$$C_m = \frac{c_0}{S_t}, \text{ кг/кг.}$$

Более точные результаты дают расчеты по беззольному веществу, а не по общему количеству ила S_t , т. е. учи-

тывается та часть ила, которая не принимает участия в биохимическом процессе. В этом случае нагрузка на ил будет обозначаться как C'_m . Фактически, если ил содержит β беззольного вещества

$$S_v = \beta S_t \quad (3.25)$$

и

$$C'_m = \frac{c_0}{S_v} = \frac{c_0}{\beta S_t} = \frac{C_m}{\beta}. \quad (3.26)$$

На практике с целью упрощения расчетов при определении нагрузки чаще применяют C_m .

Объемная нагрузка C_v или нагрузка по БПК — это масса питательных веществ (по БПК₅ или по массе беззольного вещества), поступающих за сутки в реактор объемом V :

$$C_v = \frac{c_0}{V}, \text{ кг / (м}^3 \cdot \text{сут)}. \quad (3.27)$$

Для аэробных условий, если ρ — эффективность очистки по БПК₅, потребление кислорода и образование органического вещества ила на 1 кг израсходованного БПК определяют по уравнениям:

$$c_e = \rho c_0; \quad (3.28)$$

$$\frac{[O_2]_E}{c_e} = a' - \frac{b'}{\rho C_m}; \quad (3.29)$$

$$\frac{\Delta S_v}{c_e} = a_m - \frac{b}{\rho C_m}. \quad (3.30)$$

В расчете на 1 кг израсходованного БПК при малой нагрузке имеют место слабый прирост массы ила и высокое потребление кислорода. Теоретическая потребность в кислороде, отнесенная к 1 кг БПК, изменяется в зависимости от нагрузки.

Некоторые авторы используют понятие возраста ила, т. е. соотношения между массой находящегося в реакторе ила и суточным приростом ила:

$$A = \frac{S_t}{\Delta S_t}$$

или

$$A = \frac{S_v}{\Delta S_v}. \quad (3.31)$$

Возраст ила обратно пропорционален нагрузке на ил:

$$A = \frac{1}{a_m \rho C'_m - b}. \quad (3.32)$$

В анаэробных условиях это соотношение называется критическим временем пребывания сухого вещества ($SRT = S_v / \Delta S_v$), которое не соответствует гидравлическому времени пребывания.

Значения A и SRT — это число суток, необходимое для полной смены ила.

Потребность в биогенных элементах. Микроорганизмы нуждаются в полноценном питании. Для характеристики общего состава синтезируемых клеток используют обобщенную формулу $C_{106}H_{180}O_{45}N_{16}P$. Как видно из этой формулы, азот и фосфор — необходимые элементы питания. Бытовые сточные воды содержат все эти элементы, а в промышленных стоках часто не хватает и N, и P. Чтобы обеспечить биологическую очистку таких стоков, необходимо добавлять к ним азот и фосфор в виде ассимилируемых минеральных солей или специального питания.

Температура оказывает влияние на все биологические процессы. С ее повышением возрастает скорость ферментативных реакций. Однако в то же время повышение температуры приводит к снижению растворимости кислорода в воде. Окончательный результат определяется уравнением:

$$\frac{k_2}{k'_2} = \theta^{t'-t}, \quad (3.33)$$

где k_2 и k'_2 — константы скорости соответственно при температурах t и t' . Параметр θ изменяется в зависимости от вида биологической системы и подаваемой нагрузки в пределах от 1 до 1,09.

Токсичность. Септичность. Многие вещества, попадающие в стоки, обладают токсичным действием и снижают

активность микроорганизмов. Очистка может быть полностью или частично ингибирована в зависимости от природы или концентрации этих веществ. Бактериостатические концентрации загрязнений ингибируют развитие бактерий временно, а бактерицидные концентрации загрязнений приводят к гибели бактерий. Если токсичные вещества вводятся непрерывно в допустимых дозах, то бактериальная флора становится устойчивой к этим веществам. Случайное поступление ионов тяжелых металлов (Cu^{2+} , Cr^{6+} , Cd^{2+}) даже в небольших количествах (0,1 мг/л) может нарушить деятельность бактерий. Степень «свежести» сточной воды может быть определена по ее окислительно-восстановительному потенциалу.

Сточная вода в канализационной сети может быть доступной для гнилостной ферментации. В водопроводной сети септические условия создаются из-за попадания в нее стока из септиков или слишком длительного нахождения в сети. В воде образуется осадок, способный к гнилостной ферментации.

Аэрация. При введении кислорода в воду на поверхности раздела двух фаз образуется диффузионный слой, насыщенный кислородом. Одновременно начинается диффузия газа в объем воды. Скорость диффузии подчиняется закону Фика

$$\frac{dm}{dt} = -AK_L \frac{dc}{dl}. \quad (3.34)$$

Количество вещества dm , которое диффундирует в единицу времени dt через площадь поверхности A , определяется коэффициентом диффузии K_L и концентрационным градиентом $\frac{dc}{dl}$. Если концентрации выражены в мг/л, а скорость в мг/(л·ч), то K_L будет иметь размерность ч⁻¹. Параметр AK_L называют коэффициентом переноса. Знак «минус» означает, что поток диффундирующего вещества направлен противоположно градиенту концентрации, т. е. диффузия происходит в ту сторону, где концентрация диффундирующего вещества меньше.

Согласно этому уравнению окислительная способность аэрационной системы определяется как количество кислорода, выраженное в граммах, получаемое 1 м³ чистой воды за 1 ч при отсутствии в ней кислорода, температуре 10°C и атмосферном давлении 0,1 МПа.

Окислительную способность рассчитывают по уравнению

$$\frac{dC}{dt} = 11,25 \frac{1}{t_1 - t_0} \ln \frac{C_s - C_0}{C_s - C_t} \sqrt{\frac{K_{10}}{K_t}}, \quad (3.35)$$

где dC/dt — окислительная способность (скорость окисления), г/(м³·ч); C_s — содержание О₂ при полном насыщении, г/м³; C_0 — содержание О₂ в начале эксперимента, г/м³; C_t — содержание О₂ спустя время t , г/м³; 11,25 — концентрация насыщения О₂ при 10°C, г/м³; $t_1 - t_0$ — период наблюдения, ч; K_{10} и K_t — коэффициенты диффузии при 10°C и t °C.

При условии, что

$$C_s - C_0 = D_0 \quad (3.36)$$

и

$$C_s - C_t = D_t, \quad (3.37)$$

где D_0 и D_t — дефицит кислорода в начале эксперимента и через время t от начала процесса окисления, окислительная способность описывается уравнением

$$\frac{dC}{dt} = 11,25 \cdot 2,3 \frac{1}{t_1 - t_0} \lg \frac{D_0}{D_t} \sqrt{\frac{K_{10}}{K_t}}. \quad (3.38)$$

Экспериментальные значения C_0 и C_t , представленные в виде линейной зависимости $\lg \frac{D_0}{D_t}$ от t , позволяют считать окислительную способность $\frac{dC}{dt}$. Уравнение (3.35) в этом случае приобретает вид:

$$\frac{dC}{dt} = 25,9 k_c \sqrt{K_{10}/K_t}, \quad (3.39)$$

где $k_c = \frac{\lg \frac{D_0}{D_1} - \lg \frac{D_0}{D_2}}{t_1 - t_2}$ — тангенс угла наклона прямой в координатах $\lg \frac{D_0}{D_t} - t$, а D_0 , D_1 и D_2 — дефицит кислорода в начале эксперимента и через время t_1 и t_2 от начала процесса окисления; если $t_2 = t_0$, то $D_2 = D_0$ и $k_c = \frac{1}{t} \lg \frac{D_0}{D_t}$, где D_t — дефицит кислорода в момент времени t .

Количество вводимого кислорода зависит от следующих факторов: площади поверхности раздела фаз воздуха и воды и степени ее обновления, градиента концентраций кислорода в воде и воздухе, длительности диффузии кислорода. Существуют, однако, физические и технические ограничения для оптимальных значений указанных факторов.

Для насыщения сточных вод кислородом используют аэрацию. Одним из процессов аэрации является барботаж воздуха через фильтросные пластины, расположенные на дне аэротенка. Важную роль в этом процессе играет размер пузырька воздуха. Есть нижний предел его размера, так как пузырек воздуха, выходящий из отверстия под водой, имеет диаметр много больше диаметра пор. Практически диаметр пузырьков, образующихся в системах аэрации с пористыми аэраторами, не более 1 мм и зависит от поверхностного натяжения сточной воды. Мелкие пузырьки могут образовываться только в случае, если воздух подается в воду под давлением (как при флотации).

При прочих равных условиях коэффициент переноса кислорода зависит от состава воды (чистая, сточная, содержащая взвесь или растворенные вещества, в особенности, поверхностно-активные агенты), системы аэрации и геометрии реактора. Обычно системы аэрации сравнивают по их окислительной способности в расчете на 1 м³ в час. Удельная окислительная способность системы может быть также выражена в единицах количества подаваемого кислорода в расчете на кВт·ч потребляемой на нагнетание воздуха электроэнергии.

3.8.3. АНАЭРОБНАЯ ОБРАБОТКА: СБРАЖИВАНИЕ

Анаэробное сбраживание — это ферментация в отсутствие кислорода, процесс стабилизации органического вещества вследствие превращения его из сложных соединений в метан и диоксид углерода. Первое бактериальное сообщество, состоящее из кислотообразующих бактерий, превращает сложные органические соединения в более простые: уксусную, пропионовую и масляную кислоты. Эти вещества служат источником питания второго сообщества метанообразующих бактерий, являющихся ключевыми организмами анаэробного сбраживания. Они — строгие анаэробы, развиваются медленно и очень чувствительны к температуре и изменениям pH окружающей среды.

Окислительно-восстановительный потенциал анаэробной ферментации, рассчитанный по отношению к водороду, колеблется приблизительно от $-0,2$ до $-0,3$ В.

Обычно органические вещества сбраживаются мезофильными бактериями при температуре 37°C . С точки зрения кислотно-щелочного равновесия, анаэробно сброженная жидкость может быть представлена как водный раствор промежуточных и конечных продуктов, таких как летучие кислоты (уксусная, пропионовая) и их соли (в пересчете на ацетат), находящиеся в равновесии с кислотами; угольная кислота и ее кислые соли (гидрокарбонаты в пересчете на CaCO_3); аммонийные соединения.

При заданном значении pH и концентрации летучих кислот существует определенное соотношение между кислотой и ее солями. И соответственно для заданного общего количества CO_2 устанавливается равновесие между свободной кислотой и ее бикарбонатами.

Летучие кислоты несколько более сильные, чем угольная кислота. При $\text{pH} = 5$ образуется 64,3% ацетата в равновесии с 35,7%-ной уксусной кислотой (табл. 3.1).

Общая щелочность, по CaCO_3 в мг/л или мэкв/л, подразделяется на гидрокарбонатную и ацетатную.

Таблица 3.1

Зависимость содержания в продуктах реакции уксусной кислоты в диссоциированной (ацетат) и недиссоциированной формах от pH среды

pH	Равновесное содержание ацетата, %	Равновесное содержание уксусной кислоты, %
5,0	64,3	35,7
5,5	85,0	15,0
6,0	94,7	5,3
6,5	98,3	1,7
7,0	99,4	0,6

При pH близком к 7 и хорошем сбраживании все летучие кислоты находятся в форме солей (главным образом аммонийных).

Основными критериями брожения являются: степень продуцирования газа и его состав; летучие кислоты; pH; общая щелочность; запах бродящего осадка.

3.8.4. БАКТЕРИАЛЬНОЕ ОКИСЛЕНИЕ — ВОССТАНОВЛЕНИЕ

Некоторые окислительно-восстановительные реакции могут быть результатом деятельности бактерий при окислении ими железа и марганца в воде, соединений серы и азота.

Все биологические процессы были описаны в основном применительно к удалению углеродсодержащих органических веществ. Однако стоки содержат азотные соединения в виде белков, аминокислот, мочевины и продуктов их распада, таких как азот неорганических соединений, главным образом, в виде аммонийных солей. Все эти азотные загрязнения могут подвергаться трансформации в азотных циклах под действием соответствующих бактерий.

Нитрификация — это бактериальный процесс, в котором органические и аммонийные соединения окисляются

в нитриты (бактериями *Nitrosomonas*), а затем в нитраты (бактериями *Nitrobacter*).

В этом процессе нитриты определяются только в виде следов, так как скорость размножения таких бактерий, как *Nitrosomonas*, меньше, чем скорость размножения *Nitrobacter* в оптимальных условиях окружающей среды.

Для развития нитрификации необходимо, чтобы возраст ила был достаточным для развития бактерий, размножающихся медленно. Если A — возраст ила, а v_N — скорость роста *Nitrosomonas*, то должно выполняться следующее условие:

$$\frac{1}{A} < v_N. \quad (3.40)$$

Скорость роста *Nitrosomonas* зависит от температуры T в соответствии с выражением

$$v_N = 0,212 \cdot 1,0725^{t-15}. \quad (3.41)$$

Она зависит от pH и изменяется по уравнению

$$v_N = v - 0,17(7,2 - \text{pH}), \quad (3.42)$$

где v — скорость роста при $\text{pH} = 7,2$.

Концентрация остаточного азота $N_{\text{ОБЩ}}$ (N_e) влияет на константу скорости окисления k аммонийных соединений в соответствии с уравнением

$$k = \frac{v_m N_e}{c_s + N_e}, \quad (3.43)$$

где v_m — максимальная скорость окисления; c_s — концентрация аммонийного азота при $v = v_m/2$.

Денитрификация происходит в том случае, когда концентрация растворенного в воде кислорода слишком мала или практически близка к нулю (бескислородная фаза): факультативные микроорганизмы используют кислород нитратов, восстанавливая его последовательно в NO_2^- , NO , N_2O и, наконец, в азот N_2 . Эти изменения наблюдаются при $\text{pH} = 7$ и окислительно-восстановительном потенциале от $+0,35$ до $+0,40$ В, т. е. в том же диапазоне, как и нитрификация. Если в некоторых случаях (например, при

анаэробном сбраживании) окислительно-восстановительный потенциал имеет отрицательные значения (от $-0,2$ до $-0,3$ В), то восстановление нитритов и нитратов проходит до образования NH_4^+ .

Теоретически денитрификация ингибируется присутствием кислорода. В действительности бактерии, участвующие в этом процессе, принадлежат к факультативным анаэробным гетеротрофам, которые получают высвобождающуюся энергию, когда электроны переносятся с органических соединений на O_2 , NO_2^- или NO_3^- .

Если для бактерий оказываются доступными и кислород и окисленные соединения азота, то акцептором будет то вещество, которое дает наибольший выход энергии на единицу окисленного органического вещества. Об этом свидетельствуют данные, приведенные в таблице 3.2.

Количество выделяющейся энергии неизменно больше для процесса с кислородом, чем с нитратами, поэтому предпочтительнее перенос электронов на кислород. Следовательно, наличие кислорода в растворе ингибирует денитрификацию.

Максимальная энергия выделяется при использовании метанола. По этой причине большинство исследователей выбирают именно метанол в качестве источника углерода для денитрификации. Бытовые стоки обеспечивают выделение почти той же энергии, а потому они весьма привлекательны в качестве источника углерода, так как не требуют затрат.

Т а б л и ц а 3.2

**Энергетический выход биохимических реакций
окисления — восстановления**

Источник энергии	Выход энергии кДж на один эквивалент акцептора	
	O_2	NO_3^-
Бытовые сточные воды	110,355	101,968
Метанол	116,088	109,591
Этанол	110,321	103,824

Оптимальное значение рН лежит между 7,0 и 8,2. Следовательно, избыточная нитрификация, приводящая к соответствующему понижению рН воды, если она не обладала достаточной буферной емкостью, будет препятствовать денитрификации. Этим объясняются сложности, встречающиеся при решении проблемы биологического удаления избыточного общего азота и азота аммиака NH_4^+ .

Установлено, что денитрификация развивается пропорционально количеству использованного субстрата. Независимо от вида углеродного субстрата, на 1 мг восстановленного азота нитратов удаляется от 4 до 6 мг БПК₅ (в отсутствие кислорода). Поэтому денитрификация дает возможность удалить большие количества углеродсодержащих загрязнений (БПК₅) при использовании кислорода нитратов.

Подобно любым ферментативным реакциям, денитрификация чувствительна к температуре и при температуре менее 10°C скорость процесса существенно снижается.

3.8.5. МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ БИОХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ

Биологические реакторы (сооружения), входящие в состав станций очистки сточных вод населенных пунктов и промышленных предприятий, проектируют, используя очень упрощенные идеализированные модели. Аэрируемый резервуар обычно представляют как реактор с полным перемешиванием (ПРПП — проточный реактор с полным перемешиванием). При этом активный ил принимают за один условный вид микроорганизмов. Предполагается также, что кинетика процесса (скорость роста биомассы) описывается уравнением Моно с учетом затухающего эндогенного метаболизма. Концентрацию субстрата или питательного вещества, которая лимитирует рост биомассы, выражают в единицах БПК.

В связи с этим необходимо остановиться на уравнениях, которые используются при построении модели, т. е. на описании работы реакторов и кинетики роста биомассы.

Информацию о кинетике роста популяции микроорганизмов получают в реакторах, в которых в разных участках могут быть реализованы одинаковые условия. Таким требованиям удовлетворяют реакторы полного перемешивания. Существуют реакторы полного перемешивания периодического действия и проточные реакторы непрерывного действия. Используются также реакторы периодического действия с добавлением субстрата и реакторы неполного перемешивания.

3.8.6. ИДЕАЛЬНЫЙ РЕАКТОР ПЕРИОДИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ

Основой многих биохимических процессов является периодический рост популяций клеток, при котором после посева инокулята живых клеток в жидкую среду, к этой среде в течение всего периода роста ничего не добавляется, и из нее ничего не выделяется (за исключением, быть может, некоторых газов). В таком реакторе обычно по мере роста популяции изменяются концентрации питательных веществ, клеток и продуктов метаболизма.

Материальный баланс по i -му компоненту может быть представлен в виде дифференциального уравнения

$$\frac{d}{dt}(V_R c_i) = V_R r_{fi}, \quad (3.44)$$

где V_R — объем культуры (реактора); c_i — концентрация i -го компонента (количество молей в единице объема); r_{fi} — удельная скорость образования i -го компонента (число образовавшихся молей i -го компонента в единице объема за единицу времени).

В соответствии с уравнением (1.36), скорость накопления i -го компонента (массы, выраженной в молях) равна скорости реакции его образования с учетом вместимости реактора.

Если в реактор жидкость (и вещества с ней) не добавляется и не отбирается, а потерями жидкости при выделении газов можно пренебречь, то емкость реактора, с остаточной

для этих процессов точно, можно считать постоянной ($V_R = \text{const}$). В этом случае уравнение (3.44) упрощается

$$\frac{dc_i}{dt} = r_{fi}. \quad (3.45)$$

Концентрация может быть выражена в единицах массы, если i -й компонент входит в состав потока, поступающего в реактор или выходящего из него. В этом случае уравнения массового баланса должны быть дополнены слагаемым, отражающим скорость поступления или выхода i -го компонента.

В общем случае, скорость образования i -го компонента r_{fi} зависит от состояния клеточной популяции (состава, морфологии, распределения по возрасту и т. п.) и всех параметров среды, оказывающих влияние на скорости реакций в клетках и в среде. Кинетику клеточного роста обычно описывают упрощенно, принимая во внимание только наиболее важные параметры, которые рассмотрены ниже.

3.8.7. ИДЕАЛЬНЫЙ ПРОТОЧНЫЙ РЕАКТОР С ПОЛНЫМ ПЕРЕМЕШИВАНИЕМ (ПРПП)

В идеальном реакторе полного перемешивания перемешивание культуральной жидкости должно быть настолько интенсивным, чтобы каждая фаза содержимого реактора была однородна по составу, т. е. концентрации любых компонентов в любой из фаз одинаковы во всем реакторе. В этом случае состав выходящего из реактора потока одинаков с составом содержимого реактора. Реакторы, предназначенные для изучения роста культур клеток, часто называют хемостатами. Перемешивание в них проводят с помощью мешалки или потока восходящих пузырьков газа, или и того и другого вместе.

Полное перемешивание должно обеспечивать в реакторе и одинаковую концентрацию растворенного кислорода. Это особенно важно при изучении аэробных процессов. В аэробных процессах выбирается такая концентра-

ция кислорода, чтобы его потребление (концентрация) не лимитировала клеточный рост в реакторе. Аналогично решается задача обеспечения изотермических условий. Интенсивное перемешивание, эффективный отвод тепла и регулирование температуры позволяют при изучении кинетики роста популяции клеток и математическом моделировании процесса принимать упрощающие допущения.

В стационарном состоянии, когда концентрации всех компонентов в реакторе не изменяются во времени, к любому компоненту системы применимо уравнение

$$F(c_{if} - c_i) + V_R r_{fi} = 0, \quad (3.46)$$

где F — поток (расход или объемная скорость) на входе и выходе реактора; c_{if} и c_i — концентрации i -го компонента на входе и на выходе соответственно.

С учетом постоянства объема реактора ($V_R = \text{const}$) уравнение (3.45) можно записать в виде

$$r_{fi} = D(c_i - c_{if}), \quad (3.47)$$

где $D = F/V_R$ — скорость разведения. Скорость разведения определяет время пребывания реакционной смеси в реакторе и равна отношению объема жидкости, протекающей через реактор в единицу времени, к объему реактора.

Сравнение уравнений (3.45) и (3.46) показывает, что кинетика в проточном реакторе значительно проще кинетики в периодическом реакторе, поскольку нет необходимости фиксировать изменение концентрации i -го компонента во времени. Имеется еще одно преимущество проточного реактора: в стационарных условиях клетки могут адаптироваться и перейти в состояние сбалансированного роста (или близкое к нему состояние), т. е. реализуется возможность обеспечения воспроизводимого состояния клеточной популяции. Однако стационарное состояние может достигаться в течение длительного времени, что повышает опасность внесения загрязнений в очищенную воду.

Для периодических процессов, которые характеризуются непостоянным, несбалансированным ростом, наличием

метаболических процессов и непостоянными активностями в разные периоды процесса, кинетические закономерности развития культуры, полученные в проточных реакторах, могут оказаться малоинформативными и практически бесполезными. Поэтому изучение кинетики и построение математических моделей должны сразу ориентироваться на предполагаемое инженерное оформление технологии.

Такое положение, связанное прежде всего со сложностью кинетики микробиологических процессов и наличием ряда ее особенностей, которые принципиально отличают ее от химической кинетики, требует всестороннего изучения микробиологических реакционных систем на математических моделях. В этих математических моделях должны учитываться специфика не только кинетики, но и ее реализации в тех или иных реакторах.

3.8.8. КИНЕТИКА СБАЛАНСИРОВАННОГО РОСТА

Для моделирования кинетики роста популяций клеток используются так называемые неструктурированные модели, в которых биофаза характеризуется только клеточной массой или численной концентрацией клеток. Суммарную скорость роста клеточной массы в таких моделях часто описывают кинетическим уравнением реакции первого порядка

$$r_x = kc, \quad (3.48)$$

где c — концентрация (клеточная масса в единице объема); k — кинетическая константа (константа скорости реакции) или удельная скорость роста клеток (размерность c^{-1}).

В случае проведения реакции в проточном реакторе полного перемешивания

$$r_x = D(c - c_f), \quad (3.49)$$

где D — скорость разведения,

$$r_x = kc. \quad (3.50)$$

Отсюда следует

$$kc = Dc - Dc_f \quad (3.51)$$

или

$$Dc_f = (D - k)c. \quad (3.52)$$

Если поступающий в реактор раствор является стерильным, т. е. не содержит клеток, а содержит только питательные вещества, тогда $c_f = 0$. Тогда из уравнения (3.52)

$$(D - k)c = 0 \quad (3.53)$$

или

$$D = k. \quad (3.54)$$

Это означает, что отличная от нуля стационарная концентрация клеток в реакторе может существовать только тогда, когда удельная скорость роста клеток k равна скорости разведения D . Если в реактор поступает стерильный раствор питательного вещества, плотность популяции в стационарном состоянии является величиной неопределенной, хотя экспериментально установлено, что некоторое стационарное состояние может быть достигнуто.

3.8.9. МОДЕЛЬ КИНЕТИКИ КЛЕТОЧНОГО РОСТА В ВИДЕ УРАВНЕНИЯ МОНО ДЛЯ ПРОТОЧНОГО РЕАКТОРА ПОЛНОГО ПЕРЕМЕШИВАНИЯ

При описанных выше условиях удельная скорость роста r является величиной постоянной и не зависит ни от концентрации клеток (или биомассы) x , ни от концентрации субстрата s , лимитирующего клеточный рост.

Плотность популяции в стационарном состоянии становится определяемой величиной (в указанном выше смысле), если скорость роста клеток лимитируется некоторым питательным веществом. Зависимость удельной скорости клеточного роста r от концентрации незаменимого питательного вещества была предложена Моно в 1942 г.:

$$r = r_{\max} \frac{s}{s + K_s}. \quad (3.55)$$

По форме это уравнение аналогично уравнению для скорости реакции с одним субстратом, которая катализируется ферментом (предложено в форме эмпирического уравнения Анри в 1902 г., а затем выведено теоретически Михаэлисом и Ментен в 1913 г.). В уравнении Моно (3.55) r_{\max} — это максимальная скорость роста, которая достигается при $s \gg K_s$ и постоянных концентрациях других незаменимых питательных веществ; K_s — константа, которая численно равна такой концентрации субстрата, при которой фактическая удельная скорость k в два раза меньше максимальной r_{\max} .

Уравнение Моно нашло широкое применение при моделировании микробиологической кинетики благодаря своей простоте. Однако его использование требует большой осторожности. Это связано с тем, что значение K_s мало по сравнению с концентрацией субстрата s . В соответствии с этим уравнением удельная скорость роста r не равна нулю при любых отличных от нуля концентрациях субстрата, лимитирующего клеточный рост. Это положение не находит теоретического и экспериментального подтверждения.

Эффективность работы биореактора определяется кинетическими и стехиометрическими параметрами популяции клеток. Целью моделирования процесса и реактора и является установление этой взаимосвязи. Если скорость роста популяции клеток связана с концентрацией питательного вещества, которое лимитирует этот рост, тогда в качестве кинетической модели часто используется уравнение Моно. Для реактора в целом модель определяется, прежде всего, материальным балансом, например по субстрату s , лимитирующему клеточный рост. В этом случае используют экономический коэффициент ($Y_{c/s}$), который равен отношению прироста массы клеток Δc и убыли массы утилизируемого субстрата Δs

$$Y_{c/s} = \frac{\Delta c}{\Delta s}. \quad (3.56)$$

При определении экономического коэффициента под приростом массы клеток может пониматься общее коли-

чество клеточной массы, а под субстратом — углеродсодержащий предшественник, источник энергии или кислород, т. е. компонент, лимитирующий рост биомассы. Размерность $Y_{c/s}$ определяется размерностью Δc и Δs : единицы массы или моли.

Уравнение материального баланса по субстрату в общем виде — это уравнение типа уравнения (3.47) для проточного реактора полного перемешивания, записанное для субстрата и клеточной массы с учетом экономического коэффициента

$$D(s_f - s) = \frac{r_X}{Y_{c/s}}. \quad (3.57)$$

С учетом уравнения (3.47) это уравнение можно переписать в виде

$$D(s_f - s) - \frac{1}{Y_{c/s}} kc = 0. \quad (3.58)$$

Использование уравнения Моно для зависимости скорости роста биомассы от концентрации лимитирующего субстрата позволяет (3.58) записать в виде

$$D(s_f - s) - \frac{r_{\max} sc}{Y_{c/s}(s + K_s)} = 0. \quad (3.59)$$

Аналогичное уравнение материального баланса можно получить для клеточной массы:

$$D(c - c_f) - \frac{1}{Y_{c/s}} rc = 0; \quad (3.60)$$

$$D(c - c_f) - \frac{r_{\max} sc}{Y_{c/s}(s + K_s)} = 0. \quad (3.61)$$

Последнее уравнение можно переписать в виде

$$\left(\frac{r_{\max} s}{s + K_s} - D \right) c + Dc_f = 0. \quad (3.62)$$

Уравнения (3.61) и (3.62) называют моделью Моно для хемостата.

Если в реактор подаются стерильные питательные вещества, т. е. $c_f = 0$, тогда экономический коэффициент

$$\begin{aligned} Y_{c/s} &= \frac{\Delta c}{\Delta s} = \frac{c - c_f}{s_f - s}; \\ Y_{c/s}|_{c_f=0} &= \frac{x}{s_f - s}. \end{aligned} \quad (3.63)$$

Кроме того, при $c_f = 0$ уравнение (3.62) имеет вид

$$(r_{\max} - D)s - DK_s = 0, \quad (3.64)$$

из которого следует

$$s|_{c_f=0} = \frac{DK_s}{r_{\max} - D}. \quad (3.65)$$

Из уравнения (3.63) получается выражение для клеточной массы

$$c|_{c_f=0} = Y_{c/s}(s_f - s), \quad (3.66)$$

которое с учетом (3.65) можно представить в виде

$$c|_{c_f=0} = Y_{c/s} \left(s_f - \frac{DK_s}{r_{\max} - D} \right). \quad (3.67)$$

Уравнения (3.65) и (3.67) позволяют проследить влияние скорости разведения D на убыль субстрата и прирост клеточной массы. Так, при $D \rightarrow 0$ из (3.65) следует $s \rightarrow 0$, т. е. весь вводимый в реактор субстрат используется клетками. При этом уравнение (3.59) приводит к выводу, что при $D \rightarrow 0$ следует $c|_{c_f=0} \rightarrow Y_{c/s}s_f$; это отражает максимальный прирост клеточной массы $c|_{c_f=0} \approx Y_{c/s}s_f$. Из анализа уравнений (3.65) и (3.67) можно также установить, что при относительно малых значениях скорости разбавления, т. е. $D \ll r_{\max}$, в этих уравнениях в знаменателе можно пренебречь величиной D по сравнению с r_{\max} . В этом случае

$$s|_{c_f=0} = \frac{K_s}{r_{\max}} D, \quad (3.68)$$

т. е. с ростом скорости разведения концентрация субстрата на выходе реактора растет линейно. Для клеточной массы получается выражение

$$c|_{c_f=0} = Y_{c/s}s_f - Y_{c/s}\frac{R_s}{r_{\max}}D, \quad (3.69)$$

которое констатирует, что клеточная масса с ростом D уменьшается линейно.

Если разведение $D \rightarrow r_{\max}$, тогда в уравнениях (3.65) и (3.67) члены формально $\frac{DK_s}{k_{\max} - D} \rightarrow \infty$. Это означает, что $s|_{c_f=0} \rightarrow s_f$ и $c|_{c_f=0} \rightarrow 0$, т. е. субстрат не поглощается, а клеточная масса, первоначально присутствующая в реакторе, удаляется («вымывается»). В таком случае $s = s_f$ и $c = 0$ будут соответствовать данному стационарному состоянию. Из уравнения (3.67) можем получить значение $D = D_{\max}$, при котором клеточная масса будет удаляться из реактора. Приравняем $c|_{c_f=0} = 0$, тогда

$$D_{\max} = \frac{r_{\max}s_f}{s_f + K_s}. \quad (3.70)$$

Вблизи точки вымывания, т. е. при $D \rightarrow r_{\max}$, процесс становится очень чувствительным к колебаниям D . Даже небольшие изменения этого параметра сопровождаются относительно большими изменениями биомассы и концентрации субстрата на выходе реактора.

Биологическая очистка является одним из основных методов кондиционирования сточных вод текстильных предприятий перед их сбросом в водоемы или повторным использованием. Биологическое разрушение органических веществ происходит под действием ферментов, производимых бактериями. В основе биохимической очистки лежит способность микроорганизмов использовать органические вещества в качестве источника питания в процессе жизнедеятельности. Теоретически биохимическое разрушение возможно до углекислого газа и воды. Микроорганизмы способны разрушать практически все органические вещества и многие неорганические вещества

за исключением веществ, не имеющих аналогов в природе. Ферменты являются органическими катализаторами и управляют скоростью химических реакций при поглощении загрязнений микроорганизмами.

При биохимическом разрушении органических загрязнений наблюдается индукционный период, который значительно удлиняется при увеличении концентрации органического загрязнения. Скорость реакции при этом снижается. При содержании ПАВ в количестве 15 частей на миллион частей воды и выше замедление становится особенно заметным в связи с бактериостатическим или даже бактерицидным действием ПАВ. Поэтому биохимическое разрушение возможно только при низких концентрациях загрязняющих веществ.

Биохимическое окисление проводится в основном двумя методами: очисткой активным илом или обогащением сточных вод аэробными бактериями, разлагающими загрязнения, причем разложение интенсифицируют, вводя кислород.

В первом методе в процессе биохимической очистки сточных вод формируется биоценоз микроорганизмов — активный ил, при втором на специальной сетке, через которую пропускается сточная вода, образуется биопленка. Активный ил и биопленка содержат более 100 штаммов бактерий. В активном иле присутствуют также простейшие организмы, грибы и большой комплекс микроорганизмов. Кроме того, в нем могут быть микроживотные, питающиеся бактериями, личинки мух, червей, клещей и т. д. Активный ил содержит до 70% органических веществ и 30–40% минеральных.

В процессе очистки сточных вод на сооружениях биологической очистки возникают затруднения при седиментации шлама, обусловленные присутствием ПАВ. Способность шлама к осаждению зависит также от состава и типа осадков. Биохимическое окисление происходит при достаточно длительной аэрации (3–15 сут). В этот период микроорганизмы поглощают органические загрязнения (внешние субстраты), потребляя кислород. Процесс продол-

жается до тех пор, пока в загрязнениях остаются органические вещества. По истечении этих веществ количество (масса) живых клеток (внутреннего субстрата) в шламе резко сокращается. На этой стадии ил потребляет собственную протоплазму. Этот ил отделяют, направляют на иловые площадки для обезвоживания и далее используют в качестве удобрения.

Увеличить объем переработки внешних субстратов можно при повышении удельной поверхности и сорбционной емкости хлопьев активного ила при интенсивном перемешивании и введении флокулянтов. Определенный эффект достигается при интенсификации подачи кислорода. Очистка сточных вод с помощью активного ила основана на процессах адсорбции, коагуляции, окисления, синтеза, седиментации. Оптимальной температурой является 18°C.

В последние годы были проведены работы, направленные на создание штаммов микроорганизмов не только устойчивых к различным типам ПАВ, но и способных эффективно их разрушать.

Пока еще нет единого способа биохимической очистки сточных вод, содержащих ПАВ различных классов, особенно неионогенных, поэтому необходимо проводить подбор состава активного ила в зависимости от состава загрязнений сточной воды.

В значительной степени общая скорость биохимического разложения зависит от адсорбционной способности ПАВ на частицах (хлопьях) активного ила.

Установлено [1], что константа скорости биологического распада неионогенных ПАВ в ферментативной реакции (k_{ϕ}) с активным неадаптированным илом коррелирует со значением ГЛБ

$$k_{\phi} = 1,82 \exp(-0,26 \text{ ГЛБ}). \quad (3.71)$$

Это уравнение еще раз свидетельствует о том, что скорость биохимического разложения ПАВ зависит от энергетических характеристик формирования адсорбционных слоев, в которых и протекает химическая реакция ферментативного катализа.



ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ

СЕДИМЕНТАЦИЯ (ОТСТАИВАНИЕ)

4.1.

ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОСАЖДЕНИЯ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ

Грубодисперсные загрязнения удаляются на стадии предварительной очистки, например в песколовках, способных уловить частицы размером до 0,1 мм.

Диспергированные загрязнения, имеющие широкое распределение по размерам (от 10^{-8} до 10^{-3} м), могут быть выделены из сточных вод различными способами — осаждением в поле земного тяготения, центрифугированием или фильтрацией. Любой из этих способов имеет свои достоинства и свои недостатки. Осаждение в поле земного тяготения происходит медленно в связи с тем, что частицы дисперсной фазы загрязнений часто имеют малый размер (тонкодисперсные или коллоидно-дисперсные). Отстойники должны иметь достаточно большую вместимость, чтобы усредненный сток находился в них в течение длительного времени, достаточного для осаждения большей части дисперсной фазы. Поэтому на текстильной фабрике, где расход воды составляет $500\text{--}1000\text{ м}^3/\text{ч}$, отстойники занимают много места.

