

Н.С. Серпокрылов Е.В. Вильсон
С.В. Гетманцев А.А. Марочкин

**ЭКОЛОГИЯ ОЧИСТКИ
СТОЧНЫХ ВОД
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ
МЕТОДАМИ**

**Н.С. Серпокрылов, Е.В. Вильсон,
С.В. Гетманцев, А.А. Марочкин**

**ЭКОЛОГИЯ
ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ
МЕТОДАМИ**



Издательство Ассоциации строительных вузов
Москва 2009

Рецензенты: академик Международной академии наук экологии, безопасности человека и природы, доктор технических наук, профессор кафедры промышленной экологии КФ МГТУ им. Н.Э. Баумана, заведующий кафедрой К5-КФ КФ МГТУ им. Н.Э.Баумана *Б.П. Садковский*; заведующий отделом восстановления рек и водоемов Российского научно-исследовательского института комплексного использования и охраны вод (РосНИИВХ) (г. Екатеринбург), доктор технических наук, профессор, Заслуженный эколог России *Понов А.Н.*

Н.С. Серпокрылов, Е.В. Вильсон, С.В. Гетманцев, А.А. Марочкин
Экология очистки сточных вод физико-химическими методами. – М.: Издательство Ассоциации строительных вузов, 2009. – 264 с.

ISBN 978-5-93093-645-2

Материалы научного издания отражают уровень современных представлений о механизмах и технологиях интенсификации очистки различных категорий сточных вод, а также практические примеры их реализации на действующих водоочистных объектах страны с применением новых отечественных коагулянтов и флокулянтов. Впервые рассмотрены ресурсно-экологический потенциал и эколого-экономические аспекты интенсификации физико-химической очистки сточных вод с позиций парникового эффекта.

Книга предназначена для специалистов водного хозяйства и экологов: научных работников, проектировщиков, эксплуатационных организаций при решении задач очистки сточных вод, а также студентам, аспирантам вузов.

ISBN 978-5-93093-645-2

© Издательство АСВ, 2009
© Н.С. Серпокрылов,
Е.В. Вильсон,
С.В. Гетманцев,
А.А. Марочкин, 2009

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
1. Антропогенная сукцессия в гидросфере	10
1.1. Химический состав водных объектов в естественных условиях	10
1.2. Влияние загрязняющих веществ антропогенного происхождения на химические процессы в водоемах.....	17
1.2.1. Типы сточных вод	18
1.2.2. Распределение загрязнений в гидросфере	22
1.2.3. Химизм включения загрязняющих веществ в природные циклы гидросферы.....	24
1.3. Условия выпуска сточных вод в водоемы	41
2. Формирование дисперсных систем	45
2.1. Классификация методов очистки сточных вод	45
2.2. Теоретические основы процесса растворения веществ в воде	55
3. Коллоидные системы и их основные свойства	59
3.1. Классификации коллоидных систем	59
3.2. Типичные коллоидные системы и их свойства	63
3.2.1. Свойства типичных коллоидных систем	63
3.2.2. Вязкость типичных коллоидных систем.....	69
3.2.3. Строение типичной коллоидной частицы.....	73
3.2.4. Агрегативная и кинетическая устойчивость коллоидных систем.....	83
3.3. Лиофильные коллоидные системы и их свойства.....	90
4. Теория и практика реагентной очистки сточных вод алюмосодержащими коагулянтами	97
4.1. Методы определения свойств и влияния продуктов гидролиза коагулянтов на коагуляцию.....	97
4.2. Теоретические аспекты рационального применения алюмосодержащих коагулянтов при коагулировании сточных вод	111
4.2.1. Теория коагулирования минеральных примесей коллоидной степени дисперсности.....	112
4.2.2. Теория коагулирования органических примесей коллоидной степени дисперсности.....	121
4.2.3. Коагулирование минеральных растворенных примесей (на примере фосфатов).....	129
4.3. Практика интенсификации очистки сточных вод коагуляцией.....	139
4.3.1. Исследования по интенсификации очистки хозяйственно-бытовых (городских) сточных вод	139
4.3.2. Исследования по интенсификации очистки сточных вод промпредприятий	156
4.3.3. Интенсификация очистки поверхностных сточных вод	183

4.4. Регрессионный анализ физико-химической очистки сточных вод (на примере очистки сточных вод малых населенных мест)	192
4.5. Выбор оптимального фильтрующего материала фильтров	197
4.6. Оптимизация режима и способа приготовления рабочего раствора коагулянта	204
4.6.1. Техника выбора оптимальной дозы коагулянта.....	204
4.6.2. Влияние солесодержания в воде, используемой для приготовления рабочего раствора коагулянта, на процесс коагуляции	205
4.6.3. Влияние механического диспергирования коагулянта «Аква-Аурат 30» на свойства его растворов	206
5. Эколого-экономические аспекты интенсификации физико-химической очистки ПСВ	214
5.1. Характеристика физико-химической очистки вод с позиций парникового эффекта.....	214
5.2. Ресурсно-экологический потенциал физико-химической очистки сточных вод.....	220
6. Коагулянты и флокулянты для очистки сточных вод	234
6.1. Неорганические коагулянты	235
6.2. Смешанные коагулянты	248
6.3. Флокулянты	250
6.4. Тенденции применения различных реагентов	251
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	253
ЛИТЕРАТУРА.....	255

ВВЕДЕНИЕ

Чтобы экономически равноправно войти во Всемирную торговую организацию и сохранить достойное место в мировом сообществе, перед Россией стоит задача удвоить валовой национальный продукт. Выполнение этой задачи требует сбалансированного развития социальной сферы и всех отраслей народного хозяйства, в том числе и водохозяйственного комплекса, включая и очистку вод. В водном хозяйстве в перспективе следует ожидать повышения объемов и качества используемых вод при снижении удельных норм водопотребления и переходе на маловодные технологии в промышленности.

