

Т. Д. Хлебникова (д.х.н., проф.)¹, И. В. Хамидуллина (асс.)²

Перспективы развития биохимической очистки промышленных сточных вод от сульфатов и ионов тяжелых металлов

Уфимский государственный нефтяной технический университет,

¹кафедра прикладной экологии, ²кафедра физики

450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; тел. (347)2605861, 2420718; e-mail: khlebnikovat@mail.ru

T. D. Khlebnikova, I. V. Khamidullina

Prospects of development of biochemical clearing of industrial sewage from sulphates and heavy metal ions

Ufa State Petroleum Technological University

1, Kosmonavtov st., 450062, Ufa, Russia; ph. (347)2605861, 2420718; e-mail: khlebnikovat@mail.ru

Проанализированы особенности применения различных способов очистки промышленных стоков от ионов тяжелых и цветных металлов, органических и металлосодержащих красителей, поверхностно-активных и моющих веществ и показано, что перспективной альтернативой является применение биогенного сероводорода — продукта жизнедеятельности сульфатвосстанавливающих бактерий. В этой связи рассмотрены современные методы и технологии анаэробной биологической очистки сточных вод с использованием сульфатвосстанавливающих бактерий.

Ключевые слова: биогенный сероводород; биохимическая очистка; ионы тяжелых металлов; сульфатвосстанавливающие бактерии.

Проблема охраны окружающей среды и рационального использования водных ресурсов является одной из центральных экологических задач. Высокие требования, предъявляемые санитарными и рыбохозяйственными органами к сточным водам, сбрасываемым в водоемы, растущие потребности предприятий в обеспечении водой все более остро ставят задачу максимального использования очищенных сточных вод в оборотных системах, разработки высокоэффективных методов очистки.

Очистка сточных вод является одной из актуальных проблем современности, как в нашей стране, так и за рубежом. Промышленные сточные воды (СВ) многих отраслей промышленности (горно-обогатительной, металлургической, целлюлозно-бумажной и др.), содержащие сульфаты и тяжелые металлы, представляют собой огромную угрозу экологическому равновесию природных экосистем^{1–9}.

Features of application of various ways of clearing of industrial sewage from heavy and nonferrous metal ions, organic and metallic dyes, surface-active and washing substances are analysed. It is shown that perspective alternative is application of biogene hydrogen sulphide - the product of sulphate-reducing bacteria. Thereupon modern methods and technologies of anaerobic biological sewage treatment with use of sulphate-reducing bacteria are considered.

Key words: biogene hydrogen sulphide; biochemical clearing; heavy metal ions; sulphate-reducing bacteria.

Тяжелые металлы, попадая в организм человека, обладают общетоксическим и кумулятивным действием (накапливаются в почках, печени, поджелудочной железе), а также аллергенным (Ni, Cr), тератогенным (Cd), канцерогенным (Ni, Cr, Zn) и мутагенным действием (Cd, Ni, Cr, Zn, Cu)^{10–13}.

Очистку промышленных СВ от ионов токсичных металлов обычно осуществляют путем перевода их:

— в малорастворимые и слабодиссоциирующие соединения (гидроксиды или основные карбонаты) с помощью различных щелочных реагентов (едкий натр, оксид, гидроксид или карбонат кальция)^{14, 15};

— в практически нерастворимые сульфиды с использованием различных сульфидных реагентов (H₂S, Na₂S, NaHS, органические сульфиды)^{16–21}.

Сульфидная обработка эффективнее гидроксидной, однако от нее зачастую приходится отказываться, так как неорганические сульфиды сложны в хранении и применении, а органические весьма дороги ²².

В ряду электрохимических методов очистки промстоков от ионов тяжелых и цветных металлов, органических и металлосодержащих красителей, поверхностно-активных и моющих веществ, других органических веществ следует упомянуть гальванокоагуляционный метод ^{23, 24}, основанный на электрохимической обработке сточных вод в электрическом поле под действием электрического тока, возникающего при переменном контакте гальванопары, состоящей из электродов, имеющих различные стандартные потенциалы (E_H^0) в водных растворах. Степень удаления меди составляет 100%, цинка и никеля – 85–75 %, сульфатов – 60–90 %. Однако в силу дороговизны процесса и сложности аппаратного оформления этот метод пока не получил широкого применения.

Перспективной альтернативой вышеприведенным методам очистки является применение биогенного сероводорода – продукта жизнедеятельности сульфатвосстанавливающих бактерий (СВБ). СВБ восстанавливают растворенные серосодержащие соединения, например, сульфаты до биогенного сероводорода с одновременным окислением органических субстратов (этанол, метанол, диолы, полиолы, лактат) ^{25–28}.

Параллельно с осаждением тяжелых металлов культивирование СВБ может решить проблему утилизации сульфатов, содержащихся в сточных водах многих отраслей промышленности. Так, десульфуризация отходящих газов ряда производств (металлургические предприятия, мусоросжигательные заводы и т.д.) ²⁹ с применением щелочных скрубберов приводит к образованию жидких отходов, содержащих значительные концентрации сульфита и сульфата. Кроме того, сточные воды, например, целлюлозно-бумажных комбинатов и ряда других отраслей промышленности, использующих серную кислоту, также характеризуются повышенными концентрациями (до десятков г/л) сульфата ³⁰. Между тем, ПДК сброса сульфатов в рыбохозяйственные водоемы или канализационные сети составляют всего 100 и 500 мг/л соответственно ³¹.