Если частицы загрязнений имеют коллоидную дисперсность, то их броуновское движение и диффузия препятствуют осаждению, в результате чего устанавливается диффузионно-седиментационное равновесие. Такие коллоидно-дисперсные системы оказываются седиментационно устойчивыми. В то же время присутствие в сточных водах большого количества ПАВ, в том числе адсорбиро-

ванных на поверхности частиц дисперсной фазы, придает дисперсиям загрязнений агрегативную устойчивость. Поэтому если не предпринимать специальных мер по укрупнению частиц, в отстойниках через определенный промежуток времени установится равновесное распределение концентрации дисперсной фазы по высоте столба жидкости. Это распределение описывается гипсометрическим законом Лапласа.

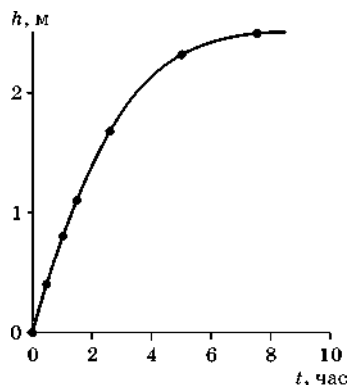


Рис. 4.1
Кинетическая кривая
осветления сточной воды

Так как сточная вода представляет собой многокомпонентную дисперсную систему, в которой частицы дисперсной фазы различаются как по размеру, так и по форме и плотности, седиментационное осветление еще более усложняется. Поэтому кроме теоретических расчетов скорости осаждения прибегают к экспериментальному моделированию процесса седиментации. Для выявления закономерностей и параметров кинетики осаждения в лабораторных условиях получают кривую седиментации.

Для процесса осветления сточной воды, содержащей полидисперсные загрязнения, кинетическая кривая которого приведена на рисунке 4.1, можно использовать эмпирическое уравнение:

$$h = kt^{1/n}, \quad (4.1)$$

где h — высота столба осветленной сточной воды за время t ; k , n — эмпирические константы; константа n отражает полидисперсность осадка.

После определения в лабораторных условиях величины констант уравнения (4.1) можно рассчитать время, необходимое для осветления сточной воды в отстойнике.

Эффективность осаждения определяют по уравнению

$$\Theta_{\text{ос}} = [(q_0 - q_m)/q_0]100, \quad (4.2)$$

где q_0, q_m — количество дисперсной фазы в исходной и предельно осветленной за время t_m сточной воде; t_m — время осаждения наибольшего количества дисперсной фазы Q_m .

Накопление осадка во времени можно описать уравнением Цюрупы:

$$Q_t = Q_m(t/t_m + t), \quad (4.3)$$

где Q_t — количество осадка, накопившееся ко времени t .

Предельное количество Q_m , осевшей дисперсной фазы, зависит от размера частиц, разности плотностей дисперсной фазы (ρ_2) и дисперсионной среды (ρ_1), вязкости дисперсионной среды. На практике предельное количество осадка всегда меньше массы дисперсной фазы, так как тонкодисперсные (и тем более коллоидно-дисперсные) системы никогда не разделяются полностью при осаждении в поле земного тяготения.

В монодисперсных системах сила, действующая на частицу в дисперсионной среде,

$$F_1 = 4/3\pi r_{ef}^3(\rho_2 - \rho_1)g, \quad (4.4)$$

где r_{ef} — эффективный радиус частиц дисперсной фазы; g — ускорение свободного падения. Если $\Delta\rho > 0$, то частицы будут оседать, при $\Delta\rho < 0$ они всплывают. Сила, противодействующая осаждению (всплыванию) для сферических частиц,

$$F_2 = 6\pi\eta r_{ef}U, \quad (4.5)$$

где $U = h/t$ — скорость осаждения (всплывания) частиц.

При равномерном осаждении $F_1 = F_2$, поэтому для расчета скорости седиментации можно использовать уравнение Стокса

$$U = h/t = 2/9hr_{ef}^2\Delta\rho g. \quad (4.6)$$

Применимость уравнения Стокса ограничена рядом условий, которые не всегда соблюдаются на практике, в частности, форма частиц может отличаться от сферической. В этом случае вводится понятие эффективного радиуса частиц, т. е. такого радиуса, который имела бы иде-

ализированная сферическая частица, осаждающаяся со скоростью, равной скорости осаждения реальной частицы произвольной формы.

Уравнение Стокса (4.6) выполняется для дисперсных систем, в которых размер частиц не превышает 0,1 мм. Если осаждение проходит в водной среде при постоянной температуре, то уравнение (4.6) можно записать как

$$U = Kr_{ef}^2. \quad (4.7)$$

Эта форма уравнения справедлива при $r_{ef} < 10^{-4}$ м.

Если $r_{ef} > 10^{-4}$ м, то показатель степени при эффективном радиусе будет зависеть от размера частиц. Уравнение для скорости осаждения в зависимости от размера частиц будет иметь вид:

при $r = (1-3) \cdot 10^{-4}$ м

$$U = Kr_{ef}; \quad (4.8)$$

при $r = (3-10) \cdot 10^{-4}$ м

$$U = Kr_{ef}^2; \quad (4.9)$$

при $r > 10^{-3}$ м

$$U = Kr_{ef}^{1/2}. \quad (4.10)$$

Из уравнений (4.8)–(4.10) очевидно, что скорость осаждения дисперсной фазы (осветления сточной воды) определяется разностью плотностей дисперсной фазы и дисперсионной среды, имеет степенную зависимость от размера частиц, обратно пропорциональна вязкости и, следовательно, должна увеличиваться с повышением температуры.

Используя уравнение (4.6), можно рассчитать, что для осаждения частиц дисперсной фазы радиусом $r \approx 10^{-5}$ м, имеющих плотность 2,5 г/см³ (что является обычным для загрязнений сточных вод красильно-отделочных участков текстильных предприятий) на расстояние 1 м, потребуется примерно 100 ч. Очевидно, что это не может удовлетворить ни один из реальных процессов очистки сточных вод. В этой связи необходимо интенсифицировать процесс осаждения.

Возможны два пути интенсификации седиментации. Один из них — применение центрифуг, позволяющих увеличить скорость осаждения на несколько порядков в результате замены ускорения свободного падения на ускорение центробежного поля, а другой — укрупнение частиц дисперсной фазы при флокуляции.

4.2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОСАЖДЕНИЯ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ В ЦЕНТРИФУГАХ

Если поле земного тяготения заменить центробежным полем, то можно значительно ускорить осаждение частиц. При этом можно разделить системы, содержащие частицы, вплоть до коллоидных размеров и даже осаждать молекулы ВМС. Скорость осаждения зависит от интенсивности центробежного поля, а степень осаждения — от времени центрифугирования.

Для характеристики центрифуг применяется величина, называемая фактором разделения

$$F_r = \omega^2 R / g, \quad (4.11)$$

где $\omega = \pi n / 30$ — угловая скорость ротора, c^{-1} ; n — частота вращения ротора, мин^{-1} ; R — внутренний радиус ротора центрифуги; g — ускорение свободного падения, $\text{м}/\text{с}^2$.

Она показывает, во сколько раз ускорение центробежного поля больше ускорения силы свободного падения.

Для приближенного расчета скорости осаждения в центробежном поле можно воспользоваться уравнением Стокса, если вместо ускорения свободного падения g подставить ускорение в центробежном поле $\omega^2 R$:

$$U = \frac{2}{9} \frac{\omega^2 R r^2 \Delta \rho}{\eta}, \quad (4.12)$$

или

$$r = \sqrt{\frac{9U\eta}{2\omega^2 R \Delta \rho}}. \quad (4.13)$$

Заменяя $\omega^2 R$ на $F_r g$, где F_r — фактор разделения центрифуги, получаем

$$U = \frac{2}{9} \frac{F_r g r^2 \Delta \rho}{\eta}, \quad (4.14)$$

или

$$r = \sqrt{\frac{9U\eta}{2F_r g \Delta \rho}}. \quad (4.15)$$

Задаваясь фактором разделения центрифуги, а также зная размер частиц, вязкость среды и разность плотностей дисперсной фазы и дисперсионной среды, можно определить скорость осаждения, или время центрифугирования, что особенно важно для осветления воды при ее очистке

$$t = \frac{9}{2} \frac{\eta}{\Delta \rho F_r g r^2}. \quad (4.16)$$

При точных расчетах необходимо учитывать, что ускорение, действующее на частицу в центробежном поле, увеличивается по мере оседания частиц, т. е. удаления их от оси вращения ротора. Поэтому уравнение Стокса следует выражать в дифференциальном виде

$$6r\pi\eta \frac{dx}{dt} = \frac{4}{3} r^3 \Delta \rho \omega^2 x; \quad (4.17)$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{2}{9} \frac{\omega^2 x r \Delta \rho}{\eta}, \quad (4.18)$$

где x — расстояние от частицы до оси вращения, м.

После интегрирования в пределах от x_0 (начальное расстояние от частицы до оси вращения) до x (конечное расстояние, т. е. внутренний радиус ротора центрифуги) и соответственно от 0 до t , получаем

$$\ln \frac{x}{x_0} = \frac{2}{9} \omega^2 r^2 \frac{\Delta \rho}{\eta} t, \quad (4.19)$$


откуда время центрифугирования

$$t = \frac{9\eta \ln(x/x_0)}{2\omega^2 r^2 \Delta\rho}, \quad (4.20)$$

где t — время центрифугирования, с; η — вязкость среды, Па; $\Delta\rho$ — разность плотностей дисперсной фазы и дисперсионной среды, кг/м³; n — частота вращения ротора центрифуги, мин⁻¹; $x = R$ — внутренний радиус ротора центрифуги, м; x_0 — расстояние от оси вращения до поверхности жидкости в роторе, м.

Вместе с тем, центрифугальный способ может быть эффективным лишь при небольших объемах сточных вод, так как в отечественной практике нет центрифуг, способных удовлетворить по производительности технологический процесс очистки сточных вод текстильных предприятий.

Поэтому остается единственный приемлемый путь — укрупнение частиц дисперсной фазы. Это может быть проведено при коагуляции или флокуляции.



ГЛАВА ПЯТАЯ

КОАГУЛЯЦИЯ ЗАГРЯЗНЕНИЙ (ВЫДЕЛЕНИЕ ТОНКОДИСПЕРСНЫХ И КОЛЛОИДНО-ДИСПЕРСНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ, КРАСИТЕЛЕЙ И ПАВ)

Снижение седиментационной устойчивости тонкодисперсных загрязнений сточных вод текстильного производства возможно при уменьшении их агрегативной устойчивости. Агрегативная устойчивость диспергированных в сточной воде частиц загрязнений, дисперсных красителей, микроэмульсий замасливателей и др., определяется двумя факторами: образованием двойных ионных слоев на поверхности частиц и адсорбцией ПАВ. Если ПАВ имеют ионогенную природу, то их стабилизирующее действие, в основном определяется также формированием двойного ионного слоя на межфазовой границе. Стабилизация частиц неионогенными ПАВ связана с формированием адсорбционно-сольватных оболочек на поверхности частиц.

5.1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОЛИТНОЙ КОАГУЛЯЦИИ КОЛЛОИДНО-ДИСПЕРСНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

5.1.1. УСТОЙЧИВОСТЬ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

Различают два типа устойчивости дисперсных систем — кинетическую и агрегативную. Понятие «кинетическая устойчивость» предполагает способность дисперсных систем противостоять гравитационному полю и характеризуется равновесным распределением концентрации частиц по высоте. Понятие «агрегативная устойчивость»

предполагает способность частиц дисперсной фазы противостоять слипанию — агрегированию. Характеризуется агрегативная устойчивость по неизменности размера частиц во времени. Нарушение любого из этих двух типов устойчивости приводит к разрушению дисперсной системы, разделению ее на две макрофазы. Процесс нарушения устойчивости, протекающий вплоть до выделения дисперсной фазы из системы, носит название *коагуляция*.

5.1.2. КИНЕТИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ

Частицы, находящиеся во взвешенном состоянии в газах, золях, суспензиях, эмульсиях, испытывают влияние двух противоположных процессов — осаждения под действием силы тяжести (седиментации) и диффузии. В результате этого через некоторый промежуток времени в системе устанавливается седиментационно-диффузионное равновесие, которое выражается в том, что концентрация частиц в объеме системы падает в направлении от нижних слоев к верхним, если дисперсная фаза более плотная, чем дисперсионная среда, и, наоборот, от верхних слоев к нижним, если дисперсная фаза менее плотная.

Распределение концентрации частиц по высоте описывается уравнением

$$n_h = n_0 \exp\left(-\frac{4}{3} \frac{\pi r^3 \Delta \rho g h}{RT}\right), \quad (5.1)$$

где n_0 , n_h — концентрация частиц на нулевом уровне и на высоте h соответственно; r — радиус частиц; $\Delta \rho = \rho - \rho_0$; ρ , ρ_0 — плотность вещества дисперсной фазы и дисперсионной среды соответственно; g — ускорение силы тяжести.

Уравнение (5.1) является математической формулировкой гипсометрического закона Лапласа.

Для количественной характеристики кинетической устойчивости принята высота $h_{1/2}$, на которой концентрация частиц изменится ровно в два раза, т. е. $n_{1/2} = n_0/2$:

$$h_{1/2} = \frac{4}{3} \frac{RT \ln(2)}{\pi r^3 \Delta \rho g}. \quad (5.2)$$

Из уравнения (5.2) следует, что основными параметрами, определяющими кинетическую устойчивость дисперсных систем, является плотность дисперсной фазы и размер частиц. Чем больше $\Delta\rho$, тем менее кинетически устойчива система и тем более она будет склонна к расслоению на две макрофазы. Увеличение размера частиц или капель эмульсии также способствует расслоению.

5.1.3. АГРЕГАТИВНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ

В настоящее время существует общепринятая теория только для систем, стабилизированных двойными электрическими слоями. В основе современной теории агрегативной устойчивости, Дерягина — Ландау и Фервея — Овербека (теории ДЛФО), лежат представления о равновесии потенциальной энергии притяжения (молекулярные силы) и потенциальной энергии отталкивания.

Энергия притяжения. Если расстояние между взаимодействующими частицами h невелико (≈ 10 нм), основной вклад взаимодействия приходится на незапаздывающие силы Лондона, энергия которых для толстых плоских пластин выражается уравнением Гамакера

$$U_m = -\frac{A_{k,i,0}}{12\pi h^2}, \quad (5.3)$$

где $A_{k,i,0}$ — постоянная Гамакера для взаимодействующих тел k и i в жидкой среде.

Для расчета энергии притяжения на любых расстояниях между сферическими частицами радиусов r_1 и r_2 применяют уравнение

$$U_m(h) = -\frac{A_{120}}{6kT} \left\{ \frac{2r_1r_2}{h^2 + 2r_1h + 2r_2h} + \frac{2r_1r_2}{h^2 + 2r_1h + 2r_2h + 2r_1r_2} + \ln \frac{h^2 + 2r_1h + 2r_2h}{h^2 + 2r_1h + 2r_2h + 2r_1r_2} \right\}, \quad (5.4)$$

где A_{120} — константа межмолекулярных сил притяжения частиц вида 1 и 2 в водной среде.

Для одинаковых частиц радиуса r это уравнение принимает вид

$$U_m(h) = -\frac{A_{110}}{6kT} \left\{ \frac{2r^2}{h^2 + 4rh} + \frac{2r^2}{h^2 + 4rh + 2r^2} + \ln \frac{h^2 + 4rh}{h^2 + 4rh + 2r^2} \right\}, \quad (5.5)$$

где A_{110} — постоянная межмолекулярных сил притяжения одинаковых частиц в дисперсионной среде.

Уравнение (5.5) при $r \gg h$ для расчета энергии притяжения двух сферических частиц радиуса r на малых расстояниях после упрощения переходит в уравнение

$$U_m(h) = -\frac{A_{110}r}{12hkT}. \quad (5.6)$$

Если частицы имеют различный размер, то в уравнении (5.5) $r = r_1 r_2 / (r_1 + r_2)$.

При взаимодействии сферической частицы и пластины бесконечной толщины уравнение для расчета энергии притяжения имеет вид при $h < r$, т. е. на малых расстояниях

$$U_m(h) = -\frac{A_{130}r}{12hkT}, \quad (5.7)$$

где A_{130} — составная константа межмолекулярных сил притяжения плоской и сферической частиц в водной среде.

При любых расстояниях

$$U_m(h) = -\frac{A_{130}r}{12hkT} \left(\frac{2r(h+r)}{h(h+2r)} + \ln \frac{h+2r}{h} \right). \quad (5.8)$$

Энергия отталкивания. Для плоских частиц при любых, но одинаковых значениях потенциалов поверхности Дерягин получил уравнение для расчета энергии отталкивания

$$U_e(h) = \frac{64c_0RT}{\kappa} \gamma^2 e^{-\kappa h}, \quad (5.9)$$

где

$$\gamma = \left(e^{\frac{zF\phi_s}{2RT}} - 1 \right) / \left(e^{\frac{zF\phi_s}{2RT}} + 1 \right). \quad (5.10)$$

Уравнение (5.10) при малых значениях потенциалов поверхностей плоских частиц переходит в удобную для расчетов форму

$$U_e(h) = 2\varepsilon\varepsilon_0\kappa\varphi_s^2 e^{-\kappa h}. \quad (5.11)$$

В этих уравнениях $U_e(h)$ — энергия отталкивания частиц на расстоянии h ; ε , ε_0 — диэлектрическая проницаемость среды и электрическая постоянная соответственно; z — заряд ионов в растворе с концентрацией c_0 ; F — число Фарадея; T — температура, К; κ — параметр Дебая; h — наименьшее расстояние между частицами; φ_s — потенциал в плоскости Штерна.

Для одинаковых сферических частиц с произвольным потенциалом поверхности в растворах симметричных электролитов Дерягин предложил уравнение

$$U_e(h) = 8r\varepsilon\varepsilon_0 \left(\frac{RT}{zF} \right)^2 \gamma^2 e^{-\kappa h}. \quad (5.12)$$

При условии, что $h \approx r \gg 1/\kappa$ уравнение (5.12) переходит в уравнение

$$U_e(h) = \frac{r^2\varepsilon\varepsilon_0\varphi_s^2}{2r+h} e^{-\kappa h}. \quad (5.13)$$

Для приближенных расчетов энергии отталкивания (расклинивающего давления) можно использовать уравнение для одинаковых сферических частиц с малыми потенциалами поверхности

$$U_e = 2\pi\varepsilon\varepsilon_0\varphi_s^2 r \ln[1 + \exp(-\kappa h)]. \quad (5.14)$$

Для расчета электрической компоненты энергии отталкивания сферической частицы от плоской (например, взаимодействия мелких частиц адсорбента с крупными частицами) Ямамура получил уравнение

$$U_e(h) = \frac{r\varepsilon\varepsilon_0}{4} \left\{ (\varphi_1 + \varphi_2) \ln \frac{e^{2\kappa h} - 1}{e^{2\kappa h}} + 2\varphi_1\varphi_2 \ln \frac{e^{\kappa h} + 1}{e^{\kappa h} - 1} \right\}, \quad (5.15)$$

где φ_1 , φ_2 — потенциал частиц и плоской поверхности соответственно.

После определения энергии притяжения и отталкивания рассчитывают суммарную энергию взаимодействия частиц и строят кривые потенциальной энергии взаимодействия. Наличие максимума на суммарной потенциальной кривой в положительной области означает, что система устойчива.

Концентрационная коагуляция. Теория ДЛФО позволяет предсказать критическую концентрацию электролита, при которой происходит необратимый процесс коагуляции. Такую концентрацию называют порогом коагуляции.

Рассмотрим изменение энергии взаимодействия частиц при добавлении электролитов, предполагая, что постоянная сил межмолекулярного притяжения (постоянная Гамакера) и потенциал на плоскости Штерна ϕ_s остаются неизменными при добавлении электролитов к дисперсной системе. С увеличением содержания электролита в системе высота максимума на кривой зависимости потенциальной энергии взаимодействия частиц от расстояния между ними будет снижаться.

Условиями начала коагуляции будут

$$U_t = U_e + U_m = 0 \quad (5.16)$$

и

$$(dU_e/dh) + (dU_m/dh) = 0. \quad (5.17)$$

Этим условиям соответствует кривая потенциальной энергии взаимодействия, у которой максимум при $U = 0$. Очевидно, что первое условие возможно при равенстве энергий притяжения и отталкивания на некотором расстоянии, соответствующем критической толщине прослойки между частицами (h_c).

Для простоты ограничимся случаем, когда $r \gg \kappa^{-1}$, т. е. будем рассматривать потенциальную энергию взаимодействия плоских частиц.

Используя для описания энергии отталкивания уравнение (5.13), а для энергии притяжения уравнение (5.3), можем записать условие равновесия энергий отталкивания и притяжения плоских частиц через прослойку толщиной h_c раствора электролита концентрацией c_c

$$\frac{64c_0RT}{\kappa} \gamma^2 e^{-\kappa h} = \frac{A_{120}}{12\pi h_c^2} \quad (5.18)$$

и

$$64c_0RT \gamma e^{-\kappa h} = \frac{A_{120}}{6\pi h_c^3}, \quad (5.19)$$

где γ описывается уравнением (5.10).

Из этих уравнений с учетом уравнения (5.17) следует, что

$$\kappa h_c \approx 2. \quad (5.20)$$

Очевидно, что снижение толщины диффузионной оболочки при введении электролитов, способное привести к соотношению (5.20), вызовет коагуляцию. Из уравнения (5.19) получаем выражение для порога коагуляции сильно заряженных частиц, когда $zF\phi_s \gg 2RT$:

$$c_c = \frac{B(\epsilon\epsilon_0)^3 (RT)^5}{z^6 F^6 A^6}, \quad (5.21)$$

где B — постоянная, слабо зависящая от валентности иона, но зависящая от формы частиц.

Уравнение (5.21), известное как «закон валентности» коагулирующих ионов, было получено Дерягиным и Ландау. Это уравнение можно записать в форме

$$c_c = \text{const}/z^6. \quad (5.22)$$

Уравнение (5.22) дает теоретическое обоснование известным правилам электролитной коагуляции Шульце — Гарди.

Для слабо заряженных частиц уравнение для порога коагуляции имеет вид

$$c_c = \frac{B'(\epsilon\epsilon_0)^3 RT \phi_s^4}{z^2 F^2 A^2}, \quad (5.23)$$

где постоянная $B' \approx 0,42$.

Из уравнения (5.23) видно, что для коагуляции слабо заряженных частиц получается:

$$c_c = \text{const}/z^2. \quad (5.24)$$

5.1.4. КИНЕТИКА КОАГУЛЯЦИИ

В присутствии электролитов сжимаются двойные электрические слои, и при этом снижается потенциальный энергетический барьер отталкивания частиц, препятствующий их слипанию при столкновении. В том случае, если потенциальный барьер отсутствует, и любое столкновение частиц приводит к их слипанию, говорят о *быстрой коагуляции*. Если же остается некоторый потенциальный барьер отталкивания и не всякое столкновение способно привести к слипанию частиц, то такой процесс называют *медленной коагуляцией*.

В качестве критерия скорости коагуляции служит изменение (снижение) концентрации частиц в единицу времени — dn/dt .

Теорию кинетики коагуляции создал М. Смолуховский на основании теории случайного блуждания частиц.

Для общей концентрации частиц, присутствующих в любой момент времени t после начала коагуляции, Смолуховский получил уравнение

$$n_t = \frac{n_0}{1 + k_k n_0 t}, \quad (5.25)$$

где n_0 — начальная концентрация частиц; k_k — константа скорости коагуляции:

$$k_k = \frac{1}{n_0 \theta} = 8kT/3\eta, \quad (5.26)$$

где θ — время половинной коагуляции; T — абсолютная температура; kT — средняя кинетическая энергия частиц; η — вязкость дисперсионной среды.

С учетом выражения (5.25) можем записать

$$n_t = \frac{n_0}{1 + (t/\theta)}. \quad (5.27)$$

Время половинной коагуляции можно рассчитать по уравнению

$$\theta \cong 3\eta/8kTn_0, \quad (5.28)$$

где k — константа Больцмана.

Определение константы скорости коагуляции можно проводить графическим методом после построения графика в координатах линейной формы уравнения Смолуховского

$$\frac{n_0}{n_t} = 1 + k_k n_0 t. \quad (5.29)$$

Для расчета концентрации агрегатов частиц любого порядка была получена формула

$$n_i = n_0 \left(\frac{t}{\theta} \right)^{i-1} \bigg/ \left(1 + \frac{t}{\theta} \right)^{i+1}, \quad (5.30)$$

где i — число соединившихся в агрегат частиц.

Неионогенные ПАВ и водорастворимые полимеры образуют адсорбционно-сольватные оболочки, придающие устойчивость дисперсиям к большим количествам электролитов. Поскольку неионогенные ПАВ и водорастворимые полимеры широко используются в текстильном производстве, этот фактор стабилизации нельзя не учитывать.

В зависимости от типа стабилизации дисперсии загрязнений выбирается метод коагуляции. Это может быть электролитная коагуляция, гетерокоагуляция, механическое воздействие (перемешивание, ультразвук), термическое воздействие (нагревание или замораживание). Основное требование при выборе метода коагуляции — отсутствие вторичного загрязнения сточных вод коагулянтами.

В качестве коагулянтов используются соли кальция (стоки мыльно-содовой обработки текстильных материалов), соли железа и алюминия (стоки красильно-отделочных участков). В некоторых случаях возможно применение солей магния, цинка, титана и др., способных к гидролизу и образованию слаборастворимых гидроксидов.

В основе коагулирующего действия лежит процесс гетерокоагуляции отрицательно заряженных ультрамикрорегетерогенных частиц загрязнений на поверхности крупных хлопьевидных положительно заряженных частиц гидроксидов. Наиболее часто в качестве коагулянта используют хлорид алюминия, или калий-алюминиевые квасцы, которые при гидролизе образуют коллоидные частицы гидроксида с изоэлектрической точкой $pH_0 = 6,5-7,5$ [8]. При

pH ниже pH_0 поверхность частиц гидроксида алюминия несет положительный заряд. Оптимальным пределом значений pH является 4,95–5,40, при котором наблюдается наибольшая скорость гидролиза солей алюминия. Повышение температуры способствует гидролизу солей. Состав частиц гидроксида алюминия зависит от глубины гидролиза, а растворимость частиц от pH. Наименьшая растворимость наблюдается в изоэлектрической точке. Вместе с тем отсутствие положительного заряда на поверхности частиц гидроксида алюминия снижает их коагулирующую способность.

Значительно меньшее применение солей железа, например железного купороса $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, для коагуляции загрязнений сточных вод определяется высокой растворимостью гидроксида железа (II), который образуется как промежуточный продукт гидролиза железного купороса. Полный гидролиз солей трехвалентного железа протекает медленно, устойчивое равновесие достигается за 5–6 мес. Для смещения равновесия требуется связывать образующуюся кислоту. Чаще всего это связывание осуществляется путем введения или извести, или активного хлора, или одновременно обоих компонентов.

Неправильная дозировка вспомогательных компонентов, регулирующих гидролиз железа (II) и последующее окисление до гидроксида железа (III), способно вызвать переход солей железа (II) в очищаемую воду и ее вторичному загрязнению [8].

Большое значение имеет регулирование pH среды с целью создания оптимальных условий гидролиза для минимальной растворимости продуктов реакции. Изоэлектрическая точка зависит и от природы присутствующих в системе анионов. После формирования аморфных частиц гидроксидов на их поверхности можно создавать необходимый заряд, изменяя pH среды. Например, положительно заряженные частицы гидроксидов алюминия и железа вызывают быструю коагуляцию отрицательно заряженных частиц загрязнений.

Термином *гетерокоагуляция* обозначают взаимодействия между различными по природе и размеру частицами.

Один из типичных примеров проявления гетерокоагуляции — взаимная коагуляция частиц, различных по размеру и знаку заряда поверхностей. В этом случае притяжение происходит под действием как молекулярных сил дисперсионного взаимодействия, так и электрических сил взаимодействия [9]. Учет взаимодействия различных по природе и составу частиц с дисперсионной средой показывает, что в некоторых случаях возможно проявление сил отталкивания молекулярной природы, т. е. сложная константа Гамакера отрицательна. Большое значение для гетерокоагуляции имеет концентрация электролита в системе, изменяющего интенсивность электрического взаимодействия частиц. Так, если концентрация электролита будет достаточной для исключения расклинивающего давления электрической природы, то возможен процесс групповой коагуляции, когда образуются агрегаты частиц только одного рода, которые не содержат частиц разной природы. В этом случае возможны три разные критические концентрации коагуляции (порога коагуляции), две из которых отвечают порогам коагуляции каждого типа частиц, находящихся в смеси, а третья — образованию агрегатов из неодинаковых частиц. В этой связи солевой состав сточных вод может оказывать сильное влияние на процесс гетерокоагуляции. Ускорение гетерокоагуляции при значениях $pH < pH_0$ происходит в присутствии одновалентных катионов и поливалентных анионов, а в области $pH > pH_0$ — в присутствии солей с поливалентными катионами и одновалентными анионами [8].

Кроме гетерокоагуляции различных по природе, размеру и заряду поверхности частиц при обработке сточных вод свежееобразованными гидроксидами алюминия или железа (или их смесями) возможно изменение адсорбционного равновесия, так как необычайно адсорбционно-активная положительно заряженная поверхность гидроксидов адсорбирует анионоактивные и неионогенные ПАВ. В результате этого происходит гидрофобизация поверхности частиц, снижается агрегативная устойчивость дисперсий загрязнений, что приводит к групповой или гетерокоагуляции и формированию осадка.

ГЛАВА ШЕСТАЯ

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОБРАЗОВАНИЯ ЧАСТИЦ И КАПЕЛЬ НОВОЙ ФАЗЫ

6.1. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НОВОЙ ФАЗЫ

При фазовых переходах, например для того, чтобы произошла конденсация пара в жидкость, жидкости в твердое состояние или растворенного вещества из раствора в твердое состояние система обязательно должна пройти неустойчивое или *метастабильное состояние*.

Возникновение новой фазы из маточной происходит с образованием капель или частиц, в которых число молекул, находящихся на поверхности раздела фаз, соизмеримо с их числом в объеме частиц (капель). В связи с этим уже нельзя пренебрегать свойствами молекул на поверхности раздела. Именно этими свойствами и определяется степень метастабильности системы. Степень пересыщения, при которой возникают частицы новой фазы, определяется отклонением давления P от равновесного давления фазового перехода P_0 над плоской поверхностью раздела фаз, поскольку при фазовом равновесии, т. е. при $\mu_{\text{ж}} = \mu_{\text{п}}$, где «ж» и «п» — обозначают соответственно жидкость и пар, при возрастании давления от P_0 до P в паре химический потенциал

$$\mu_{\text{п}}(P) = \mu_{\text{п}}(P_0) + \int_{P_0}^P V_{\text{п}}(P) dP. \quad (6.1)$$

Полагая, что пар может подчиняться уравнению Клайперона — Менделеева $PV = RT$, можем записать

$$\mu_{\text{п}}(P) = \mu_{\text{п}}(P_0) + \int_{P_0}^P RT dP, \quad (6.2)$$

откуда

$$\mu_{\text{п}}(P) = \mu_{\text{п}}(P_0) + RT \ln \frac{P}{P_0}. \quad (6.3)$$

Химический потенциал жидкости

$$\mu_{\text{ж}}(P) = \mu_{\text{ж}}(P_0) + \int_{P_0}^P V_{\text{ж}}(P) dP. \quad (6.4)$$

Считая, что жидкость не сжимается в интервале давлений $P_0 - P$, т. е. при $V_{\text{ж}} = \text{const}$, получаем

$$\mu_{\text{ж}}(P) = \mu_{\text{ж}}(P_0) + V_{\text{ж}}(P - P_0). \quad (6.5)$$

Степень пересыщения определяется разностью химических потенциалов пара и жидкости

$$-\Delta\mu = \mu_{\text{п}}(P) - \mu_{\text{ж}}(P) = RT \ln(P/P_0) - V_{\text{ж}}(P - P_0). \quad (6.6)$$

Молярный объем паровой фазы существенно больше молярного объема жидкости, т. е. $V_{\text{п}} > V_{\text{ж}}$, поэтому

$$-\Delta\mu \cong RT \ln(P/P_0) = RT \ln \gamma. \quad (6.7)$$

Отношение $P/P_0 = \gamma$ характеризует степень пересыщения пара. Здесь P — давление, при котором образуются частицы (капли) новой фазы; $\Delta\mu$ — изменение химического потенциала — уравнивает избыточную свободную энергию.

Свободная энергия ΔG_V , равная работе переноса n молей вещества из паровой фазы в жидкую, составляет

$$\Delta G_V = W_V = n(\mu_{\text{ж}} - \mu_{\text{п}}) = \frac{4\pi r^3}{3V_m}(\mu_{\text{ж}} - \mu_{\text{п}}), \quad (6.8)$$

где V_m — молярный объем вещества в конденсированной фазе.

Свободная энергия образования одной частицы равная работе образования (капли) W_k при конденсации

$$\Delta G_k = W_k = W_A - W_V = 4\pi r^2 \sigma + \frac{4\pi r^3}{3V_m}(\mu_{\text{ж}} - \mu_{\text{п}}), \quad (6.9)$$

где $W_A = A\sigma$ — работа образования новой поверхности одной частицы (капли); $A = 4\pi r^2$ — площадь поверхности сферической частицы радиуса r ; σ — удельная свободная энергия поверхности.

При квазиравновесном образовании частиц в результате возникновения критических зародышей новой фазы

$$\mu_{\text{ж}} = \mu_{\text{п}}, \quad (6.10)$$

поэтому с учетом (6.2)

$$\Delta G_k = 4\pi r^2 \sigma - \frac{4\pi r^2 2\sigma}{3} = \frac{1}{3} \sigma A. \quad (6.11)$$

Уравнение (6.11), которое впервые было получено Гиббсом, показывает, что работа образования частиц (капель) при неустойчивом равновесии составляет $1/3$ работы образования ее поверхности, т. е.

$$W_k = \frac{1}{3} W_A. \quad (6.12)$$

Оставшиеся $2/3 W_A$ компенсируются работой самопроизвольного фазового перехода.

$$\Delta G_k = W_k = \frac{1}{3} A \sigma + \frac{4\pi r^3}{3V_m}(\mu_{\text{ж}} - \mu_{\text{п}}). \quad (6.13)$$

В уравнении (6.13) первый член всегда положителен и растет при увеличении размера частицы (капли) как fr^2 (кривая 1 на рис. 6.1). Второй член этого уравнения может быть отрицательным, если $\Delta\mu < 0$, но при этом его абсолютная величина растет как fr^3 (кривая 3 на рис. 6.1). Поэтому на кривой зависимости работы образования единичной частицы от ее размера появляется максимум, как это показано кривой 2 на рисунке 6.1. Этот максимум отвечает некоторому критическому размеру зародыша но-

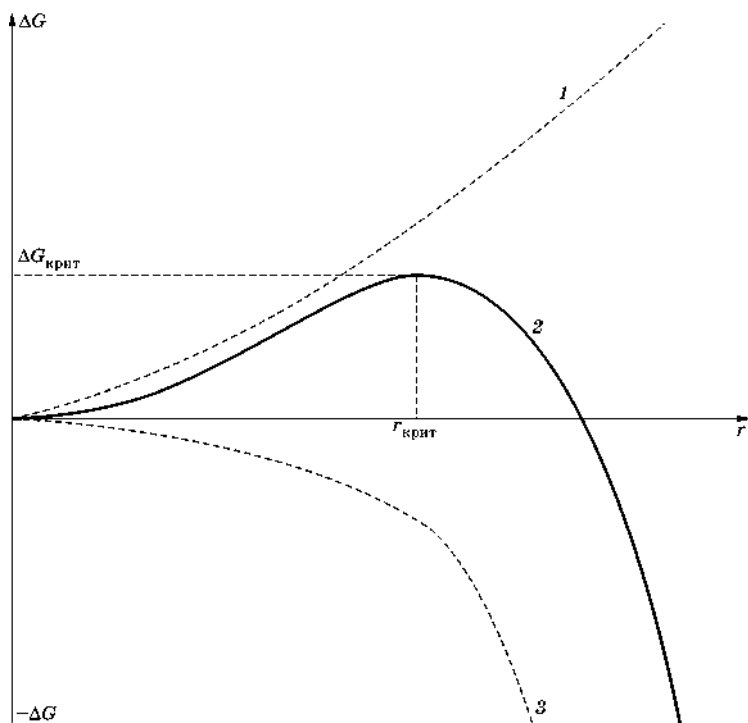


Рис. 6.1
Зависимость изменения энергии Гиббса
при образовании капель от их размера (схема)

вой фазы. Положение максимума на кривой зависимости $\Delta G = f(r)$ можно определить из условия $(\partial W / \partial r)_T = 0$. Дифференцируя уравнение (6.9), получаем для критического размера частиц

$$\left(\frac{\partial W}{\partial r} \right)_T = 8\pi r_{\text{крит}} \sigma + \frac{4\pi r_{\text{крит}}^2}{V_m} (\mu_{\text{ж}} - \mu_{\text{п}}). \quad (6.14)$$

Откуда

$$\kappa \frac{2V_m \sigma}{|\Delta \mu|} = r_{\text{крит}} \cdot \gamma^2 e^{-\kappa h} = \frac{A_{120}}{12\pi h_c^2}. \quad (6.15)$$

Учитывая уравнение (6.7) для изменения химического потенциала при критическом образовании зародышей,

$$RT \ln \frac{P_{\text{крит}}}{P_0} = \frac{2V_m \sigma}{r_{\text{крит}}}. \quad (6.16)$$

Уравнение (6.16) можно записать в форме

$$\ln \frac{P_r}{P_\infty} = \frac{2V_m \sigma}{rRT}, \quad (6.17)$$

где P_r , P_∞ — давление насыщенного пара над выпуклой сферической поверхностью радиуса r и над плоской поверхностью макрофазы (P_∞ эквивалентно P_0 , введенному нами ранее).