Последние научно-технические форумы и выставки «Экватэк-2002, -2004, -2006», «Питьевые воды России» (2003 г.), «Вэйст Тэк-2003, -2005» и др. показали широкий выход зарубежных фирм на отечественный рынок водоочистных технологий. Причем эти технологии и оборудование, не обоснованные зачастую предварительными проработками для условий России, имеют широкую рекламу, сбыт, но не всегда их внешние признаки соответствуют заявляемому эффекту.

Чрезмерное увлечение зарубежными поставками оборудования и технологий, в том числе и для очистки вод, ставит Россию в зависимость от иностранного капитала, снижает активность собственной индустрии и т. п. В итоге это ведет к подрыву национальной безопасности страны через ухудшение здоровья и занятости населения. Поэтому вывод отечественных водоочистных новаций на мировой уровень, с перспективой превышения его, соответствует задачам национальной программы «Вода России. XXI-век».

Если рассматривать совокупность деятельности человека как термодинамически открытую систему, то для обеспечения ее устойчивого развития необходим постоянный отвод в окружающую среду энтропии, представленной жидкими, твердыми и газообразными отходами, образующимися на всех этапах жизнедеятельности общества. При этом отходы, преобразовавшиеся в другие материальные формы в окружающей среде, возвращаясь в систему, не должны дестабилизировать ее состояние (естественно, в рамках статистического разброса), т. е. оказывать на нее негативного воздействия. Природные катаклизмы в данном случае не учитываются, однако объем и концентрация отходов не должны их провоцировать или инициировать. Например, возникновение оползней вследствие нарушения гидрогеологических природных условий, вызванных подтоплением антропогенного происхождения. Или загрязнение подземных вод, используемых для питьевого водоснабжения, тяжелыми металлами из инфильтратов хвостохранилищ добычи и переработки руд, золоотвалов ГРЭС (ТЭЦ) на твердом топливе и т. д.

Из этого следует, что регулирование качества и количества отходов общества представляет собой не только узкую природоохранную, несомненно важную задачу для общества, но и является вкладом в обеспечение устойчивого развития планеты Земля, предусмотренного совещанием руководителей 189 государств мира в Рио-де-Жанейро в 1992 г.

Одной из составляющей потоков энтропии общества являются жидкие отходы, представленные в том числе и сточными водами населенных мест и промышленных предприятий, маточными, кубовыми, отработанными растворами производства, дождевыми и тальными водами с площадей водосборов и т. д.

Постепенное осознание российским обществом необходимости повышения качества, а соответственно и продолжительности жизни населения, требует ответственного отношения к регулированию качества любых образующихся отходов, в том числе и очистки сточных вод. Для этого необходимо гармоничное функционирование комплекса взаимосвязанных и взаимообусловленных отношений: законодательных, правовых, финансовых, социальных, нормативных, технологических и т. п. Подтверждением этой в общем-то очевидной дефиниции является пример России. Отсутствие согласованности в декларациях и реалиях привело к тому, что Россия, имея самые жесткие природоохранные нормы в мире, по продолжительности жизни населения занимает место в седьмом десятке.

Стабилизация экономики страны, принятие национальной программы «Вода России. XXI век» прогнозируют рост инвестиций вообще, в том числе и в водоохранные технологии. Для этого необходимы современные эффективные, ресурсосберегающие, экономичные, биосферно совместимые и одновременно интенсивные технологии. При этом требуется системный подход к анализу всего жизненного цикла любой водной технологии: от изысканий до полного прекращения ее функционирования. Подтверждением и этого очевидного положения являются примеры технологий очистки природных вод в нашей стране: практически все выделенные из вод осадки и промывные воды фильтров сбрасываются в окружающую среду, чаще всего в водоем, внося загрязнения в виде продуктов коагуляции (алюминий, железо), органических веществ. Контроль за сбросами загрязнений от водоочистных станций ведут экологи, а очистку вод осуществляют специалисты по водоснабжению. Принципиально решая общую задачу – сохранение здоровой среды обитания – они находятся в производственном конфликте ввиду отсутствия системности в начале цикла технологии – на стадии проектирования. Одна из задач данного издания если не объединить, то сблизить взгляды технологов и экологов на физико-химические процессы очистки сточных вод.

Увеличение и(или) расширение функциональных возможностей любого узла технологической схемы по существу представляет собой уменьшение потребления материальных, энергетических, людских и иных ресурсов, а в итоге – снижение антропогенных выбросов в окружающую среду.

Председатель межведомственного совета по технологии АН РФ академик Б.Н. Ласкорин сформулировал три общих признака современной промышленной технологии: 1 – эффективность; 2 – комплексное использова-

ние сырья; 3 – охрана окружающей среды. При этом технология, как совокупность способов производства, только тогда может считаться современной, когда сочетает вопросы эффективности и качества конечного продукта при обеспечении требуемых условий охраны окружающей среды. Это определение относится к любой промышленной технологии, в том числе и к очистке сточных вод, где все три признака концентрированно направлены на единую природоохранную ресурсосберегающую цель.

Россия активно входит в международное сотрудничество: на водоочистном рынке страны появились новые конструктивные материалы для очистных аппаратов, насосы с широким спектром производительностей, «сухой» и «мокрой» установки, трубопроводы и запорно-регулирующая арматура различных модификаций, различные технологические схемы очистки сточных вод, широкий спектр коагулянтов и флокулянтов общего и индивидуального действия.