Для удовлетворения этим требованиям традиционно применяют обработку сульфатсодержащих стоков известью, в результате чего образуются большие количества загрязненного

гипса, захоронение которого является проблемой. Альтернативой этому подходу может служить биотехнологический способ утилизации сульфатов с помощью СВБ ³².

С целью осуществления комплексной очистки было предложено смешивать в определенных пропорциях промышленные СВ различных производств (например, производства синтетических жирных кислот (СЖК) и гальванического производства) с целью получения достаточного питания для СВБ и осаждения тяжелых металлов ³³.

Основные преимущества применения биогенного сероводорода по сравнению с чисто химическими методами ^{34, 35}:

- более низкие затраты на единицу произведенного сульфида;
- снижение концентраций сульфатов в сточной воде до нормы сброса в канализацию;
- отсутствие дополнительного загрязнения и засоления воды;
- исключение стадий погрузки-разгрузки и хранения вредных сульфидных реагентов.

Культивирование СВБ и генерация ими сероводорода осуществляется в аппаратах различных конструкций, но исключительно в анаэробных условиях. Анаэробные процессы биочистки характеризуются компактностью аппаратного оформления, минимальным количеством активного ила (на порядок ниже, чем в аэробных) и отсутствием энергозатрат на аэрацию ^{36, 37}. Эти преимущества, а также достигнутая за последние десятилетия многократная интенсификация процесса (за счет совершенствования современных реакторных конструкций) обусловили большой интерес к анаэробным технологиям и их активное внедрение в зарубежных странах. На сегодняшний день разработаны различные биохимические технологии очистки промышленных СВ, основанные на процессе анаэробной сульфатредукции.

В 1980-х гг. под руководством ведущего инженера кафедры «Водоснабжения и канализации» УГНТУ Г. Ф. Смирновой была разработана биохимическая технология производства биогенного сульфида непосредственно на очистных сооружениях с целью применения его для очистки сточных вод машиностроительных предприятий от тяжелых металлов ³³. В качестве питания СВБ было предложено использовать СВ производства синтетических жирных кислот (СЖК). Первоначально исследование проводили на лабораторной установке проточного типа, работающей по принципу реактора идеального смешения (РИС). Установка представлена на рис. 1.

В опытах использовали реальные сульфатные сточные воды производства СЖК, содержащие большое количество сульфатов (38 г/л) и органики ($XPK_{\text{бихр}}=10500$ мг/л). Исследования подтвердили целесообразность осуществления процесса биохимической очистки в динамических условиях и показали высокую его эффективность. Так, при трехсуточном контакте сточных вод с СВБ в биотенке содержание сульфатов удалось снизить на 60% (23.6 г/л).

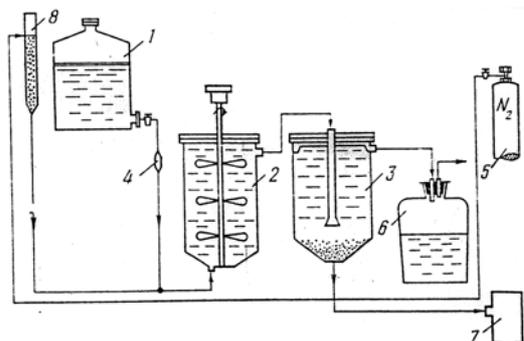


Рис. 1. Установка биохимической очистки без удаления сероводорода: 1 – емкость для сырья; 2 – биотенк; 3 – отстойник; 4 – капельница; 5 – баллон с азотом; 6 – емкость для очищенной воды; 7 – емкость для осадка; 8 – воронка для возврата осадка

Однако при этом значительная часть образующегося сероводорода растворяется в воде (до 600–800 мг/л), и для удаления его требуется дополнительная стадия очистки. Кроме того, наличие в воде сероводорода способствует развитию конкурирующих с СВБ видов бактерий.

Позднее биотенк был оснащен системой принудительной отдувки сероводорода инертным газом путем его барботирования через водную фазу³⁸. Кроме того, учитывая, что работа по принципу РИС не позволяет поддерживать повышенную концентрацию сульфатов в реакционной зоне, более выгодную по кинетическим соображениям, биотенк секционировали на три последовательно работающих ступени. Для предотвращения выноса активного ила из биотенка с потоком газа было изменено направление водных потоков (рис. 2).

Изменение технологической схемы позволило уменьшить вынос активного ила, создать требуемую концентрацию его в реакционной зоне, значительно повысить эффективность процесса и достичь степени очистки от сульфатов порядка 90–95 % (табл. 1)³⁸.

Как видно из табл. 1, в результате очистки с помощью накопительной культуры СВБ одновременно с сульфатами полностью удаляются ионы тяжелых металлов (Mn^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+}) путем осаждения их в виде нерастворимых в воде сульфидов.