Это уравнение, известное как уравнение Кельвина (Томсона), было получено еще в 1870 г.

Уравнение (6.17) можно записать как

$$r_{\text{крит}} = 2V_m \sigma / (RT \ln(P_r/P_\infty)). \quad (6.18)$$

С учетом уравнения (6.11) энергия Гиббса образования критического зародыша

$$\Delta G_{\text{крит}} = \frac{1}{3} A_{\text{крит}} \sigma = \frac{4}{3} r_{\text{крит}}^2 \pi \sigma. \quad (6.19)$$

Заменяя $r_{\text{крит}}$ выражением (6.18), получаем

$$\Delta G_{\text{крит}} = \frac{16V_m^2 \pi \sigma^3}{3|\Delta \mu|^2} = \frac{16V_m^2 \pi \sigma^3}{3[RT \ln(P_{\text{крит}}/P_0)]^2}. \quad (6.20)$$

Таким образом, работу образования критического зародыша новой фазы можно рассматривать как энергетический барьер, который необходимо преодолеть, чтобы дальше процесс роста зародышей шел самопроизвольно. Частицы радиуса $r < r_{\text{крит}}$ могут только исчезать, так как степень пересыщения раствора будет меньше критической и работа образования их поверхности будет расти при увеличении радиуса быстрее, чем будет уменьшаться свободная энергия при конденсации пара в жидкость. Если радиус зародышей достиг критического, то дальнейший их

рост приводит к снижению свободной энергии системы в результате того, что снижение свободной энергии при конденсации пара в жидкость компенсирует свободную энергию поверхности. Таким образом, в системе может сформироваться набор частиц различного размера, что препятствует образованию устойчивых систем, так как всегда в полидисперсных системах большие капли (частицы) будут расти за счет маленьких капель (частиц).

Вместе с тем, самопроизвольное (гомогенное) образование зародышей новой фазы возможно только при больших степенях пересыщения. Степень пересыщения, как видно из уравнения (6.20), тем выше, чем больше размер частиц (капель).

Конденсацией из газовой (паровой) фазы получают аэрозоли, туманы, дымы, смог. Эти коллоидные системы могут образовываться на всех текстильных предприятиях, а также на заводах по производству химических волокон, если на их территории расположены тепловые электростанции, котлы которых работают на жидком или твердом топливе.

Образование новых частиц из растворов путем конденсации играет важную роль в технологической практике формирования адсорбентов при химическом и электрохимическом методах очистки сточных вод. Особенно часто используют дисперсии (золи) кремнезема, гидроксидов алюминия, кальция или железа для очистки сточных вод текстильного производства от красителей и текстильно-вспомогательных веществ.

Рассматривая процесс конденсации из жидкой фазы, можно получить уравнение, аналогичное уравнению (6.20) для свободной энергии образования критического зародыша при конденсации из раствора,

$$\Delta G_{\text{крит}} = \frac{16V_m^2 \pi \sigma^3}{3[RT \ln(c_{\text{крит}}/c_0)]^2}, \quad (6.21)$$

где $c_{\text{крит}}$, c_0 — концентрация насыщения раствора соответственно над поверхностью зародышей сферической формы и над плоской бесконечно протяженной макрофазой.

Рассматривая равновесие между распределенными в водной среде кристаллами различного размера (для сферических частиц — радиуса r) и бесконечно протяженной макрофазой следует учитывать, что вещество в частице обладает некоторым избытком свободной энергии по сравнению с бесконечно протяженной фазой, т. е. по аналогии с уравнением (6.7) для раствора можем записать

$$\mu_{i(r)} = \mu_{i(\infty)} + \frac{2\sigma}{r} V_{m_i}, \quad (6.22)$$

где V_{m_i} — молярный объем i -го компонента системы в конденсированном (твердом) состоянии.

В предположении идеальности растворов для любого из компонентов

$$\mu_i = \mu_{i(0)} + RT \ln c_i. \quad (6.23)$$

Для веществ в дисперсном состоянии

$$\mu_{i(r)} = \mu_{i(0)} + RT \ln C_{i(r)}. \quad (6.24)$$

В бесконечно протяженной фазе

$$\mu_{i(\infty)} = \mu_{i(0)} + RT \ln C_{i(\infty)}, \quad (6.25)$$

где $c_{i(r)}$, $c_{i(\infty)}$ — концентрация растворов, равновесно насыщенных по отношению соответственно к частицам радиуса r и к макрофазе.

Пересыщение раствора относительно равновесной концентрации образования бесконечно протяженной макрофазы может быть достигнуто его резким охлаждением или изменением растворимости путем замены части воды другим растворителем или химическим взаимодействием с таким веществом, которое резко снижает растворимость продукта химической реакции.

При установлении равновесия в системе

$$\mu_{i(\infty)} + \frac{2\sigma}{r} V_i = \mu_{i(0)} + RT \ln c_{i(r)}. \quad (6.26)$$

Учитывая уравнение (6.25),

$$\mu_{i(0)} + RT \ln c_{i(\infty)} + \frac{2\sigma}{r} V_{m_i} = \mu_{i(0)} + RT \ln c_{i(r)}, \quad (6.27)$$

откуда

$$RT \ln \frac{c_{i(r)}}{c_{i(\infty)}} = \frac{2\sigma}{r} V_{m_i} \quad (6.28)$$

или, опуская индекс i , получаем

$$\ln \frac{c_r}{c_\infty} = \frac{2\sigma}{RT r} V_m = \frac{2\sigma M}{RT r \rho}, \quad (6.29)$$

где ρ , M — соответственно плотность и молекулярная масса вещества в частицах.

Уравнение (6.29) известно как уравнение Оствальда — Фрейндлиха.

Учет электролитической диссоциации растворенного вещества проводится путем введения в уравнение Оствальда — Фрейндлиха степени диссоциации α или изотонического коэффициента i . Тогда уравнение (6.29) принимает вид

$$(1 - \alpha + n\alpha) \frac{RT}{M} \ln \frac{c_r}{c_\infty} = \frac{2\sigma}{r\rho}, \quad (6.30)$$

или

$$i \frac{RT}{M} \ln \frac{c_r}{c_\infty} = \frac{2\sigma}{r\rho}, \quad (6.31)$$

где n — число ионов, на которые распадается молекула при диссоциации, $i = (1 - \alpha + n\alpha)$.

При равновесии в растворе сферических частиц различного радиуса уравнение Оствальда — Фрейндлиха принимает вид

$$\frac{RT}{M} \ln \frac{c_r}{c_\infty} = \frac{2\sigma}{\rho} \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right). \quad (6.32)$$

При отклонении формы частиц от сферической расчет проводят по уравнению Гросса

$$\ln \frac{c_r}{c_\infty} = \frac{k\sigma M}{RT a \rho}, \quad (6.33)$$

где k — коэффициент формы поверхности частиц; a — характерный линейный размер частиц.

Различная способность к растворению частиц разного размера в полидисперсных системах приводит к тому, что при длительном выдерживании мелкие частицы будут растворяться, а большие частицы расти далее за счет переноса вещества от малых частиц к большим через раствор. Такой процесс носит название «перекристаллизация» и именно он определяет седиментационную устойчивость коллоидных систем при хранении. Полидисперсность систем в водной среде делает их принципиально неустойчивыми.

6.2. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИНЦИПОВ ФАЗОВОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ЗАГРЯЗНЕНИЙ ИЗ СТОЧНЫХ ВОД

6.2.1. УДАЛЕНИЕ НЕИОНОГЕННЫХ ПАВ ИЗ СТОЧНЫХ ВОД ПРОИЗВОДСТВА ВИСКОЗЫ

Некоторые вещества, применяемые в производстве синтетических волокон, например неионогенные ПАВ и полиэтиленгликоли (ПЭГ) после получения волокон регенерируют из водных растворов методом фазового разделения при нагревании.

Неионогенные ПАВ — в большинстве своем продукты конденсации оксида этилена с полярными органическими веществами, содержащими подвижный атом водорода. Так, выпускавшиеся отечественной промышленностью неионогенные ПАВ типа ОП являются продуктами оксиэтилирования алкил- или диалкилфенолов.

Существует ряд неионогенных ПАВ типа «неонол-АФ-*m-n*» (где цифра *m* обозначает число атомов углерода в радикале, а *n* — степень оксиэтилирования) — оксиэтилированных алкилфенолов с линейной структурой углеводородного радикала и поэтому более биоразлагаемых, чем ОП. Еще менее экологически опасны оксиэтилированные спирты, например ПАВ типа ДС или «неонол-*m-n*».

В производстве вязкозных волокон применяют вещества типа Бероль-виско, которые также являются производными оксида этилена.

Неионогенные ПАВ растворяются в воде в результате гидратации эфирных атомов кислорода оксиэтиленовых групп. Их растворимость определяется балансом энергий взаимодействия

$$\Delta E = E_{12} - E_{11} - E_{22} > 0, \quad (6.34)$$

где E_{11} — энергия взаимодействия молекул воды; E_{12} — энергия взаимодействия молекул воды с эфирными атомами кислорода оксиэтиленовой цепочки ПАВ; E_{22} — энергия взаимодействия молекул ПАВ.

При повышении температуры все три вида энергии уменьшаются, но интенсивность их изменения такова, что при низких температурах будет преобладать энергия взаимодействия E_{22} , в результате чего неионогенное ПАВ будет растворяться ограниченно и в равновесии с кристаллами ПАВ будет разбавленный молекулярный раствор.

Таким образом, снижение растворимости неионогенных ПАВ при понижении температуры раствора ниже некоторой критической приводит к выделению растворенного вещества. При этом система разделяется на две не смешивающиеся фазы, одна из которых представляет водный раствор неионогенного ПАВ, а другая — кристаллогидрат этого вещества.

Кристаллы неионогенного ПАВ имеют типичную для кристаллов мыл игольчатую форму. Можно предполагать, что кристаллы неионогенного ПАВ образуются вследствие уменьшения интенсивности теплового движения и неспособности молекул преодолеть потенциальный барьер растворения, связанный в данном случае с разрушением достаточно плотной структуры воды и межмолекулярного притяжения углеводородных радикалов в кристаллах.

Если повышать температуру раствора, то кристаллогидраты начинают растворяться, и система из гетерогенной переходит в гомогенную. Эта температура, подобно температурной границе точки Крафта для ионогенных ПАВ будет характеризовать фазовое превращение — растворение кристаллов ПАВ.

Дальнейшее нагревание раствора приводит к тому, что система вновь разделяется на две несмешивающиеся фазы — раствор неионогенного ПАВ и выделившееся дегидратированное вещество. Начало этого фазового разделения характеризуется резким возрастанием мутности раствора. При последующем увеличении температуры мутность увеличивается и после достижения некоторого максимального значения происходит уменьшение ее вследствие выделения капелек неионогенных ПАВ и образования макрофазы. Температуру этого фазового разделения можно определить визуально.

Следовательно, растворимость неионогенных веществ в воде имеет две ярко выраженные температурные границы: нижнюю границу растворения, связанную с недостаточной кинетической энергией молекул ПАВ, и верхнюю границу растворения, связанную с уменьшением гидратации эфирного кислорода оксиэтиленовых групп.

Увеличение концентрации растворенного вещества смещает нижнюю температуру растворения сторону более высоких значений температуры. При этом фазовый переход проявляется более четко в растворах с высокой концентрацией. Температура помутнения имеет экстремальную зависимость от концентрации растворенного вещества. Такое влияние концентрации растворенного неионогенного ПАВ (НПАВ) должно быть связано с изменением мицеллярной структуры раствора при изменении концентрации.

На рисунке 6.2 показана типичная диаграмма состояния раствора НПАВ (на примере оксиэтилированного спирта ДС-7). На этом рисунке: 1 — зависимость температуры помутнения растворов от концентрации; 2 — зависимость температуры растворения от концентрации. Области диаграммы равновесие: I — кристаллы \leftrightarrow молекулы, II — мицеллы \leftrightarrow молекулы, III — эмульсия ПАВ \leftrightarrow молекулы.

Растворимость неионогенных ПАВ и полиэтиленгликолей в воде обусловлена гидратацией полиоксиэтиленовых цепей благодаря возникновению водородных свя-

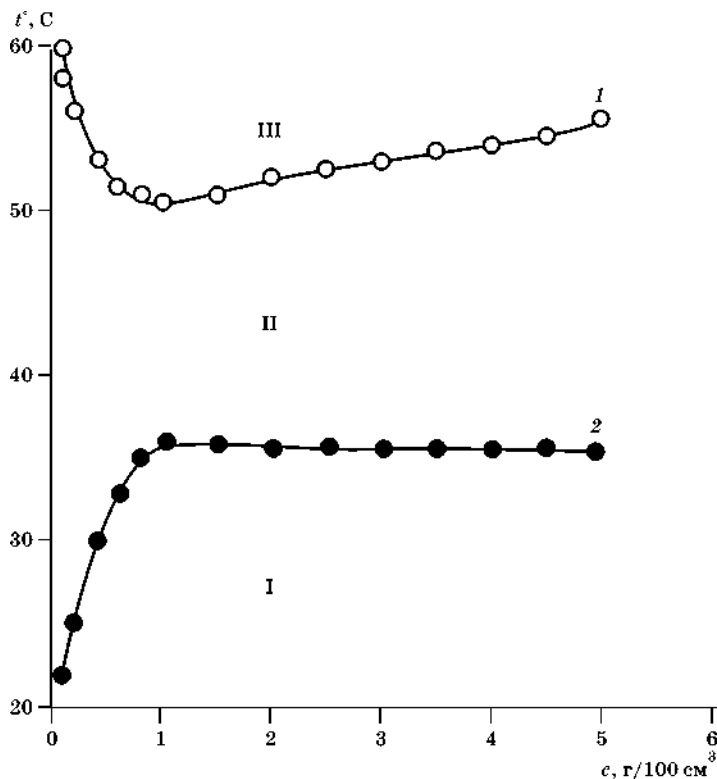


Рис. 6.2
Фазовая диаграмма раствора неионогенного ПАВ ДС-7

зей между молекулами воды и эфирными атомами кислорода.

Таким образом, полиоксиэтиленовая цепь оказывает-ся как бы «обшитой» молекулами воды по всей ее длине. Чем больше этиленгликолевых остатков в цепи, тем больше молекул воды связано с цепью водородной связью и тем выше гидрофильность соединения.

Гидратация молекул оксиэтилированных ПАВ сильно повышается в кислой среде. В такой среде молекулы воды, связанные с этиленгликолевыми остатками, принимают протон из окружающей среды и образуют ион

гидроксония. Благодаря этому молекула ПАВ приобретает положительный электрический заряд, локализованный на оксонированных в этиленгликольных группах.

Энергия водородной связи мала (~ 30 кДж/моль). Поэтому с повышением температуры происходит дегидратация оксиэтиленовой цепи, и растворимость неионогенного вещества уменьшается. В растворе может произойти фазовое разделение: при достаточно высокой температуре растворы неионогенных ПАВ внезапно мутнеют, а при дальнейшем небольшом повышении температуры расслаиваются на две фазы. Температура помутнения зависит от степени оксиэтилирования продукта и является важной физико-химической характеристикой неионогенных ПАВ. Чем длиннее оксиэтиленовая цепь, тем выше температура дегидратации молекул НПАВ. Поэтому с увеличением степени оксиэтилирования температура помутнения повышается.

Электролиты, разрушая водородные связи, вызывают дегидратацию. Поэтому в присутствии электролитов растворимость и температура помутнения НПАВ обычно понижаются. Понижение растворимости определяется главным образом природой анионов. Природа одновалентных катионов не играет существенной роли. Так, способность таких солей снижать температуру помутнения возрастает с переходом от хлоридов к сульфатам и карбонатам в соответствии с повышением дегидратирующего действия ионов в ряду $\text{Cl}^- < \text{SO}_4^{-2} < \text{CO}_3^{-2}$.

Некоторые кислоты (например, соляная) заметно повышают температуру помутнения ПАВ в связи с повышением гидратации их молекул в результате оксонирования оксиэтиленовых групп. Однако этот эффект может компенсироваться и перекрываться дегидратирующим действием аниона кислоты, и тогда температура помутнения понижается (например, в серной кислоте).

Повышение температуры помутнения наблюдалось также в присутствии двух- и трехвалентных катионов.

Основания всегда сильно понижают растворимость и температуру помутнения из-за разрушения водородных связей.

Схематичный пример кривой растворимости неионогенного ПАВ приведен на рисунке 6.3.

При нагревании до температуры T_1 , лежащей выше НКТС, раствор, имеющий состав x_2 , разделяется на две фазы: фаза 1 — водный раствор НПАВ с концентрацией x_2^1 ; фаза 2 — (равновесная) с фазой 1 — раствор воды в неионогенном ПАВ или полиэтиленгликоль (ПЭГ) с концентрацией x_1^1 .

Последующее нагревание до температуры T_2 приводит к снижению концентрации ПАВ в водном растворе и повышению его концентрации в выделившейся фазе. В пределе в результате постепенного ступенчатого нагревания можно выделить почти чистое неионогенное ПАВ. Такой метод позволяет выделить большую часть неионогенного ПАВ или ПЭГ из технологических растворов. Для снижения расходов энергии на нагрев в водный раствор ПЭГ добавляют электролиты с поливалентным анионом, которые дегидратируют растворенное вещество. Оставшееся количество ПЭГ и неионогенных ПАВ удаляют методом пенной сепарации или адсорбцией из растворов на активированном угле. Эти методы будут рассмотрены позднее.

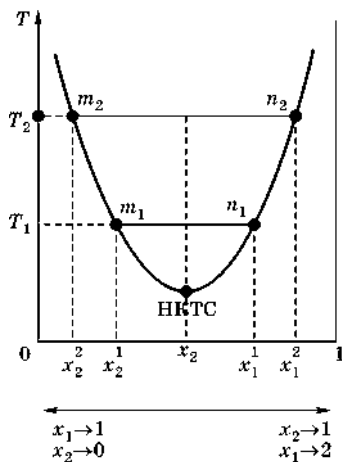


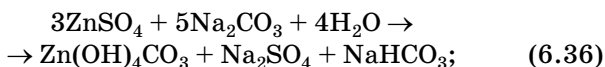
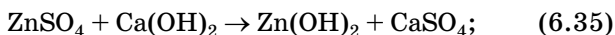
Рис. 6.3
Кривая растворимости НПАВ (схема)

6.2.2. УДАЛЕНИЕ СОЛЕЙ ЦИНКА ИЗ СТОЧНЫХ ВОД ПРОИЗВОДСТВА ВИСКОЗЫ

Как пример применения фазового разделения можем рассмотреть удаление солей цинка из сточных вод производства вискозы.

Наиболее вредный компонент сточных вод в производстве вискозы — это цинк. Вместе с тем он дефицитен, поэтому стараются проводить очистку сточных вод таким образом, чтобы не только удалить его, но и после регенерации использовать его повторно. Известно несколько способов удаления цинка из сточных вод, позволяющих проводить процесс выделения так, чтобы можно было использовать его повторно.

Первый способ — это изменение растворимости солей цинка с последующей регенерацией осадка. Этот метод основан на изменении фазового состояния солей цинка при переводе их в нерастворимое состояние. В качестве реагентов-осадителей используют гидроксид кальция (известковое молоко), кальцинированную соду (карбонат натрия), гидроксид натрия и некоторые другие вещества, реагирующие с солями цинка с образованием слабо растворимых соединений.



На рисунке 6.4 показана зависимость степени удаления (остаточная концентрация цинка в очищенных сточных водах) от pH и природы использованного осадителя.

Наименее эффективным является использование карбоната натрия. Он дает зависимость, сильно зависящую от pH, и самую высокую остаточную концентрацию цинка. Наиболее эффективным является использование гидроксида кальция (известкового молока). Этот осадитель

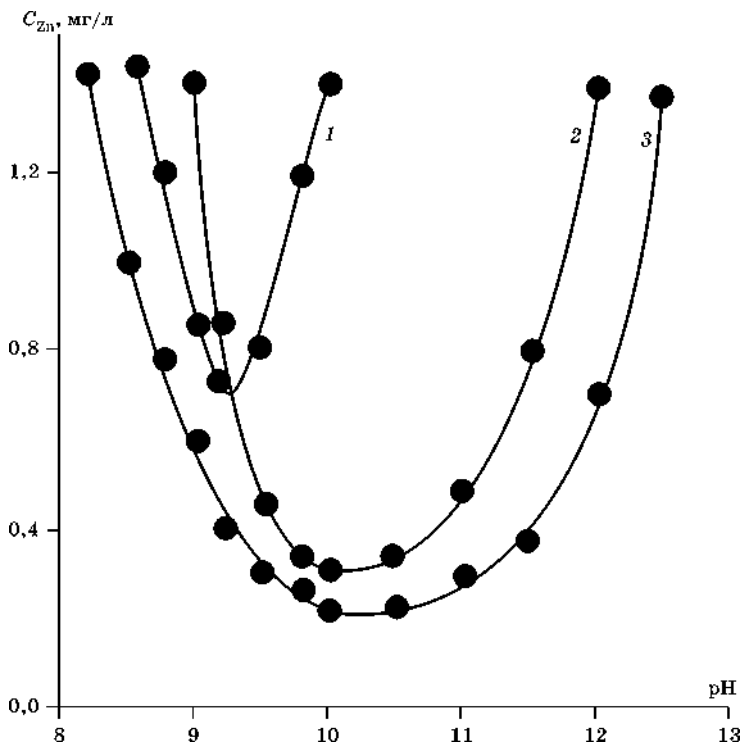


Рис. 6.4

Влияние pH и вида щелочного агента на остаточную концентрацию цинка в очищенной сточной воде:

1 — кальцинированная сода; 2 — гидроксид натрия; 3 — гидроксид кальция (известковое молоко).

оказывается эффективным в широкой области значений pH. При pH 10 наблюдается наименьшая остаточная концентрация $C_{Zn} = 0,18$ мг/л. Возможно, что при использовании гидроксида кальция (известкового молока) происходит не только формирование частиц гидроксида цинка, но и гетерокоагуляция при их взаимодействии с частицами гидроксида кальция.

Аналогичный способ — снижение растворимости используется для улавливания солей хрома на текстильных предприятиях.



ГЛАВА СЕДЬМАЯ

АДСОРБЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ

7.1. АДСОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА ГАЗОВ

Метод адсорбции загрязнений на твердых адсорбентах из газовой среды широко используется при очистке воздуха, выходящего из производственных помещений.

Адсорбцией называется процесс перехода газа из объемной фазы в поверхностный слой, связанный с изменением свободной поверхностной энергии слоя. *Адсорбция* — это избыток массы (молекул) адсорбированного вещества на единицу поверхности слоя по сравнению с объемом. В процессе адсорбции формируется адсорбционный слой, т. е. слой на поверхности раздела адсорбента и газа, состоящий из адсорбированных молекул и характеризующийся повышенной концентрацией по сравнению с их концентрацией в объемах обеих фаз.

В процессе адсорбции способна участвовать та поверхность адсорбента, на которой присутствуют активные центры. Поверхность единицы массы адсорбента, на которой происходит адсорбция, называется удельной активной поверхностью.

Удельная активная поверхность может быть больше или меньше удельной поверхности, рассчитанной по геометрическим размерам адсорбента. Она определяется наличием на поверхности полярных групп, надмолекулярной структурой (плотностью упаковки молекул), наличи-

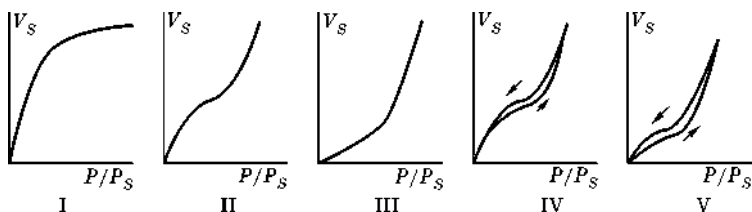


Рис. 7.1

Основные типы изотерм адсорбции по классификации БДДТ.
Стрелки показывают направление процесса (схема)

ем пор, размером молекул адсорбата, с помощью которого она определяется и т. д.

Анализ изотерм адсорбции указывает, что процесс адсорбции во многих случаях не ограничивается образованием монослоя и уже при сравнительно низком относительном давлении $P/P_s \approx 0,1$ образуются, как правило, полимолекулярные слои. Брунауэр, Демминг, Демминг и Теллер (БДДТ) выделили пять основных типов изотерм адсорбции газов на твердых адсорбентах (рис. 7.1). V_s — объем адсорбированного газа.

Тип I. Изотерма в соответствии с теорией монослоя описывается уравнением Ленгмюра при асимптотическом приближении количества адсорбированного газа к емкости адсорбционного слоя.

Тип II. Наиболее общий тип изотерм, соответствующий формированию полислоя на поверхности с высоким адсорбционным потенциалом.

Тип III. Сравнительно редко встречающийся тип изотерм образования полислоя из газовой среды на твердом адсорбенте для тел, потенциал первого монослоя которых мал и имеет тот же порядок, что и теплота конденсации адсорбтива.

Типы IV и V аналогичны типам II и III и характерны для пористых сорбентов, в которых адсорбция ограничивается объемом мезопор, а предельная адсорбция достигается при давлениях $P/P_s \ll 1$. Часто такие изотермы имеют петлю гистерезиса, что указывает на дополнительное поглощение пара в результате капиллярной конденсации.

7.2. МОНОМОЛЕКУЛЯРНАЯ АДсорбция

Основоположником мономолекулярной модели физической адсорбции был Ленгмюр. В соответствии с развитыми им представлениями адсорбционный слой состоит из локализованных на экспотенциальной поверхности не взаимодействующих друг с другом молекул. Латеральные, т. е. боковые, взаимодействия в теории Ленгмюра не учитываются.

Равновесная адсорбция описывается уравнением

$$\Gamma = \Gamma_m \frac{KP}{1 + KP}, \quad (7.1)$$

где K — константа равновесия процесса адсорбции; Γ_m — предел адсорбции на данном адсорбенте; P — равновесное давление газа.

Предел адсорбции находят по одной из линейных форм уравнения изотермы адсорбции Ленгмюра

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\max}} + \frac{1}{\Gamma_{\max} K P}. \quad (7.2)$$

После построения изотермы адсорбции в координатах этого уравнения находят предел адсорбции Γ_{\max} как величину, обратную отрезку, отсекаемому на оси ординат.

Можно использовать иную линейную форму изотермы Ленгмюра

$$\frac{P}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_m K} + \frac{P}{\Gamma_m}. \quad (7.3)$$

Линейная зависимость $P/\Gamma = f(P)$ отсекает на ординате отрезок, позволяющий найти $1/\Gamma_{\max} K$, а тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс равен $1/\Gamma_{\max}$.

После определения предела адсорбции находят удельную активную поверхность

$$A_{\text{уд}} = \Gamma_{\max} A_0 N_A, \quad (7.4)$$

где Γ_{\max} — предел адсорбции, моль/г (или кмоль/кг); A_0 — площадь молекулярного сечения адсорбата или адсорбци-

онная «посадочная площадка» (этот параметр представляет собой площадь, которую занимает молекула адсорбата в насыщенном мономолекулярном слое); N_A — число Авогадро.

Для описания мономолекулярной адсорбции часто используют эмпирическое уравнение Фрейндлиха

$$\Gamma = KP^{1/n}, \quad (7.5)$$

где K и n — эмпирические константы.

Константы уравнения Фрейндлиха находят путем спрямления изотермы при логарифмировании уравнения (7.5).

7.3. ПОЛИМОЛЕКУЛЯРНАЯ АДСОРБЦИЯ

Теория полимолекулярной адсорбции была развита в работах Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ). В основе этой теории лежит распространение обобщенных представлений о локализованном монослое на полислоистую адсорбцию. В теории БЭТ используется предпосылка, что молекулы каждого предыдущего адсорбционного слоя служат активными центрами при образовании последующих слоев. Это предполагает, что емкость каждого слоя одинакова. Считается, что силами взаимодействия между молекулами в каждом адсорбционном слое можно пренебречь (отсутствие латеральных взаимодействий), а молекулы каждого адсорбционного слоя локализованы. Полагается, что адсорбционный потенциал в первом адсорбционном слое значительно выше, чем в других слоях, а начиная со второго адсорбционного слоя он сопоставим с энергией конденсации. Существуют такие адсорбенты, на которых формируются такие адсорбционные слои, энергия взаимодействия в которых для всех слоев одинакова. Уравнение изотермы полимолекулярной адсорбции имеет вид

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \frac{CP/P}{\left(1 - \frac{P}{P_s}\right) \left[1 - (C-1) \frac{P}{P_s}\right]}, \quad (7.6)$$

где константа C равна отношению константы равновесия в первом адсорбционном слое к константе равновесия в любом слое, начиная со второго, которая считается равной константе процесса конденсации $C = K_1/K_L$; Γ_{\max} — емкость любого адсорбционного слоя; P_s — давление насыщенного пара над плоской поверхностью.

Уравнение (7.6), известное как простая форма изотермы адсорбции БЭТ, может быть представлено в линейной форме. Обозначим для упрощения $P/P_s = X$ и разделим на X обе части уравнения (7.6), тогда:

$$\frac{X}{\Gamma(1-X)} = \frac{1}{\Gamma_{\max}C} + \frac{C-1}{\Gamma_{\max}C}X. \quad (7.7)$$

В такой форме график зависимости должен давать прямую с наклоном $\frac{C-1}{\Gamma_{\max}C}$ и отрезком, отсекающим на оси ординат $\frac{1}{\Gamma_{\max}C}$. Решение двух численных уравнений позволяет определить постоянную уравнения C , предел адсорбции Γ_{\max} в любом монослое и рассчитать удельную активную поверхность.

7.4.

АДСОРБЦИЯ НА ПОРИСТЫХ АДСОРБЕНТАХ

7.4.1.

КЛАССИФИКАЦИЯ ПОР

Существует много типов пористых систем. И в различных образцах, и в одном и том же образце отдельные поры могут значительно различаться как по форме, так и по размеру. Во многих случаях важно знать поперечный размер пор, например, диаметр цилиндрических пор или расстояние между стенками щелевидных пор. Удобную классификацию пор по размерам предложил М. М. Дубинин. В настоящее время эта классификация официально принята Международным союзом по теоретической и прикладной химии (IUPAC). В соответствии с этой классификацией поры делятся на виды по размерам: микропоры (< 2 нм), мезопоры (2–50 нм), макропоры (> 50 нм).

Эта классификация основана на следующем принципе: каждый интервал размеров пор соответствует характерным адсорбционным свойствам, находящим свое выражение в изотермах адсорбции. В микропорах благодаря близости стенок пор потенциал взаимодействия адсорбента с адсорбированными молекулами значительно больше, чем в более широких порах, и адсорбция при заданном относительном давлении также больше. В мезопорах происходит капиллярная конденсация — на изотермах наблюдается характерная петля гистерезиса. Макропоры настолько широки, что их невозможно детально изучить с помощью изотермы адсорбции. Поэтому такие пористые тела изучают методом ртутной порометрии — определяют то давление, которое необходимо для заполнения этих пор ртутью.

7.4.2. МИКРОПОРИСТЫЕ АДСОРБЕНТЫ

Учитывая, что в микропорах поля адсорбционных сил перекрываются, Дубинин и Радушкевич предположили, что *распределение* степени заполнения микропор по дифференциальной молярной работе адсорбции описывается гауссовой кривой. Такое предположение приводит к выражению

$$W = W_0 \exp(-k\varepsilon^2), \quad (7.8)$$

где k — некоторая постоянная, зависящая от природы адсорбата и адсорбента; W_0 , W — общий объем пористого пространства адсорбента и объем пор, соответствующий потенциалу поля адсорбционных сил ε .

Учитывая уравнение Поляни для потенциала поля адсорбционных сил

$$\varepsilon = RT \ln(P_s/P), \quad (7.9)$$

можно записать

$$W = W_0 \exp\{-D[\lg(P/P_s)]^2\}, \quad (7.10)$$

где $D = k(2,3RT)^2$ — постоянная уравнения Дубинина — Радушкевича.

Обычно для определения общей пористости адсорбентов это уравнение выражают в линейно-логарифмической форме

$$\lg W = \lg W_0 - D[\lg(P/P_s)]^2. \quad (7.11)$$

Адсорбцию рассчитывают как $\Gamma = W/V_m$, где V_m — молярный объем адсорбата.

7.4.3.

МЕЗОПОРИСТЫЕ АДОРБЕНТЫ

На рисунке 7.1 приведен пример изотермы на мезопористом адсорбенте (изотерма типа IV).

Несовпадение ветвей адсорбции и десорбции свидетельствует о наличии капиллярной конденсации, т. е. заполнении жидкостью мезопор вследствие меньшего давления конденсации над вогнутой поверхностью жидкости в капиллярах, чем над плоской. Такое явление, когда ветви адсорбции и десорбции не совпадают, называется *капиллярным гистерезисом*. Вследствие разной смачиваемости поверхности капилляра жидкостью при формировании пленки адсорбата на поверхности пор при адсорбции (угол натекания) и при удалении жидкости из капилляров (угол оттекания) проявляется гистерезис смачивания. Капиллярная конденсация в мезопорах начинается при достаточно высоком относительном давлении $(P/P_s) > 0,25$ и уже по тому, при каком давлении происходит отклонение формы изотермы от типа II, можно определить тип пористости адсорбента.

Капиллярная конденсация в мезопорах делает возможным определение распределения пористого пространства по размерам пор. Для нахождения радиуса пор, заполненных при соответствующем равновесном давлении, используют уравнение Кельвина

$$\ln \frac{P_r}{P_s} = -\frac{2V_m \sigma}{rRT}, \quad (7.12)$$

где P_r , P_s — давление над мениском в капилляре и давление насыщения над плоской поверхностью соответствен-

но; V_m — молярный объем жидкого адсорбата; σ — поверхностное натяжение жидкого адсорбата; r — радиус кривизны мениска жидкости в капиллярах, который обычно считают равным радиусу капилляра.

Уравнение (7.12) справедливо только для менисков сферической формы. Кроме того, предполагается, что жидкий адсорбат полностью смачивает поверхность адсорбента. Капиллярная конденсация будет происходить тогда, когда мениск в капиллярах, образовавшийся при адсорбции и формировании полимолекулярных слоев на первой стадии процесса, будет вогнутым.

Для расчета распределения пор мезопористого адсорбента по размерам считают, что адсорбция соответствует ветви десорбции. Объем пор можно рассчитать, учитывая, что $W = \Gamma V_m$. Отмечая то давление капиллярной конденсации, при котором находят адсорбцию, рассчитывают радиус капилляров, заполненных полностью в результате капиллярной конденсации, и строят интегральную и дифференциальную кривые распределения. Равновесной считается адсорбция соответствующая ветви десорбции.

Для построения интегральной кривой на оси ординат откладывают суммарный объем капилляров радиусов от r_{\min} до r_i .

Для построения дифференциальной кривой проводят графическое дифференцирование интегральной кривой или рассчитывают значения ΔW при соответствующих значениях Δr , находят $\Delta W / \Delta r$ и тогда строят дифференциальную кривую как функцию от $r_{\text{ср}}$.