Вместе с тем очевидно, что принимаемые стратегические и тактические решения в конечном итоге становятся плодоносными, если на уровне технологических и технических воплощений будут адекватны планам «свыше». Осуществлять же эти планы будут работники водного комплекса страны и экологи, от уровня профессиональной подготовленности и восприятия нового которых в итоге зависит успех реформ. (Иначе нам надлежит соответствовать знаменитому высказыванию Маргарет Тэтчер, что «Россия – это Верхняя Вольта с ракетами»). Будут ли они на рабочих местах, движимые моральными, материальными или иными стимулами, подходить системно к любой задаче? Если да, то Маргарет Тэтчер заблуждалась...

Во все времена перед технологами водоочистки стояла проблема вариантного выбора. На каждом витке появления нового знания (реагентов, оборудования, нормативов и т. п.) при ее решении только увеличивается количество учитываемых факторов. Суть технологии остается: эффективность, комплексное использование сырья, охрана окружающей среды.

Например, для решения задачи выбора коагулянта для очистки высококонцентрированных сточных вод требуется проанализировать ряд вопросов:

1. Можно ли коагулянты, используемые для очистки природных вод, применять в данном случае?
2. Не являются ли эти коагулянты слишком дорогостоящими?
3. Возможно ли использование для коагуляции отходов других производств, в том числе осадков и шламов природных вод?
4. Как изменится технологическая схема реализации процесса при использовании различных коагулянтов?
5. Возможно ли упрощение технологической схемы?
6. Как обеспечиваются хранение и поставка реагентов?
7. Необходимы ли специальные системы очистки воздуха?
8. Одинаков ли парниковый эффект при использовании различных коагулирующих агентов?
9. Какие флокулянты могут быть применены в сочетании с коагулянтами или вместо них?

10. Удаленность поставщиков реагентов, памятуя, что «за морем телушка полушка, да рупь перевоз».

11. Как изменятся единичные удельные площади для осуществления нового процесса, поскольку стоимость земель, на которых реализуется схема, в рыночных отношениях также учетный пункт выбора технологии?

12. При автоматизированном очистном комплексе не всегда обязательны усреднители сточных вод, опять-таки из-за стоимости земель.

Окончательный выбор коагулянта может быть произведен на основе экспертных оценок, матричного метода, функционально-стоимостного анализа, функции желательности Харрингтона и других известных в литературе подходов. Поэтому логично, чтобы следующие за выбором коагулянта инвестиционные обоснования и тендерные торги проводились с учетом рекомендаций технологов водоочистки и экологов, а не только менеджеров общего плана.

На этапе становления и развития рыночной экономики в России, когда затраты на водопользование, включая размещение выделенных из производственных процессов отходов, существенно влияют на себестоимость, а следовательно, и конкурентоспособность производимой основной продукции, преимущественное использование в практике принадлежит экологичным и экономичным водоохранным технологиям, занимающим минимальные площади. Общеизвестно, что к таким относятся физико-химические и химические. Индивидуальное или сочетанное их применение интенсифицирует как процессы отстаивания, так и фильтрования.

Для «классических» реагентов (сульфат алюминия, соли железа, полиакриамид) имеются довольно обширные литературные сведения не только об эффективности их применения для очистки хозяйственно-бытовых и различных категорий производственных сточных вод, но и об их технологическом и коррозионном взаимодействии с аппаратурным оформлением процесса.

Для нового поколения реагентов, выпуск которых освоила в последние годы отечественная промышленность, имеются чаще всего отрывочные сведения о применении их для очистки некоторых категорий сточных вод. При этом, со ссылками на интеллектуальную собственность исследователей, нет указаний о технологических и гидродинамических параметрах режима работы последующих аппаратов очистки, например смесителей, отстойников и т. д.

Авторы данного научного издания и их сотрудники используют более восьми лет новые отечественные реагенты, фильтрующие материалы, сорбенты и катализаторы для очистки различных категорий очистки сточных вод на десятках предприятий страны. Научный и практический опыт данного использования, надеемся, будет полезен широкому кругу специалистов экологов и «водников»: студентам, аспирантам, научным работникам, проектировщикам, эксплуатационному персоналу при решении задач очистки сточных вод.

1. АНТРОПОГЕННАЯ СУКЦЕССИЯ В ГИДРОСФЕРЕ

«Сотри случайные черты, и ты увидишь – мир прекрасен»
А. Блок

1.1. Химический состав водных объектов в естественных условиях

Гидросфера – это водная оболочка Земли, включающая Мировой океан, воды суши (озёра, реки, ледники), подземные воды. Ориентировочное распределение водных масс в гидросфере: океан – 96,49%; ледники – 2,74%; подземные воды – 0,61%; озёра – 0,16%; атмосферная влага – 0,001%; реки – 0,0001% [20].

В целом можно сказать, что существует один основной источник поступления на Землю воды – выпадение осадков и один основной источник расхода воды – испарение. Круговорот воды, таким образом, является глобальной опреснительной установкой. Наиболее медленной частью круговорота (8 тыс. лет) являются ледники. Наибольшей активностью, после атмосферной влаги, обладают речные воды. Обмен воды в реке – 11 дней. Именно поэтому вода в реках практически пресная, и, несмотря на малую процентную массу воды рек относительно всего водного ресурса, они являются основным источником водоснабжения.

Гидрохимический режим определяется химическим составом воды, взвешенных веществ и живых организмов, донных осадков, а также процессами обмена веществ между ними. Главными факторами формирования естественного гидрохимического режима являются климат, рельеф местности, геологическое строение, почвенный и растительный покров водосборного бассейна (область суши, с которой река собирает воду).