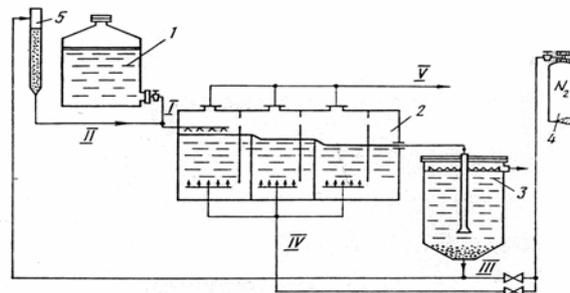


Рис. 2. Установка биохимической очистки с отдувкой сероводорода: I – сточная вода; II – активный ил; III – очищенная вода; IV – инертный газ; V – сероводородсодержащий газ; 1 – емкость для сырья; 2 – биотенк; 3 – отстойник; 4 – баллон с азотом; 5 – воронка для возврата осадка

Содержание органических соединений тоже значительно уменьшается. Кроме того, потребляются именно те органические соединения, которые трудно разлагаются при обычной биологической очистке (низкомолекулярные жирные кислоты, альдегиды, кетоны).

Таблица 1
Показатели биохимической очистки сточных вод производства СЖК

Показатель	Исходная сточная вода	Сточная вода после очистки по прямоточной схеме	
		без удаления H_2S	с отдувкой H_2S
Режим работы биотенка		без удаления H_2S	с отдувкой H_2S
Температура, °С	–	22–25	22–25
Средняя продолжительность пребывания очищаемой воды, ч	–	72	72 (48 – на первой ступени; 24 – на второй стадии)
Концентрация ила, г/л	–	3–4	4–5
pH	–	5.5	4.8–5.0
XПК, мг О/л	10500	8200	7800
SO_4^{2-} , мг/л	38000	14400	2300
H_2S	–	800	следы
Mn^{2+} , мг/л	150	следы	то же
Fe^{2+} , мг/л	250	то же	- // -
Cu^{2+} , мг/л	15	- // -	- // -

В дальнейшем в качестве питания СВБ было предложено использовать наряду со сточными водами производства СЖК, отработанные смазочно-охлаждающие жидкости, молочные сыворотки. В процессе разработки технологии биохимической очистки из мест контакта техногенных загрязнений с природ-

ной средой (сульфатные пруды, места сброса СВ промышленных предприятий в водоемы и т.п.) был выделен высокоактивный консорциум микроорганизмов, ведущей группой в котором являются СВБ.

В 1994 г. были запущены очистные сооружения по биохимической очистке СВ («ЭГАСТ-процесс» гальванического производства АО «НЕФАЗ», г. Нефтекамск) с проектной производительностью очистных сооружений 2400 м³/сут. В качестве питания микроорганизмов использовался отработанный технический глицерин или молочная сыворотка. Выходной поток из биореактора смешивался с частью потока СВ, содержащей тяжелые металлы. Данная схема позволила очищать СВ до показателей, разрешающих повторное использование воды³⁹.

В Южной Африке в университете «Rhodes» была разработана биохимическая технология очистки кислых шахтных вод («BioSURE»-процесс), в которой используются хозяйственно-фекальные сточные воды⁴⁰.

Особенностью технологий «ЭГАСТ» и «BioSURE» является то, что входной очищаемый поток СВ делится на два потока, один из которых проходит биореактор, а второй напрямую подается в реактор смешения с выходным потоком из биореактора, содержащим избыток биогенного сероводорода.

Недостатками этих технологий являются:

- ограничения по концентрациям тяжелых металлов в СВ, направляемой на вход в биореактор;
- потери сероводорода в абсорбере (избыточный газ из биореактора отводится под действием вакуума);
- сложность селективного выделения отдельных тяжелых металлов.

Преимуществом же этих технологий является использование консорциума микроорганизмов, адаптированного к высоким концентрациям тяжелых металлов и растущего на промышленных и коммунальных сточных водах.

Ведущая в этой области голландская компания запатентовала биохимическую технологию очистки СВ от сульфатов с получением биогенного сероводорода непосредственно на очистных сооружениях с переводом его избытка в элементарную серу («Tiораq»-процесс). Первая промышленная установка производительностью 960 м³/сут была запущена в эксплуатацию в 1992 г. на цинковом заводе компании «Budelko» (Нидерланды) для извлечения сульфатов цинка и кадмия из грунтовых вод. В качестве питания микроорганизмов и донора электронов используется газообразный водород⁴¹.

Канадская компания «BioteQ» построила биохимическую установку, также работающую на водороде, на руднике Caribou для извлечения металлов и восстановления сульфатов («BioSulfide»-процесс) из кислых шахтных вод производительностью 700 м³/сут⁴⁰.

В 2001 г. компании «BioteQ» и «Raques Bio System BV» объединили свои усилия в разработке биохимической технологии и предложили на рынок совместную технологию («BioSulfide–Tiораq»-процесс, которая положена в основу разработки второй очереди биохимических очистных сооружений рудника Caribou производительностью 2100 м³/сут)⁴¹.