7.5. УДАЛЕНИЕ СЕРОУГЛЕРОДА ИЗ ОТХОДЯЩЕГО ВОЗДУХА ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ВИСКОЗЫ

На первой стадии очистки отходящего воздуха на производстве вискозы газовоздушную смесь орошают в скруббере специальным поглотительным раствором, содержащим окислитель (гидрохинон) и нейтрализатор (карбонат натрия, гидроксид кальция) для растворения загрязнений

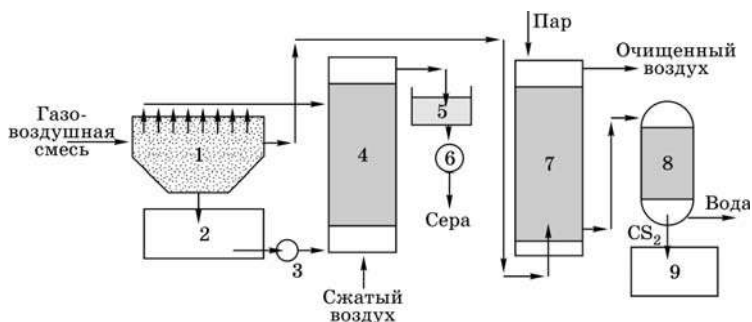
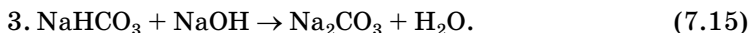
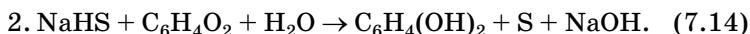


Рис. 7.2

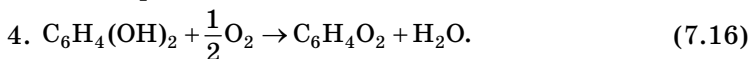
Схема очистки воздуха при производстве вискозных волокон:

1 — абсорбер сероводорода; 2 — сборник поглотительного раствора; 3 — насос; 4 — емкость для регенерации; 5 — сборник; 6 — вакуум-фильтр; 7 — адсорбер; 8 — конденсор; 9 — сборник сероуглерода.

в отходящих газах (рис. 7.2). Поглощение сероводорода протекает по схеме перевода растворенного в поглотительной жидкости сероводорода в нерастворимое состояние в виде серы:



Регенерация окислителя:



Приведенный пример является типичным использованием метода фазового перехода для очистки газов от загрязняющих веществ.

На первой стадии проводят растворение газообразного вещества. Затем переводят растворенное вещество, содержащее серу, в нерастворимое состояние. Частицы флотируют и отделяют на фильтре. Раствор регенерируют воздухом и вновь используют в скруббере. Степень очистки воздуха от сероводорода по приведенной схеме дос-

тигает 99,5%. Количество H_2S в очищенном воздухе не превышает 20 мг/м³.

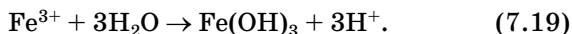
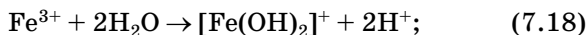
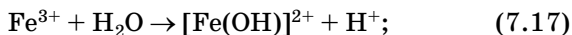
Частично очищенный воздух направляют на угольный адсорбер, где проводят улавливание сероуглерода методом адсорбции на активированном угле. Эффективными адсорбентами для сероуглерода являются мелкопористые активные угли типа АРТ-2 с удельной поверхностью более 1000 м²/г. Адсорбционная емкость этого угля по сероуглероду составляет 40–50 кг на 1 т. Обычно в технологической схеме очистных сооружений устанавливают до 20 адсорберов, которые переключаются поочередно автоматически с режима адсорбции на режим десорбции острым паром. Смесь паров воды и сероуглерода подается в конденсор для отделения воды. Сероуглерод поступает в сборник и на последующее использование.

Степень удаления сероводорода зависит не только от рН, но и от вида применяемого щелочного агента.

7.6. АДСОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА СТОЧНОЙ ВОДЫ

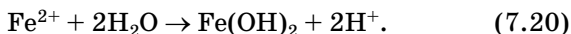
7.6.1. ОБРАЗОВАНИЕ ЧАСТИЦ ГИДРОКСИДОВ ДЛЯ АДСОРБЦИИ ЗАГРЯЗНЕНИЙ ПРИ ХИМИЧЕСКОЙ ОЧИСТКЕ ВОДЫ

При химической очистке (химической коагуляции) сточной воды используют реакцию гидролиза солей железа или алюминия:

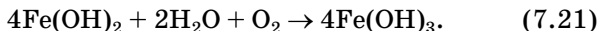


Полный гидролиз солей железа (III) протекает медленно и равновесие достигается за 5–6 месяцев.

В технологической практике часто используют соль железа (II) — железный купорос $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, гидролиз которого можно описать схемой

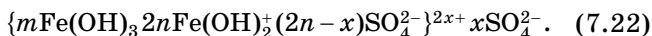


Гидроксид железа (II) окисляется кислородом, растворенным в воде, в гидроксид железа (III):

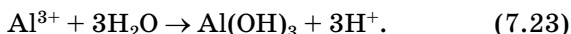


Гидроксид железа (II) хорошо растворим в воде, поэтому для перевода его в гидроксид железа (III) требуется создавать щелочную среду. Гидролиз ускоряется при нагревании.

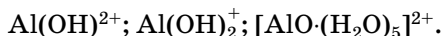
Мицелла гидроксида железа (III) в кислой среде может быть изображена схемой



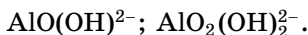
При гидролизе солей алюминия (III) конечным продуктом реакции будет гидроксид



Промежуточными продуктами, стабилизирующими золь, могут быть в кислой среде

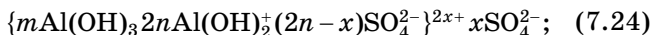


В щелочной среде возможно образование таких промежуточных продуктов, как

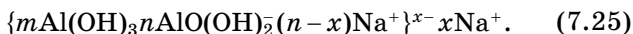


В этой связи строение мицеллы гидроксида алюминия может быть изображено схемой:

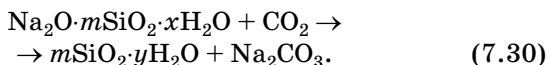
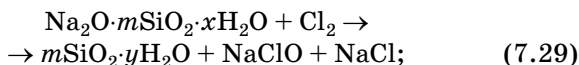
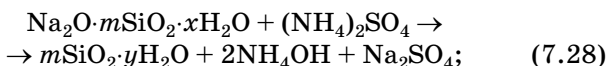
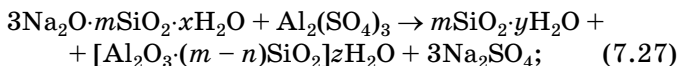
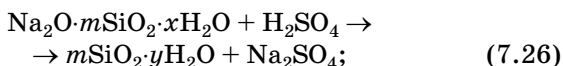
в кислой среде



в щелочной среде

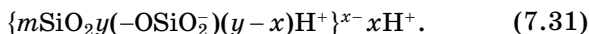


В практике очистки воды от первичных загрязнений используют золи диоксида кремния, которые получают из активной кремнекислоты, а ту, в свою очередь, образуют из силиката натрия при использовании различных реакций, например



Частицы золей активной кремнекислоты состоят из разветвленных цепочек или колец тетраэдров SiO_2 , соединенных силоксановыми связями $=\text{Si}-\text{O}-\text{Si}=$. На поверхности частиц сохраняются атомы кремния, связанные с группами $=\text{Si}-\text{OH}$.

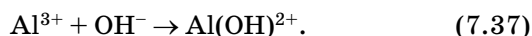
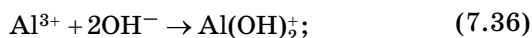
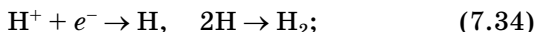
Схему мицеллы золей диоксида кремния, полученной по любой из приведенных реакций, можно изобразить одной и той же формулой



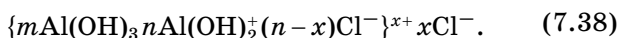
Эти золи имеют отрицательный заряд частиц и используются обычно для улучшения коагуляции положительно заряженных золей гидроксидов алюминия и железа с целью уменьшения объема образующихся осадков и повышения качества очистки воды.

7.6.2. ПОЛУЧЕНИЕ ЧАСТИЦ ГИДРОКСИДОВ ЭЛЕКТРОКОАГУЛЯЦИОННЫМ МЕТОДОМ

При очистке сточных вод от красителей, ТВВ и ПАВ, в присутствии хлорида натрия или сульфата натрия получают золи гидроксидов железа или алюминия в результате следующих реакций на электродах:



Мицеллы имеют переменный состав в зависимости от степени окисления алюминия



В результате формируются положительно заряженные частицы, необыкновенно адсорбционно-активные в момент образования, поэтому способные к замещению противоионов Cl^- анионами красителей или анионноактивными ПАВ. После такого замещения агрегативная устойчивость нарушается и золи коагулируют.

Аналогичная схема может быть использована и при получении золь гидроксид железа. Как недостаток метода можно отметить выделение водорода при электролизе воды, в результате чего возникает опасность взрыва.

Электрокоагулятор пластинчатого типа, схема которого приведена на рисунке 7.3а, имеет низкую произво-

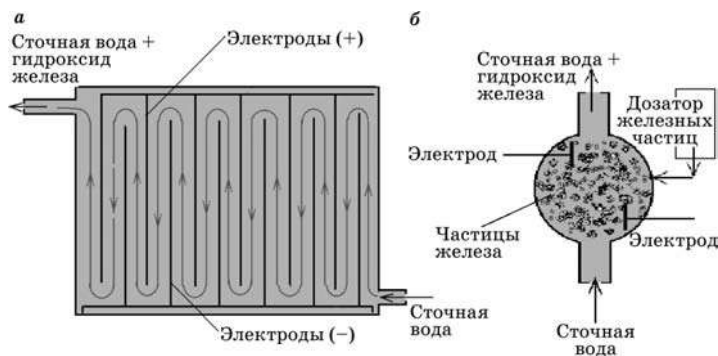


Рис. 7.3

Схема пластинчатого (а) и насыпного (б) электрокоагуляторов

дительность, поэтому может использоваться в тех случаях, когда объем очищаемой воды невелик, например на малых текстильных предприятиях, промышленных прачечных и т. д. Кроме того, пластинчатый электрокоагулятор требует использования стабильного источника постоянного тока высокой мощности.

В этой связи следует отдавать предпочтение электрокоагуляторам насыпного типа, имеющим высокую производительность по генерации гидроксидов и не требующих мощных источников постоянного тока. Схема такого электрокоагулятора приведена на рисунке 7.3б. Результаты исследования очистки сточной воды с использованием электрокоагулятора насыпного типа будут приведены ниже. В качестве недостатка электрокоагуляции следует отметить, что генерация частиц гидроксидов из солей железа или алюминия непосредственно в сточной воде сопровождается окислительной деструкцией растворенных в сточной воде молекул красителей и ТВВ, в результате чего образуются фрагменты молекул, обладающие бактерицидными свойствами, что не позволяет проводить сброс такой условно очищенной воды в городские очистные сооружения. В этой связи в качестве второй ступени очистки предпочтение следует отдавать методам адсорбции на таких адсорбентах, введение которых не осложняется побочными процессами деструкции растворенных веществ.

7.6.3. ЭЛЕКТРОКОАГУЛЯЦИОННЫЙ МЕТОД ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Одним из наиболее эффективных методов очистки сточной воды является электрокоагуляция и, в частности, ее разновидность, разработанная в АО «Акватрон» и использованная нами при проведении исследований по электрокоагуляционной очистке сточной воды (см. рис. 7.4). Она отличается тем, что в качестве материала электродов используются гранулы железа, алюминия или их смеси в различных пропорциях. Работа аппарата основана на электрохимическом растворении в очищаемой воде электродных

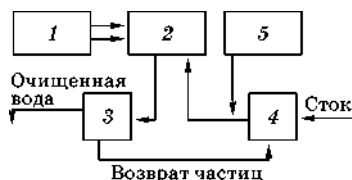


Рис. 7.4
Принципиальная схема установки для очистки сточных вод методом электрокоагуляции на аппарате с насыпными электродами

материалов, получаемых из отходов металлургии и металлообработки.

Аппарат питается от бестрансформаторного источника постоянного тока (1) (рис. 7.4) напряжением 220–380 В. Электродный материал непрерывно циркулирует в рабочей камере (2) в результате действия циркуляционного насоса (3) и сепаратора, отделяющего обработанную воду. Отделенные от очищенной воды металлические частицы поступают в емкость (4), где смешиваются со сточной водой. По мере израсходования металлических частиц они поступают в рабочую зону коагулятора из емкости (5).

По мере расходования электродного материала он автоматически вводится в рабочую камеру.

Качество очистки воды и показатели энергозатрат при этом методе лучше, чем при традиционном методе.

Образующиеся в процессе электролиза гидроксиды являются хорошими адсорбентами и коагуляторами для находящихся в воде красителей, ПАВ, нефтепродуктов,

Характеристики электрокоагуляционного метода очистки сточных вод

Высокая удельная производительность рабочей камеры, $\text{м}^3/(\text{ч} \cdot \text{дм}^3)$	До 5
Малая масса аппарата, включая блок питания, $\text{кг}/(\text{м}^3/\text{ч})$	3
Высокая полнота растворения электродных материалов, %	90
Возможность создания высокопроизводительного аппарата, $\text{м}^3/\text{ч}$	До 1000 и более
Малый расход материала электродов, $\text{г}/\text{м}^3$	50
Малый расход электроэнергии, $\text{кВт} \cdot \text{ч}/\text{м}^3$	0,3–1,5
Рабочее напряжение, В	220–380

взвешенных веществ, фосфатов, а также частично ионов Cl^- , SO_4^{2-} . Растворяющийся электродный материал непрерывно находится в движении, в связи с чем отсутствует явление его пассивации, как это может происходить в пластинчатых электрокоагуляторах-флотаторах, и возможна эксплуатация аппарата в режиме автоматической загрузки и выгрузки электродных материалов. При эксплуатации аппарата в режиме замедленного растворения электродного материала, он является высокоэффективным генератором флотационных газов.

Для оценки эффективности работы электрокоагулятора было проведено исследование по очистке модельных растворов красителей и образцов производственных сточных вод, отобранных на одном из московских текстильных предприятий. Электроды аппаратов были выполнены в двух вариантах: из стали-3 и алюминия. Предварительные исследования были проведены на аппарате с пластинчатыми электродами, выполненными также из стали или алюминия. Контролировали силу тока и напряжение. Обработывали в аппарате растворы активных и кубовых красителей. За качеством очистки следили по изменению оптической плотности растворов. Исходная концентрация красителя в растворах была в пределах 25–30 мг/дм³.

Исследовали влияние ряда факторов на качество очистки. Было установлено, что изменяя условия проведения процесса электрокоагуляции (материал электродов, время процесса, плотность тока, pH растворов, содержание хлоридов в растворе, число ступеней очистки) можно добиться практически полного отсутствия цветности растворов красителей. Оказалось, что скорость процесса (величина, обратная времени до полного обесцвечивания раствора) уменьшается при снижении pH от 6 до 2. При pH 6–9 скорость процесса не изменяется, а при увеличении pH от 9 до 12,4 замедляется примерно в три раза.

На рисунке 7.5 приведены спектры поглощения света сточной водой до и после ее очистки в электрокоагуляторе.

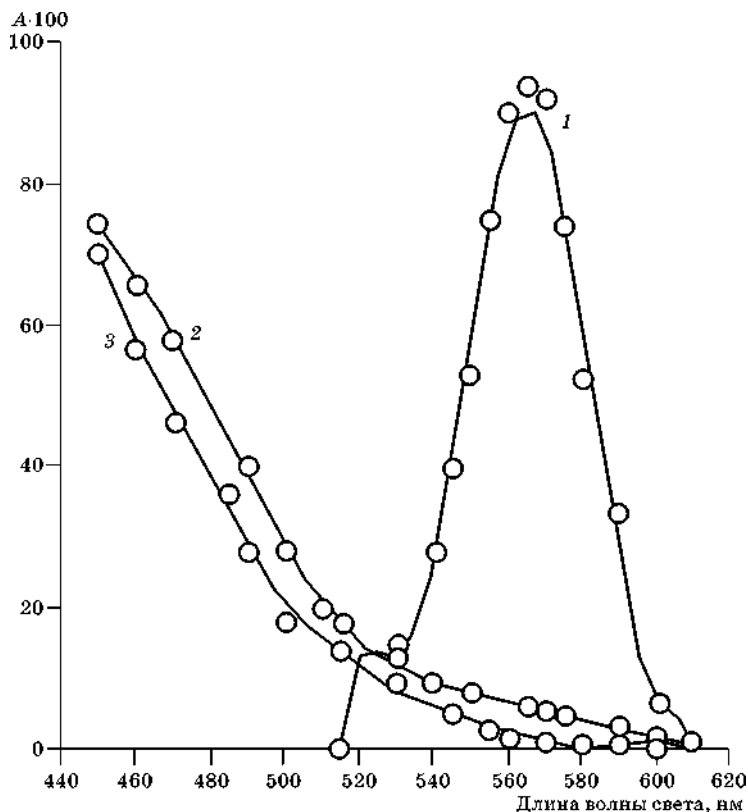


Рис. 7.5
Спектры поглощения света исходной (1) и очищенной
при электрокоагуляции (2, 3) воды:
электроды: 2 — сталь-3; 3 — алюминий.

Из приведенных на рисунке 7.5 данных можно видеть, что при длине волны, соответствующей максимуму первоначального спектра поглощения, оптическая плотность сточной воды после очистки уменьшилась от значения 0,966 до величины 0,01 при использовании алюминиевых электродов и до величины 0,05 при использовании железных (сталь-3) электродов. Такие результаты, казалось бы, должны свидетельствовать о высоком качестве очистки,

если бы измеряли лишь оптическую плотность при длине волны света, соответствующей максимуму поглощения света исходного раствора. Если же рассматривать спектры поглощения в широкой области длин волн, то видно, что в результате электрокоагуляционной очистки, когда наряду с адсорбцией молекул загрязнений на возникающих гидроксидных частицах, образуются фрагменты первичных молекул вследствие электрохимической деструкции, а это свидетельствует уже не о столь уж высокой степени очистки, как предполагается из определения оптической плотности при фиксированной длине волны.

Добавление в раствор красителя хлорида натрия увеличивает скорость процесса примерно в два раза, так как «активный» хлор, получающийся при электроокислении, дополнительно обесцвечивает краситель в растворе и действует как деполяризатор электродов. На основании предварительных опытов были выбраны режимы работы аппарата (табл. 7.1) и условия проведения электрокоагуляции.

Обрабатывали сточные воды, содержащие кубовые красители после крашения и печатания тканей и активные красители после крашения. Обрабатываемые воды содержали также ПАВ и ТВВ, применяемые как смачиватели

Таблица 7.1

Характеристики сточных вод красильно-печатного цеха АО «Тиратекс» и ПДК

Показатель	Сток	ПДК
Объем стока, м ³ /сут	(3,5–4)·10 ³	—
Температура t , °C	45–60	40
pH	9–2	6,5–9
Цветность	150–500	1–16
Содержание взвешенных веществ, г/м ³	0,3–1,0	0,3
Содержание: нефтепродуктов, мг/л; ХПК, мг/л; ПАВ, мг/л; железа (общ.), мг/л; хлоридов, мг/л; сульфатов, мг/л	30–0 500–200 10–30 5–20 230–270 100–300	4,7 1000 2,15 2,0 205 200
Минерализация, мг/л	—	1600

при колорировании текстильных материалов. Характеристика образцов очищавшихся сточных вод приведены в таблице 7.2. Характерной особенностью этих образцов сточных вод является высокое значение рН в результате присутствия гидроксида натрия и соды. Поскольку ион HCO_3^- способствует стабилизации золь гидроксидов и затрудняет образование осадков $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, то перед началом обработки его осаждали в виде CaCO_3 путем добавления $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или CaCl_2 . После нейтрализации сточных вод до рН 6–7,5, оптимального для процесса электрокоагуляции загрязнений на гидроксидах железа и алюминия, проводили электрокоагуляционную обработку в аппаратах с пластинчатыми и насыпными электродами. Режим работы аппаратов приведены в таблице 7.3.

Таблица 7.2

Показатели качества сточных вод

Наименование и размерность показателя	Сточная вода от процесса		
	крашения ткани	крашения пряжи	печати по ткани
Красители	Активные	Кубовые	Кубовые
рН	9,8	9,8	11,5
Цветность	512	32	32
ХПК, мг/л	120	100	110
Концентрация, мг/л: ПАВ; Cl^- ; CO_3^{2-}	58,0 301,0 1200,0	55,1 77,4 720,0	54,5 74,4 720,0

Таблица 7.3

Режим работы электрокоагуляционных аппаратов

Параметр	Электроды			
	пластинчатые		насыпные	
	Fe	Al	Fe	Al
Рабочее напряжение, В	8	7	220	220
Рабочий ток, А	0,5	0,5	0,35	0,32
Энергозатраты, Вт·ч/л	0,8	0,7	1,0	0,7
Генерация гидроксида, мг/л	100±10	90±5	100±10	90±5
Кратность обмена воды в аппарате, ч ⁻¹	50	50	50	50

Таблица 7.4

**Показатели качества очищенных вод
при электрокоагуляционной очистке в аппаратах
с электродами из алюминия и железа (сталь-3)**

Наименование и размерность параметра	Сточная вода				
	от крашения			от печати	
	Величина показателя для электродов				
	Fe	Al	Fe + Al	Fe	Al
pH	9,27	9,15	9,00	8,86	11,56
Цветность	32	16	8	8	8
Содержание, мг/л: ХПК;	108	90	60	60	90
ПАВ;	42	35	25	54	59
железо (общ.)	1,0	0,25	1,0	0,1	0,1
Степень очистки, %:					
по цветности;	94	94	98	78	78
по ХПК	10	10	50	27	18

Результаты очистки сточных вод приведены в таблице 7.4, из которой видно, что кубовые красители хорошо удаляются из сточной воды в аппаратах с электродами как из алюминия, так и из железа (стали-3).

Активные красители лучше извлекаются при использовании железных электродов, однако их применение ведет к появлению в воде большого количества железа в форме Fe^{+2} , которое может быть удалено только путем его окисления кислородом воздуха и последующим отстаиванием в виде $\text{Fe}(\text{OH})_3$, трудно растворимого в воде. Хорошие результаты дает двухступенчатая очистка, когда основная масса органических загрязнителей удаляется коагуляцией на гидроксиде железа, а остаточные загрязнения (ПАВ, красители, плохо сорбирующиеся на $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ионы Fe^{+2}) удаляются доочисткой с помощью электрогенерированного гидроксида алюминия.

Из опыта применения процессов коагуляции и электрокоагуляции для очистки сточных вод текстильных предприятий известно, что многокомпонентные сточные воды очищаются значительно лучше, чем стоки от отдельных операций. Учитывая это, были проведены эксперименты по очистке сточных вод АО «Тиратекс», отобранных из общего

стока красильно-печатного производства, прошедших усреднение. Полученные результаты приведены в таблице 7.4.

Наилучший эффект был получен при использовании двухступенчатой очистки, однако качество очистки недостаточно для того, чтобы очищенная вода удовлетворяла требованиями сброса в городской коллектор. Качество очистки воды существенно может быть улучшено при увеличении дозы $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, но это связано с увеличением энергозатрат.

Обследование водного хозяйства АО «Тиратекс» позволило выявить значительное количество осадков станции водоподготовки, представляющих собою смесь $\text{Fe}(\text{OH})_3$, CaSO_4 , органических и минеральных загрязнений, поступающих со свежей водой из р. Днестр. В составе осадков преобладает гидроксид железа (III), поэтому, по нашему мнению, они могут быть использованы в качестве сорбента при очистке сточных вод.

Прежде чем проводить изучение собственно процесса очистки сточной воды методом адсорбции на частицах уже сформированного осадка гидроксида железа, были определены характеристики этого осадка, что позволило впоследствии определить количество осадка, необходимого для удаления красителей и ТВВ из сточных вод. Кривые рас-

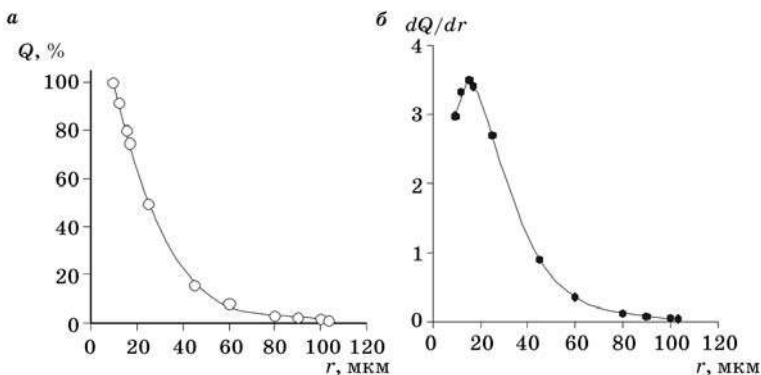


Рис. 7.6

Интегральная (а) и дифференциальная (б) кривые распределения осадка станции химводоподготовки по размерам

пределения частиц осадка по размерам приведены на рисунке 7.6.

Можно сделать вывод, что частицы осадка станции химводоподготовки имеют широкое распределение по размерам, от $r_{\min} = 9,4 \cdot 10^{-6}$ м до $r_{\max} = 1,03 \cdot 10^{-4}$ м с наиболее вероятным радиусом частиц $15 \cdot 10^{-6}$ м. Расчет средней внешней удельной поверхности проводили по формуле, предполагая, что частицы сферические, $\text{м}^2/\text{г}$:

$$S_{\text{уд}} = 3/r_n \rho,$$

где r_n — наиболее вероятный радиус частиц; ρ — плотность осадка, величина которой определена нами ранее, равная $2,5 \text{ г/см}^3$. Найденное значение удельной поверхности составляет $S_{\text{уд}} = 7,8 \cdot 10^{-2} \text{ м}^2/\text{г}$.

Измерение электрокинетического потенциала позволяет определить знак заряда частиц, имеющий большое значение для адсорбции, как правило, заряженных отрицательно молекул большинства красителей и ТВВ.

Для использованного в работе осадка было найдено значение электрокинетического потенциала $\zeta = -25,6 \text{ мВ}$.

Из приведенных результатов следует сделать вывод, что для повышения адсорбции следует снижать отрицательный заряд либо поверхности частиц, что возможно в присутствии добавок электролитов, либо нейтрализовать отрицательный заряд растворенных в сточной воде загрязняющих веществ. Это возможно при использовании водорастворимых полимерных веществ — комплексообразователей, которые могут уменьшить не только величину заряда растворенных веществ, но и в результате взаимной нейтрализации заряда растворимость загрязняющих веществ, растворимость их может быть доведена вплоть до образования нерастворимых комплексов с выделением их в процессе гетерокоагуляции вблизи поверхности частиц осадка, использованного для адсорбционного удаления растворенных загрязнений. К сожалению, такой способ нельзя применить для повышения степени удаления неионизированных загрязнений, например НПАВ, в значительном количестве применяющихся в составе ТВВ.

Удельная активная поверхность частиц осадка станции химводоподготовки, определенная методом адсорбции красителя метиленового голубого составили $0,85 \text{ м}^2/\text{г}$. Сравнивая с величиной, найденной по среднему размеру частиц, можем отметить, что удельная активная поверхность больше внешней удельной поверхности примерно на порядок, что свидетельствует о сохранении некоторой пористости частиц. Размер пор такой, что их поверхность доступна для адсорбции красителя и соизмеримых с ним по размеру молекул других загрязнителей.

Определение химического состава осадка станции химводоподготовки «Тиратекс» показало, что его основу составляет гидроксид железа (III) с небольшим количеством примесей гидроксидов кальция, магния, органических и минеральных загрязнений. Исследование параметров использованного осадка показало, что его влажность составляла 96%, а поверхность частиц имела отрицательный заряд. Знак электрокинетического потенциала частиц определяется значением pH среды при формировании осадка. Обычно стремятся к тому, чтобы поверхность частиц при очистке воды методом адсорбции был положительным. Однако, в данном случае образование частиц гидроксида железа (III) проводится в щелочной среде, задаваемой отработанным раствором после отбеливания х/б ткани.

Учитывая, что количество этих осадков составляет $400 \text{ м}^3/\text{сут}$, а объем стоков красильно-печатного производства $4000 \text{ м}^3/\text{сут}$, доза такого комплексного сорбента составляет 10% об. или с учетом плотности осадка примерно 500 мг/л , что может обеспечить высокий эффект очистки. Эти предположения подтвердились в ходе выполнения эксперимента по очистке сточной воды методом адсорбции на осадке станции водоподготовки, как первой стадии очистки сточной воды перед электрокоагуляцией. Полученные результаты приведены в таблице 7.5.

Из этой таблицы видно, что качество двухстадийной очистки воды осадком станции химводоподготовки (доза 10% по объему) и электрокоагуляцией с алюминиевыми электродами даже выше, чем при двухстадийной элект-

Таблица 7.5

Показатели качества исходной и очищенной воды

Наименование и размерность показателя	Исходный сток	Очистка в аппарате с электродами		Двухстадийная очистка	
		Fe	Al	ЭК	A + ЭК
pH	6,5	9,3	8,8	7,2	8,4
Цветность	500	50	120	35	25
Содержание, мг/л:					
ХПК;	600	400	400	400	240
ПАВ;	5,9	—	—	—	—
Cl ⁻ ;	1064	894	972	972	936
CO ₃ ⁻² ;	263	—	—	—	—
железо (общ.)	6,5	17,2	—	—	—
Очистка, %*	0	90	76	93	95

Примечания. * Степень очистки по цветности; ЭК — электрокоагуляционная очистка; A + ЭК — адсорбция осадком станции химводоподготовки и на аппарате с Al электродами.

рокоагуляционной очистке с железными электродами. Такую воду можно сбрасывать в городской коллектор, а для повторного использования очищенной таким образом воды ее следует дополнительно очистить от ПАВ и железа. ПАВ можно удалить методом электроосмоса или при использовании флокулянтов, а ионы железа методом ионного обмена.

Учитывая тот факт, что поверхность частиц несет отрицательный заряд и молекулы многих красителей и ТВВ также заряжены отрицательно, для повышения эффективности очистки сточных вод посредством осадка следует обязательно использовать водорастворимый полимер — комплексообразователь, снижающий растворимость красителей и ТВВ и повышающий их адсорбционную способность. В качестве такого полимера использовали катионное высокомолекулярное соединение, в качестве модельного ПАВ — доцеилсульфат натрия характеристики коллоидно-химически чистый.

Полученные в результате такого способа очистки данные, приведенные в таблице 7.6, свидетельствуют, что можно достичь качества очищенной сточной воды достаточного для сброса на городские очистные сооружения.

Таблица 7.6

**Показатели качества очистки реальной сточной воды
при концентрации осадка 0,5 г/л**

Показатель	Сточная вода	Очищенная вода
pH	6,9	9,0
Цветность	1:500	1:40
Содержание, г/м ³ : ХПК;	600	400
железо (общ.);	6,5	6,6
Cl ⁻ ;	1064	1064
CO ₃ ⁻²	263	211
Степень очистки по цветности, %	0	92

Следует отметить также, что в отличие от методов электрокоагуляции или химической коагуляции, приводящих к увеличению содержания ионов как железа, так и кальция, повышающих жесткость воды, адсорбционный способ очистки не приводит к увеличению концентрации солей. Это является преимуществом адсорбционной очистки перед коагуляционной.

7.7. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АДСОРБЦИИ ИЗ РАСТВОРОВ НА ТВЕРДЫХ АДСОРБЕНТАХ

7.7.1. АДСОРБЕНТЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ПРИ ОЧИСТКЕ СТОЧНЫХ ВОД

Пористые углеродные материалы как сорбенты человечество использует на протяжении многих столетий. Еще в XVIII в. была открыта способность древесного угля очищать разные жидкости и поглощать некоторые газы. К началу XX в. углеродные сорбенты (главным образом древесный и костный активный уголь) применяли преимущественно в пищевой промышленности и виноделии для очистки жидкостей.

Адсорбция твердыми адсорбентами широко применяется для глубокой очистки сточных вод в химической, нефтехимической промышленности, в цветной и черной

металлургии и других отраслях промышленности, в том числе и в текстильной. Во многих случаях без этого метода невозможно соблюсти санитарные требования чистоты водоемов, и тем более выполнить технические условия на качество воды при повторном использовании очищенной воды в замкнутых циклах водного хозяйства предприятий. Удаление биологически жестких, в том числе токсичных органических веществ в прямоточных системах водного хозяйства, обеспечение кондиционирования воды перед ионообменом, электродиализной очисткой, перед повторным использованием стоков в производстве, — вот тот перечень задач, успешно решаемых на основе использования адсорбционной очистки. Немаловажным достоинством адсорбционной технологии является простота аппаратного оформления и возможность полной или частичной автоматизации всего процесса в целом, а также отдельных его частей. К преимуществам адсорбционного метода удаления растворенных загрязнений относятся: возможность удаления загрязнений чрезвычайно широкой природы практически до любой остаточной концентрации, независимо от их химической стойкости и автоматизация управления процессом. В качестве адсорбентов используются разные искусственные и естественные пористые материалы, которые имеют развитую удельную поверхность: золы, коксовую мелочь, торф, силикагели, алюмогели, активные глины и др. Наиболее эффективными сорбентами являются активные угли разных марок. Однако применение активных углей не всегда экономически целесообразно, что связано с их высокой стоимостью, проблемами регенерации, слабой механической прочностью. Поэтому существует проблема расширения сырьевой базы получения сорбентов, в частности, активных углей. Одним из направлений решения этой проблемы является использование в качестве сырья для производства активных углей нефтепродуктов, асфальтов, сажи, а также отходов производств синтетических материалов и резины.

Пористые углеродные материалы сначала получали преимущественно термической обработкой древесины,

потом — каменного угля. Сейчас их делают почти из всех видов углеобразующего сырья: древесины и целлюлозы, каменного и бурого углей, торфа, нефтяного сырья, синтетических полимерных материалов, жидких и газообразных углеводородов, разных органических отходов.

Углеродные сорбенты используют в разной форме: в виде порошка с размером частиц до 0,8 мм, гранул большего размера, блоков разной формы и величины, пленок, волокон, тканей. Наиболее распространенные порошкообразные сорбенты, которые достаточно просто получать из измельченного сырья.

Пористый углеродный материал (ПУМ) представляет собой конструкцию, построенную подобно структуре графита, однако в ней чередуются упорядоченные и неупорядоченные области из углеродных колец. В отличие от графита ПУМ имеет свободное пористое пространство в виде трехмерного лабиринта из взаимозависимых расширений и сужений разного размера и формы. Благодаря наличию пор ПУМ имеет высокую удельную поверхность и способен поглощать (адсорбировать) разные вещества из жидкостей и газов. Способность ПУМ к адсорбции разных молекул определяется структурой его поверхности, природой и концентрацией поверхностных реакционно-способных групп. В качестве последних обычно выступают функциональные группы, которые образуются в результате окислительной обработки поверхности углеродного материала: фенольные (гидроксильные), карбонильные (хиноидные), карбоксильные, эфирные и др. Все многообразие углеродных сорбентов можно классифицировать по разными критериям: по природе исходного сырья (твердая, жидкая, газообразная), методам получения, структурным и текстурным (пористость, удельная поверхность, размеры пор) характеристикам и областям применения.

ПУМ образуется в результате протекания топочимических реакций при пиролизе (нагревании при отсутствии кислорода воздуха) ископаемого угля, торфа, древесины, целлюлозы, карбидов. В настоящее время из древесины

делают около 36% углеродных сорбентов, из каменных углей — 28, из бурых — 14, из торфа — 10%.

Для очистки сточных вод используют много материалов естественного и искусственного происхождения, но чаще всего используют естественный уголь. Интенсивные поиски заменителей пока не позволили найти другого материала, который был бы таким же эффективным, как активированный уголь (АУ). В настоящее время для сорбции из водных растворов используют гранулированный и порошкообразный уголь, а также углеродные волокна.

Активированные угли — это пористые твердые тела, пустоты которых соединены между собой так, что по структуре они напоминают древесину. В зависимости от условий формирования весь АУ имеет моно- или полидисперсную структуру. Он состоит из многих беспорядочно расположенных микрочастиц графита, которые образовались в результате соединения атомов углерода при нагревании углеродного сырья. Изготовление активного угля состоит из двух этапов: карбонизации сырья и активации полупродукта. По способу производства различают АУ раздробленные — БАУ, ДАК, КАД и гранулированные — АГ-3, АГ-5.

Предварительно размолотое и отсортированное сырье карбонизируют в барабанных печах (при температуре 700–800°C) без доступа воздуха. Активация — наиболее сложная и ответственная стадия получения АУ.