Количественное содержание вещества, находящегося в определенном объеме или массе раствора, системы, определяется показателем «концентрация». Наиболее часто используют следующие способы выражения концентрации:

1. Массовая доля вещества, $\omega_{(x)}$ (количества вещества в 100 г раствора):

$$\omega_{(x)} = m_{(x)} / m, \quad (1)$$

$$\omega_{(x)} = (m_{(x)} / m) 100 \%, \quad (2)$$

$$m = V\rho, \text{ г.} \quad (3)$$

2. Молярная концентрация (C_x), моль/дм³:

$$C_x = n_x / V, \text{ моль/дм}^3 \quad (4)$$

$$n_x = m_{(x)} / M_{(x)}. \quad (5)$$

3. Нормальная концентрация ($C_{эx}$), г-экв/дм³:

$$C_{эx} = n_{эx} / V, \text{ г-ЭКВ/дм}^3, \quad (6)$$

$$n_{эx} = m_{(x)} / \mathcal{E}M_{(x)}, \text{ Г-ЭКВ}, \quad (7)$$

$$\mathcal{E}M_{(x)} = M_{(x)} / \mathcal{E}, \text{ Г-МОЛЬ/ЭКВ}. \quad (8)$$

4. Титр раствора (T), г/см³:

$$T = C_{эx} \mathcal{E}M_{(x)} / 1000, \text{ г/см}^3, \quad (9)$$

где $m_{(x)}$ – масса вещества, г; m – масса раствора, г; V – объем раствора, см³; ρ – плотность раствора, г/см³; n_x – количество растворенного вещества в молях; $M_{(x)}$ – молярная масса вещества, г/моль; $n_{эx}$ – количество растворенного вещества в г-экв.; $\mathcal{E}M_{(x)}$ – эквивалентная масса вещества, г/экв; \mathcal{E} – эквивалент вещества.

Основные компоненты химического состава природных вод, согласно классификации О.А. Алекина, можно разделить на пять групп: главные ионы; растворенные газы; биогенные элементы; микроэлементы; органические вещества [81].

Главные ионы. Эти ионы получили такое название, так как их концентрация велика и практически неизменна (десятки и сотни мг/дм³). К ним относятся хлориды, сульфаты, гидрокарбонаты и карбонаты, натрий, калий, кальций, магний. По названию анионов выделяют классы вод, а по названию катионов – подгруппы. Для большинства поверхностных водоёмов характерны воды гидрокарбонатного класса кальциевой подгруппы (воды малой минерализации). Воды сульфатного класса встречаются реже, хлоридного ещё реже – это воды высокой минерализации (подземные воды). Главные ионы обуславливают такие важные характеристики воды, как: минерализация, сухой остаток, гидрокарбонатная щёлочность, жёсткость. Химический круговорот главных ионов в гидросфере достаточно подробно представлен во введении в химию окружающей среды [11].

Растворенные газы. Все газы, содержащиеся в атмосфере, присутствуют и в гидросфере. Газообмен осуществляется через тонкую поверхностную плёнку воды. Растворимость газов зависит от давления и температуры. Наиболее важным компонентом является растворенный в воде кислород, определяющий степень аэробности системы и ее окислительно-восстановительные свойства. Помимо растворенного атмосферного кислорода газообразный кислород смешивается с водой в результате аэрации, которая происходит если вода падает с плотин, перетекает через пороги и

другие препятствия, образуя водовоздушную пену. Газообразный кислород попадает в водоемы в результате процесса фотосинтеза. В дневные часы зеленые растения постоянно синтезируют сахара, при этом в ходе реакции образуется газообразный кислород, который постоянно выделяется в окружающую среду. Суммарное химическое уравнение, описывающее образование глюкозы и кислорода в результате фотосинтеза, может быть представлено следующим образом:



Организмы, живущие в воде, постоянно конкурируют за имеющийся кислород. Обычно концентрация кислорода в воде рек колеблется в пределах 4–10 мг/дм³. Для нормальной жизнедеятельности гидробионтов содержание кислорода должно составлять 60–120% от предельного насыщения. Минимальная концентрация растворенного в воде кислорода, которая необходима для поддержания жизни в воде, зависит от вида живых существ. Рыбы не могут существовать, если концентрация растворенного кислорода в воде меньше 4 мг/дм³, кроме этого при малом содержании растворенного кислорода, в условиях понижения значения окислительно-восстановительного показателя (в восстановительных условиях), происходит образование локальных зон, приводящее к интенсификации метаболизма факультативных и облигатных анаэробов. Если такое состояние водоема сохраняется продолжительное время, в нем погибают рыбы, затем аэробные микроорганизмы, происходит заболачивание водоема, накопление в воде дурно пахнущих газов. Высокое содержание кислорода приводит к газовой эмболии у рыб [92].

Концентрация углекислого газа в водоеме может быть аномально высокой в связи с жизнедеятельностью микроорганизмов и в результате химического взаимодействия растворенного диоксида углерода с молекулами воды:



В этом случае CO_2 выводится из системы, и согласно принципу Ле Шателье равновесие системы сместится в направлении, уменьшающем действие, оказанное на систему, т. е. в направлении растворения газа. Содержание углекислого газа с глубиной увеличивается вследствие метаболизма микроорганизмов, разрушающих остатки погибших организмов. Система диоксид углерода – карбонаты является одной из наиболее сложных и важных для гидросферы, так как влияет на химию водной системы, отложение осадков, биодеструкцию органических организмов, значение щелочности и pH системы. Сероводород появляется в локальных анаэробных зонах в результате метаболизма сульфатредуцирующих микроорганизмов, которые для своей жизнедеятельности используют связанный кислород соединения SO_4^{2-} , в результате сера восстанавливается до сероводорода.

Метан выделяется в воду в анаэробных условиях в сильно восстановительной среде как продукт обмена веществ метанобразующих микроорганизмов, использующих в качестве углеродного питания низкомолекулярные органические соединения.