Основным отличием технологии «BioSulfide–Tiораq»-процесс является применение газа-носителя, в первую очередь N₂ и CO₂ для транспортирования биогенного сероводорода из биореактора в реактор смешения с потоком очищаемой СВ, а также превращение избытка сульфидов в серу, которая также может быть использована как сырье для продуцирования биогенного сероводорода.

Основные недостатки этой технологии:

– усложнение процесса из-за применения системы рециркуляции газа;

– адаптация биомассы к чистым субстратам (водород, этанол, метанол, лактат и др.), что приводит к удорожанию всей разработки.

Преимуществом технологии «BioSulfide–Tiораq» является то, что биомасса не подвергается ингибирующему действию растворенных тяжелых металлов, высоких концентраций растворенных солей и других вредных субстанций⁴¹.

Сотрудниками УГНТУ и уфимской компании «Биотехпром» совместно с Кассельским университетом (Германия) разработана упрощенная технология очистки высококонцентрированных СВ гальванохимических производств от ионов тяжелых металлов, лишенная вышеуказанных недостатков⁴².

Характерной особенностью предложенной технологической схемы является разделение стоков на разбавленные (до концентрации тяжелых металлов, безопасной для микроорганизмов) и концентрированные (концентрация тяжелых металлов теоретически не лимитируется). Если во входном потоке разбавленных сточных вод отсутствуют необходимые питательные вещества, то их добавляют на входе в биореактор. Выходной поток из биореактора, содержащий сульфиды, смешивается с концентрированным потоком из 2.2 и подается в реактор смешения 4. Газовая фаза из емкости смешения 4 и отстойника 5 после очистки в абсорбере 7 сбрасывается в атмосферу, а насы-

ценный абсорбент подается в накопитель щелочного концентрата **1.2**. Разделение потоков позволяет оптимально для каждого потока выбрать рН среды и сделать технологический процесс в целом более гибким. Технологическая схема биохимической очистки СВ от ионов тяжелых металлов показана на рис. 3 ⁴³.

Разработанная технология была реализована в лабораторном масштабе в УГНТУ и Кассельском университете (Германия) ⁴⁴. В обоих случаях применялись насадочные биореакторы, наполненные на 50% объема твердым носителем для иммобилизации микроорганизмов.

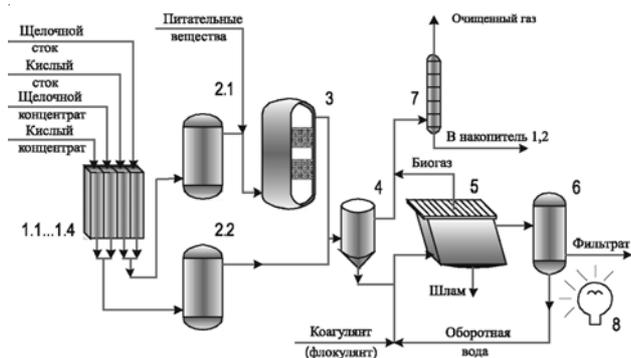


Рис. 3. Технологическая схема биохимической очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов: 1.1–1.4 – накопители; 2.1–2.2 – нейтрализаторы; 3 – биореактор; 4 – реактор смешения; 5 – тонкослойный отстойник; 6 – фильтр тонкослойной очистки; 7 – щелочной абсорбент; 8 – ультрафиолетовая установка

В качестве твердого носителя использовалась пемза или искусственный носитель из полиэтилена, изготовленный в виде цилиндров диаметром 10 мм и высотой 7 мм. Второй вариант оказался предпочтительней, т.к. легкий однородный искусственный носитель не препятствует периодическому перемешиванию содержимого реактора и позволяет избежать образования застойных зон.

Следует подчеркнуть, что режим работы вышеописанных биореакторов (рис. 1–3) предусматривает постоянное или периодическое перемешивание биомассы. В то же время существует целый ряд конструкций анаэробных реакторов, в которых перемешивание исключается, а движение очищаемых СВ через слой активного ила осуществляется в виде восходящего потока, параллельного потоку выделяющегося биогаза. Некоторые из этих реакторов работают в режиме, близком к режиму идеального вытеснения (РИВ) ³⁶.

Наиболее общепринятая классификация анаэробных реакторов основана на форме макроструктур содержащейся в них биомассы. По этому принципу все конструкции можно разделить на реакторы со взвешенно-седиментирующей биомассой (илом) и прикрепленной биомассой (био пленкой) (рис. 4) ⁴⁵. Ряд конструкций – анаэробный биофильтр с восходящим потоком (AF) и гибридный реактор (AF+UASB) – сочетают в себе элементы обоих типов реакторов.