Активирующими агентами могут быть кислород, водяной пар, углекислый и серный газы, а также неорганические соединения: хлориды цинка и кальция, сульфат, сульфид или карбонат калия, многообразные фосфаты. По окончании активации неорганические активирующие добавки вымывают из продукта.

Основой вещества АУ служит углерод, что составляет в угле марки СКТ — 87, а в КАД-йодном — 96,3%. Неугольную часть материала АУ составляют оксиды металлов и кремния, а также азот- и серосодержащие группы. Наименьшую зольность имеет уголь из древесного сырья: БАУ — 3,1; ОУ-Б — 0,7%.

Кроме активированного угля широкое применение как сорбент в процессах адсорбции (для сушки газов, очистки жидкостей от фторсодержащих соединений) находит активный окисел алюминия. В промышленных масштабах его получают переосаждением глинозема путем его растворения в кислотах (серной, азотной) или в растворе едкого натра с последующим гидролизом, формированием, сушкой и прокаливанием. Свойства синтезированного оксида алюминия зависят от структуры и морфологии предшествующего гидроксида, а также от условий его термообработки. Существует большое число модификаций оксида алюминия. В промышленности активный оксид алюминия, в зависимости от назначения, выпускается в основном трех сортов, каждый из которых содержит в себе ряд марок.

Хорошими сорбционными свойствами обладает цеолит, который представляет собой пористые кристаллические алюмосиликаты с регулярной структурой.

Они используются в промышленности для глубокой осушки и очистки газов и жидкостей. Общая формула цеолита: $M_2O_z \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2 \cdot kH_2O$. Здесь M — катион, который имеет валентность z ; n — коэффициент, характеризующий тип цеолита, иногда называемый силикатным модулем; k — количество молекул воды.

Цеолит достаточно распространен в природе: встречается в вулканическом туфе, базальте, пегматитовых жилах и т. д. В промышленности, как правило, используется цеолит, полученный синтетическим путем — гидротермальной кристаллизацией щелочных алюмосиликагелей. В процессе кристаллизации гидрогель превращается в мелкодисперсный порошок цеолита, который после промывания гранулируют с добавлением глины. Введение связующего приводит к изменению ряда физико-химических свойств цеолита: каталитической активности, адсорбционной емкости, механической прочности и др. Поэтому промышленностью освоен выпуск гранулированного цеолита, который не содержит связующих веществ, получаемых кристаллизацией предварительно сформирован-

ного алюмосиликата. Естественный цеолит используется в виде порошков и фильтрующих материалов для очистки воды от синтетических поверхностно активных веществ (СПАВ), ароматических и канцерогенных органических соединений, красителей, пестицидов, коллоидных и бактериальных загрязнителей.

Диатомиты, трепелы и опоки используют в промышленности как адсорбенты для очистки разных жидкостей. По природе они являются осадочными горными породами.

Диатомит (называемый также горная мука, полировальный сланец, кизельгур) состоит преимущественно из кремниевых с пустотами внутри панцирей одноклеточных диатомитовых водорослей. Химический состав (в % по массе): кремнезем — 55,0–95,0; глинозем — 0,1–10,5; оксиды железа — 0,2–10,0; оксиды кальция и магния — 0,2–4,0; фосфора и натрия — следы. Плотность диатомита — 2000–2600 кг/м³; суммарный объем пор в среднем равняется 10^{-3} м³/кг, хотя в отдельных случаях может достигать $2,8 \cdot 10^{-3}$ м³/кг; удельная поверхность — $50 \cdot 10^3$ м²/кг.

Трепел состоит из микроскопических зерен кремнезема, а также из частиц слюды, полевого шпата, глины. Его плотность равняется 2000–3000 кг/м³; химический состав (в % по массе): кремнезем — 65–91; глинозем — 3,0–12,0; окислы железа — 0,8–6,0; окислы кальция — 0,9–3,5; окислы магния — 0,5–2,5. Объем пор — $0,8 \cdot 10^{-3}$ м³/кг; удельная поверхность — $(100–150) \cdot 10^3$ м²/кг.

Опоки более твердые и темные, чем диатомиты и трепелы. Они состоят из мелкозернистого аморфного кремнезема с примесью глины, песка, глауконита и др. Объем их пор достигает $0,6 \cdot 10^{-3}$ м³/кг; удельная поверхность равняется $(100–150) \cdot 10^3$ м²/кг.

Углеродные волокнистые материалы (УВМ) имеют наивысшую адсорбционную способность и повышенную удельную поверхность — до 2000 м²/г, а главное, характеризуется широкими возможностями для инженерного оформления сорбционного процесса с использованием УВМ. Их получают термообработкой искусственных

и синтетических волокон диаметром 2–12 мкм в потоке инертных газов при температуре 600–1500°C с обгаром 12–53%.

Для изготовления сорбентов можно также использовать большое количество органических и неорганических отходов, которые образуются ежедневно в промышленности и сельском хозяйстве. Например, зола теплоэлектростанций может служить в качестве сорбента для очистки сточных вод прилегающих предприятий. Она представляет собой сложный сорбент, который состоит из $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, кварца, неоднородной по составу фазы и частично несгоревшего угля. Адсорбционная емкость золы небольшая: по меди — 15–20, по цинку — 7–10 и по свинцу 4–7 мг/г, но для нефтепродуктов составляет 90–94% от массы адсорбента. Смешанные с золой промышленные сточные воды отстаиваются быстрее и становятся пригодными для повторного использования.

Шлаки, шламы и другие отходы металлургического производства являются хорошими сорбентами, так как в их состав входят разные поликремниевые кислоты. Да, наиболее активный феррохромовый шлак имеет емкость по меди 90–100, но по цинку — 50–60 мг/г. Шлаки, которые содержат до 40% оксидов железа, позволяют очистить сточные воды от загрязнений на 99–99,5%. Гранулированный шлак очищает стоки от никеля на 99–99,6%, содержание никеля в сорбенте 23–24 мг/г.

Для изготовления активированного угля можно также использовать материалы на основе полиакрилонитрила и сополимеров акрилонитрила. Из отходов при изготовлении этих продуктов можно получить активированный уголь с содержанием азота, поэтому он отличается высокой сорбционной емкостью.

Для расширения ассортимента сорбентов на основе растительного сырья и образования унифицированного сорбента с повышенной сорбционной эффективностью предлагается калиево-углеродный сорбент, который используется для очистки гидросферы от химических загрязнителей. Его получают из сырья растительного происхождения. Этот сорбент представляет собой органическую

матрицу пористой структуры из распределенной в ней калиевосодержащей минеральной составляющей при массовом соотношении калия к углероду 1:16–20 и размером пор от 2 до 35 мкм. Лучшим по качеству растительным сырьем является шелуха гречихи. Сорбент получают термообработкой при температуре 460–700°C. Этот сорбент можно использовать в качестве фильтрующей засыпки в адсорберы при очистке сточных вод.

Использование естественных неорганических сорбентов обусловлено их достаточно высокой сорбционной емкостью, избирательностью, доступностью.

Глинистые породы, в состав которых входят материалы с регулярной структурой, — наиболее распространенные неорганические сорбенты для очистки воды.

В технологии водоочистки наряду с активным углем и синтетическими сорбентами можно использовать адсорбенты, которые получены из отходов производства. Одним из таких адсорбентов выступает твердый остаток низкотемпературного пиролиза изношенных автомобильных шин.

В 1985 г. трое ученых — Гарольд Крото из Великобритании и американцы Роберт Керл и Ричард Смолли — в процессе спектрального исследования паров углерода обнаружили неизвестную ранее молекулу, состоящую из 60-ти атомов (рис. 7.7). Ей было дано название фуллерен в честь американского архитектора Бакминстера Фуллера. *Фуллерен* — это циклическое образование.

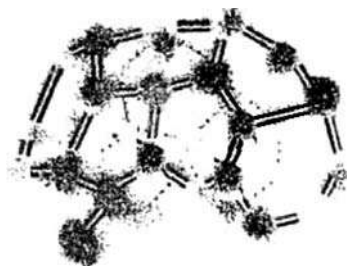


Рис. 7.7
Молекула фуллерена
(ионный полевой микроскоп)



Рис. 7.8
Схема идеальной молекулы,
нарисованная Леонардо да Винчи

500 лет назад великий Леонардо да Винчи нарисовал для книги Луки Пачоли «О совершенстве мира» совершенную молекулу, состоящую из 60-ти атомов и представляющую собой усеченный икосаэдр (см. рис. 7.8).

Схема молекулы фуллерена, рассчитанная на ПЭВМ, приведена на рисунке 7.9.

Так, помимо известных графитовой, алмазной и карбиновой, была открыта новая аллотропная модификация углерода. В 1996 г. Крото, Керл и Смолли были удостоены Нобелевской премии за данное открытие.

В 1991 г. японские ученые при синтезе фуллеренов обнаружили на поверхности катода протяженные углеродные образования цилиндрической формы — полые углеродные нанотрубки (рис. 7.10).

Эти научные достижения ознаменовали собой эру нанотехнологий, способных изменить облик цивилизации.

Разрабатывая принципиально новую технологию синтеза фуллеренов, российский ученый В. И. Петрик создал способ холодной деструкции графитовых соединений и в процессе его применения открыл явление образования наноструктурных углеродных комплексов.

Техническая суть этого открытия заключается в следующем. Без существенных изменений внешних характеристик графита в его межслоевые пространства вводятся молекулы взрывчатых веществ. В подготовленный та-

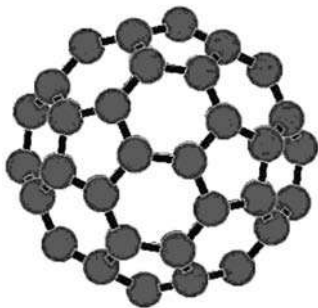


Рис. 7.9

Молекула фуллерена, рассчитанная на компьютере

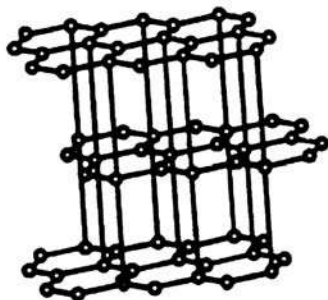


Рис. 7.10

Слоистая структура углерода

ким образом графит добавляется несколько капель специального раствора и графит начинает преобразовываться, увеличиваясь в объеме до 500 раз. В его структуре происходит разрушение не только вандерваальсовых, но и ковалентных связей, что приводит к образованию наноструктурных углеродных комплексов (углеродных соединений, содержащих наноструктуры).

Созданное таким образом вещество, не имеющее аналогов в мире и обладающее уникальными свойствами, автор назвал *«углеродная смесь высокой реакционной способности»* — УСВР.

Эта углеродная смесь обладает большой удельной активной поверхностью и способна адсорбировать большое количество различных загрязнений из воды. Например, УСВР нашла применение при удалении нефтяных разливов с поверхности воды. Для этого УСВР помещают в специальные мешки, закрепленные на тросах, огораживают нефтяное пятно и постепенно уменьшая площадь загрязнения удаляют нефть в результате адсорбции. Используя УСВР как фильтрующий слой можно удалять органические и неорганические загрязнения до любой степени очистки воды.

Возможно многократное использование УСВР. Обладая огромной поглощающей способностью (при удельной поверхности около $2000 \text{ м}^2/\text{г}$), УСВР полностью освобождается от захваченного материала центробежным отжимом. При этом отжатое вещество (нефть или любое иное вещество) не теряет своих свойств.

Наряду с природными сорбентами, такими как глина, активированный уголь и т. д., нами были исследованы на повторное использование осадки от очистки исходной воды.

7.7.2.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ АДСОРБЦИЯ НА ПОРИСТЫХ АДСОРБЕНТАХ

Характеристика пористой структуры пористых адсорбентов, например активированного угля, для адсорбции растворенных веществ, могут не соответствовать таковым адсорбентам для газов. Обычно в качестве основной

характеристики пористости адсорбентов используют предельный объем адсорбированного органического вещества при относительной концентрации $c/c_s \rightarrow 1$, где c , c_s — равновесная и предельная концентрации при насыщении раствора. В качестве основной теории объемного заполнения микропор используется теория Дубинина — Радushкевича. При адсорбции из растворов используют уравнение теории Дубинина — Радushкевича, которое записывают в линейной форме как

$$\lg a = \lg a_\infty - 2,3 \frac{(RT)^2}{E^2} \left(\lg \frac{c_s}{c} \right)^2, \quad (7.39)$$

или

$$\lg aV_m = \lg V_\infty - 2,3 \frac{(RT)^2}{E^2} \left(\lg \frac{c_s}{c} \right)^2, \quad (7.40)$$

где a , a_∞ — равновесная и предельная адсорбции, моль/кг; E — характеристическая энергия адсорбции; R , T — универсальная газовая постоянная и абсолютная температура; V_m — молярный объем адсорбированного вещества, $V_\infty = a_\infty V_m$ — предельный (максимальный) объем пор адсорбента.

Уравнения (7.39) и (7.40) строго выполняются только в том случае, если в адсорбционном слое находятся преимущественно молекулы растворенного вещества, энергия взаимодействия между которыми существенно меньше, чем энергия взаимодействия адсорбата с адсорбентом. Взаимодействие молекул растворенного вещества с растворителем также должно быть слабым.

7.7.3. ИОНООБМЕННАЯ АДСОРБЦИЯ ПРИ ГЛУБОКОЙ ОЧИСТКЕ СТОЧНЫХ ВОД

Если твердый адсорбент, несущий на своей поверхности двойной ионный слой, поместить в раствор электролита, то противоионы этого адсорбента будут обмениваться на ионы того же знака из раствора. Такой процесс называют *ионообменной адсорбцией*, а твердые адсорбенты,

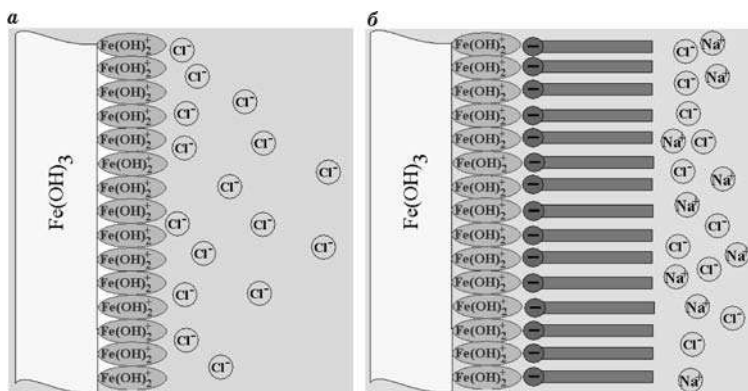


Рис. 7.11

Строение двойного ионного слоя на частицах адсорбента-гидроксида железа до (а) и после (б) адсорбции анионоактивного ПАВ

способные к ионному обмену, — *ионообменниками*, или *ионитами*. Схема ионного обмена анионов ПАВ на ионы Cl^- приведена на рисунке 7.11.

Ионный обмен — обратимый процесс стехиометрического обмена ионами между двумя контактирующими фазами. Диссоциация ионогенной группы ионита дает ионную пару, фиксированный ион которой ковалентно связан с каркасом (матрицей) ионита, а противоион подвижен и может обмениваться на ионы одноименного заряда, поступающие из «внешнего» раствора. Благодаря эквивалентности обмена ионами обе фазы сохраняют электронейтральность в течение всего процесса.

Обычно считается, что в этом процессе проявляются только силы электростатического притяжения. Специфическое взаимодействие не учитывается.

По способности к обмену соответствующих ионов иониты можно разделить на катиониты, аниониты и амфолиты. Катиониты поглощают из раствора катионы, например щелочных и щелочноземельных металлов или органические катионы, а выделяют ионы H^+ . Аниониты поглощают разнообразные анионы, выделяя при этом ионы OH^- . Амфотерные ионообменники, или амфолиты, обменивают

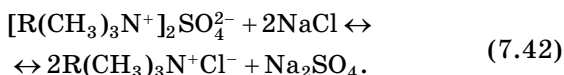
катионы или анионы в зависимости от pH среды. В кислой среде они обменивают катионы, а в щелочной — анионы.

Ионный обмен зависит от pH среды, природы обменивающихся ионов, концентрации их во «внешнем» растворе, количества ионных групп в поверхностном слое ионитов, от величины удельной активной поверхности ионита и, наконец, от пористости ионитов. Пористость ионитов может характеризоваться отношением объема пор к общему объему ионообменника.

Катиониты представляют собой полимерные кислоты, способные к обмену катионов, например, по реакции



Аниониты можно рассматривать как полимерные основания, способные к обмену анионов,



Первое необходимое условие для осуществления ионного обмена — диссоциация ионогенных групп ионита. Ионогенные группы сильнокислотных катионитов и сильноосновных анионитов всегда диссоциированы и способны вступать в ионный обмен при любых значениях pH. Слабокислотные катиониты «работают» лишь в нейтральной и щелочной средах, слабоосновные аниониты в нейтральной и кислых. В этих условиях их обменная емкость также приближается к «полной обменной емкости», определяемой числом ионогенных групп, содержащихся в 1 г сухого ионита. Кроме диссоциации ионогенных групп, необходимым условием ионного обмена является достаточная проницаемость фазы ионита. Обменивающиеся ионы транспортируются «свободной» водой, не входящей в гидратную оболочку фиксированных ионов.

Количество такой воды в ионите падает с ростом степени сшивки каркаса, с уменьшением числа и степени диссоциации ионогенных групп, с ростом концентрации внешнего раствора.

По происхождению ионообменные адсорбенты можно разделить на природные и искусственные. Типичные представители природных ионообменных адсорбентов — это почвы. Еще в древние времена было известно о способности почвы опреснять морскую воду, а также о засолении почвы при фильтровании воды из каналов.

Процесс внесения в почву минеральных удобрений также связан с ионным обменом. Типичными примерами неорганических природных ионообменников являются цеолиты-кристаллические силикаты. В результате специальной обработки такие вещества приобретают пористую структуру, на поверхности пор которых располагаются ионы щелочных и щелочноземельных металлов, способных выступать в качестве ионообменных. Недостатком природных ионообменников является их малая механическая прочность, препятствующая широкому применению. Поэтому их используют тогда, когда не требуется высокой механической прочности. Например, в качестве умягчителей воды в составе бытовых синтетических моющих средств.

Примером органических ионообменных природных сорбентов могут служить гуминовые кислоты в почве, способные обменивать в зависимости от pH среды как анионы, так и катионы. Гуминовые кислоты — это высокомолекулярные соединения амфолитной природы.

Искусственные ионообменные адсорбенты также могут быть как неорганическими, так и органическими. По способу получения искусственные ионообменники могут быть синтетическими или полученными путем модификации натуральных пористых сорбентов в результате прививки поверхностных групп, способных к ионному обмену.

Искусственные ионообменники могут быть получены в виде пленок, волокон или гранул.

Ионообменные смолы, как правило, — ионообменные полимеры — синтетические органические иониты, представляющие собой нерастворимые в воде и органических растворителях высокомолекулярные полиэлектролиты,

способные обменивать подвижные ионы при контакте с растворами электролитов.

В зависимости от типа ионогенной группы ионообменные смолы разделяют на катионо- и анионообменные. Катионообменные смолы, или полимерные катиониты, содержат кислотные группы: сульфо-, фосфиновокислые, карбоксильные, мышьяковокислые, селеновокислые и др. Анионообменные смолы, или полимерные аниониты (высокомолекулярные нерастворимые полиоснования), включают группы основного характера, четвертичные аммониевые, третичные сульфониевые, четвертичные фосфониевые основания, третичные, вторичные и первичные амины. Известны также амфотерные ионообменные смолы (амфолиты), содержащие одновременно кислотные и основные группы. К специфичным ионообменным смолам относят комплексообразующие ионообменные смолы, обладающие ярко выраженными селективными свойствами, и окислительно-восстановительные ионообменные смолы, содержащие системы типа Cu^{+2}/Cu , $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$ и др., способные к обратимому окислению или восстановлению.

Получают ионообменные смолы методами поликонденсации и полимеризации. В процессе их синтеза формируют пористую или сетчатую структуру. Ионообменные смолы выпускают, как правило, в виде гранул.

Ионообменные смолы с однотипными ионогенными группами называют монофункциональными, с разнотипными — полифункциональными. Среди последних, имеющих практическое применение, следует отметить катиониты с сульфо- и оксифенильными группами, сульфо- и карбоксильными группами, карбоксильными и оксифенильными группами. Известны также иониты, содержащие наряду с остатками фосфорной и мышьяковой кислот оксифенильные и другие группы. Полифункциональные анионообменные смолы содержат аминокрупы с различной степенью замещения. По константе диссоциации ионогенных групп катиониты делят на сильно-, средне- и слабокислотные; аниониты — на сильно-, средне- и слабоосновные.

Первые в истории ионообменные смолы были получены поликонденсацией фенола с формальдегидом и ароматических аминов с формальдегидом (1935–1936 гг.). Этот путь синтеза стал промышленным для получения ионообменных смол и сохранил свое значение наряду с более новыми и перспективными. Фенол может быть заменен резорцином, пирогаллолом, нафтолом. Слабокислотные катиониты с карбоксильными группами получают на основе салициловой, 1,3,5-резорциловой и феноксиуксусной кислот.

Поликонденсацией соответствующих производных фосфорной и мышьяковой кислот с альдегидами получены катиониты, содержащие фосфоно- и арсоногруппы. Поликонденсацией меланина, мочевины или гуанидина с формальдегидом синтезируют слабоосновные аниониты.

По структурному признаку ионообменные смолы делят на гелеобразные и макропористые. Структура гелеобразных смол представляет собой трехмерную макромолекулярную сетку. Макропористые ионообменные смолы — системы, твердая фаза ионита в которых пронизана порами, достигающими несколько десятков нанометров в поперечнике.

Химическая стойкость и механическая прочность наряду с ионообменной способностью являются важными эксплуатационными характеристиками ионообменных смол. Химическая стойкость ионообменных смол определяется не только химическим строением макромолекулярного каркаса, но и прочностью связи с ним ионогенных групп. Одинарная связь С–С является весьма прочной; если же между атомами углерода существует двойная связь, то взаимодействие различных реагентов может привести к ее разрушению. Связи С–О и С–N относительно легко подвергаются гидролитическому расщеплению, вследствие чего химическая стойкость анионитов в большинстве случаев ниже, чем катионитов. Связи С–S и С–P обладают достаточной химической стойкостью. Виниловые мономеры дают более устойчивые полимеры, чем алиловые.

Поликонденсационные ионообменные смолы обладают малой механической прочностью, легко подвергаются окислительной деструкции и другим внешним воздействиям. Зерна таких ионитов чаще всего имеют неправильную форму и поэтому подвержены значительному истиранию в фильтрационных колоннах.

Полимеризационные ионообменные смолы обычно обладают более высокой химической стойкостью, чем поликонденсационные. Их механическая прочность зависит от химической природы макромолекулярного каркаса и от количества межмолекулярных мостиков. Частицы ионообменных смол этого типа имеют сферическую форму, получаемую при эмульсионной или суспензионной полимеризации, что придает им большую механическую устойчивость.

Важнейшая и наиболее обширная область применения ионообменных смол — водоподготовка. Пропуская воду через систему ионитовых фильтров (катионитовых и анионитовых), осуществляют практически полную ее деминерализацию. При использовании деминерализатора с так называемым смешанным слоем (т. е. состоящим из смеси сильнокислотного катионита и сильноосновного анионита) можно получить воду с очень высокой степенью чистоты.

Умягчение воды путем замены ионов кальция и магния на ионы натрия — наиболее распространенный случай промышленного использования ионообменных смол. Широко используют ионообменные смолы в гидрометаллургии и других отраслях промышленности для извлечения металлов из разбавленных растворов, разделения отдельных компонентов смеси, очистки сточных вод и др.

Очистка сахарных сиропов, антибиотиков, витаминов с помощью ионообменных смол имеет большое значение в пищевой и фармацевтической промышленности. В химической технологии ионообменные смолы используют для очистки глицерина, формальдегида, а также их применяют как катализаторы или носители. Ионообменная хроматография, обработка плазмы крови, опреснение сильно

минерализованной воды — это лишь отдельные примеры практического применения ионообменных смол в науке, медицине и быту. Во всем мире известны сотни марок ионообменных смол общего и специального назначения, выпускаемых под различными торговыми названиями.

Ионообменные волокна получают обычно формованием волокон из ионообменных смол или модификацией готовых волокон. Катионообменные волокна получают прививкой к готовому волокну полиглицидилметакрилата с последующей обработкой привитого сополимера сульфитом натрия и др. Карбоксилсодержащие ионообменные волокна получают модификацией поливинилспиртовых или целлюлозных волокон хлорангидридами или ангидридами двухосновных кислот (малеиновой, янтарной, фталевой), а также прививкой к волокнам из карбоцепных полимеров (полиэтилена, полипропилена) карбоксилсодержащих виниловых мономеров (в основном акриловой и метакриловой кислот). Ионообменные волокна с фосфорнокислыми группами получают обработкой волокон из полимеров, содержащих ОН-группы, фосфорной кислотой, хлороксидом фосфора с пиридином и мочевиной.

Анионообменные волокна получают алкилированием волокон соединениями, содержащими аминогруппы, а также прививкой на волокна винилпиридина и его С- или N-замещенных, этиленамина и др. Сильноосновные ионообменные волокна получают обработкой волокон галогеналкидами или алюмосульфатами, переводя волокнообразующие полимеры в соли четвертичных аммониевых оснований.

Находят применение также амфотерные ионообменные волокна, содержащие ионогенные группы кислотного и основного характера, и волокна — поликомплексоны. Для получения последних к волокну прививают комплексобразующие группы, например, группировки аминокислотной, антралиновой, гидроксамовой и некоторых других кислот.

Использование ионообменных волокон вместо гранулированных ионообменных смол создает во многих случаях

существенные преимущества. Благодаря высокоразвитой активной поверхности ионообменных волокон скорость ионного обмена (как сорбции, так и десорбции) на них значительно выше (в 20–30 раз). Повышенная гидрофильность волокон, полученных на основе гидрофильных полимеров (целлюлоза или поливиниловый спирт), обуславливает большую степень набухания ионообменных волокон и, следовательно, высокие скорости диффузионных процессов. Использование ионообменных волокон в виде тканей дает возможность рационализировать аппаратное оформление процесса ионного обмена (применение бесконечной ленты, фильтр-прессов с зарядкой ионообменной ткани). Ионообменные ткани могут применяться также в качестве ионообменных мембран. Возможно использование ионообменных волокон для хроматографического разделения белков, для очистки некоторых гормонов и др. Особое значение имеет использование ионообменных волокон для очистки сточных вод от ртути, фенола, никеля и др., для улавливания ценных металлов и йода из разбавленных водных растворов, для разделения смесей ионов металлов. Так, ионообменные волокна из полимеров, содержащих фосфорнокислые группы, могут быть использованы для разделения смеси катионов Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , для улавливания ионов UO_2^{+2} , U^{4+} , Th^{4+} и др., разделения двухкомпонентных смесей катионов Bi^{3+} и Pb^{4+} , Cu^{2+} и Cd^{2+} и др. Ионообменные волокна могут использоваться как исходные продукты для синтеза других типов волокон со специальными свойствами, например, антимикробных волокон.

Ионитовые мембраны представляют собой пленки или пластины из ионитов (главным образом, из ионообменных смол) или композиций, включающих их. Они проявляют в растворах электролитов высокую электропроводность и ионную селективность (избирательность к переносу катионов или анионов — соответственно катионитовые или анионитовые мембраны). Их делят на гомо- и биполярные (в структуре последних содержатся ионогенные группы противоположной полярности). Они могут состоять толь-

ко из ионообменного компонента (гомогенные мембраны) или содержать также полимерное связующее (гетерогенные мембраны). Мембраны, в которых между связующим и ионообменным компонентом имеются химические связи, называют интерполимерными. Наибольшее практическое применение находят гетерогенные ионитовые мембраны. Их получают смешением в смесителях или на вальцах тонкоизмельченных ионитов со связующим (например, синтетическими каучуками, полиэтиленом, поливинилхлоридом, полистиролом) с последующим формованием пленки на вальцах или каландрах; пленку обычно армируют с двух сторон полиамидными, полиэфирными, фторолоновыми техническими тканями на прессах. Ионитовые мембраны получают так же полимеризацией или поликонденсацией мономеров, как и ионообменные смолы, но процесс проводят в тонком слое (между двумя пластинами). Ионитовые мембраны применяют как перегородки (диафрагмы) в электродиализаторах.

7.7.4. ТЕРМОДИНАМИКА ИОННОГО ОБМЕНА

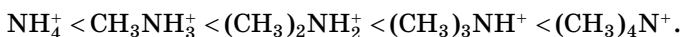
Ионный обмен — обратимый процесс, приводящий, как правило, к установлению термодинамического равновесия. Это обстоятельство позволяет легко регенерировать иониты после их использования. Катиониты регенерируют 0,2–0,5 н. раствором кислоты, аниониты — раствором щелочи, слабоосновные аниониты — раствором гидрокарбоната натрия. При средней степени сшитости ионитов положение ионообменного равновесия определяется в значительной степени природой обменивающихся ионов.

Положение равновесия обмена, например, противоионов типа (1) на ионы типа (2) определяется термодинамической константой равновесия K :

$$K = \left(\frac{a_{1i}^{1/z_1}}{a_{2i}^{1/z_2}} \right) \left(\frac{a_{1s}^{1/z_1}}{a_{2s}^{1/z_2}} \right), \quad (7.43)$$

где a_i, a_s — активность обменивающихся ионов в ионообменнике и в растворе соответственно; z_1 и z_2 — заряды ионов.

Из этого уравнения следует, что склонность ионита к ионному обмену повышается с ростом валентности и растет при переходе от одновалентных ионов к двух- и трехвалентным ионам. При равных зарядах обменивающихся ионов сродство ионитов к катионам возрастает в соответствии с известными рядами Гофмейстера, например в рядах $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$ и $\text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$, к органическим катионам (или анионам) с растущим числом и размерами органических радикалов в ионе, например в ряду



В приведенных рядах неорганических катионов падает их склонность к гидратации, а в случае органических ионов растет интенсивность дисперсионных взаимодействий с матрицей. Тепловой эффект ионного обмена, не осложненного побочными взаимодействиями, не превышает 48 кДж/моль. Поэтому константа ионообменного равновесия мало зависит от температуры.

В связи с тем, что активность ионов в ионообменнике не измерить, не рассчитать по косвенным определениям, часто при выражении постоянной равновесия ионного обмена активности ионов в ионообменнике заменяют их массой, тогда уравнение приводят к виду

$$\left(\frac{m_{1i}^{1/z_1}}{m_{2i}^{1/z_2}} \right) = K' \left(\frac{a_{1s}^{1/z_1}}{a_{2s}^{1/z_2}} \right), \quad (7.44)$$

где m_1, m_2 — масса обменивающихся ионов; K' — экспериментальная константа равновесия ионного обмена.

В этой форме уравнение известно как уравнение Никольского.

Если обмениваются ионы одного знака заряда, т. е. при $z_1 = z_2$, то

$$m_1/m_2 = K'(a_1/a_2). \quad (7.45)$$

Для разбавленных растворов электролитов, обменивающихся ионами с ионообменником, можно активность заменить на концентрацию, тогда

$$m_1/m_2 = K'(c_1/c_2). \quad (7.46)$$

Уравнение (7.46) позволяет рассчитать константу равновесия ионообменной адсорбции, имеющую большое практическое применение, по результатам определения концентрации ионов в растворе до и после ионного обмена, но следует помнить, что найденная таким образом константа не будет строгой термодинамической характеристикой процесса.

Скорость установления равновесия обычно ограничивается диффузией обменивающихся ионов через границу раздела фаз «ионит — раствор» или, чаще, внутри гранул, волокон или мембран ионита.

7.7.5.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПЕННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ПРИ ОЧИСТКЕ СТОЧНЫХ ВОД

Группа методов, основанная на выделении веществ при концентрировании их с помощью пропускания пузырьков воздуха и адсорбции на поверхности раздела фаз, может быть названа как *пенное разделение*, или *пенная флотация*. Эти методы основаны на способности органических веществ располагаться преимущественно на поверхности «газ — раствор» и захватывать с собой некоторые другие растворенные вещества, ассоциированные с ними. В большинстве

Таблица 7.7

Классификация загрязнений, выделяемых пенной сепарацией

Механизм выделения	Выделяемые загрязнения		
	молекулярные	микроскопические	макроскопические
Естественные поверхностно-активные вещества	ПАВ и поверхностно-активные компоненты ТВВ. Пенное фракционирование	Пенная флотация (протеины, фрагменты макромолекул волокон, красители)	Пенная флотация, неполярные минералы (например сера, графит)
В ассоциированном состоянии с ПАВ	Ионная и молекулярная флотация (фосфаты и др.)	Микрофлотация, например частицы дисперсных загрязнений, пигментов и др.	Осадительная флотация, например гидроксиды железа и алюминия

методов, основанных на этом явлении, используется образование пены при барботировании воздуха с ее последующим механическим отделением от раствора и разрушения. В таблице 7.7 приведена классификация выделяемых пенной флотацией загрязнений из воды.

Пенное разделение позволяет выделить вещества из растворов с очень малой концентрацией (10^{-5} моль/л).

7.7.5.1.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПАВ МЕЖДУ АДсорбЦИОННЫМ СЛОЕМ И РАСТВОРОМ

Пенное разделение возможно только в том случае, если выделяемые вещества способны концентрироваться на поверхности «воздух — раствор» или образовывать с ПАВ ассоциаты, способные к адсорбции. Поэтому необходимо правильное понимание не только процесса адсорбции ПАВ на границе раздела «раствор — воздух», но и механизмов взаимодействия растворенных веществ с молекулами и мицеллами ПАВ.

Как известно, при повышении числа метиленовых групп в молекулах или ионах ПАВ, их способность к адсорбции растет. Увеличение количества полярных групп (например, оксиэтиленовых групп в молекулах неионогенных ПАВ, ионных групп в ионогенных ПАВ) повышает полярность растворенных веществ, улучшает их растворимость и, следовательно, затрудняет адсорбцию. Условия, при которых находится раствор, — ионная сила, температура также оказывают влияние на процесс распределения веществ между раствором и поверхностным слоем. Существует ряд моделей для описания адсорбции на поверхности «раствор — воздух». Наиболее употребительные из них основаны на изотерме адсорбции Гиббса. Для раствора одного ПАВ

$$\Gamma = -\frac{d\sigma}{da} \frac{a}{RT}, \quad (7.47)$$

где σ — поверхностное натяжение; a — активность растворенного вещества; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура.

Для разбавленных растворов уравнение (7.47) можно записать как

$$\Gamma = -\frac{d\sigma}{dc} \frac{c}{RT}, \quad (7.48)$$

где c — концентрация; β — константа, равная 1 для неионогенных ПАВ и 2 для ионных ПАВ без введения электролитов. При избытке электролита, подавляющего диссоциацию полярных групп ПАВ, $\beta = 1$.

Коэффициент распределения ПАВ между поверхностным слоем и раствором

$$\frac{\Gamma_i}{c_i} = -\frac{d\sigma}{dc_i} \frac{1}{\beta RT}. \quad (7.49)$$

В сточных водах текстильного производства всегда содержится значительное количество растворенных электролитов, поэтому можно считать, что константа $\beta = 1$.

На рисунке 7.12 приведена зависимость коэффициента распределения от концентрации ПАВ. На рисунке 7.13 приведена зависимость поверхностного натяжения и адсорбции ПАВ от концентрации раствора.

Видно, что повышение концентрации ПАВ в растворе вплоть до концентрации насыщения адсорбционного слоя c_a

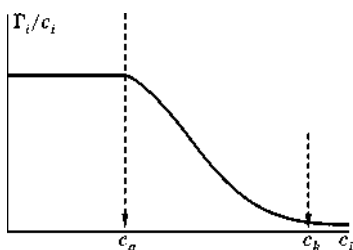


Рис. 7.12

Зависимость коэффициента распределения Γ_i/c_i от равновесной концентрации ПАВ в растворе:

c_k — критическая концентрация мицеллообразования ККМ (схема).