Биогенные элементы. К биогенным элементам относят углерод, кислород, азот, фосфор, кремний. Азот, используемый микроорганизмами и водными растениями, существует в форме соединения аммония, нитритов и нитратов. Концентрация аммония, как правило, меньше $0,1-0,3$ мг/дм³, концентрация нитритов в природных водоемах наблюдается чаще всего в следовых количествах, концентрация нитратов – $2-10$ мг/дм³. Фосфор находится в основном в виде фосфатов – продуктов диссоциации ортофосфорной кислоты. Концентрация фосфора в воде водоемов изменяется от следовых количеств до $0,1$ мг/дм³. Кремний содержится либо в коллоидном состоянии, либо в виде кремниевой кислоты. Концентрация кремния колеблется в пределах $5-10$ мг/дм³.

Микроэлементы. К микроэлементам относят Li, Sr, Ba, Cu, Ag, Au, Pb, Zn, Ni, Co, Mb, Cr, I и др. Обобщенное название этих элементов связано с их малыми концентрациями в воде природных поверхностных водоемов. Концентрации их измеряют в мкг/дм³. Усредненные данные по содержанию микроэлементов следующие, мкг/дм³: литий и никель – $2,5$; алюминий – 50 ; железо – 40 ; кобальт – $0,3$; медь – 7 ; цинк – 20 , свинец – 1 ; серебро – $0,2$; золото – $0,002$; ртуть – $0,07$. Основные факторы, определяющие концентрацию микроэлементов, – состав почвы и пород, поглощение живыми организмами, окислительно-восстановительные условия и кислотно-основные свойства системы среды.

Органические вещества. Показатель качества воды, характеризующий интенсивность окраски воды, называют цветностью. Цветность выражается в градусах платиново-кобальтовой шкалы, определяется путем сравнения окраски испытуемой воды с эталонами. Цветность природных вод обусловлена главным образом присутствием гумусовых веществ и соединений трехвалентного железа. Органические вещества придают природной воде цвет, в зависимости от их концентрации и состава цвет может изменяться от бледно-желтого до темно-коричневого. Количество этих веществ зависит от геологических условий, водоносных горизонтов, характера почв, наличия болот и торфяников в бассейне реки и т. п. Цветность природных вод колеблется от единиц до тысяч градусов цветности, ПКШ (платино-кобальтовой шкалы). Различают «истинный цвет», обусловленный только растворенными веществами, и «кажущийся» цвет, вызванный присутствием в воде коллоидных и взвешенных частиц, соотношения между которыми в значительной мере определяются величиной pH. Органический состав природных вод сформирован в основном гумифицированными растительными остатками, попадающими в водоём в результате их смыва с водосборного бассейна. Источником окрашенных органических веществ в природных водах часто являются наземные растения, содержащие дубильные вещества, они экстрагируются водой и переходят в воду в виде различ-

ных комплексов. Установлено, что в состав гуминовых кислот входят карбоксильные (-COOH-) и фенолгидроксильные (-OH)-группы, обуславливающие слабокислотные свойства этих веществ ($pK_{(COOH)} = 4,3$; $pK_{(OH)} = 8$) [85, 95]. Высокая цветность воды оказывает отрицательное влияние на развитие водных растительных и животных организмов в результате резкого снижения концентрации растворенного кислорода в воде, который расходуется на окисление соединений железа и гумусовых веществ.

Взвешенные вещества. Взвешенные твердые вещества, присутствующие в природных водах, состоят из частиц глины, песка, ила, суспендированных органических и неорганических веществ, планктона и различных микроорганизмов. Концентрация взвешенных частиц связана с сезонными факторами и режимом стока, зависит от пород, слагающих русло, а также от антропогенных факторов, таких как сельское хозяйство, горные разработки и т. п. Взвешенные частицы влияют на прозрачность воды и на проникновение в нее света, на температуру, состав растворенных компонентов поверхностных вод, адсорбцию токсичных веществ, а также на состав и распределение отложений и на скорость осадкообразования.

Присутствие тонкодисперсных примесей, обусловленных нерастворимыми или коллоидными неорганическими и органическими веществами различного происхождения, оценивается показателем «мутность». Мутность изменяется в широких пределах. Так в реках тундры и тайги средний показатель мутности $3-10 \text{ мг/дм}^3$, реки лесостепей имеют мутность $50-150 \text{ мг/дм}^3$, в зонах степей и полупустынь мутность рек $150-500 \text{ мг/дм}^3$. Для горных рек значение мутности в период паводков доходит до $500-1000 \text{ мг/дм}^3$. Океанические воды имеют малую мутность в результате высокого содержания и самопроизвольной коагуляции взвешенных веществ. Ослабление интенсивности света с глубиной в мутной воде приводит к большему поглощению солнечной энергии вблизи поверхности. Появление более теплой воды у поверхности уменьшает перенос кислорода из воздуха в воду, снижает плотность воды, стабилизирует стратификацию. Уменьшение потока света также снижает эффективность фотосинтеза и биологическую продуктивность водоема.

Минеральный состав взвесей тесно связан с гранулометрическим. Более крупные фракции представлены кварцем, кальцитом, полевыми шпатами. Мелкие фракции представлены в основном глинистыми минералами: иллитом, монтмориллонитом, каолином). Катионы и анионы, а также некоторая часть гумусовых кислот могут также находиться во взвешенном состоянии. В результате сорбции на взвешенных частичках минералов или в результате включения их в межпакетное пространство глинистых минералов взвеси могут быть обогащены тяжелыми металлами. При изменении внешних абиотических факторов (температура воды, значение pH) адсорбированные компоненты взвесей могут переходить в растворенное состояние – это так называемые подвижные формы. Неподвижные формы элементов характеризуются вхождением элементов в кристаллическую решетку минералов.