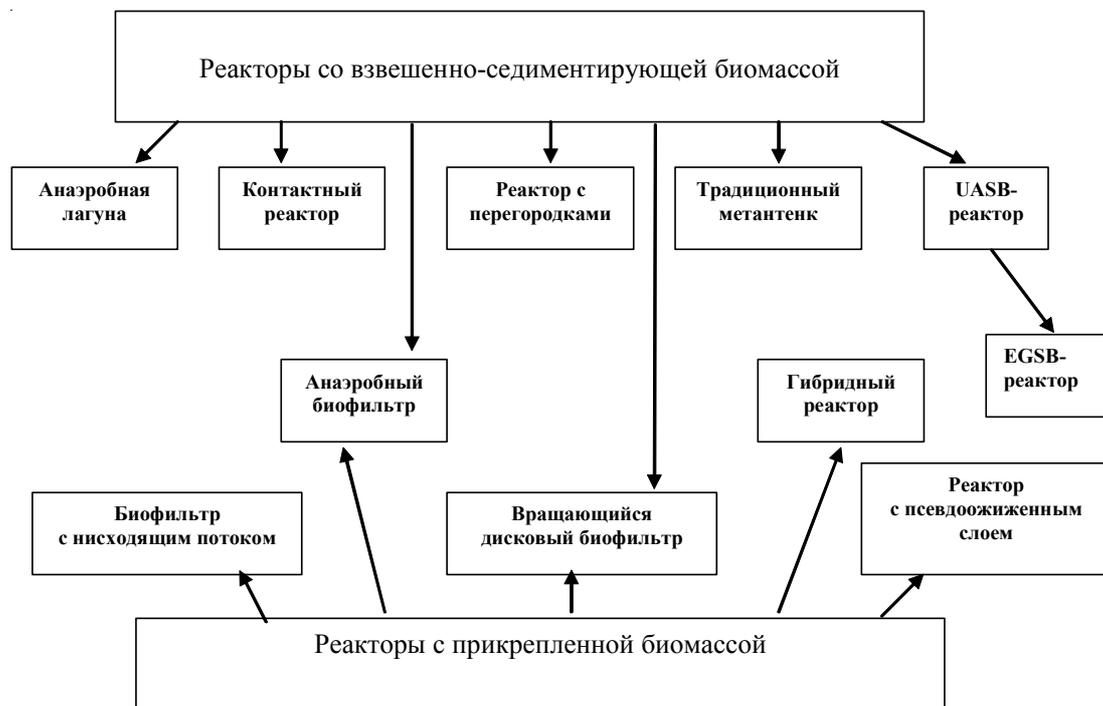


Рис. 4. Классификация анаэробных биореакторов

Поскольку традиционный метантенк и анаэробная лагуна используются исключительно для культивирования бактерий-метаногенов, а не СВБ, в настоящем обзоре уделяется внимание высокоинтенсивным анаэробным реакторам, которые могут использоваться для генерации биогенного сероводорода.

Реактор с восходящим потоком жидкости через слой анаэробного ила (UASB-реактор). В 1970-х гг., исследуя процессы, протекающие в анаэробных реакторах второго поколения с восходящим потоком (AF), G. Lettinga с сотрудниками ⁴⁶ обнаружил способность анаэробных микроорганизмов метанового сообщества при росте образовывать агрегаты — плотные, легко оседающие гранулы размером 1–3 мм. Впоследствии аналогичная способность была обнаружена и у сульфатвосстанавливающих бактерий ^{47–49}.

Используя открытый им эффект, G. Lettinga предложил новую конструкцию реактора с восходящим потоком сточной воды через слой анаэробного ила, в которой гранулирование ила и его удержание обусловлены применением специального встроенного газоилоразделительного устройства (ГИРУ), расположенного в верхней части реактора (рис. 5а). Характерной особенностью этой реакторной конструкции является наличие плотного слоя ила внизу реактора (studge bed) и зоны с разреженными концентрациями биомассы (studge blanket).

Реактор с расширенным и взвешенным слоем гранулированного ила (EGSB-реактор). Одно из направлений совершенствования конструкции UASB-реактора было связано с интенсификацией массообмена между гранулами ила и обрабатываемым стоком. G. Lettinga во второй половине 1980-х гг. предложил концепцию реактора с расширенным слоем гранулированного ила (рис. 5б). Основным отличием EGSB-реактора от UASB является более высокая скорость восходящего потока (5–12 м/ч), которая обеспечивается рециркуляцией стока. В последнее время EGSB-реакторы получили широкое распространение ⁵⁰ т.к., благодаря их вышеуказанной особенности, стала возможной обработка низкоконцентрированных отходов различных отраслей промышленности в широком диапазоне температур ^{51–53}.

Перегородочный реактор (ABR). В 1980-х гг. A. Vachman и P. L. McCarty разработали перегородочный реактор с целью упрощения конструкции UASB-реактора ⁵⁴. Его преимуществами являются простота конструкции и отсутствие потребности в газоилоразделитель-

ных устройствах. Он представляет собой прямоугольную емкость, разделенную параллельными вертикальными перегородками на ряд отделений. Сток поочередно двигается снизу вверх и сверху вниз, проходя в каждом отделении через формирующийся там слой гранул (флокул) биомассы.

Биофильтр с восходящим потоком (AF) — это первый анаэробный реактор с прикрепленной биомассой. Последняя удерживается в нем не только в виде флокул и гранул, расположенных в пустотах загрузочного материала, но также и в виде биопленки, прикрепленной к поверхности носителя ⁵⁵. Поскольку движение потоков жидкости и биогаза осуществляется в одном направлении, значительного перемешивания в реакторе не происходит, а гидравлический режим приближается к режиму идеального вытеснения. В современных установках в качестве загрузки применяются в основном плоскостные пластмассовые изделия (ранее использовались такие объемные материалы, как гравий, щебень, шлак и др.).