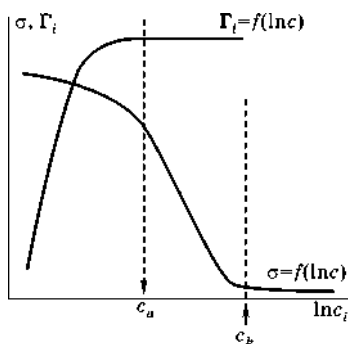


Рис. 7.13

Зависимость поверхностного натяжения σ и адсорбции ПАВ Γ_i от концентрации раствора (схема)

не изменяет коэффициента распределения между адсорбционным слоем и объемом раствора, а после достижения критической концентрации мицеллообразования коэффициент распределения практически становится равен нулю. Это связано с тем, что концентрация c_a является предельной концентрацией раствора, при которой адсорбционный слой насыщается. Адсорбция остается неизменной вплоть до ККМ, но концентрация раствора при этом увеличивается, что и вызывает снижение коэффициента распределения. После достижения ККМ поверхностная активность ПАВ становится равной нулю и адсорбция прекращается, поэтому коэффициент распределения также стремится к нулю. Этот факт указывает на очень малую концентрацию раствора, необходимую для эффективной пенной очистки воды от растворенного ПАВ.

Для очень многих неионогенных веществ и ионогенных ПАВ в присутствии электролитов, которые всегда присутствуют в сточных водах текстильного производства, можно использовать уравнение Ленгмюра

$$\Gamma = \Gamma_m \frac{Kc}{1 + Kc}, \quad (7.50)$$

где Γ_m — предельная адсорбция; K — константа равновесия адсорбции.

Из уравнения (7.50) следует

$$\frac{\Gamma_i}{c_i} = \frac{\Gamma_m K}{1 + Kc_i}. \quad (7.51)$$

При малых концентрациях раствора, когда $Kc_i \ll 1$

$$\frac{\Gamma_i}{c_i} = \Gamma_{m_i} K = \text{const.} \quad (7.52)$$

Очевидно, что при низких концентрациях растворов выделяемых компонентов уравнение Ленгмюра указывает на постоянство коэффициента их распределения. Экспериментальные исследования подтверждают это, как можно видеть из данных рисунка 7.12.

В теории мономолекулярной адсорбции Ленгмюра адсорбция ПАВ рассматривается как локализованная, что не реализуется в экспериментальных исследованиях, поэтому константы уравнений (7.50), (7.51) могут быть определены непосредственно из измерений поверхностного натяжения при использовании уравнения Шишковского

$$\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma = RT\Gamma_m \ln(1 + Kc). \quad (7.53)$$

Уравнения (7.50)–(7.53) не учитывают латеральных взаимодействий (боковых взаимодействий углеводородных радикалов) и поэтому эти уравнения строго соблюдаются лишь при степени заполнения адсорбционного слоя $\Gamma/\Gamma_m = \Theta < 0,5$. Если необходимо учитывать межмолекулярное взаимодействие в адсорбционном слое (с одной стороны, дисперсионное притяжение углеводородных радикалов и отталкивание полярных ионизированных групп — с другой), то следует использовать уравнение Дэвиса — Рэндела

$$\frac{\Gamma_i}{c_i} = \frac{(B_1/B_2)\exp[(W - z_i e\phi_0)/kT]}{1 + (B_1/B_2)A_0 c_i \exp[(W - z_i e\phi_0)/kT]}, \quad (7.54)$$

где B_1, B_2 — константы; e — элементарный заряд; W — энергия десорбции молекулы из адсорбционного слоя; A_0 — площадь молекулы ПАВ в насыщенном адсорбционном слое; z_i — величина заряда ионов ПАВ; ϕ_0 — потенциал поверхности.

Работа десорбции связана с количеством метиленовых групп в молекулах ПАВ уравнением

$$W = n_{\text{CH}_2} \left(\frac{600}{N_A} + \frac{1200}{A^{1/2}} - 55,3 \right), \quad (7.55)$$

где n_{CH_2} — число метиленовых групп в углеводородном радикале ПАВ; N_A — число Авогадро; A — площадь, $\text{м}^2/\text{моль}$, ионов ПАВ в адсорбционном слое при адсорбции Γ .

Очевидно, что для ионогенных ПАВ необходимо учитывать образование двойного электрического слоя на поверхности газовых пузырьков при образовании адсорбционного слоя, что проявляется в изменении поверхностного потенциала ϕ_0 .

Если в растворе находятся два или более ПАВ, то флотацию лучше вести при концентрации меньшей ККМ того из компонентов, который присутствует в больших количествах.

При пенном фракционировании смеси ПАВ вводятся относительные коэффициенты распределения, так же как и приведенное выше рассмотрение на основании изотерм Гиббса, Ленгмюра и Дэвиса — Рэндела.

Относительный коэффициент распределения (избирательной адсорбции) для смеси двух ПАВ выражается формулой

$$\alpha_{1,2} = \frac{\Gamma_1/c_1}{\Gamma_2/c_2}, \quad (7.56)$$

где индексы 1, 2 относятся к двум видам ПАВ. Предполагается, что растворитель не адсорбируется.

Учитывая соответствующие уравнения для поверхностных избытков (адсорбции), можем записать для ионного ПАВ без добавок электролитов

$$\alpha_{1,2} = \frac{2c_2 + c_1 \left[\frac{\partial \sigma}{\partial \ln(c_1 + c_2)} + RT\Gamma_2 \right]_{c_1}}{2c_1 + c_2 \left[\frac{\partial \sigma}{\partial \ln(c_1 + c_2)} + RT\Gamma_1 \right]_{c_2}}. \quad (7.57)$$

Уравнение (7.57) справедливо и для смеси неионогенных ПАВ.

Как для неионогенных ПАВ, так и для ионогенных веществ в присутствии электролитов можем записать для относительного коэффициента распределения ПАВ

$$\alpha_{1,2} = \frac{\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln c_1} \right)_{c_2}}{\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln c_2} \right)_{c_1}}. \quad (7.58)$$

На основании уравнения изотермы адсорбции Ленгмюра можно заключить, что в разбавленных растворах отно-

сительные коэффициенты распределения остаются постоянными.

С учетом межмолекулярного взаимодействия из уравнения Дэвиса — Рэндела следует

$$\alpha_{1,2} = K \exp \left[(n_1 - n_2) \left(\frac{521}{RT} + \frac{9,3 \cdot 10^6}{kT} \Gamma_{1,2}^{1/2} \right) \right], \quad (7.59)$$

где $\Gamma_{1,2}$ — общий поверхностный избыток двух ПАВ; K — константа.

Из уравнения (7.58) следует, что относительный коэффициент распределения при умеренной концентрации растворов не остается постоянным, но пропорционален корню квадратному из суммарной адсорбции ПАВ.

С увеличением концентрации растворов относительно ККМ коэффициент избирательной адсорбции уменьшается, поэтому целесообразно процесс разделения проводить при концентрациях ниже ККМ, но вблизи нее.

7.7.5.2. КИНЕТИКА АДСОРБЦИИ ПАВ НА ГРАНИЦЕ «РАСТВОР — ВОЗДУХ»

Для получения кинетических закономерностей адсорбции ПАВ на поверхности газовых пузырьков будем исходить из предпосылок, которые использовал Ленгмюр при выводе равновесной изотермы адсорбции:

1) адсорбция имеет динамический характер, т. е. происходит постоянный обмен молекулами ПАВ, находящимися в растворе и на поверхности раздела фаз;

2) молекулы ПАВ находятся на поверхности определенное время, в связи с чем всегда имеются адсорбционный и десорбционный потоки;

3) среднее время τ пребывания молекул ПАВ на поверхности (время адсорбции) связано с константой скорости десорбции k_d простым соотношением $\tau = 1/k_d$;

4) удельную скорость адсорбции можно описать формальным уравнением реакции второго порядка

$$v_a = k_a(1 - \theta)c, \quad (7.60)$$

где v_a — скорость адсорбции, моль/м²·с, отнесенная к единице площади поверхности адсорбционного слоя, м²; k_a — константа скорости адсорбции, м/с; $\theta = \Gamma/\Gamma_m$ — доля занятой поверхности; c — концентрация ПАВ в растворе;

б) удельную скорость десорбции можно описать формальным уравнением первого порядка

$$v_d = k_d \Gamma, \quad (7.61)$$

где v_d — скорость десорбции, моль/м²·с; k_d — константа скорости десорбции, с⁻¹; Γ — текущая адсорбция.

С учетом уравнений (7.60) и (7.61) получим для адсорбционного потока

$$g = \frac{d\Gamma}{dt} = v_a - v_d = k_a \left(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_m}\right) c - k_d \Gamma. \quad (7.62)$$

Очевидно, что адсорбционный поток будет тем больше, чем меньше текущая адсорбция, больше предел насыщения адсорбционного слоя и ниже температура.

Повышение предела адсорбции достигается добавлением солей, снижающих гидратацию неионогенных ПАВ и уменьшающих электрическое отталкивание полярных групп ионогенных веществ.

Снижение температуры, приводящее к уменьшению кинетической энергии молекул в адсорбционном слое, способствует адсорбции. Для неионогенных веществ это влияние не является однозначным, так как при повышении температуры происходит дегидратация оксиэтиленовых групп и повышается поверхностная активность, что должно способствовать адсорбции.

Решение уравнения (7.62) при условии, что скорость процесса лимитируется не подводом вещества к поверхности, а собственно актом адсорбции и при $t = 0$ адсорбция $\Gamma = 0$:

$$\Gamma = \frac{k_a c \{1 - \exp[-(k_d + k_a c / \Gamma_m) t]\}}{k_d + k_a c / \Gamma_m}. \quad (7.63)$$

Если же процесс лимитируется подводом ПАВ к поверхности, то следует рассматривать адсорбцию в дина-

мических условиях и учитывать скорость относительной деформации поверхности

$$v_A = \frac{1}{A} \frac{dA}{dt}, \quad (7.64)$$

где v_A — скорость относительной деформации поверхности; A — площадь поверхности.

Поэтому

$$\frac{d\Gamma}{dt} = k_a \left(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_m} \right) c - (k_d + v_A) \Gamma. \quad (7.65)$$

Решение этого уравнения при условии, что $\Gamma = 0$ и $t = 0$ приводит к выражению

$$\Gamma = \frac{k_a c \{1 - \exp[-(k_d + k_a c / \Gamma_m) t]\}}{k_d + v_A + k_a c / \Gamma_m}. \quad (7.66)$$

Можно видеть, что по форме уравнения (7.63) и (7.66) идентичны, но адсорбция будет также определяться и скоростью образования новой поверхности, т. е. скоростью пропускания газа через раствор.

Если скорость пропускания пузырьков мала, а толщина слоя, через который пузырек проходит, наоборот, большая, то процесс адсорбции приходит в стационарный режим и тогда скорость изменения адсорбции не зависит от скорости потока газа.

7.7.5.3.

СТЕПЕНЬ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПАВ ИЗ ВОДЫ

В качестве характеристик пенного фракционирования используются следующие.

1. Степень извлечения ПАВ

$$\beta = \frac{c_0 - c_{\text{ост}}}{c_0} \cdot 100\%, \quad (7.67)$$

где c_0 , $c_{\text{ост}}$ — начальная и конечная концентрация ПАВ в сточной воде.

2. Коэффициент обогащения

$$\varepsilon = \frac{c_{\pi}}{c_{\text{ост}}}, \quad (7.68)$$

где c_{π} — концентрация ПАВ в пеноконденсате. Практически ε представляет собой коэффициент распределения ПАВ между пеной и остаточным раствором.

3. Степень изменения объема раствора (сточной воды)

$$R = \frac{V_{\pi}}{V_{\text{ост}}}. \quad (7.69)$$

Этот показатель необычайно важный, так как крайне желательно, чтобы объем пеноконденсата V_{π} был наименьшим.

С учетом скорости пропускания воздуха через сточную воду степень извлечения ПАВ из раствора можно записать как

$$\beta = \frac{k_1 v a_y}{1 - a_y + k_1 v a_y}, \quad (7.70)$$

где $a_y = V_{\pi}(t)/V_{\pi} - V_{\pi}(0)$ — устойчивость пены; $V_{\pi}(0)$ — начальный объем пены; $V_{\pi}(t)$ — объем пены через промежуток времени t ; k_1 — константа; v — скорость подачи воздуха.

Эмпирическое уравнение связывает удаление ПАВ из растворов со скоростью подачи сточной воды и воздуха

$$c_0 - c_{\text{ост}} = B(Q/L)^a c_0^b, \quad (7.71)$$

где B , a , b — константы; Q — расход воздуха; L — расход воды.

7.8. ФЛОТАЦИЯ

Для удаления частиц твердой фазы с адсорбированными на них молекулами используется одно из наиболее наглядных поверхностных явлений — флотация. Наиболее широкое применение находит пенная флотация, когда твердая взвесь или частицы коллоидного размера, поверхность

которых гидрофобизируется в результате ориентированной углеводородными радикалами в водную фазу адсорбции ПАВ, прилипают к пузырькам воздуха, барботированного через сточную воду.

Схема пузырька воздуха с прилипшими к нему частицами с адсорбированным ПАВ приведена на рисунке 7.14.

Кроме барботированного воздуха на предприятиях текстильной промышленности и производства химических волокон возможно использование электрофлотаторов. Они наряду с генерацией гидроксидных адсорбентов, как показано выше, способны в результате гидролиза воды выделять пузырьки газов, на которых происходит флотация.

Большую роль при флотации играет краевой угол смачивания — если частица хорошо смачивается водой, то флотация не происходит. В этой связи при флотации часто используют специальные вещества, изменяющие краевой угол смачивания твердых частиц водой. При очистке сточных вод такими флотоагентами являются ПАВ, способные адсорбироваться таким образом, что твердая поверхность становится гидрофобной. Если на твердой поверхности присутствуют отрицательные потенциалопределяющие ионы, то для флотации следует использовать катионактивные ПАВ. Это, как мы видели выше, возможно при генерации гидроксидов в щелочной среде. При генерации гидроксидных сорбентов в кислой среде на поверхности их частиц образуется положительный слой потенциалопределяющих ионов и адсорбция анионактивных ПАВ, обычно присутствующих в сточной воде, и частицы приобретают гидрофобные свойства.

Кроме того, большое значение при флотации имеет заряд поверхности пузырьков и частиц. В результате

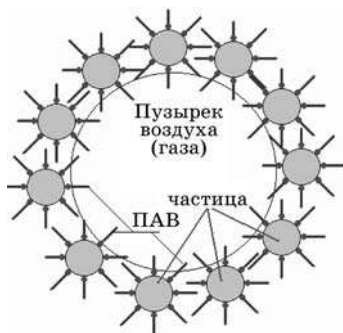


Рис. 7.14
Схема пузырька воздуха с прилипшими на поверхности частицами с адсорбированным слоем ПАВ

адсорбции растворенных в сточной воде анионактивных ПАВ на поверхности газовых пузырьков будет формироваться адсорбционный слой, придающий газовой поверхности отрицательный заряд. Поверхность частиц заряжена положительно, поэтому адсорбция ПАВ может происходить таким образом, что углеводородная цепочка располагается в газовой фазе, а полярная группа взаимодействует с поверхностью частиц, как это показано на рисунке 7.14.

Флотацию чаще всего применяют для выделения таких веществ, которые затем будут использоваться повторно. Например, для удаления солей цинка в производстве вискозы и для удаления солей хрома, попадающих в сточную воду на текстильных предприятиях на участках подготовки печатных валов, используют локальные флотационные очистные сооружения.

Схема таких очистных сооружений приведена на рисунке 7.15.

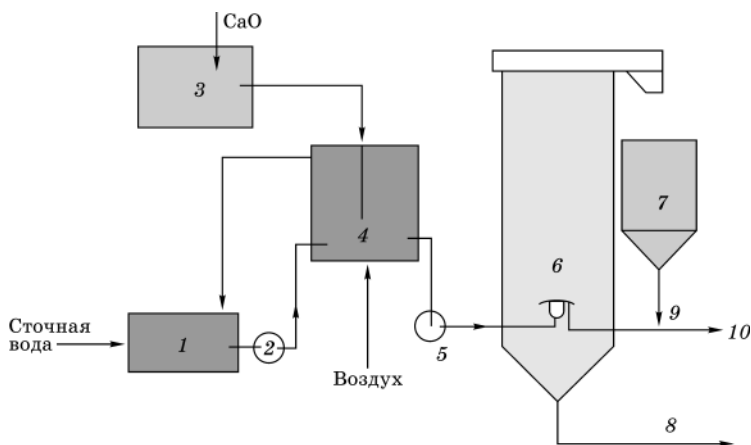


Рис. 7.15
Схема флотационных очистных сооружений
для выделения солей цинка и хрома:

1 — усреднитель; 2, 5 — насосы; 3 — бак с известковым молочком; 4 — камера реакции; 6 — флотатор; 7 — бункер для шлама; 8–10 — отводы очищенных сточных вод.

При удалении солей цинка и хрома сточная вода на локальных очистных сооружениях обрабатывается оксидом кальция (известковым молочком) для создания наиболее эффективных соответствующих гидроксидов (для выделения солей цинка — рН 9–10, для выделения солей хрома — рН 10–11). В присутствии гидроксидов кальция происходит гетерокоагуляция гидроксидов цинка и хрома в сточной воде, которую насыщают воздухом и подают во флотатор, где пузырьки воздуха выделяются из сточной воды и захватывают агрегаты частиц, перенося их в слой пены и направляя в бункер для шлама. Шлам отстаивают, выделившуюся очищенную воду направляют на центральные очистные сооружения, где она проходит окончательную очистку. Такой способ позволяет выделить до 97% солей цинка и 92–94% солей хрома. Выделенные соли в виде гидроксидов используют повторно после регенерации.

7.9. АДСОРБЦИЯ КРАСИТЕЛЕЙ ГИДРОКСИДАМИ АЛЮМИНИЯ И ЖЕЛЕЗА. ГЕТЕРОКОАГУЛЯЦИЯ ДИСПЕРСИЙ КРАСИТЕЛЕЙ

Удаление красителей из сточных вод при коагуляции продуктов гидролиза солей железа и алюминия является достаточно эффективным. Состояние красителей в воде оказывает существенное влияние на процесс их удаления из сточной воды, если красители находятся в виде частиц (дисперсные) или крупных агрегатов ассоциированных молекул (некоторые активные и диазокрасители). Многие активные и кислотные красители сорбируются на поверхности гидроксидов без образования собственной твердой фазы, т. е. в виде молекул. Вместе с тем в результате адсорбции молекул красителей и особенно анионоактивных ПАВ будет снижаться поверхностный потенциал частиц гидроксидов, что вызовет их коагуляцию. Поэтому очистка сточных вод как диспергированных, так и от растворенных красителей гидроксидами алюминия и железа протекает по коагуляционному механизму. Одновременно

с красителями удаляются ПАВ и примеси различных коллоидно-диспергированных загрязнений. Оптимальным является рН несколько меньшая изоэлектрической точки pH_0 .

К недостаткам коагуляционного способа очистки сточных вод следует отнести сравнительно высокий расход реагентов, образование большого объема осадков, низкий эффект очистки сточных вод от неионогенных ПАВ, некоторых активных и кислотных красителей.

В таблице 7.8 приведены результаты определения степени извлечения красителей и ПАВ из их смесей [8] при постоянных концентрациях коагулянтов, красителей и ПАВ. Доза коагулянта приведена в пересчете на ион металла. Из данных этой таблицы можно сделать вывод, что высокая степень удаления характерна для прямых, дисперсных и кубовых красителей, образующих дисперсную фазу в процессе коагуляции, степень их удаления составляет 90–100%.

Степень удаления неионогенных ПАВ из смесей с этими красителями составляет лишь 30–50%, а с молекулярно-растворимыми, адсорбирующимися красителями — только на 15–40%. Анионоактивное ПАВ, адсорбирующееся на положительно заряженной поверхности гидроксидов, удаляются практически полностью. Снижение рН приводит к росту ионообменной емкости частиц коагулянта по отношению к анионоактивным ПАВ и красителям.

Неионогенные ПАВ в кислой среде проявляют слабые катионоактивные свойства, возникающие в результате протонирования оксиэтиленовой цепочки, и поэтому снижение величины рН затрудняет их адсорбцию на положительно заряженной поверхности частиц.

Возникновение положительного заряда у молекул неионогенных ПАВ приводит также к образованию комплекса с некоторыми красителями, что затрудняет их адсорбцию. Оптимальное значение рН при удалении неионогенных ПАВ (например, синтанола) и прямого красителя из их смесей составляет рН 6,1, т. е. немного меньше, чем изоэлектрическая точка для частиц коагулянта (pH_0 6,5).

Таблица 7.8

**Степень извлечения красителей и ПАВ из их смесей
(начальная концентрация красителей — 50 г/м³)**

Краситель	Доза коагулянта, г/м ³		Степень извлечения			
			красителя, %		ПАВ, %	
	Al ³	Fe ³	Al ³	Fe ³	Al ³	Fe ³
В присутствии неионогенного ПАВ, C = 100 г/м ³						
Прямые:						
серый светопрочный;	250	100	95	90	30	19
коричневый КХ;	100	150	99	99	48	36
коричневый ЖХ;	100	150	86	84	—	47
голубой светопрочный;	100	150	96	97	49	43
диазозеленый;	100	150	100	96	37	29
алый;	185	—	91	—	33	—
фиолетовый С;	100	100	97	89	41	14
бирюзовый К;	100	100	96	90	36	25
остацетат желтый;	100	100	94	46	28	50
хризифенин	150	100	92	96	51	55
Дисперсные:						
синий К;	150	100	73	75	75	52
сине-зеленый;	200	100	91	90	51	55
желтый 2К;	100	—	64	—	32	—
розовый;	100	200	90	89	45	49
красный;	100	50	74	56	29	56
бирюзовый;	150	150	99	95	36	25
зеленый	150	100	92	85	52	46
полиамидный;	100	100	87	72	38	42
черный						
Кубовые:						
бордо ЖД;	200	50	90	81	44	38
зеленый ЖД;	100	150	100	98	—	50
ярко-голубой;	50	100	100	94	87	100
чисто-голубой	100	100	94	97	99	100
Дисперсные:						
желтый 2К;	50	50	100	100	100	100
зеленый;	50	50	88	51	97	92
светло-коричневый	50	100	96	92	100	100
Активные:						
золотисто-желтый КХ;	150	100	89	32	100	99
оранжевый 2КХ;	150	200	78	95	100	100
ярко-красный 5СХ	100	50	76	100	85	93
Кислотные:						
ярко-оранжевый;	150	50	65	53	97	83
черный;	100	50	54	37	37	73
чисто-голубой	150	100	78	100	98	100

7.10. ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА УДАЛЕНИЕ КРАСИТЕЛЕЙ ПРИ ХИМИЧЕСКОЙ КОАГУЛЯЦИИ

Большое влияние на степень удаления красителей из сточных вод оказывает соотношение массы красителя и коагулянта. Установлено [10], что при определенном соотношении исходных концентраций ионов железа (III) и азокрасителя, характерном для каждого красителя, не образуется осадка гидроксида железа и краситель не выделяется из раствора. Это объясняется возможным образованием комплексов между красителями и ионами железа (III), полностью подавляющими реакцию гидролиза и формирование осадка.

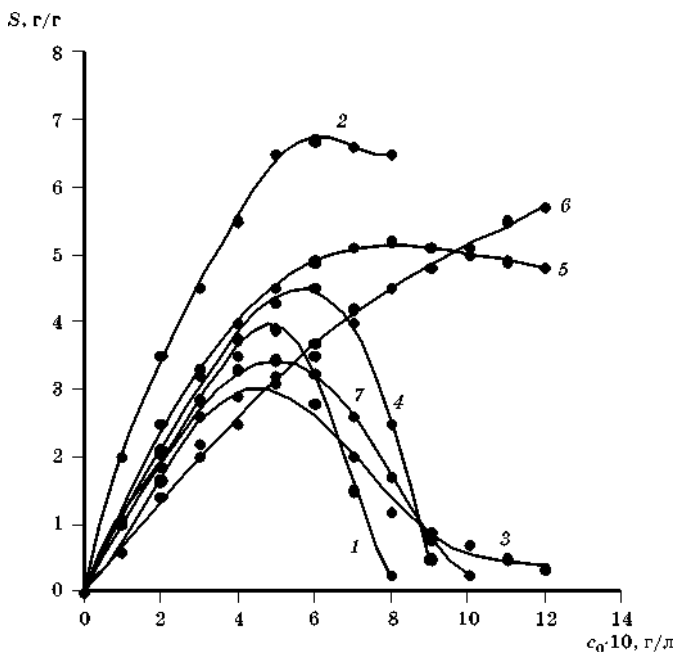


Рис. 7.16

Зависимость сорбции красителей на гидроксиде железа от их начальной концентрации c_0 . pH 6,0; CFe_2SO_4 0,1 г/л:

красители прямые: 1 — черный З; 2 — коричневый КХ; 3 — синий светопрочный; 4 — бордо; дисперсные: 5 — синий К; 6 — коричневый; 7 — кислотный черный.

При других соотношениях наблюдается образование осадка гидроксида железа (III) и сорбция красителей на поверхности их частиц приводит к полной или частичной очистке воды. При этом сорбция красителей, не способных к агрегации в растворе, проходит через максимум при изменении исходной концентрации красителя, что видно из данных, приведенных на рисунке 7.16. Дисперсные красители, а также агрегированный в растворе прямой краситель коричневый КХ не имеют четкого максимума на зависимости сорбции от исходной концентрации раствора.

При гидролизе соли железа (III) в присутствии прямых красителей: черного З, синего светопрочного и бордо осадок образуется лишь до концентрации красителя менее

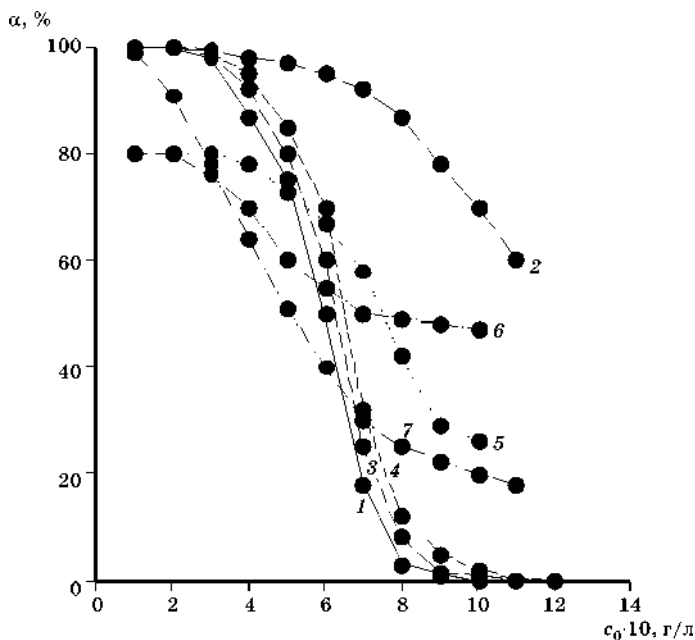


Рис. 7.17

Влияние начальной концентрации растворов красителей на степень очистки при сорбции на гидроксида железа. pH 6,0; CFe_2SO_4 0,1 г/л: красители прямые: 1 — черный З; 2 — коричневый КХ; 3 — синий светопрочный; 4 — бордо; дисперсные: 5 — синий К; 6 — коричневый; 7 — кислотный черный.

800–900 мг/л. Соответственно и степень извлечения этих красителей снижается вплоть до нуля в указанном интервале концентраций, что видно из данных рисунка 7.17. В разбавленных растворах степень их извлечения составляет 97–98%. Аналогичные зависимости наблюдаются и для красителя кислотного черного. Краситель прямой коричневый, находящийся в концентрированных растворах в агрегированном состоянии, обладает более высокой сорбцией и снижение степени его извлечения не столь значительно.

Выделение дисперсных красителей из сточных вод коагулянтами происходит по механизму гетерокоагуляции, а также адсорбции молекулярно-растворенной формы этих красителей на частицах гидроксида железа. В этой связи удаление дисперсных красителей должно в большей

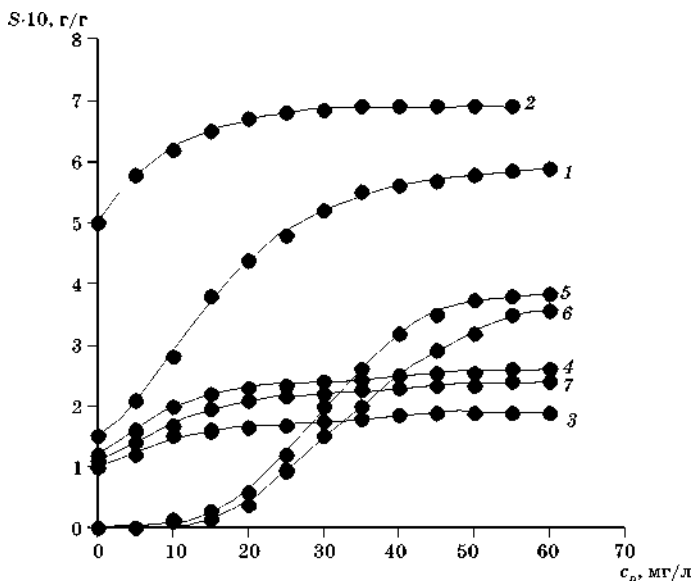


Рис. 7.18

Зависимость сорбции красителей на гидроксиде железа от их начальной концентрации C_0 . pH 6,0; CFe_2SO_4 0,1 г/л:

красители прямые: 1 — черный З; 2 — коричневый КХ; 3 — синий светопроочный; 4 — бордо; дисперсные: 5 — синий К; 6 — коричневый; 7 — кислотный черный.

степени, чем молекулярно-растворенных и даже агрегированных, зависит от концентрации электролитов. Увеличение концентрации электролитов обычно способствует удалению дисперсных красителей, в то время как удаление прямых или кислотных красителей гидроксидом железа мало зависит от присутствия солей (рис. 7.18).

Повышение температуры, как было показано выше, способствует формированию структуры частиц гидроксида железа (III). Но при повышении температуры снижается степень агрегации молекул красителей в растворах и растет молекулярная растворимость дисперсных красителей, что может привести к изменению механизма удаления красителя из раствора — переход от гетерокоагуляции к адсорбции молекул на частицах гидроксида, как это видно из данных рисунка 7.19.

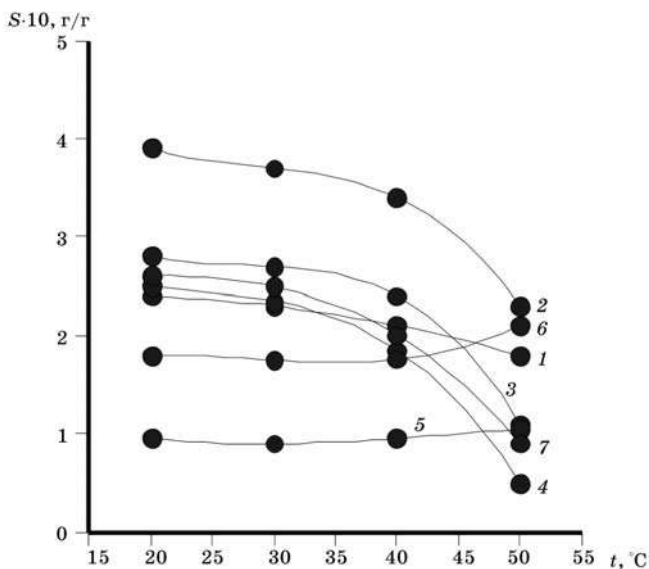


Рис. 7.19

Влияние температуры на сорбцию красителей на гидроксиде железа. pH 6,0; CFe_2SO_4 0,1 г/л:

красители прямые: 1 — черный З; 2 — коричневый КХ; 3 — синий светопрочный; 4 — бордо; дисперсные: 5 — синий К; 6 — коричневый; 7 — кислотный черный.

Физическая адсорбция, как известно, затрудняется при повышении температуры, а гетерокоагуляция может улучшаться, что проявляется как некоторое повышение сорбции дисперсных красителей гидроксидом железа (III) при повышении температуры, как это видно из рисунка 7.19.

Различный механизм взаимодействия молекулярных и дисперсных красителей с адсорбентом следует из данных рисунка 7.19. Высокая сорбционная способность в области разбавленных растворов прямых и кислотных красителей обеспечивает их практически 100% -ную извлекаемость из растворов, вплоть до их концентрации 250–300 мг/л для прямых и 150 мг/л для кислотных красителей. Эти красители выделяются из растворов без образования собственной твердой фазы. Изотермы сорбции дисперсных красителей имеют S-образный характер, что свидетельствует о слабом взаимодействии этих красителей с гидроксидом железа (III). Эти красители удаляются из растворов в результате совместной коагуляции частиц красителя и частиц гидроксида железа.

Таким образом, при изменении концентрации молекулярно-растворимых азокрасителей возможно комплексобразование с ионами железа (III), подавление гидролиза, хлопьеобразования и отсутствие очистки сточных вод. В этой связи более перспективным является применение гидроксида алюминия для очистки сточных вод от красителей. Действительно, как видно из данных рисунка 7.20, в отличие от систем с гидроксидом железа (III) (рис. 7.16), зависимость сорбции красителей на гидроксиде алюминия от исходной концентрации растворов не имеет экстремума. Сорбционная способность различных прямых красителей мало различается: кислотный краситель проявляет тенденцию к адсорбционному насыщению; дисперсные красители обладают меньшей сорбцией, чем молекулярно-растворенные и, возможно, выделяются в результате гетерокоагуляции. Так же как в случае с гидроксидом железа (III), дисперсные красители имеют S-образный характер изотерм сорбции. Можно отметить, что как моле-

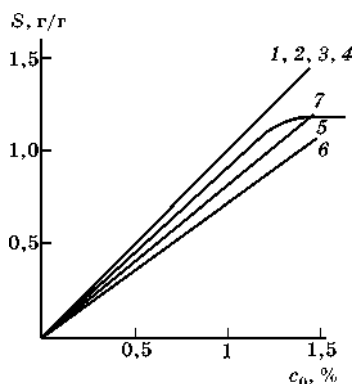


Рис. 7.20
Влияние исходной концентрации красителей на их сорбцию гидроксидом алюминия:

красители прямые: 1 — черный 3; 2 — коричневый КХ; 3 — синий светопроочный; 4 — бордо; дисперсные: 5 — синий К; 6 — коричневый; 7 — кислотный черный.

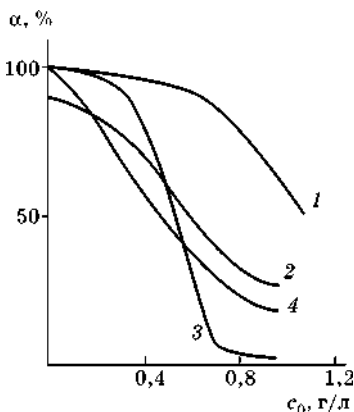


Рис. 7.21
Влияние начальной концентрации красителей на степень их удаления при адсорбции на гидроксиде алюминия (III) [11], pH 6:

красители: 1 — прямой коричневый КХ; 2 — дисперсный синий; 3 — прямой черный; 4 — кислотный черный.

кулярная адсорбция красителей, так и сорбция агрегатов молекул и гетерокоагуляция частиц дисперсных красителей на гидроксиде алюминия (III) выше, чем на гидроксиде железа (III). В некоторых случаях на изотермах сорбции наблюдалось появление изломов, что указывает на образование ассоциатов молекул красителей при повышении концентрации растворов. В области малых концентраций растворов прямых и кислотного красителей происходит адсорбция молекул или ионов, а при повышении концентрации и укрупнении ассоциатов идет процесс совместной их коагуляции с частицами адсорбентов. На этот факт указывает и отсутствие предела сорбции для этих красителей.

Высокая сорбционная способность прямых красителей на гидроксиде алюминия (III) обеспечивает высокую их степень извлечения, что видно из рисунка 7.21. Прямые красители и кислотный черный извлекаются гидроксидом алюминия практически полностью в широком интервале

концентраций растворов. Степень извлечения дисперсного синего К также высока и составляет 98%. Дисперсный коричневый извлекается на 70–80% в зависимости от концентрации раствора. В области малых концентраций дисперсных красителей наблюдается некоторое снижение степени извлечения, что связано с низкой частичной концентрацией этих красителей, оказывающей влияние на процесс совместной коагуляции. Повышение температуры затрудняет сорбцию всех типов красителей на гидроксиде железа (III), как это видно из рисунка 7.19, и следовательно, будет снижать степень их извлечения из растворов.

Из приведенных данных можно сделать вывод, что обработку сточных вод коагулянтом, предпочтительно солями алюминия (III), следует проводить при относительно высоких концентрациях красителей, т. е. перед разбавлением стоков, когда возможно образование агрегатов молекул красителей и частиц из твердой фазы одновременно с формированием частиц гидроксидов.

Способ очистки сточных вод от красителей коагуляционным методом осложнен образованием большого количества осадка. Оводненный осадок может составлять до 40% от объема очищенной сточной воды. При регенерации осадка его объем сокращается до 15–18% от расхода сточной воды. Влажность такого осадка может быть 95–99%.