Все вещества, обуславливающие свойства водоисточника, могут находиться в растворённом, взвешенном состоянии или могут выделяться в осадок. Донные отложения в водоёмах изучены недостаточно (исследуются индивидуально по мере необходимости). Состав этих отложений колеблется в широких пределах. В общем случае можно отметить, что в местах быстрого течения воды (плесы, перекаты) донные отложения сформированы крупнодисперсными песчаными частичками. При замедлении течения (отмели) в донных отложениях начинают превалировать глинистые илы с большим количеством адсорбированных на них микроэлементов. При изменении рН, или температуры, или других физико-химических факторов возможен переход компонента из адсорбированного состояния в растворённое, из донных отложений в толщу воды и наоборот. В трансформации компонентов участвуют также и гидробионты. Например, среднее содержание элементов в донных отложениях р. Дон приведено в *табл. 1.1*.

Таблица 1.1

Среднее содержание элементов в донных отложениях р. Дон (мг/дм³)

Тип отложений	Cu	Pb	Zn	Mn	Ni	Co	Cr
Песок	12	11	40	190	9	<1	50
Глинистый ил	21	13	55	350	19	8	72

Биологические примеси. К биологическим примесям относят разнообразные микроорганизмы. Для глубоко залегающих, очень чистых артезианских вод характерно почти полное отсутствие бактерий. В открытых водоемах биологическая составляющая примесей меняется в зависимости от времени года. Количественное и видовое разнообразие достигает максимума летом. К биологическим примесям относят планктон, – совокупность микроорганизмов, населяющих толщу воды. Различают фитопланктон (растительные микроорганизмы) и зоопланктон (животные микроорганизмы).

Бентос – совокупность микроорганизмов, населяющих дно и толщу донных осадков. Перифитон – микроорганизмы, в основном иммобилизованные на стеблях растений, погруженных в воду подводных предметах, водоводах. Неочищенные или недостаточно очищенные сточные воды, попадая в водоем, привносят специфическую микрофлору, которая представлена в основном микроорганизмами, выделяемыми из кишечника человека, смываемыми с тела и окружающих предметов. С физиологическими выделениями человека поступает несколько триллионов микробов в сутки. Среди них кишечные палочки, лактобациллы, энтерококки, грибы, простейшие, яйца гельминтов. В производственных сточных водах могут содержаться специфические биологические загрязнения – дрожжи, грибы, актиномицеты (фармацевтические, пищевые и др. производства). Инфекционные болезни, вызываемые патогенными бактериями, вирусами, простейшими и паразитарными агентами, представляют собой типичный и наиболее распространенный фактор для здоровья, связанный с питьевой водой. Если в населенном пункте есть больные с активно протекающими заболеваниями или но-

сители болезни, то фекальное загрязнение водоисточника приводит к появлению болезнетворных микроорганизмов в воде. Использование такой воды перорально (в качестве питьевой) или контакт с нею при мытье или купании и даже вдыхание водяных паров могут вызвать инфекцию. К болезнетворным микроорганизмам относятся: *Salmonella* spp., *Shigella* spp., патогенные *Escherichia Coli*, *Vibrio cholerae*, *Yersinia enterocolitica*, *Salmonella tichi* и др. С целью определения эпидемиологической опасности или безопасности для человека природных и очищенных сточных вод осуществляют санитарно-бактериологический анализ воды. Многие патогенные микроорганизмы можно определить с помощью соответствующих методов, однако гораздо проще и эффективнее проводить тестирование на наличие бактерий, которые являются индикаторами присутствия фекального загрязнения или недостаточной очистки и обеззараживания воды.

Бактерии-индикаторы должны удовлетворять следующим требованиям: присутствовать в больших количествах в фекалиях людей и теплокровных животных; быстро обнаруживаться с помощью простых методов; не должны развиваться в природной воде; степень очистки и методы удаления индикаторов должны быть аналогичны показателям для патогенов водного происхождения. До недавнего времени санитарно-бактериологическая оценка качества воды была основана на определении двух показателей – микробного числа и числа бактерий группы *Coli*. Первый показатель дает представление об общей обсемененности воды аэробными сапрофитами, по второму показателю оценивают возможное присутствие в воде патогенных микроорганизмов. Зависимость степени загрязнения воды от общего количества бактерий приведена в *табл. 1.2*. Результаты анализа воды выражают в виде коли-индекса – числа бактерий в одном литре воды или коли-титра – наименьшего объема воды (см³), содержащего одну кишечную палочку. Коли-титр = 1000/коли-индекс.

На сегодняшний день количество микроорганизмов-индикаторов расширено, к основным организмам-индикаторам относят: *Escherichia Coli*, термотолерантные и другие колиформные бактерии, фекальные стрептококки, споры сульфатредуцирующих клостридий и колифаги. Хотя ни один из микроорганизмов полностью не удовлетворяет перечисленным выше требованиям, предъявляемым к микроорганизмам-индикаторам, *Escherichia Coli* соответствует большинству из них. В меньшей степени указанным требованиям удовлетворяют термотолерантные колиформные бактерии, однако они легко обнаруживаются и играют важную вторичную роль как индикаторы эффективности процессов очистки воды. Источником происхождения термотолерантных колиформ, за исключением *Escherichia Coli*, могут служить промышленные сточные воды, обогащенные органическими веществами, или воды, в которые попали разлагающиеся растения и почвенные частички. Общие колиформы обнаруживаются как в фекалиях, так и в окружающей среде, это ограничивает их применение как индикаторов фекального загрязнения. Однако обнаружение их в системах водоснабжения свидетельствует о недостаточной очистке воды, вторичном загрязнении