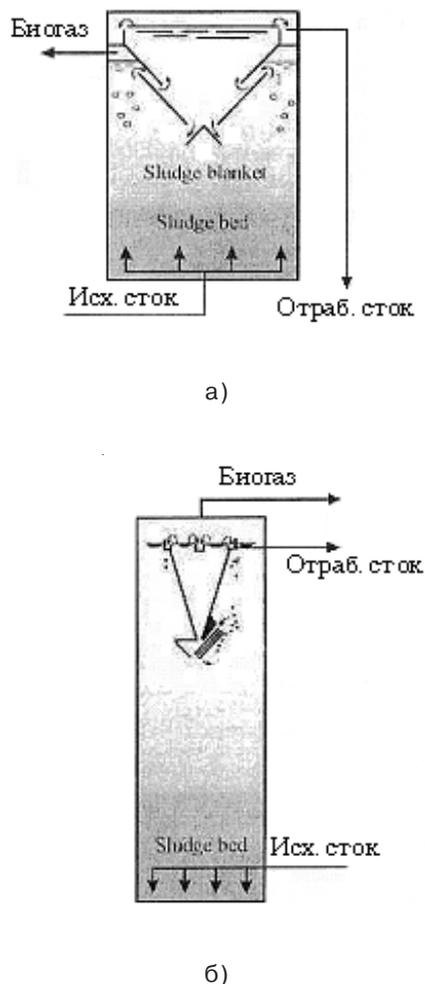


Рис. 5. Анаэробные реакторы с гранулированной биомассой

Гибридные реакторы. Многочисленными исследованиями, проведенными в 1980-е гг., было убедительно показано, что для эффективного удержания биомассы в АФ-реакторе не обязательно заполнять весь его объем загрузочным материалом: достаточно слоя толщиной 25–40 % от рабочей высоты реактора, расположенного в верхней его части. При этом не только экономится 60–75 % дорогостоящего загрузочного материала, но и полностью устраняются все недостатки классических анаэробных биофильтров (заливание нижних слоев, проскок загрязнений). Подобную конструкцию (анаэробный биофильтр с неполной загрузкой) подробно изучали канадские исследователи К. J. Kennedy и S. R. Guiot⁵⁶. В ней биомасса формировалась как в нижней части реактора (и гранулированный ил полностью соответствовал биомассе UASB-реакторов), так и на поверхности и в пустотах носителя. Эти процессы приводят к возрастанию эффективности удержания флокулированного ила. В качестве загрузочного материала можно применять активированный уголь и другие плавающие носители. Примером усовершенствованного гибридного реактора может быть так называемый гибридный перегородочный реактор (HABR – hybridized anaerobic baffled reactor)⁵⁷.

Биофильтр с нисходящим потоком жидкости и неподвижно закрепленной биопленкой (DSFF). Система исследована как с теоретической, так и с практической точек зрения в работах^{58, 59}. Их авторами убедительно показано, что и в условиях нисходящего потока решающее значение имеют поверхностные свойства загрузочного материала, определяю-

щие развитие биопленки. Исходя из этого, наилучшими загрузочными материалами являются обожженная глина и мягкие загрузки с внутренней пористостью. Особенность данной конструкции состоит в том, что в условиях нисходящего потока биомасса может длительно удерживаться только в виде биопленки, она же обуславливает до 95% активности биореактора⁵⁹.

Реактор с псевдооживленным слоем (AFB). Из всех конструкций реакторов с прикрепленной биопленкой наиболее высокопроизводительным является реактор с псевдооживленным слоем носителя биопленки. Псевдооживление – процесс, при котором мелкие твердые частицы носителя приводятся в состояние, подобное жидкости, вследствие прохождения через него псевдооживляющего агента – жидкости или газа. В системах анаэробной очистки, как правило, применяют оживление восходящим потоком обрабатываемой жидкости, причем восходящий поток образующегося биогаза вносит дополнительный вклад в этот процесс. При этом значительно увеличивается площадь контакта между активной биомассой и необработанными отходами⁶⁰. С помощью таких реакторов обрабатываются растворимые и мелкодисперсные жидкие отходы, однако сооружение их требует значительных затрат на поддержание псевдооживленного слоя⁶¹.

В последнее десятилетие в мире наблюдается заметное превалирование реакторов с гранулированным илом, при этом происходит вытеснение бывшего лидера UASB-реактора его более совершенной EGSB-модификацией.

Сравнительная характеристика различных конструкций приведена в табл. 2³⁷.