7.11. ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА УДАЛЕНИЕ ПАВ ПРИ КОАГУЛЯЦИИ ГИДРОКСИДОВ

В отличие от красителей, сорбция ПАВ гидроксидами металлов не всегда эффективна, так как большинство ПАВ в смешанных стоках текстильных предприятий присутствует в молекулярно-растворенном состоянии. Высокая концентрация ПАВ, особенно неионогенных, способна препятствовать коагуляции гидроксидов, поэтому очистку сточных вод от ПАВ методом коагуляции рекомендуют проводить при концентрации 20–30 мг/л. Но даже и в таком случае эффект очистки сточных вод от ПАВ не пре-

выпадает обычно 50–60%. Эффективность очистки сточных вод от неионогенных ПАВ можно повысить до 80%, если использовать комплексный реагент — алюминат кальция, получаемый непосредственно в сточной воде при смешении сульфата алюминия с оксидом кальция (II) (известковым молоком). Величина pH очищенной таким образом сточной воды будет до 12, в связи с чем возникает необходимость ее нейтрализации, для повышения эффективности очистки сточных вод от анионоактивных ПАВ требуется снижение величины pH до 4,5–4,8. Но даже в этом случае не всегда удастся удалить анионоактивные вещества полностью. Иногда удаление анионоактивных ПАВ составляет 98–100%.

Присутствие в сточных водах фосфатов, используемых на стадиях отварки, расплихтовки и отбелики текстильных материалов, затрудняет хлопьеобразование гидроксидов металлов и их коагуляцию.

Обычно сточные воды текстильных предприятий содержат 20–100 мг/л различных ПАВ. Такие сточные воды должны подвергаться двухступенчатой очистке, сначала удаляется 50–60% ПАВ, и дальнейшая биологическая доочистка проводится на централизованных станциях. В процессе формирования частиц при гидролизе солей алюминия (III) или железа (III) снижается адсорбционная емкость гидроксидов в результате уменьшения доступной для анионов и молекул ПАВ внутренней поверхности пористых частиц. На рисунке 7.22 показано изменение адсорбционной емкости гидроксида алюминия в процессе коагуляции. Видно, что при формировании агрегатов частиц уже за первые 20–40 с доступная активная поверхность сокращается в 2–3 раза [8].

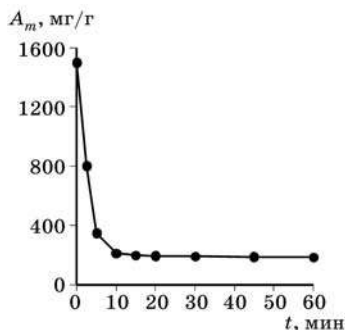


Рис. 7.22
Влияние времени
формирования частиц
гидроксида алюминия (III)
на их адсорбционную емкость

При высоких концентрациях ПАВ в растворе происходит образование развитых адсорбционных слоев на поверхности частиц, препятствующих образованию агрегатов частиц и выпадению их в осадок. Даже слабое перемешивание таких дисперсий приводит к диспергированию агрегатов частиц. Во избежание пептизации осадков необходимо, чтобы степень заполнения поверхности частиц гидроксидов ($\Theta = a/a_m$) была значительно меньше единицы. Это достигается при больших дозах коагулянта и низких концентрациях ПАВ [8].

Адсорбции ионов и молекул ПАВ на гидроксидах способствует образованию хлопьев последних непосредственно в сточной воде. Адсорбция на свежееобразованной поверхности протекает очень быстро и изотермы адсорбции, показанные на рисунках 7.23–7.25, можно считать ква-

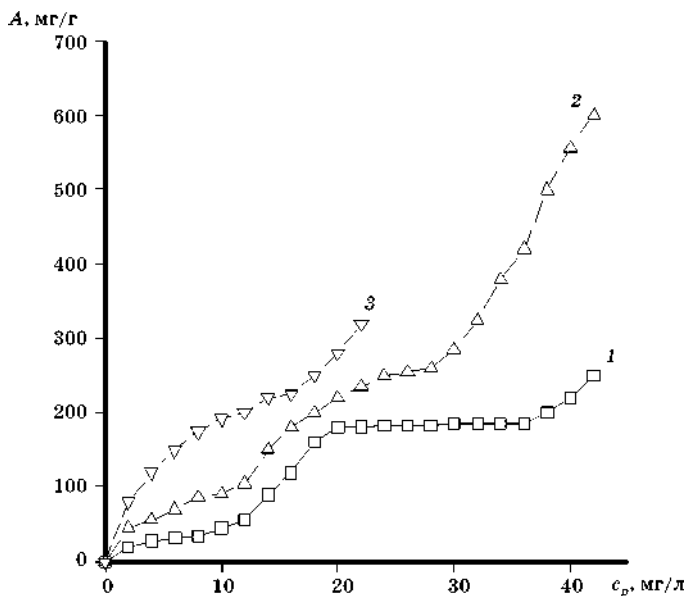


Рис. 7.23
Изотермы адсорбции алкилсульфата на гидроксиде алюминия
в присутствии 0,75 г Na_2SO_4 :

красители: 1 — без красителей; 2 — активный ярко-красный; 3 — катионный оливковый.

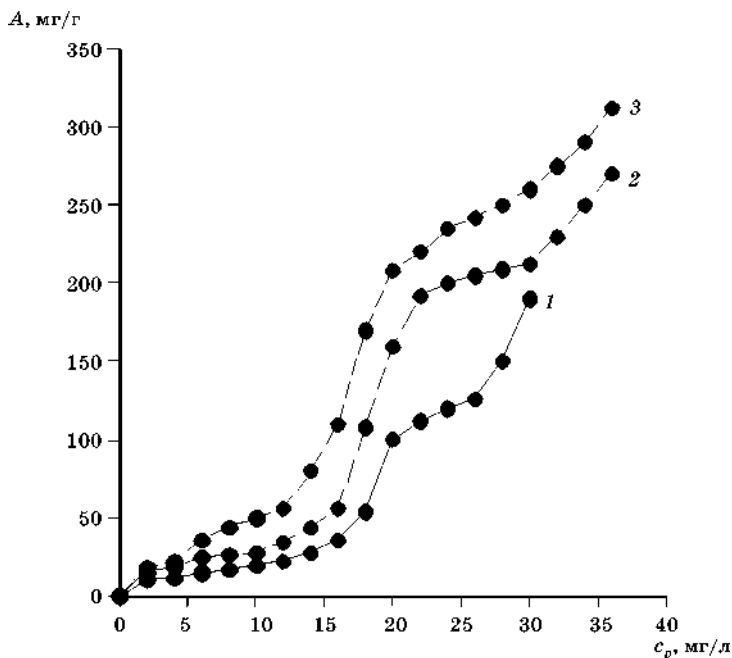


Рис. 7.24

Влияние добавок на адсорбцию алкилсульфата (новость) на гидроксидах алюминия (III) (1, 3) и железа (III) (2):

добавки: 1 — 0,2 г/л NaCl; 2 — 0,75 г/л Na₂SO₄; 3 — 0,75 г/л Na₂SO₄ + 5 мг/л флокулянта [8].

зиравновесными. Из данных рисунков 7.23, 7.24 видно, что присутствие в сточной воде солей, красителей, флокулянта (полиакриламида) способствует адсорбции ПАВ. Гидроксид алюминия (III) более эффективен при адсорбции ПАВ, чем гидроксид железа (III). При образовании мицелл ПАВ их адсорбция резко возрастает. Катионактивные и неионогенные ПАВ плохо адсорбируются гидроксидами при $pH < pH_0$, но в присутствии красителей или анионактивных ПАВ в сточной воде поверхность гидроксидов меняет свои свойства и адсорбция катионактивных и неионогенных веществ повышается. Специфически адсорбированные красители, взаимодействующие с адсорбентом в результате проявления межмолекулярных сил,

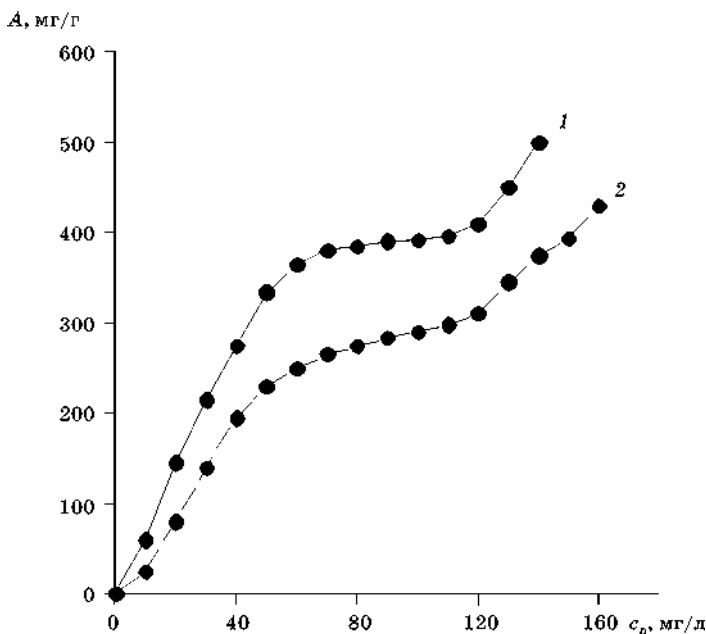


Рис. 7.25

Изотермы адсорбции ПАВ на гидроксиде алюминия
в присутствии прямого бордо:

ПАВ: 1 — выравниватель А; 2 — ОП-10.

например, такие как прямой бордо или катионный оливковый, способны повышать адсорбцию и анионактивных ПАВ в 3–4 раза. Введение катионактивного флокулянта также способствует адсорбции анионактивного ПАВ.

Таким образом, присутствие в сточной воде веществ различных классов, красителей, флокулянтов и ПАВ иных типов способствует более полному удалению ПАВ.

Вместе с тем из-за того, что при коагуляционной очистке сточных вод выделение ПАВ происходит по адсорбционному механизму, в сточной воде всегда будет оставаться растворенное ПАВ в количестве, соответствующем равновесному состоянию раствора. Это количество может быть выше предельно допустимой для сброса в биохими-

ческие очистные сооружения концентрации. Для большинства ПАВ ПДК составляет 20–30 мг/л.

Для повышения эффективности очистки требуется применение специальных приемов, например уменьшение растворимости растворенных веществ, которого можно достичь введением различных флокулянтов.

7.12.

ФЛОКУЛЯЦИЯ.

ОБРАЗОВАНИЕ МАЛОРАСТВОРИМЫХ КОМПЛЕКСОВ. ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ОСАЖДЕНИЯ ДИСПЕРСИЙ

Одним из способов интенсификации разделения фаз после хлопьеобразования гидроксидов металлов и их насыщения частицами или молекулами загрязнений является флокуляция дисперсных систем водорастворимыми полимерами. Уменьшение растворимости ПАВ и красителей с помощью водорастворимых полиэлектролитов также способствует повышению эффективности очистки сточных вод.

Явление флокуляции основано на способности линейных полимерных молекул адсорбироваться различными участками, преимущественно концами цепей, на разных частицах. В результате этого между частицами образуется мостиковая связь и формируются относительно рыхлые крупные агрегаты частиц.

Флокуляция может происходить и при частичной нейтрализации полимерными молекулами поверхностного потенциала частиц. На определенном достаточно большом расстоянии друг от друга они будут испытывать преимущественно силы притяжения, а при уменьшении расстояния — силы отталкивания. В результате этого частицы фиксируются через прослойку жидкости, образуя рыхлый оводненный осадок. В данном случае вместо термина «*флокуляция*» используют термин «*коагуляция во вторичном потенциальном минимуме*».

Различное изменение потенциалов поверхностей частиц способствует гетерокоагуляции, в которой энергию отталкивания определяет наименьший из потенциалов

взаимодействующих частиц. Таким образом, введение флокулянтов в дисперсные системы способно привести к флокуляции твердой и жидкой дисперсных фаз, причем механизм этого процесса может быть различным.

Ниже приведены примеры схем образования интерполимерных комплексов макроионов с молекулами или ионами красителей и ПАВ, а также связывания частиц при их укрупнении (рис. 7.26).

При флокуляции частиц дисперсной фазы полимерная молекула должна иметь заряд, противоположный заряду частицы.

Для флокуляции могут быть использованы органические и неорганические линейные полимеры, способные к ионизации или неионогенные. В качестве примера неорганического флокулянта можно назвать коллоидную кремниевую кислоту. Ее с успехом используют для очистки окрашенных сточных вод, удаления эмульсий масел и нефтепродуктов. Коллоидные частицы кремниевой кислоты представляют собой плотные частицы или

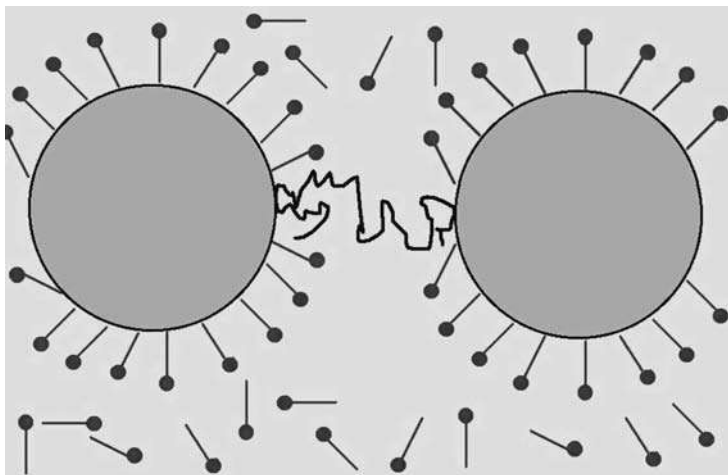


Рис. 7.26

Схема флокуляции частиц с адсорбционным слоем ПАВ
полимерной молекулой

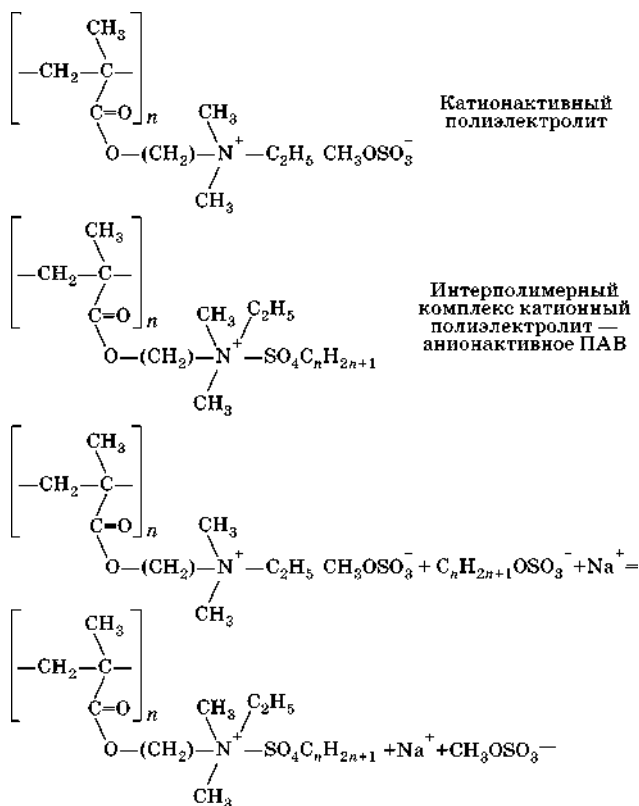


Схема 1
Схема образования интерполимерного комплекса:
полиэлектролит (ПЭЛ) — ПАВ

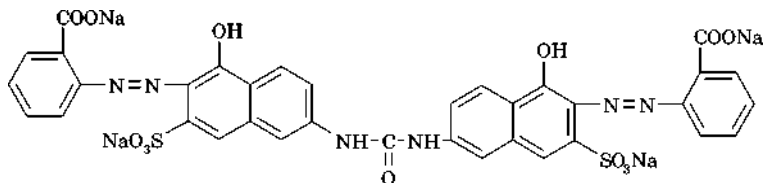


Схема 2
Схема молекулы красителя прямого бордо светопрочного

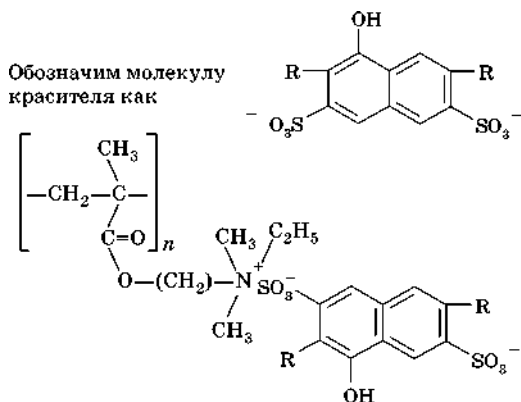


Схема 3
Схема интерполимерного комплекса
катионный полимер — анионный краситель
(одна молекула красителя — одна ионная группа полимера)

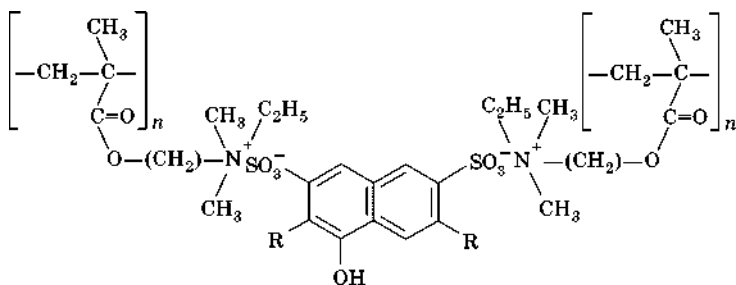


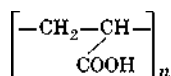
Схема 4
Схема интерполимерного комплекса
катионный полимер — анионный краситель
(одна молекула красителя — две ионных группы полимера)

разветвленные цепочки и кольца тетраэдров SiO_2 , на поверхности которых имеются силанольные группы $=\text{SiOH}$. Диссоциация силанольных групп сообщает поверхности частиц отрицательный заряд. Взаимодействие кремниевой кислоты с положительно заряженными частицами способствует флокуляции загрязнений, протекающей по механизму гетерокоагуляции.

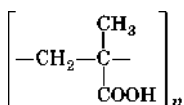
Синтетические полиэлектролиты-флокулянты делятся на:

1) анионактивные полиэлектролиты:

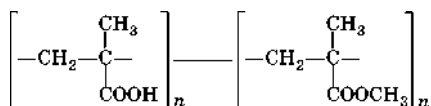
- полиакриловая кислота;



- полиметакриловая кислота;

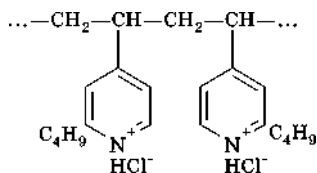


- сополимер метакриловой кислоты с метилметакрилатом;

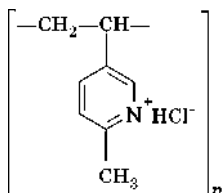


2) катионактивные полиэлектролиты:

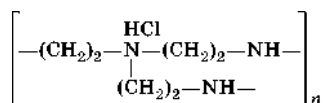
- гидрохлорид поли-N-бутил-винилпиридиния;



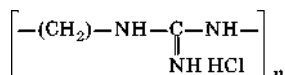
- гидрохлорид поливинилпиридина;



- полиэтиленимин гидрохлорид;

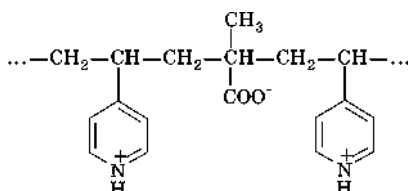


- полигексаметиленгуанидин гидрохлорид (метацид);



3) амфотерные полиэлектролиты:

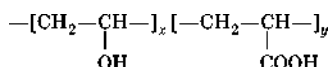
- сополимер винилпиридина и метакриловой кислоты.



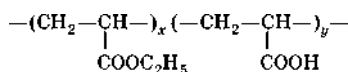
Синтетические полимеры-флокулянты в свою очередь делятся на:

1) анионактивные в щелочной среде:

- поливиниловый спирт;

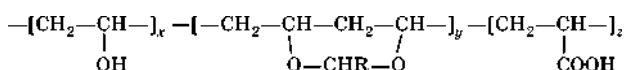


- эмукрил М;

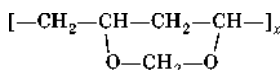


2) нейтральные:

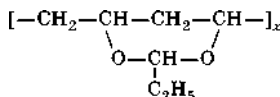
- ацеталь;



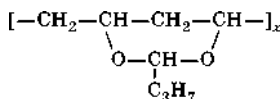
- формаль;



- этилаль;

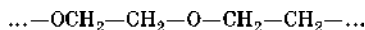


- бутираль;



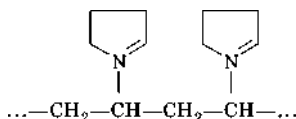
3) неионогенные:

- полиэтилен-гликоль;



4) катионактивные:

- поливинил-пирролидон.



Активную кремниевую кислоту готовят непосредственно перед использованием. Для этого берут 1,5% -ный (в пересчете на SiO_2) раствор силиката натрия при 80–85% -ной степени нейтрализации щелочности кислотой или кислой солью. После смешивания реагентов золь некоторое время вызревает, затем его разбавляют водой до концентрации SiO_2 менее 1%. Этот золь и используют для очистки воды от загрязняющих примесей.

Полимерные флокулянты могут быть анионными, катионными, амфотерными или неионогенными. Наиболее часто используют флокулянты, имеющие анионные группы —COOH , $\text{—SO}_3\text{H}$, —PO(OH)_2 и катионные —NH_2 , =NH ,

=NOH и др. Если в макромолекулах присутствуют как анионные, так и катионные группы, то заряд макромолекул будет зависеть от pH среды. Это амфотерные флокулянты.

В качестве полимерных органических флокулянтов для очистки сточных вод текстильных предприятий наибольшее применение нашли синтетические полимеры: полиакриламид (ПАА), который в нейтральной, слабокислой и слабощелочной средах проявляет себя как неионный полимер; неионный полимер полиэтиленоксид; анионные полимеры — натриевые соли сополимеров малеинового ангидрида с винильными мономерами, например со стиролом (стиромаль) или винилацетатом; гидролизированный полиакриламид (ГПАА); катионные полимеры — четвертичные аммониевые соли на основе поливинилтолуола (ВА-2, ВПК-101); полиэтиленимин и др.

Флокулянты на основе натуральных полимеров, например производные крахмала, декстрин, карбоксиметилцеллюлоза и др., употребляются в меньшем количестве, так как их свойства труднее поддаются регулированию, чем свойства синтетических полимеров, которые можно изменить путем варьирования молекулярной массы, пространственной структуры и заряда молекул.

Флокуляция полимерами занимает одно из основных мест среди способов агрегирования дисперсных частиц в сточных водах. В процессе флокуляции в дополнение к контактам между частицами (коагулирующему действию) происходит адсорбция одной цепной молекулы полимера на различных частицах и их связывание в относительно рыхлый агрегат. Особенно необходима флокуляция в устойчивых системах, где коагуляция не происходит. Благодаря связыванию значительной части дисперсной фазы, в том числе коллоидно-дисперсной, и вовлечению в процессе флокуляции растворенных веществ количество сырого осадка увеличивается в 1,5 раза, осадок лучше уплотняется в результате перехода в него мелкодисперсных частиц, в осадке содержится на 10–15% больше органических веществ.

Вместе с тем следует учитывать, что флокулянты, добавленные даже в небольших количествах, могут не толь-

ко эффективно снижать агрегативную и, следовательно, седиментационную (кинетическую) устойчивость, но и при неправильном введении их в дисперсную систему или при превышении оптимальной концентрации повышать стабильность дисперсий, что может повлечь за собой затруднения в выделении дисперсной фазы из сточной воды.

Эффективность флокулирующего действия характеризуется тремя параметрами [12]:

1) минимальной концентрацией полимера c_{\min} , вызывающей максимальную флокуляцию;

2) величиной области концентраций, в которой происходит флокуляция;

3) энергией связи частиц во флокуле (потенциальным минимумом на кривой потенциальной энергии взаимодействия частиц).

Иногда флокулирующую способность полимера характеризуют параметром

$$\Phi = v/c_{\min},$$

где v — скорость осветления при седиментации сформированного осадка.

Хорошими флокулянтами считаются полимеры, удовлетворяющие всем трем параметрам. Флокулирующая способность полимера зависит от многих факторов: природы полимера, его молекулярной массы, величины и знака заряда полимерной молекулы, условий введения флокулянта в систему, природы и количества дисперсной фазы в системе, природы растворенных веществ и т. д. Например, на рисунке 7.27 показано изменение оптической плотности сточной воды, содержащей красителя, от концентрации флокулянта. Можно видеть, что наименьшая оптическая плотность соответствует определенной концентрации флокулянта при связывании наибольшего количества молекул красителя. При меньшем и большем количестве флокулянта, по отношению к оптимальному соотношению краситель-флокулянт, образуются растворимые в воде интерполимерные комплексы, которые не выделяются из очищаемой воды и переходят на следующую стадию очистки, например,

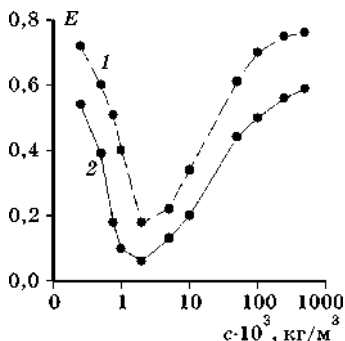


Рис. 7.27

Влияние концентрации флокулянта на образование комплекса с красителями:

образцы сточной воды: 1 — красильного отделения; 2 — смесь стоков красильного и отделочного производства.

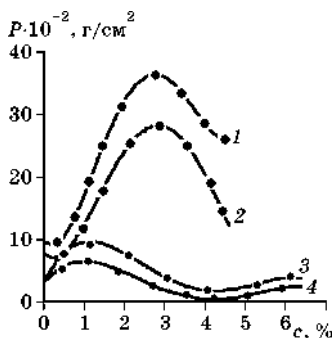


Рис. 7.28

Влияние концентрации флокулянта (ПВС) на прочность структуры бентонита:

объемная доля ф бентонита, %: 1 — 55; 2 — 50; 3 — 45; 4 — 40.

адсорбционную. Такая же экстремальная зависимость наблюдается и на зависимости прочности образующейся структуры осадка из частиц дисперсной фазы и молекул флокулянта, что видно из данных, приведенных на рисунке 7.28.

Считается, что наиболее эффективные флокулянты имеют линейные или слегка разветвленные макромолекулы с достаточно высокой молекулярной массой. Они должны легко растворяться в воде и хорошо адсорбироваться на поверхности частиц дисперсной фазы. Увеличение заряда макромолекул способствует разворачиванию полимерных клубков в растворах. Для эффективного флокулирующего действия необходима прочная связь концевых групп макромолекул с поверхностными группами дисперсной фазы, возникающая при образовании химических или водородных связей. Таким образом, влияние природы флокулянта на процесс выделения дисперсной фазы определяется прежде всего адсорбцией полимерных молекул на частицах загрязнений. Длина макромолекулы, адсорбированной концами цепи на различных частицах, должна быть больше расстояния, на котором проявляются силы отталкивания двойных электрических слоев.

Как известно [13], структура адсорбционного слоя полимерных молекул на границе «раствор — твердая дисперсная фаза» зависит от концентрации раствора полимера. В области разбавленных и концентрированных растворов полимеры стабилизируют дисперсии. Флокулирующее действие проявляется в растворах с умеренной концентрацией. По мере повышения концентрации раствора полимера дисперсия из устойчивого состояния переходит в астабилизированное (флокуляция), а затем ее состояние вновь становится устойчивым (рис. 7.29). Величина области концентраций флокулянтов — зон устойчивости и флокуляции — зависит от многих факторов: химической природы флокулянтов и конформации их макромолекул в растворах; концентрации и природы дисперсной фазы, наличия или отсутствия электролитов, красителей, ПАВ, ТВВ и других веществ.

На рисунке 7.30 показана зависимость фактора замедления коагуляции дисперсии гидроксида железа (III) от концентрации флокулянта — карбоксиметилцеллюлозы [12].

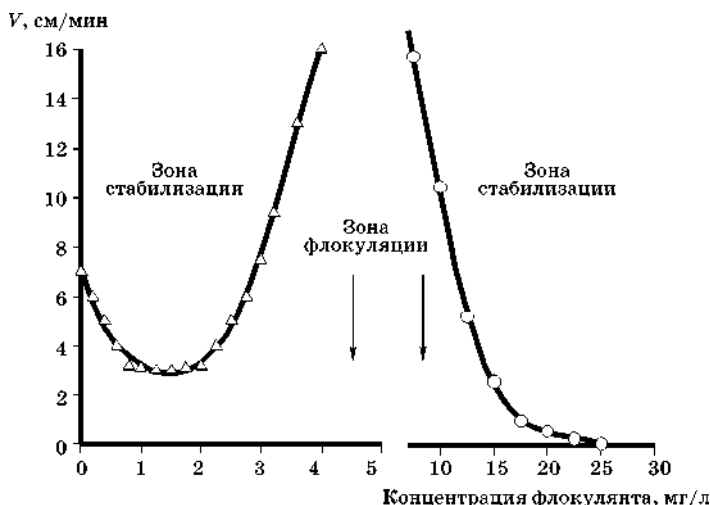


Рис. 7.29

Схема чередования зон устойчивости и флокуляции:

V — скорость коагуляции в присутствии электролита.

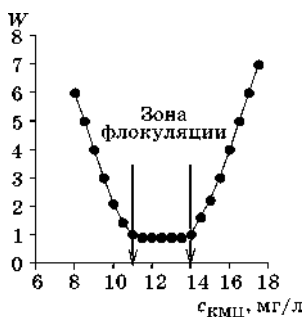


Рис. 7.30
Влияние флокулянта (КМЦ-82/327) на фактор замедления (W) коагуляции гидроксида железа (III)

Аналогичные, но имеющие максимум зависимости наблюдают для скорости осаждения, объема осадков, скорости фильтрации дисперсий в присутствии флокулянтов.

Эффективность флокуляции зависит и от концентрации дисперсной фазы. Это объясняется в первую очередь механизмом формирования адсорбционных слоев, который определяется соотношением масс твердой фазы и флокулянта.

На рисунке 7.31 приведена схема формирования адсорбционных слоев полимера на поверхности частиц дисперсной фазы, вызывающих повышение (стабилизация) (рис. 7.31а, в) или снижение (флокуляция) (рис. 7.31б) устойчивости дисперсной фазы. Использование флокулянтов позволяет ускорить выделение дисперсной фазы и увеличить количество осадка в результате связывания тонкодисперсной фракции диспергированных загрязнений.

Оптимальным для флокуляции будет такое соотношение масс дисперсной фазы и флокулянта, при котором степень закрытия поверхности θ адсорбционным слоем и доля открытой поверхности $(1 - \theta)$ будут одинаковыми, т. е. $\theta = (1 - \theta) = 0,5$.

Именно при этом условии наиболее велика вероятность адсорбции одного конца макромолекулы на одной частице, а другого — на другой (рис. 7.31б).

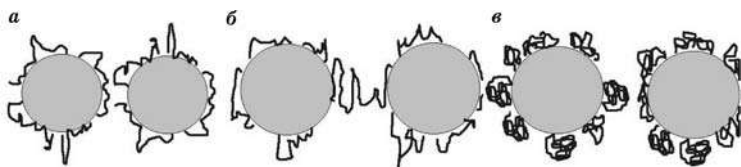


Рис. 7.31
Схемы строения адсорбционных слоев полимера

Флокулирующее действие оказывается зависящим от порядка введения флокулянта в дисперсную систему. Для повышения флокулирующего действия используют способ «двойной добавки», при котором флокулянт вводится в сточную воду порциями таким образом, чтобы можно было смешивать равные объемы дисперсных систем, в одной из которых частицы адсорбировали флокулянт, а в другую флокулянт не вводили. Этот способ позволяет получить максимальный флокулирующий эффект. Эффективность флокуляции зависит также от продолжительности и интенсивности перемешивания после введения в дисперсную фазу полимера — флокулянта. Интенсивное и длительное перемешивание может разрушить флокулы, а слабое и кратковременное способствует адсорбции полимерных молекул и улучшает флокуляцию.

Введение электролитов обычно повышает флокуляцию, причем в результате их добавки может даже снизиться количество флокулянта, необходимого для выделения дисперсной фазы. Одновременно с этим происходит расширение зоны флокуляции.

Изменение потенциала поверхности частиц электролитами способно вызвать флокуляцию и при низкой степени заполнения адсорбционного слоя полимеров на поверхности частиц. В этом случае к процессу флокуляции можно применять обычные представления о коагуляции дисперсий, так как между частицами не происходит образования мостичных связей, но они фиксируются на расстояниях, соответствующих положению минимума на потенциальных кривых энергии взаимодействия частиц.

Особенно заметно это проявляется в полидисперсных системах, имеющих частицы с различным потенциалом поверхности. Вторичный минимум потенциальной энергии находится на расстоянии от поверхности частиц, превышающем длину молекул флокулянта. В этом случае наличие большого количества связанной воды и возможность пептизации (редиспергирования) осадков при интенсивных механических воздействиях, затрудняет фильтрацию осадка для уменьшения его объема.

Использование флокулянтов, например полиакриламида, совместно с коагулянтами для удаления из сточных вод растворенных красителей и ПАВ позволяет почти на 50% повысить эффективность очистки. Это связано с тем, что адсорбированный на незащищенной поверхности частиц флокулянт может образовывать с растворенными молекулами загрязняющих веществ соединения и комплексы «полимер — ПАВ», «полимер — краситель» или смешанные ассоциаты (мицеллы). Это способствует включению растворенных красителей и ПАВ в осадок. Схемы образования таких ассоциатов были приведены выше.

Количество флокулянтов, вводимых для очистки сточных вод совместно с коагулянтами, составляет 0,1–1% массы твердой фазы.

Применение коагулянтов и флокулянтов все же не позволяет полностью удалить красители и ТВВ из сточных вод. Оставшееся количество загрязнений иногда в несколько раз или даже на 1–2 порядка больше, чем допускается к сбросу в биохимические очистные сооружения или открытые водоемы. Кроме того, применение коагулянтов приводит к образованию большого количества оводненного хлопьевидного осадка, компонентами которого являются продукты гидролиза химических реагентов и загрязнения. Осадок содержит большое количество свободной и связанной в различных формах воды. С целью снижения расхода химических реагентов для очистки сточных вод образовавшийся осадок подвергают регенерации для выделения солей алюминия и железа путем обработки кислотами и щелочами, а для снижения загрязненности регенерированного раствора коагулянта органическими примесями (красителями или ПАВ) в шлам при обработке добавляют высокоадсорбционно-активные глинистые минералы. Объем такого осадка может быть сокращен на 15–18%. Обычно его складывают в специально отведенных для этого местах.

Все эти отрицательные характеристики реагентного способа коагуляции загрязнений из сточных вод заставляет искать иные способы удаления красителей, поверхностно-активных и текстильно-вспомогательных веществ.

ГЛАВА ВОСЬМАЯ

БИОСОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД

Стремление интенсифицировать процессы биохимической и адсорбционной очистки сточной воды от ПАВ привело к созданию биосорбционного метода [15], когда активная биохимическая пленка формируется на поверхности адсорбентов. Такой подход позволяет проводить регенерацию адсорбента в процессе биохимического разрушения адсорбированного загрязняющего вещества.

Проведенные Н. И. Миташовой исследования [16] показали, что механизм биоразрушения при формировании биопленки на поверхности адсорбента не отличается принципиально от биоразрушения в объеме очищаемой воды при использовании активного ила, хотя есть и некоторые различия. Результаты этого исследования приведены на рисунке 8.1. Полученная зависимость проходит через максимум так же, как и наблюдавшиеся Бочаровым зависимости биохимического разрушения ПАВ неадаптированным илом, результаты которых приведены на рисунке 2.3. Но формиро-

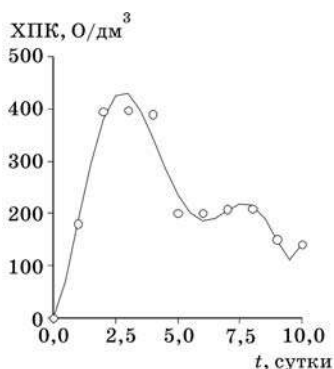


Рис. 8.1
Влияние продолжительности
процесса на ХПК модельного
раствора при очистке его
в биосорбере

вание биопленки на поверхности адсорбента вносит изменения в характер зависимости — после разрушения адсорбированного ПАВ наступает новое равновесное состояние, когда скорость адсорбционного процесса будет снижена по сравнению с исходной, так как концентрация ПАВ в растворе уменьшилась. Новое равновесное состояние проявляется на кривой в форме ступени.