после очистки или о наличии избыточного количества питательных веществ. Фекальные стрептококки служат дополнительными показателями эффективности очистки воды, они имеют высокую устойчивость к высушиванию и могут быть полезны для контроля после прокладки новых водопроводных магистралей или ремонта распределительной сети, а также для обнаружения загрязнения поверхностными стоками подземных или поверхностных вод. Сульфатредуцирующие клостридии способны существовать в воде значительно дольше, чем колиформные микроорганизмы, они устойчивы к обеззараживанию. Таким образом, их присутствие в воде, прошедшей обеззараживание, может указывать на недостаточную очистку последней и на то, что устойчивые к обеззараживанию патогенные микроорганизмы, вероятно, не погибли при обработке. Колифаги легко обнаруживаются в воде, и они широко распространены в сточных водах. Они инфицируют штаммы *Escherichia Coli* и важны как индикаторы очистки воды и охраны подземных вод. Безопасность очищенных сточных вод в эпидемиологическом отношении определяют по показателям: колифаги (число бляшкообразующих единиц (БОЕ) в 100 мл); термотолерантные колиформные бактерии (число бактерий в 100 мл); общие колиформные бактерии (число бактерий в 100 мл).

Таблица 1.2

Зависимость степени загрязнения воды от общего количества бактерий

Характеристика воды	Количество бактерий в 1 мл воды
Очень чистая	10–100
Чистая	100–1000
Умеренно загрязненная	1000–10 000
Грязная	10 000–100 000
Очень грязная	100 000–1 000 000

1.2. Влияние загрязняющих веществ антропогенного происхождения на химические процессы в водоемах

Вода – универсальный растворитель, так как взаимодействует практически со всеми веществами, не вступая с ними в химические реакции. Это обеспечивает перенос растворенных веществ, осуществление обмена веществ между океаном и сушией, между живыми организмами и окружающей средой. Постоянно увеличивающееся количество загрязняющих веществ в мировом океане ведет к деградации морских экосистем, к неблагоприятным экологическим последствиям. В настоящее время в Мировой океан поступает более 30 тыс. различных химических соединений в количестве до 1,2 млрд. тонн. В последнее время угроза загрязнений нависла над морями. На 1 км² площади поверхности океана ежегодно выбрасывается 17 тонн мусора. В океан ежегодно попадает 5 тыс. тонн соединений ртути, десятки миллионов тонн нефти. Акватории крупнейших городов – морские порты –

превращены в мертвые поля, покрыты пленкой нефти. Особенно в тяжелом состоянии находятся мелководные моря (Азовское море) и моря, в которых имеются акватории с незначительным обновлением масс воды. Балтийское море является одним из самых загрязненных: на его берегах работают сотни химических, деревоперерабатывающих предприятий, расположены десятки городов, более 500 судов перевозят 22,5 млн пассажиров. В Северное море Германия сбрасывает более 1,5 млн. тонн серной кислоты. Угрозе загрязнения подвержены и моря, расположенные вдали от промышленных центров, это обусловлено высокой подвижностью гидросферы. Жак Ив Кусто на одном из конгрессов в Филадельфии заявил, что уже 40% фауны всех морей уничтожено в результате химического отравления. За последние 50 лет истреблено около 1000 видов морских животных.

Большую опасность представляет загрязнение подземных водоносных горизонтов вследствие фильтрации воды, содержащей токсичные вещества, в основном в местах размещения городских свалок, скотомогильников, а также в результате еще практикуемой закачки промстоков в подземные пласты. Природа обладает огромной нивелирующей способностью, и только в том случае, когда количество поступающего вещества превысит его расход, оно может считаться загрязнением. Уровень содержания этого вещества определяется как пороговый уровень. Ниже этого уровня система приспособляется к введённому веществу за счёт естественных процессов. Выше этого уровня естественные процессы не в состоянии регулировать систему, и экологическая структура нарушается в большей или меньшей степени в зависимости от концентрации введенного вещества.

Определение порогового уровня – это сложная задача. Сложность состоит в том, что вещество нужно рассматривать не индивидуально, а во всём многообразии его взаимосвязи с другими веществами, т. е. все этапы трансформации, так как продукты взаимодействия могут быть более токсичными, чем само вещество в чистом виде. Примером взаимодействия веществ, усиливающим отрицательное воздействие на гидросферу, являются синергетические реакции между металлами и органическими соединениями, например образование метилртути, по токсичности во много раз превышающей ртуть. Следующая проблема связана с накоплением в системе неразлагающихся веществ. В случае некоторых металлов и синтетических органических веществ процессы поглощения подавлены, такие вещества могут биологически накапливаться, попадая в пищевой цикл, возможно также образование устойчивых соединений, которые также имеют свойство накапливаться в звеньях трофической цепи. Если вещество попало в гидросферу, то единственный путь его удаления зависит от природных систем.

1.2.1. Типы сточных вод

Основным источником загрязнения водных объектов являются сточные воды и поверхностный сток с водосборной площади. Можно сказать,

что сточные воды – это природные воды, использованные на хозяйственно-бытовые или производственные нужды, в результате чего произошло изменение их физико-химических и (или) химических свойств и состава. Сточные воды подразделяют на хозяйственно-бытовые, производственные, сельскохозяйственные, шахтные и рудничные.