Таблица 2

Важнейшие параметры основных конструкций анаэробных реакторов

Реактор	Средняя концентрация биомассы в реакторе	Удельная площадь поверхности загрузки, м ² /м ³	Производительность, кг ХПК/м ³ сутки	Минимальное время обработки, ч
Традиционный метантенк	0,5 – 3	–	0,5–5	192–240
Контактный	5–10	–	3–8	24
UASB	20–40	–	10–25	2–3
EGSB	25–40	–	30–40	1–2
Анаэробный биофильтр	5–20	70–300	10–15	8–12
DSFF	3–15	60–200	10–12	24
Гибридный	20–30	70–300	15–25	2–3
С псевдооживленным слоем	10–40	1000–3000	30–40	0,5

Литература

1. Роева Н. Н., Ровинский Ф. Я., Кононов Э. Я. // ЖАХ.— 1996.— Т.51.— №4.— С. 384.
2. Алексеев Ю. В. Тяжелые металлы в почвах и растениях.— Л.: Агропромиздат, 1987.— 142 с.
3. Грушко Я. М. Вредные неорганические соединения в промышленных сточных водах.— Л.: Химия, 1979.— 160 с.
4. Лозановская И. Н., Орлов Д. С., Садовникова Л. К. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении.— М.: Высшая школа, 1998.— 287 с.
5. Маркова Н. П., Пашелько-Лобачева Г. М. Охрана водного бассейна от токсичных загрязнений // Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов: Обзор, информ. УкрНИИТИ.— Киев: УкрНИИТИ, 1988.— Вып. 1.— 44 с.
6. Жукова А. А., Жолобова Л. В., Кузнецов Н. П., Захаров С. В., Зверев М. П. // Экология и промышленность России.— 1998.— №3.— С. 17.
7. Мур Дж. В., Рамамурти С. Тяжелые металлы в природных водах.— М.: Мир, 1987.— 286 с.
8. Кривошеин Д. А., Кукин П. П., Лапин В. Л. и др. Инженерная защита поверхностных вод от промышленных стоков.— М.: Высшая школа, 2008.— 344 с.
9. Пестриков С. В. Сапожникова Е. Н., Красногорская Н. Н. // Успехи современного естествознания.— 2006.— № 6.— С. 42.
10. Виноградов С. С. Экологически безопасное гальваническое производство / Под ред. В. Н. Кудрявцева.— М.: Изд. «Глобус», 1998.—302 с.
11. Ягодин Б. А. // Химия в сельском хозяйстве.— 1995.— №4.— С. 18.
12. Некоторые вопросы токсичности ионов металлов / Под ред. Х. Зигель, А. Зигель.— М.: Мир, 1993.— 368 с.
13. Чулков А. В. // Табигат.— 2004.— №5.— С. 16.
14. Когановский А. М., Кульский А. А., Сотникова Е. В., Шмарук В. Л. Очистка промышленных сточных вод.— Киев: Техника, 1974.— 257 с.
15. Зубарева Г. И., Гуринович А. В., Дегтев М. И. // Экология и промышленность России.— 2008.— №1.— С. 18.
16. Schmock K. Abwasserreinigung: Renningen-Malsheim: expert-Verlag. 1995.— 199 s.
17. Мейнк Ф., Штоф Г., Кольшюттео Г. Очистка промышленных сточных вод.— Л.: Гостоптехиздат, 1963.— 646 с.
18. Чистова Л. Р., Рогач А. М., Яцевич Ф. С. и др. // Водоснабжение и санитарная техника.— 1987.— №2.— С. 22.
19. Смирнов Д. Н., Генкин В. Е. Очистка сточных вод в процессах обработки металлов.— М.: Металлургия, 1989.— 224 с.
20. Волоцков Ф. П. Очистка и использование сточных вод гальванических производств (зарубежный опыт).— М.: Стройиздат, 1983.— 250 с.
21. Костюк В. И., Карнаух Г. С. Очистка сточных вод машиностроительных предприятий.— Киев: Техника, 1990.— 220 с.
22. Соколов Л.И. Ресурсосберегающие технологии в системах водного хозяйства промышленных предприятий.— М.: Издательство АСВ, 1997.— 256 с.
23. Виноградов О. О., Погорелов В. И., Феофанов В. А. // Цветные металлы.— 1993.— №11.— С. 59.
24. Муханин Б. С., Феофанов В. Л., Жданович Л. П. // Цветная металлургия.— 1988.— № 7.— С. 52.
25. Postgate J. R. The sulphate-reducing bacteria.— Cambridge: Univ. press, 1984.— 208 p.
26. Young-Chae Song, Byeong-Cheon Piak, Hang-Sik Shin, Sung-Jin Lo // Wat. Sci.Tech.— 1998.— V.38, №4-5.— P. 187.
27. Буракаева А. Д., Русанов А. М. Роль микроорганизмов в очистке сточных вод от тяжелых металлов.— Оренбург, 1999.— 53 с.
28. Сидельникова Л. И. // Экология промышленного производства.— 1994.— №2.— С. 32.
29. Милованов Л. В. Очистка сточных вод предприятий цветной металлургии.— М.: Металлургия, 1971.— 383 с.
30. Проскуряков В. А., Шмидт Л. И. Очистка сточных вод в химической промышленности.— Л.: Химия, 1977.— 467 с.
31. Перечень рыбохозяйственных нормативов: предельно допустимые концентрации (ПДК) и ориентировочно безопасные уровни воздействия (ОБУВ) вредных веществ для воды водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение. Государственный комитет Российской Федерации по рыболовству.— М.:ВНИРО, 1999.
32. Калужный С. В., de Leon F. R., Rodriguez M. J. // Микробиология.— 1997.— Т. 66.— С. 687.
33. Губин В. Е., Смирнов Ю. Г., Смирнова Г. Ф. и др. // Химия и технология воды.—1984.— Т. 6, №5.— С. 465.
34. Лотош В. Е. Экология природопользования.— Екатеринбург: УГЭУ, 2000.— 540 с.
35. Weijma J., Copini C. F. M., Buisman C. J. N., Schultz C. E. Biological recovery of metals, sulfur and water in the mining and metallurgical industry.— Water Intelligence Online © IWA Publishing, 2002.
36. Калужный С. В. // Катализ в промышленности.— 2004.— № 6.— С. 42.
37. Нагаев В. В., Понкратова С. А., Сироткин А. С., Аксянова А. В., Шулаев М. В., Гумеров А. М. Комплексная интенсификация процесса очистки промышленных сточных вод // Матер. Междунар. симпоз. «Экология'95».— Бургас, 1995.— С. 201.
38. Губин В. Е., Смирнова Г. Ф., Горелов В. С., Баглай С. В. // Химия и технология воды.— 1987.— Т. 9, №3.— С. 268.
39. Смирнов Ю. Ю., Миронова О. В. // Тез. докл. спец. конф. «Промышленная экология».— Уфа, 2002.
40. Hulshoff P. L. W., Lens P. N. L., Weljma J., Stams A. J. M. // Wat. Sci. Tech.— 2001.— V. 44, №8.— P. 67.
41. Dijkman H., Boonstra J., Lawrence R., Buisman C. J. N. Paper presented at the TMS 2002 annual meeting.