Значительный вклад в развитие биосорбционного метода очистки сточной воды внесла Н. А. Клименко [17].

Использование адсорбционных процессов для глубокого извлечения органических веществ, в том числе и ПАВ, из сточных вод — один из наиболее перспективных методов. Основная проблема широкого использования адсорбционных процессов заключается в невозможности повышения эффективности процесса и снижения его стоимости. Но это может быть достигнуто, как показала Н. А. Клименко [17], совместным использованием процессов адсорбции и биодеструкции адсорбированных соединений, что изначально предполагает возможность реализации синергетического эффекта от объединения этих процессов.

Это может быть достигнуто:

1) постоянной самопроизвольной биорегенерацией (АУ) вследствие биодеструкции адсорбата и освобождения активных центров;

2) повышением эффективности биодеструкции вследствие концентрирования субстрата на поверхности АУ;

3) усреднением условий доступа субстрата для метаболизма, что исключает пиковые экстремальные нагрузки на микроорганизмы.

Механизм физико-химических процессов, влияющих на эффективность биосорбции (или биофильтрования) до настоящего времени достаточно не исследован.

Н. А. Клименко [17] была выяснена роль физико-химических факторов при совместном протекании во времени и пространстве коллоидно-химических и биологических процессов на поверхности АУ и определены факторы, позволяющие целенаправленно влиять на повышение эффективности процесса.

В качестве рабочей гипотезы Н. А. Клименко предположила, что движущей силой процесса биофильтрации (или биосорбции) являются обратный концентрационный градиент и разница в свободной энергии адсорбции Гиббса между молекулами адсорбата из раствора ($-\Delta G_a^0$) и измененными молекулами внутри пористого пространства АУ ($-\Delta G_{\text{mod}}^0$).

В качестве объектов исследования в работах Н. А. Клименко были использованы: анионное ПАВ, оксиэтилированный нонилфенол и фенол. На АУ перед использованием были иммобилизованы микроорганизмы рода *Pseudomonas*. Для оценки вклада биологической составляющей в общую эффективность процесса биосорбции было использовано сравнение величины равновесной и динамической адсорбции. Известно [18], что равновесие адсорбции достигается в статических условиях и всегда выше (или в крайнем случае равно, при условии мгновенного достижения равновесия) динамической. На динамическую адсорбцию влияют кинетические и динамические факторы. В качестве критерия способности к адсорбции загрязняющих веществ (ПАВ) было предложено изменение стандартной свободной энергии Гиббса ($-\Delta G_a^0$) адсорбции.

Вклад биологической компоненты в общую эффективность биосорбционного процесса виден из данных, представленных в таблице 8.1.

Чем выше изменение свободной энергии Гиббса, тем ниже вклад биологического окисления в биосорбционный

Таблица 8.1

Сравнение равновесной (РАЕ) и динамической (ДАЕ) адсорбционной емкости активированного угля с нативной (НАУ) и специально иммобилизованной (БАУ) биопленкой

Адсорбат	$-\Delta G_a^0$, кДж/ моль	РАЕ, ммоль/г	ДАЕ, ммоль/г		(ДАЕ – РАЕ)/ РАЕ·100, %	
			НАУ	БАУ	НАУ	БАУ
Фенол	21	2	3,92	4,02	+96	+102
NPhEO*	45	0,62	1,11	—	+79	—
АБС**	49	0,85	1,13	0,98	+33	+16

Примечания. * Нонилфенолэтоксилат; ** алкилбензолсульфонат.

процесс. В других экспериментах это было подтверждено на примере биосорбции для таких ароматических соединений, как *o*-аминофенол > анилин > *o*-нитрофенол.

Н. А. Клименко предложила следующий механизм такой зависимости. Величина ($-\Delta G_a^0$) характеризует суммарную энергию, необходимую для удаления адсорбированной молекулы из адсорбционного слоя, отрыва от соседних адсорбированных молекул на неопределенное расстояние от поверхности и для увеличения числа степеней свободы движения молекулы при переходе из адсорбированной фазы в объемную. Чем меньше ($-\Delta G_a^0$), тем легче и чаще происходит ее переход из адсорбционной фазы в объемную и обратно. Другими словами, вещества с меньшим ($-\Delta G_a^0$) чаще диффундируют через биопленку и обратно, претерпевая, вероятно, при каждом переходе определенные структурные изменения вследствие биодеструкции. Это обстоятельство и обуславливает лучшую биорегенерацию АУ, т. е. увеличивает эффективность сорбции — биодеструкции вещества, что приводит к увеличению ресурса работы фильтра.

Схематическое представление о механизме протекания процесса биосорбции — биодеструкции органических веществ на активном угле показано на рисунке 8.2.

Таким образом, изменение свободной энергии адсорбции является одним из существенных факторов, влияющих на эффективность биосорбции. Влиять на эффективность процесса в этом направлении можно путем изменения ($-\Delta G_a^0$) адсорбата при его предварительном окислении перед биосорбцией. Это известный прием, основанный на том, что предварительное озонирование водных растворов органических веществ повышает в ряде случаев эффективность биосорбционных процессов вследствие трансформации органических соединений в форму более биodeградируемую.

При химическом окислении оксиэтилированных НПВ в зависимости от условий процесса может происходить как расщепление ароматического ядра, так и отщепление или деполимеризация этоксиэтильной цепи с образованием олигомеров с меньшим числом этиленгликолевых звеньев, эти-

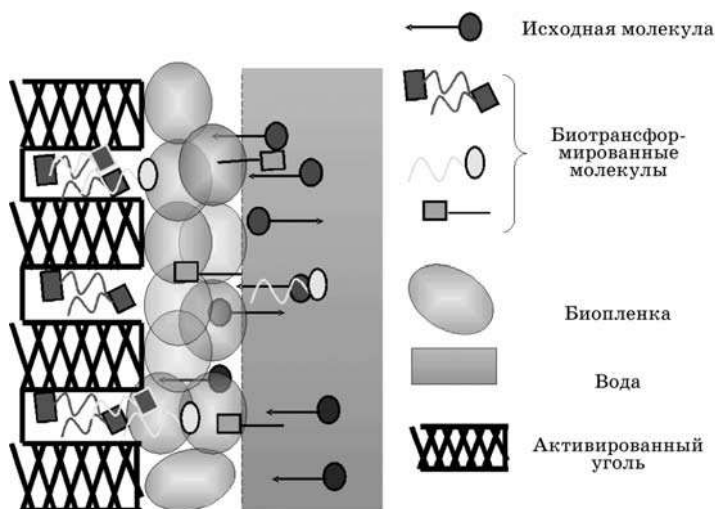


Рис. 8.2
Схема процесса биосорбции —
биодеструкции органических веществ на АУ

ленгликоля и других низкомолекулярных гликолей, спиртов, альдегидов, кетонов, алифатических карбоновых кислот, окси- и полиоксикарбоновых кислот, сложных эфиров, а также пероксида водорода и диоксида углерода.

Таким образом, как при биологической, так и при химической деструкции НПАВ возможно накопление продуктов, более токсичных, чем исходное вещество. Это может негативно отразиться на дальнейшей биологической деструкции метаболитов на АУ с иммобилизованной биопленкой. Известно, что лучше поддаются биохимической деструкции олигомеры нонилфенолэтоксилатов (NPhEO) с числом этоксильных групп (ЕО) большим 7 ($m_{EO} > 7$), а нонилфенол моно- и диэтоксилаты адсорбируются и накапливаются на активном иле или на иной твердой поверхности раздела фаз, не подвергаясь в основном биологической деструкции, и таким образом мешают дальнейшему протеканию биодеструкционных процессов на поверхности АУ, так как это уменьшает доступную для дальнейшей адсорбции органических соединений поверхность угля.

Продуктами окисления анионного ПАВ (АПАВ) — алкилбензолсульфоната (АБС) могут быть алкилфенолы, карбоксильные кислоты с алкильным радикалом от 1 до 9 звеньев, алкилфенолкарбоксилаты, формальдегид, ацетальдегид, глиоксаль и др.

При химическом окислении АБС озоном и УФ-излучением (O_3 /УФ) деструкция молекулы АПАВ сопровождается постепенным снижением интенсивности полосы поглощения при длине волны света 225 нм в УФ-спектрах, характерной для ароматического ядра. Анализ продуктов деструкции АБС после O_3 /УФ-обработки методом жидкостной хроматографии с ультрафиолетовой и флюоресцентной детекцией показал наличие в растворе широкого спектра органических веществ (формальдегид, ацетальдегид, пропиональдегид, акролеин, метилэтилкетон, *n*-бутиральдегид, 2-пентанон, метилизобутилкетон, валеральдегид, 2-гексанон, 4-гептанон, 3-гептанон, 2-гептанон, 5-метил-3-гептанон, циклогексанон, 3-октанон, гептаальдегид, 2-метилциклогексанон, 3-метилциклогексанон, 2-октанол, 2-нонанон, бензальдегид, ундеканол, тридецилальдегид, тетрадецилальдегид).

Большая часть перечисленных продуктов является низкомолекулярными гидрофильными веществами, которые не должны мешать протеканию биохимических процессов после окисления.

Таким образом, предварительное окисление может приводить и к негативному эффекту, что связано с рядом особенностей функционирования микроорганизмов (катаболическая регрессия, эффект диауксии, ингибирование или регрессия соответствующего фермента и т. п.). Поэтому важно найти такой объективный независимый фактор оценки рациональных условий предварительного окисления органических веществ, который позволил бы быстро оценить необходимую степень окисления. Н. А. Клименко предложила в качестве такого фактора использовать величину $(-\Delta G_a^0)$. Это предположение было проверено на примере биофильтрации растворов анионного и неионогенного ПАВ через БАУ, после обработки растворов

озоном и ультрафиолетовым облучением, результаты которого приведены в таблице 8.2.

Из приведенных данных следует, что предварительная химическая деструкция путем озонирования снижает величину ($-\Delta G_a^0$) от 38 до 27 кДж/моль. В соответствии с этим возрастает эффективность работы фильтра с БАУ в $\sim 1,5$ –2 раза.

Таблица 8.2

**Снижение концентрации АБС
после фотоокислительной обработки**

Снижение концентрации АБС после О ₃ /УФ-обработки, % (по А ₂₂₃)	($-\Delta G_a^0$, кДж/моль)
0	38,1
14	29,3
40	30,6
58	30,6
77	26,9

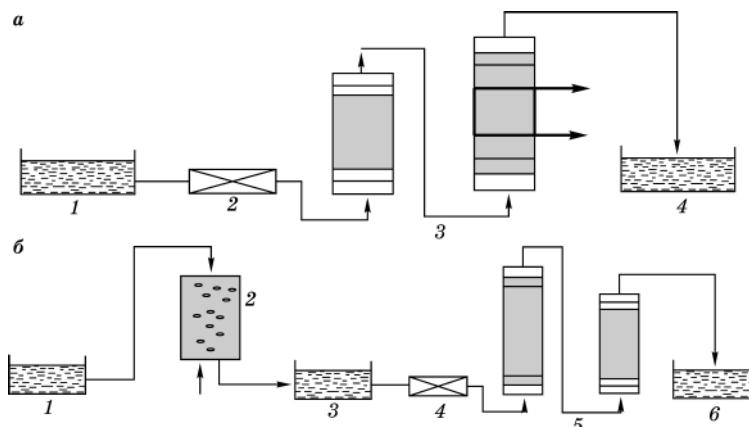


Рис. 8.3

Установки для исследования биофильтрации NPhEO через АУ:

а — без предварительной обработки исходного раствора: 1 — емкость сточной воды, 2 — насос, 3 — колонки с АУ, 4 — емкость с очищенной водой; *б* — с предварительным озонированием исходного раствора: 1 — емкость сточной воды, 2 — генератор озона, 3 — емкость для воды после озонирования, 4 — насос, 5 — колонки с АУ, 6 — емкость с очищенной водой.

Таблица 8.3

Величины изменения свободной энергии адсорбции Гиббса на АУ из растворов с различным содержанием гомологов и продуктов окисления NPhEO

Раствор	$t_{\text{ф}}^*$, мин	$(-\Delta G_a^0)$, кДж/моль
Исходный NPhEO	—	26,98
После пропускания через АУ	20	15,90
Раствор после озонирования	—	29,89
После озонирования и пропускания через АУ	25	29,67
После озонирования и пропускания через АУ	35	33,19

Примечание. * $t_{\text{ф}}$ — время контакта раствора с АУ.

Совершенно иную картину можно наблюдать для неионогенного ПАВ — нонилфенолэтоксилата. На рисунке 8.3 представлены схемы установок для исследования биофильтрации нонилфенолэтоксилата (NPhEO) через активный уголь (АУ).

Сравнивая данные по эффективности биофильтрации растворов NPhEO без и с предварительным окислением при различных нагрузках по органическому веществу можем заключить, в случае очистки с озонированием объем раствора до проскока через адсорбционную колонку примерно в 2,3 раза меньше чем для очистки без озонирования сточной воды. Увеличение концентрации в фильтрате по ХПК происходит аналогично.

В таблице 8.3 приведены изменения свободной энергии адсорбции компонентов раствора NPhEO: в исходном растворе; после озонирования и после 25 и 35 мин контакта раствора с АУ.

Как видно из таблицы 8.3, после озонирования величина $(-\Delta G_a^0)$ возрастает на ~3 кДж/моль, а после 35 мин контакта еще на 3 кДж/моль. В системе без озонирования после 20 мин контакта $(-\Delta G_a^0)$ падает. В соответствии с этим и изменяется ход кривых динамического фильтрования растворов NPhEO. Наблюдаемые явления обусловлены изменением количественного и качественного состава гомологов NPhEO после озонирования и фильтрования

через АУ. Известно, что наибольшей биорезистентностью обладают гомологи НПАВ с наименьшим содержанием этоксильных групп и наоборот.

Изменения гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ) в сторону большей гидрофобности повышает ($-\Delta G_a^0$), что и сказывается на снижении эффективности биофильтрации. Было проанализировано изменение качественного и количественного состава гомологов НПАВ после озонирования и биофильтрации методом тонкослойной хроматографии в процессах очистки с озонированием и без него.

При очистке без озонирования по мере фильтрования наблюдается уменьшение в растворе гомологов с низкой степенью оксиэтилирования, что соответственно отражается на величине ($-\Delta G_a^0$) и эффективности биосорбции. В растворах после озонирования при фильтровании наблюдалось увеличение содержания гомологов с $m < 6$ и соответственно увеличение ($-\Delta G_a^0$).

В таблице 8.4 представлены данные по изменению количественного соотношения содержания различных гомологов после озонирования и биофильтрации. Как видно из этой таблицы, озонирование повышает содержание гомологов с низким m_{EO} на 20%, а после контакта с АУ 35 мин еще на 26%. Это отражается на величине ($-\Delta G_a^0$) и

Таблица 8.4

Оценка уровня токсичности растворов NPhEO по ЕС₅₀ и ($-\Delta G_a^0$) на разных этапах очистки воды

Раствор	ЕС ₅₀		($-\Delta G_a^0$), кДж/ моль
	по NPhEO, мг/дм ³	по ХПК, мгО ₂ /дм ³	
Исходный (C _{NPhEO} — 50,0 мг/дм ³ ; ХПК — 137 мгО ₂ /дм ³)	3,4	2,7	27,0
После озонирования (C _{NPhEO} — 27,5 мг/дм ³ ; ХПК — 106 мгО ₂ /дм ³)	53,0	41,3	29,9
После биофильтрации на АУ, 25 мин контакта (C _{NPhEO} — 27 мг/дм ³ ; ХПК — 73 мгО ₂ /дм ³)	6,6	6,2	29,7
После биофильтрации на АУ, 35 мин контакта (C _{NPhEO} — 17,5 мг/дм ³ ; ХПК — 51 мгО ₂ /дм ³)	19,4	12,8	33,2

соответственно на эффективности биофильтрации. Таким образом, контроль изменения ($-\Delta G_a^0$) продуктов деструкции органических веществ после окисления позволит прогнозировать рациональный режим их окисления перед последующим фильтрованием через АУ.

Изучение токсичности растворов ПАВ после их химической и биологической деструкции и сопоставление этих данных с определенным критерием оценки эффективности биосорбционного процесса показало, что в результате окислительной деструкции молекул ПАВ образуются фрагменты молекул, обладающие токсичными свойствами. Ранее такие же результаты наблюдала Н. И. Миташова при анализе сточной воды, очищенной электрохимическим методом. Сведения о наличии корреляции между показателями токсичности растворов ПАВ на разных этапах их обработки и термодинамическими характеристиками адсорбируемости образующихся соединений в литературе отсутствуют.

Токсичность растворов NPhEO оценивали по интенсивности активированной хемилюминесценции (ХЛ) с использованием бактерий *Daphnia magna*, которых содержали в соответствии с условиями международного стандарта (ISO 6341-82).

Оценку токсичности АБС проводили путем измерения интенсивности биолюминесценции бактерий *Vibrio fischeri* F1 (IMB B-7070). Культивирование бактерий и их подготовку для анализа проводили согласно методике, изложенной в [17].

Уровень биолюминесценции бактерий в 2,5% -ном растворе хлорида натрия в присутствии соответствующего буферного раствора принимали за 100%. Уровень токсичности представляли в виде концентрации ПАВ, которая вызывает 50% снижение интенсивности ХЛ по отношению к контрольному — ЕС₅₀ (эффективная концентрация гибели половины бактерий).

Токсичность растворов NPhEO до и после озонирования, а также из разных частей установки при биофильтрации на БАУ методом активированной ХЛ с использо-

ванием бактерий *Daphnia magna* приведены в таблице. Там же приведены величины изменения свободной энергии адсорбции Гиббса ($-\Delta G_a^0$) из тех же растворов на АУ. Как видно из таблицы 8.4, наиболее токсичным по величине EC_{50} является исходный раствор NPhEO, а наименьшее — раствор после озонирования. После биофильтрации на АУ в стационарном режиме (когда изменения концентрации на выходе из адсорбционной колонки незначительные и общая эффективность биофильтрации остается приблизительно на одном уровне) при продолжительности контакта раствора с АУ 25 мин наблюдается значительное повышение токсичности по сравнению с озонированным раствором. Токсичность снова снижается при времени контакта раствора с АУ, равном 35 мин.

Исходя из этого, можно было ожидать повышения эффективности биофильтрации на АУ после озонирования в целом и ее снижения в той части сорбционной системы, которая соответствует продолжительности контакта с раствором 25 мин, а также некоторого повышения эффективности биофильтрации в той части биосорбера, которая соответствует продолжительности контакта 35 мин. Однако данные эксперимента показали другое, а именно: эффективность биофильтрации на АУ после озонирования в целом уменьшается в 2,3 раза, а эффективность биофильтрации на АУ при 35 мин контакта ниже, чем при 25 мин контакта.

Таким образом, на первый взгляд, влияние уровня токсичности и ($-\Delta G_a^0$) растворов NPhEO на процессы биофильтрации на АУ имеет противоположный характер. Для анализа причин такого расхождения необходимо вернуться к более детальному рассмотрению изменения качественного и количественного составов продуктов озонирования и биодеструкции НП АВ. В таблице 8.5 приведены данные изменения составов указанных продуктов химической и биологической деструкции NPhEO, полученные методом тонкослойной хроматографии, определения содержания органических соединений в смеси по интегральному показателю ХПК и оценку содержания NPhEO спектрофотометрическим методом.

Таблица 8.5

**Характеристика состава растворов NPhEO
на разных стадиях их обработки**

Раствор	Характеристика качественного состава растворов NPhEO	ХПК, мгО ₂ /дм ³	Концен- трация С _{NPhEO} , мг/дм ³
Исходный	Гомологи NPhEO с m_{EO} 1–13, преобладающее присутствие гомологов с m_{EO} 6–9	137,0	50,0
После озонирования	Содержание гомологов с m_{EO} 3–5 увеличивается; с m_{EO} 6 — уменьшается	106,0	27,5
После био- фильтрования на АУ (25 мин контакта)	Содержание гомологов с m_{EO} 6–11 уменьшается; в достаточном количестве присутствуют гомологи с m_{EO} 3–5	73,0	27,0
После био- фильтрования на АУ (35 мин контакта)	Гомологов с m_{EO} 6–13 очень мало, в достаточном количестве присутствуют гомологи с m_{EO} 4–5	51,0	17,5

Как видно из таблицы 8.5, озонирование приводит к уменьшению ХПК и C_{NPhEO} соответственно в 1,3 и 1,8 раз, поэтому резкое увеличение величины EC_{50} логично. Однако, дальнейшее уменьшение ХПК и C_{NPhEO} в процессе биофильтрования через БАУ приводит к увеличению токсичности растворов. Такое расхождение обусловлено, скорее всего, спецификой определения активированной ХЛ в культуральной среде бактерий. В работе [16] показано, что наличие в среде инкубации бактерий пероксида водорода, даже в малых концентрациях, снижает уровень ХЛ.

Было установлено, что концентрация пероксида водорода в растворе NPhEO после обработки О₃ или О₃/УФ может достигать 6,5 мг/дм³, а в среднем составляет 2–3 мг/дм³, что очень существенно влияет на уровень ХЛ. С другой стороны, было установлено, что при фильтровании растворов с пероксидом водорода при скорости не более 2 м³/(м²·ч) и высоте слоя загрузки АУ 10–15 см практически весь пероксид водорода в фильтруемом растворе разлагается. Таким образом, влияние пероксида водорода на уровень ХЛ может проявляться только в растворе непосредственно после озонирования, но не после фильтрования

через слой БАУ. Поэтому именно в растворе после озонирования наблюдается наибольшее значение EC_{50} , т. е. наименьшая токсичность, что может быть обусловлено наличием в воде после озонирования пероксидных соединений.

Таким образом, можно заключить, что метод активированной ХЛ достаточно четко характеризует снижение токсичности растворов оксиэтилированных алкилфенолов в процессе их биофильтрования через БАУ, но для получения корректных данных при определении токсичности следует извлекать имеющийся в растворе после озонирования пероксид водорода, например путем фильтрования раствора через небольшой (10–15 см) слой АУ. Правомерность такого допущения о влиянии пероксида водорода на снижение уровня активированной ХЛ и, соответственно, уровня токсичности подтверждается данными относительно изменения уровня токсичности по биолюминесценции *Vibrio fischeri* F1 в частично окисленных растворах NPhEO, когда присутствие пероксида водорода, который образуется при обработке озоном, не влияет на уровень биолюминесценции. Было показано, что при тестировании исходного раствора NPhEO в нейтральной среде (рН 7) уменьшение интенсивности биолюминесценции *Vibrio fischeri* F1 составляло ~28%. Частичное окисление NPhEO озоном или $O_3/УФ$ в слабокислой среде (рН ~ 6) до остаточной концентрации ПАВ 20–30 мг/дм³, независимо от режима обработки, слабо влияло на уровень биолюминесценции в отличие от данных по активированной ХЛ, где токсичность снижалась в 10–20 раз.

Если судить по EC_{50} , уровень токсичности растворов NPhEO снижается после биофильтрования растворов через слой БАУ в соответствии с уменьшением аналитической концентрации NPhEO и ХПК, что логично. Однако изменение величины $(-\Delta G_a^0)$ имеет противоположный характер, так как обусловлено другими факторами. Величина аналитической концентрации при оценке $(-\Delta G_a^0)$ не имеет значения, потому что стандартными условиями ее определения является состояние бесконечного разбавления. Главный фактор, который влияет на $(-\Delta G_a^0)$, —

величина растворимости органического соединения, т. е. степень его гидрофобности. При озонировании и дальнейшем фильтровании растворов через слой БАУ содержание гомологов с разной степенью оксиэтилирования существенно изменяется после каждой стадии очистки.

Из приведенных данных можно сделать вывод, что на эффективность биофильтрования на БАУ больше влияет способность органических веществ адсорбироваться на поверхности АУ, которая характеризуется величиной ($-\Delta G_a^0$) и влияет на продолжительность нахождения адсорбированной молекулы на поверхности, а также на скорость ее диффузии через иммобилизованную биопленку.

В случае ионного ПАВ — алкилбензолсульфоната натрия при озонировании образуются, как показано выше, продукты деструкции с меньшей молекулярной массой и более гидрофильные, чем исходные вещества. Энергия адсорбции таких веществ меньше, чем энергия адсорбции исходного ПАВ.

При степени деструкции АБС вследствие фотоокисления на 14–58% величина ($-\Delta G_a^0$) снижается на ~8 кДж/моль. Это коррелирует с данными по изменению уровня биolumинесценции при разных степенях деструкции АПАВ, и при степени деструкции > 61% наблюдается некоторое снижение уровня биolumинесценции (т. е. возрастание токсичности) в окисленном растворе, но достаточно незначительное по сравнению с исходным раствором. Таким образом, в целом $O_3/УФ$ обработка растворов АБС приводит к уменьшению токсичности. Эффективность действия биологически активного угля в 1,5–2 раза выше в растворах АБС после $O_3/УФ$ обработки по сравнению с раствором без такой обработки. При этом после фильтрования частично окисленных растворов через слой биологически активного угля даже при снижении уровня биolumинесценции до 53,5% после $O_3/УФ$ окисления их токсичность полностью исчезала после контакта с БАУ. Из этого можно сделать вывод, что влияние токсичных продуктов, которые образуются вследствие глубокой окислительной деструкции АБС, нивелируется прочими факторами, которые поло-

жительно влияют на эффективность биофильтрации на АУ. Как показано в [17], одним из таких факторов является кинетика адсорбции продуктов деструкции АБС — чем выше степень деструкции ПАВ, тем более интенсивно протекают массообменные процессы.

Таким образом, анализ приведенных данных показывает, что для оценки эффективности протекания биодеструктивных процессов на поверхности биологически активного угля более целесообразно использовать изменение свободной энергии адсорбции Гиббса ($-\Delta G_a^0$), позволяющее оценить изменение ГЛБ смеси органических веществ в процессах их деструкции.

Такой подход подтверждается данными других исследователей, которые показали, что эффективность биорегенерации АУ зависит от степени обратимости адсорбции. А именно величина ($-\Delta G_a^0$) и является мерой обратимости адсорбции, так как физическая адсорбция обратима и имеет намного меньшее значение ($-\Delta G_a^0$) по сравнению с хемосорбцией или активированной сорбцией, которые необратимы. Степень необратимости при преимущественно физической адсорбции на активном угле определяется наличием на поверхности АУ полярных групп с более высокой энергией адсорбции, чем ван-дер-ваальсовское взаимодействие. Величина ($-\Delta G_a^0$) определяет избирательность адсорбции органических веществ из их смеси в воде и предпочтительное концентрирование в адсорбционном слое соединений с более высоким значением ($-\Delta G_a^0$). Накопление в адсорбенте веществ более гидрофобного характера тормозит процессы биодеструкции в адсорбционном слое.

Другим правомочным выводом из исследований Н. А. Клименко является, вероятно, заключение о целесообразности предварительного удаления пероксида водорода из раствора перед определением его токсичности методом измерения активированной хемилюминесценции с использованием *Daphnia magna*. Это позволит избежать получения заниженных данных по величине ЕС₅₀ в растворах после озонирования.



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бочаров, В. В.* Коллоидно-химические и санитарно-гигиенические характеристики ПАВ // Поверхностно-активные вещества и сырье для их производства. — М., 1989.
2. *Лесков, Ю. М.* Отраслевой сборник методик проведения химического анализа веществ, применяемых в легкой промышленности, содержащихся в сточных водах / Ю. М. Лесков [и др.]. — М., 1988.
3. *Пугачев, Е. А.* Методы и средства защиты окружающей среды в легкой промышленности. — М., 1988.
4. *Кирсанов, А. Г.* Охрана окружающей среды на предприятиях бытового обслуживания / А. Г. Кирсанов, Н. И. Митапова. — М., 1987.
5. *Неволин, Ф. В.* Химия и технология синтетических моющих средств. — М., 1971.
6. *Гершеневич, А. И.* Биоразлагаемость поверхностно-активных веществ / А. И. Гершеневич, А. К. Михайлов // Состояние и перспективы производства синтетических моющих веществ. — М., 1975.
7. *Шенфельд, Н.* Поверхностно-активные вещества на основе оксида этилена. — М., 1983.
8. *Когановский, А. М.* Очистка и использование сточных вод в промышленном водоснабжении / А. М. Когановский, Н. А. Клименко, Т. М. Левченко [и др.]. — М., 1985.
9. *Дерягин, Б. В.* Поверхностные силы / Б. В. Дерягин, Н. В. Чураев, В. М. Муллер. — М., 1985.
10. *Сидаков, Т. А.* Сорбционная способность гидроксида железа (III) по отношению к некоторым классам красителей / Т. А. Сидаков [и др.] // Химия и химическая технология в бытовом обслуживании населения. — М., 1987.

11. *Сидаков, Т. А.* Сорбционная способность гидроксида алюминия по отношению к некоторым классам красителей / Т. А. Сидаков [и др.] // Химия и химическая технология в бытовом обслуживании населения. — М., 1987. — С. 61–67.
12. *Баран, А. А.* Полимерсодержащие дисперсные системы. — Киев, 1986. — С. 153–180.
13. *Липатов, Ю. С.* Адсорбция полимеров / Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева. — Киев, 1972.
14. *Серков, А. Т.* Производство вязкозных штапельных волокон. — М. : Химия, 1986. — 255 с.
15. *Швецов, В. Н.* Формирование биопленки на твердом носителе при очистке сточных вод в биосорберах / В. Н. Швецов, В. М. Власкин. — М. : ВНИИВОДГЕО, 1983.
16. *Морозова, С. Н.* Изучение возможности очистки сточных вод от красителей и ПАВ биосорбционным методом / М. М. Морозова, Т. Н. Хвостович, Л. В. Константинова [и др.] // В сб. Проблемы химической чистки и крашения одежды. — М. : ЦНИИБыт, 1987. — С. 59–63.
17. *Клименко, Н. А.* Оценка биodeградируемости ПАВ в процессах биофильтрации через активный уголь / Н. А. Клименко, Л. В. Невинная // В сб. Экологические проблемы производства и потребления поверхностно-активных веществ. — М. : МГТУ им. А. Н. Косыгина, 2007. — С. 38–40.
18. *Когановский, А. М.* Физико-химические основы извлечения поверхностно-активных веществ / А. М. Когановский, Н. А. Клименко. — Киев : Наукова думка, 1978. — 176 с.



ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	5
----------------	---

Глава первая

Основные характеристики (показатели качества) сточных вод	12
1.1. Взаимосвязь санитарно-гигиенических и коллоидно-химических свойств ПАВ	16
1.1.1. Предельно допустимая концентрация. Токсичность	16
1.1.2. Биологическая разлагаемость ПАВ и текстильно-вспомогательных веществ (ТВВ)	21

Глава вторая

Теоретические основы очистки сточных вод	26
2.1. Механическая очистка. Фильтрация	29
2.1.1. Теоретические основы фильтрации	32
2.1.2. Мембранные методы разделения	33
2.1.3. Модели селективной проницаемости мембран	43
2.2. Микробиологические процессы в очистке сточных вод	56
2.2.1. Процессы метаболизма	56
2.2.2. Вода и клеточный метаболизм	57
2.2.3. Вода — среда для жизни микроорганизмов	61
2.2.4. Питательные вещества	63
2.3. Загрязнение воды	66
2.3.1. Биологическое загрязнение воды	66
2.3.2. Оценка степени загрязнения воды органическими веществами	67

Глава третья

Микробиологические процессы	70
3.1. Ферменты	70
3.2. Ферментативные процессы	76
3.3. Круговорот азота	78
3.4. Круговорот серы	80
3.5. Бактериальное окисление железа и марганца	81
3.6. Бактерии, вызывающие коррозию и закупорку трубопроводов	82
3.7. Бактерии, очищающие сточные воды	83
3.7.1. Микрофлора и микрофауна активного ила	83
3.7.2. Вспухание активного ила	85
3.8. Биохимический метод очистки сточных вод текстильных предприятий	88
3.8.1. Рост бактериальной культуры	89
3.8.2. Аэробная обработка	91
3.8.3. Анаэробная обработка: сбраживание	98
3.8.4. Бактериальное окисление — восстановление	99
3.8.5. Математические модели биохимических реакторов	102
3.8.6. Идеальный реактор периодического действия	103
3.8.7. Идеальный проточный реактор с полным перемешиванием (ПРПП)	104
3.8.8. Кинетика сбалансированного роста	106
3.8.9. Модель кинетики клеточного роста в виде уравнения Моно для проточного реактора полного перемешивания	107

Глава четвертая

Седиментация (отстаивание)	114
4.1. Общие закономерности осаждения дисперсной фазы	114
4.2. Теоретические основы осаждения дисперсной фазы в центрифугах	118

Глава пятая

Коагуляция загрязнений (выделение тонкодисперсных и коллоидно-дисперсных загрязнений, красителей и ПАВ)	121
5.1. Теоретические основы электролитной коагуляции коллоидно-дисперсных загрязнений	121
5.1.1. Устойчивость коллоидных систем	121
5.1.2. Кинетическая устойчивость	122
5.1.3. Агрегативная устойчивость	123
5.1.4. Кинетика коагуляции	128

*Глава шестая***Теоретические основы образования**

частиц и капель новой фазы	132
6.1. Основные закономерности формирования новой фазы	132
6.2. Использование принципов фазового разделения для удаления загрязнений из сточных вод	140
6.2.1. Удаление неионогенных ПАВ из сточных вод производства вискозы	140
6.2.2. Удаление солей цинка из сточных вод производства вискозы	146

Глава седьмая

Адсорбционные методы очистки	148
7.1. Адсорбционная очистка газов	148
7.2. Мономолекулярная адсорбция	150
7.3. Полимолекулярная адсорбция	151
7.4. Адсорбция на пористых адсорбентах	152
7.4.1. Классификация пор	152
7.4.2. Микропористые адсорбенты	153
7.4.3. Мезопористые адсорбенты	154
7.5. Удаление сероуглерода из отходящего воздуха при производстве вискозы	155
7.6. Адсорбционная очистка сточной воды	157
7.6.1. Образование частиц гидроксидов для адсорбции загрязнений при химической очистке воды	157
7.6.2. Получение частиц гидроксидов электрокоагуляционным методом	159
7.6.3. Электрокоагуляционный метод очистки сточных вод	161
7.7. Теоретические основы адсорбции из растворов на твердых адсорбентах	172
7.7.1. Адсорбенты, применяемые при очистке сточных вод	172
7.7.2. Молекулярная адсорбция на пористых адсорбентах	181
7.7.3. Ионообменная адсорбция при глубокой очистке сточных вод	182
7.7.4. Термодинамика ионного обмена	191
7.7.5. Теоретические основы пенного разделения при очистке сточных вод	193
7.8. Флотация	202
7.9. Адсорбция красителей гидроксидами алюминия и железа. Гетерокоагуляция дисперсий красителей	205

7.10. Влияние различных факторов на удаление красителей при химической коагуляции	208
7.11. Влияние различных факторов на удаление ПАВ при коагуляции гидроксидов	214
7.12. Флокуляция. Образование малорастворимых комплексов. Интенсификация осаждения дисперсий	219

Глава восьмая

Биосорбционная очистка сточных вод	233
Список литературы	248

Виктор Анатольевич ВОЛКОВ

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Учебное пособие

Зав. редакцией химической
литературы *М. В. Макеева*
Ответственный редактор *С. В. Макаров*
Технический редактор *О. О. Николаева*
Подготовка иллюстраций *А. П. Маркова*
Верстка *М. И. Хетерели*
Выпускающие *Т. С. Симонова, Н. А. Крылова*

ЛР № 065466 от 21.10.97
Гигиенический сертификат 78.01.07.953.П.007216.04.10
от 21.04.2010 г., выдан ЦГСЭН в СПб

Издательство «ЛАНЬ»
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com
192029, Санкт-Петербург, Общественный пер., 5.
Тел./факс: (812) 412-29-35, 412-05-97, 412-92-72.
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

Подписано в печать 09.02.15.
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 84×108^{1/32}.
Печать офсетная. Усл. п. л. 13,44. Тираж 1000 экз.

Заказ № .

Отпечатано в полном соответствии
с качеством предоставленных диапозитивов
в ОАО «Издательско-полиграфическое предприятие «Правда Севера».
163002, г. Архангельск, пр. Новгородский, д. 32.
Тел./факс (8182) 64-14-54; www.iprps.ru