Хозяйственно-бытовые сточные воды образуются в результате бытовой и хозяйственной деятельности человека. Органическое вещество бытовых сточных вод представлено в основном мочевиной, белками, жирами, углеводами и продуктами их разложения, синтетическими поверхностно-активными веществами (СПАВ). СПАВ – группа химических соединений, в сточной воде появляются в результате их широкого использования в качестве моющих средств в быту и на производстве. Неорганическую часть загрязнений сточных вод составляют соли, присущие питьевой воде и образующиеся в процессе обменных реакций в организме человека, в частности, фосфаты и аммонийные соли. Минеральные загрязнения, обуславливающие основную часть взвешенных веществ, представлены песком и глинистыми частицами, попадающими в бытовые воды при мытье овощей и фруктов, уборке помещений и т. д. Отличительной особенностью бытовых сточных вод является относительное постоянство их состава. От каждого человека в сутки поступает следующее количество загрязнений: взвешенных веществ – 65 г; органических веществ, определенных по значению по БПК₂₀ – 75 г; азота аммонийного (NH₄) – 8 г; фосфатов – 3,3 г; хлоридов – 9 г; ПАВ – 2,5 г [80].

Для определения концентрации загрязнения в хозяйственно-бытовых сточных водах следует норму загрязнения на одного человека – a [г/сут] отнести к значению нормы водоотведения – q [дм³/сут]:

$$C = (a \cdot 1000)/q, \text{ (мг/дм}^3\text{)} \quad (10)$$

Производственные сточные воды образуются на промышленных предприятиях, их состав разнообразен и зависит от профиля производства. Производственные сточные воды разделяют на условно чистые, имеющие только тепловое загрязнение и загрязненные продуктами производства. Производственные сточные воды могут быть загрязнены специфическими органическими веществами, зависящими от вида производства, например нефтью и нефтепродуктами, фенолами, лигнином, различными органическими кислотами, СПАВ. Наибольшее применение СПАВ находят в текстильной, кожевенной и нефтяной промышленности. Характер минеральных загрязняющих веществ также определяется видом деятельности предприятия. Это могут быть минеральные вещества, такие же как в хозяйственно-бытовых сточных водах или специфические – окалина, цементная пыль и пр.

В зависимости от доминирующего вида загрязнений производственные сточные воды можно разделить на три группы:

– загрязненные преимущественно минеральными примесями (предприятия металлургической, машиностроительной, рудно- и угледобывающей

промышленности; заводы по производству минеральных удобрений, кислот, строительных изделий и материалов и др.);

– загрязненные преимущественно органическими примесями (предприятия мясной, рыбной, молочной, целлюлозно-бумажной, микробиологической промышленности, химические предприятия органического синтеза, заводы по производству пластмасс, каучука и др.);

– загрязненные минеральными и органическими примесями примерно в равных количествах (предприятия нефтедобывающей, нефтеперерабатывающей, нефтехимической, текстильной, легкой, фармацевтической промышленности, заводы по производству консервов, сахара, продуктов органического синтеза, бумаги, витаминов и др.).

По степени агрессивности эти воды можно разделить на слабоагрессивные (слабокислые с $\text{pH} = 6-6,5$ и слабощелочные с $\text{pH} = 8-9$), сильноагрессивные (сильнокислые с $\text{pH} < 6$ и сильнощелочные с $\text{pH} > 9$) и неагрессивные (с $\text{pH} = 6,5-8$).

В табл. 1.3 приведены данные по значениям концентраций загрязнений сточных вод некоторых типов производств.

Таблица 1.3

Концентрации поллютантов в производственных сточных водах различных предприятий

Типы загрязнений	Предприятия									
	Цветн. металлургии	Чёрн. металлургии	Коксохимические	Машиностроительные	Нефтеперерабатывающие	Синтетической химии	Текстильные	Кожевенные		Молочные
Взвешенные вещества, мг/дм ³										
Минеральные	5-6	3-4	3-4	+	2	-	-	-	-	-
Органические	-	-	-	-	-	+	3	4-5	4	3
Растворённые неорганические вещества, мг/дм ³										
Хлориды	-	0-2	3-4	-	3	1-3	2-3	4	3-4	-
Сульфаты	-	2-4	-	-	2-3	3	-	3-4	-	-
Фосфаты	-	-	-	-	-	-	1-3	1-2	1-2	1-2
Цианиды	4	0-3	0-3	+	-	-	-	-	-	-
Медь	2	-	-	1-3	-	-	+	-	-	-
Хром	-	-	-	2-3	-	-	1	2	-	-
Свинец	0-5	1	-	1	-	-	-	-	-	-
Цинк	0-4	-	-	+	-	-	-	-	-	-
Кадмий	+	-	-	0-3	-	-	-	-	-	-
Растворённые органические вещества, мг/дм ³										
ХПК, мгО/дм ³	2	2	2				3-4	3-4	2-4	2
БПКпол, мгО ₂ /дм ³	0-1	0-1	0-1				2-3	2-3	2-3	2
ПАВ	-	-	-	-	-	0-2	2	0-2	-	-
Фенолы	-	0-1	3-4	-	-	0-2	-	0-2	-	-
Нефтепродукты	-	-		+	3-5	-	-	3	-	-

Научное издание

Николай Сергеевич **Серпокрылов**
Елена Владимировна **Вильсон**
Степан Викторович **Гетманцев**
Алексей Александрович **Марочкин**

ЭКОЛОГИЯ

ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ

МЕТОДАМИ

Редактор: *Г.М. Мубаракишина*
Верстка: *Е.М. Лютова*
Компьютерный дизайн обложки: *Н.С. Романова*

Лицензия ЛР № 0716188 от 01.04.98.
Подписано к печати 2.04.09. Формат 60x90 1/16
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс.
Усл. 16,5 п.л. Тираж 1000 экз. Заказ №

Издательство Ассоциации строительных вузов (АСВ)
129337, Москва, Ярославское шоссе, 26,
отдел реализации – оф. 348 главного корпуса
тел., факс: (499)183-56-83, e-mail: iasv@mgsu.ru, <http://www.iasv.ru/>