42. Динкель В. Г., Фрехен Ф.-Б., Динкель А. В., Клявлин М. С., Смирнов Ю. Ю. // Гальванотехника и обработка поверхности.— 2004.— Т.12, №3.— С. 22.
43. Динкель В. Г., Фрехен Ф.-Б., Динкель А. В., Клявлин М. С., Смирнов Ю. Ю. // Матер. VI Междунар. конгресса «Вода: экология и технология» ЭКВАТЭК-2004.— М., 2004.— С. 1195.
44. Динкель В. Г., Фрехен Ф. Б., Динкель А. В., Клявлин М. С., Смирнов Ю. Ю. // Нефтегазовое дело.— 2004.— Т. 2.— С. 209.
45. Калюжный С. В., Данилович Д. А., Ножевикова А. Н. Анаэробная биологическая очистка сточных вод / Итоги науки и техники. Сер. Биотехнология / Под ред. С. Д. Варфоломеева.— М.:ВИНИТИ, 1991.— Т.29.— С. 50.
46. Lettinga G., van Velsen A.F.M., Hobma S.W. et al. // Biotechnol. And Bioeng.— 1980.— V. 22.— P. 699.
47. Патент РФ № 2150503 Штамм бактерий *Desulfovibrio Vulgaris* «ЭГАСТ-5», используемый для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов / Смирнова Г. Ф., Баглай С. В., Смирнов Ю. Ю., Вайнштейн М. Б., Гоготова Г. И., Галушко А.С. // Б. И.— 10.06.2000.
48. Teer J. E., Leak D. J., Dudeney A. W. L., Narayanan A., Stuckey D. C. // Wat. Sci. Tech.— 1997.— V. 36, №6-7.— P. 383.
49. Weijma J., Stams A. J. M. // Wat. Sci. Tech.— 2001.— V. 44, №8.— P. 7.
50. Vivanco E., Punal A., Chamy R. Wat. Sci. Tech.— 2006.— V. 54, №2.— P. 25.
51. Lettinga G., Hulshoff P. L. W. Anaerobic reactor technology.— Wageningen, Netherlands: Wageningen Agricultural University, 1992.
52. Weijma J., Haerckens J-P., Stams A. J. M., Hulshoff Pol L. W., Lettinga G. // Wat. Sci. Tech.— 2000.— V. 42, № 5-6.— P. 251.
53. Tsuneda S., Shiono T., Nakamura K., Dogan T., Hirata A. // Wat. Sci. Tech.— 2003.— V. 48, №11-12.— P. 227.
54. Bachman A., Beard V. L., McCarty P. L.// Water Res.— 1985.— V. 19.— P. 99.
55. Young J. C., McCarty P. L.// Proc. Of the 22 Purdue Industrial Waster Conf. Ann. Arfor (MI).— 1977.— P. 161.
56. Kennedy K. J., Guiot S. R. //Wat. Sci. Tech.— 1986.— V. 18, №12.— P.71.
57. Boopathy R, Tilche A. // Water Res.— 1991.— V. 25, № 7.— P. 785.
58. Van der Berg L., Kennedy K.J. // NRCC 20071: 1-st Intern. Symp. on Fixed Film Process. Kings Island, 1982.— P. 252.
59. Van der Berg L., Kennedy K.J. // Proc.3-rd Intern.Conf. Anaerobic Digestion.— Boston, 1983.
60. Switzenbaum M.S. // Proc. of the Intern. Assoc. on Water Pollution Res.: Seminar on anaerobic treatment of waste in fixed film reactors.— Copenhagen, 1982.— P. 515.
61. Van der Berg L. // Can. J. Microbiol.— 1984.— V. 30, №8.— P. 975.